



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

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

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Ани Ангелова Стоилова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СЛОЖНИ ТРОЙНИ ХАЛКОГЕНИДНИ ТЪНКИ СЛОЕВЕ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.1. “Физични науки” (Електрични, оптични и магнитни свойства на
кондензираната материя)

Научни ръководители:

проф. д-р инж. Пламен Костадинов Петков

Научно жури:

1. Доц. д-р Елена Петрова Кашчиева – председател, рецензент
2. Проф. дфн Людмил Петров Вацкичев – рецензент
3. Проф. дфн. Дориана Иванова Малиновска
4. Проф. д-р инж. Пламен Костадинов Петков
5. Доц. д-р Сашо Василев Василев

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 117 страници, съдържа 62 фигури и 13 таблици. Цитирани са 165 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 21.03.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 28.06.2013 г. от 10.00 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

В ерата на IT-технологиите изискванията към носителите на информация като стабилност и повтаряемост на физико-химичните свойства в пространството и времето, устойчивост към въздействия, възможност за многократно, бързо и безпогрешно четене на информацията, цена за единица информация, плътност на записа, разделителна способност на елементите за запис/четене и възможност за презапис, стават все по-високи. Борбата между световните лидери в бранша за производството на информационни носители, гарантиращи им по-високи печалби на пазара е насочена именно към подобряване на тези свойства. В този смисъл възможността за използването на халкогенидните стъклообразни материали като записващи слоеве в презаписваемите, Blu-ray и холографските многослойни дискове, както и в PRAM-чиповете, представлява не само най-комерсиалната им сфера на приложение, но и поле за научноизследователска работа в търсенето на нови материали, с по-добри характеристики и оптимизиране на технологията за тяхното получаване.

Като най-перспективни материали за осъществяването на оптичен запис на информация в научната литература се посочват стъкла на базата на Ge-Te дотирани с метал, а конкретно за холографски запис на информация As_2S_3 , As_2Se_3 , As_3Se_2 и стъкла на основата на системата Cu-As-Se-I, като фототермопластични носители на информация стъклообразните системи As-S, As_2S_3 - As_2Se_3 , As_2Se_3 - SbS_3 , As_2S_3 -Ge, Tl-As-S-Se. Записващият слой в CD-RW е на основата на Ag-In-Sb-Te, в Blu-ray дисковете съдържа обикновено Te-Sb, а повечето PRAM памети използват сплав от Ge-Sb-Te.

Цел и задачи на дисертационния труд:

Цел на проведеното изследване е получаването на сложни тройни халкогенидни стъкла, отлагането на аморфни тънки слоеве от синтезираните обемни материали, изследването на структурата и свойства на получените кондензати, както и на възможността за осъществяването на оптичен запис на информация в тях.

Основните задачи, произтичащи от поставената цел са:

- Синтез на обемни образци от системата Ge-Se-In;
- Анализ на състава и структурата на синтезираните обемни образци;
- Физико-химично охарактеризиране на обемните образци;
- Получаване на тънки слоеве от системата Ge-Se-In;
- Анализ на състава и структурата на получените кондензати;
- Изследване на кинетиката на изпарение и кондензация;
- Изучаване на повърхностните и механичните отнасяния на слоевете;
- Изследване на оптичните свойства на тънките слоеве;
- Изследване на възможността за осъществяване на оптичен запис в тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

1. Литературен обзор.

Възможността за осъществяване на холографския запис в халкогенидните полупроводникови стъкла и особеностите му са анализирани в монографията [72]. Като най-перспективни материали са посочени As_2S_3 , As_2Se_3 , As_3Se_2 и стъкла на основата на системата Cu-As-Se-I. Халкогенидните стъкла се характеризират с разделителна способност в интервала 500-2700 линии/mm [73, 74, 75,] и относително висока дифракционна ефективност между 20 и 80% [76, 77]. Чувствителността на халкогенидните слоеве, в зависимост от техния състав и механизма на превръщане при взаимодействие с електромагнитното лъчение, е в границите от 10^4 до $10^0 \div 10^{-1} \text{ J/m}^2$. Чувствителността на слоеве от системата Ge-As-Se е 10^4 J/m^2 [78]. Най-голяма чувствителност, $10^0 \div 10^{-1} \text{ J/m}^2$, притежават слоеве на стъкла, в които фотохимичното превръщане протича на границата полупроводник-метал, например $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$ [76]. В слоеве, съдържащи голямо количество Se, разделителната способност е 1.10^5 линии/m [79].

В слоеве със състав As_2S_3 , с дебелина 2.10^{-6} m , е достигната разделителна способност $2,86.10^6$ линии/m, която значително превишава получените резултати за магнитните слоеве от системата Mn-Bi [80], а в слоеве от системите As-S и As-S-I (Br)– $8,50.10^6$ линии/m [74]. Най-голяма разделителна способност, 5.10^6 линии/m, притежават слоеве на стъкла, в които фотохимичното превръщане протича на границата полупроводник-метал [76].

Холографският запис в слоеве на стъкла, в които фотохимичното превръщане протича на границата полупроводник-метал, се характеризира с дифракционна ефективност 20% [81]. В стъкла от системата As-S с по-голямо съдържание на S, а също така и в стъкла от системите As-S-I и As-S-Br е осъществен холографски запис с дифракционна ефективност 60% [74]. В стъкло от системата $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ е достигната дифракционна ефективност 78% при облъчване с неполяризирана светлина и между 80-95% при използването на поляризирана светлина [74]. Добавянето на Se към стъклообразната As-S матрица води до увеличаване на дифракционната ефективност.

Stronski и *Vlček* достигат в слой със състав $\text{As}_{40}\text{-S}_{20}\text{-Se}_{20}$ 76% дифракционна ефективност [82]. В слоеве от системата As-Se е достигната максимална дифракционна ефективност 85%, която намалява 3-4 пъти след първото изтриване на информацията и остава постоянна след следващите изтривания [83].

В тънък слой със състав $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ *Messaddeq* и сътрудници достигат максимална дифракционна ефективност 27,5 % при мощност на UV лазера 4 mW/cm^2 и продължителност на облъчване 3 min, след което се наблюдава намаляване в стойностите [84]. Холографските запомнящи устройства в изчислителните машини на основата на светлочувствителните системи стъклообразен полупроводник-метал притежават плътност на записа на информацията $1,2.10^{10} \div 1,2.10^{12} \text{ B/m}^2$. [85].

В слоеве от системата Se-Te, с дебелина 2.10^{-6} m , при диаметър на лазерния сноп 3.10^{-6} m , е записана информация с плътност $2,5.10^{10} \text{ B/m}^2$ [86], а в слоеве от системата Ge-As-Se, с дебелина $0,5 \div 2.10^{-6} \text{ m}$ – $1,2.10^{10} \div 1,2.10^{11} \text{ B/m}^2$ [87]. Времето на запис също варира в широки граници, от $10^2 \div 10^3$ до 10^{-7} s . Продължителността на записа в слоеве със състав $\text{Te}_{87}\text{Ge}_9\text{As}_4$, с дебелина 67.10^{-9} m , осъществен с помощта на He-Ne лазер, с мощност $13,1.10^{-3} \text{ W}$, е $3 \div 6.10^{-7} \text{ s}$ [88], а в материали, претърпяващи фазово превръщане кристал-стъкло, е от порядъка на 10^{-9} s [89]. За слоеве от системата Ge-As-Se е характерно многократно повторение на цикъла запис-изтриване [90]. В един и същ участък от тези слоеве може да се презапише информация 10^5 пъти [91].

2. Експериментална част.

2.1. Синтез на обемни образци от системата Ge-Se-In.

За получаването на обемните образци от системата Ge-Se-In със състав $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, където $x=0; 5; 10; 15; 20$ мол. ч. в %, е приложен методът на директния еднотемпературен синтез в затворен обем.

Съставът на синтезираните обемни образци, даден в таблица 1, е избран съобразно границата на областта на стъклообразуване в изследваната система представен на фиг. 26, съгласно експериментални резултати на *Миткова-Бончева* и *Иванова* [111], според които стъкло в системата се получава при добавянето на индий до 23 мол. ч. в %.

Като изходни вещества се използват елементите Ge, Se, и In с чистота 5N.

Таблица 1: Състав на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In.

№	Състав, мол. ч. в %
1.	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$
2.	$\text{Ge}_{19}\text{Se}_{76}\text{In}_5$
3.	$\text{Ge}_{18}\text{Se}_{72}\text{In}_{10}$
4.	$\text{Ge}_{17}\text{Se}_{68}\text{In}_{15}$
5.	$\text{Ge}_{16}\text{Se}_{64}\text{In}_{20}$
6.	$\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$
7.	$\text{Ge}_{16}\text{Se}_{79}\text{In}_5$
8.	$\text{Ge}_{15}\text{Se}_{75}\text{In}_{10}$
9.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$
10.	$\text{Ge}_{13}\text{Se}_{67}\text{In}_{20}$
11.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{86}$
12.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{81}\text{In}_5$
13.	$\text{Ge}_{13}\text{Se}_{77}\text{In}_{10}$
14.	$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{73}\text{In}_{15}$
15.	$\text{Ge}_{11}\text{Se}_{69}\text{In}_{20}$

Необходимите за синтеза количества от раздробените изходни вещества са претеглени на аналитична везна с точност $\pm 1,10^{-3}$ kg, поставени в кварцови ампули, предварително измити с царска и дестилирана вода, изсушени и накалиени на пламъка на газова горелка. След това ампулите са евакуирани до краен вакуум $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa, отпоени с газова горелка и са

поставени в автоматична муфелна пещ *FIRMAGIC FM 4*, в която температурата се контролира от термодатчик, разположен на задната стена на камерата и се измерва с точност до 1.10^{-2} °C. За по-добра хомогенизация на стопилката, и за да се избегне получаването на макропори, ампулите са разклащани по време на синтеза.



Фиг. 26: Област на стъклообразуване в системата Ge-Se-In, определена от *Миткова-Бончева* [111].

Температурно-временната характеристика на синтеза е представена в таблица 2. Задръжка при дадените температури, които са с около 50°C по-високи от температурата на топене на отделните изходни елементи, е с цел хомогенизиране на получената стопилка, увеличаване на времето за реагиране между твърдата и течната фаза, и за да се избегне експлозия на ампулите по време на синтеза [2]. Температурата на топене на отделните изходни елементи е $T_{TGe}=938,3^{\circ}\text{C}$, $T_{TSe}=221^{\circ}\text{C}$, $T_{TIn}=156,6^{\circ}\text{C}$. Времето за задръжка при определените температури е определено по литературни данни, както и експериментално, и се цели по-пълно свързване на компонентите. За получаването на стъклообразни материали е приложено т. нар. “рязко охлаждане”-бързо потапяне на стопилката в студена вода и лед.

Синтезираните обемни образци от изследваната системата са сиво-черни на цвят, с блестяща повърхност и с характерния за стъклообразните материали “раковист” лом.

2.2. Анализ на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In.

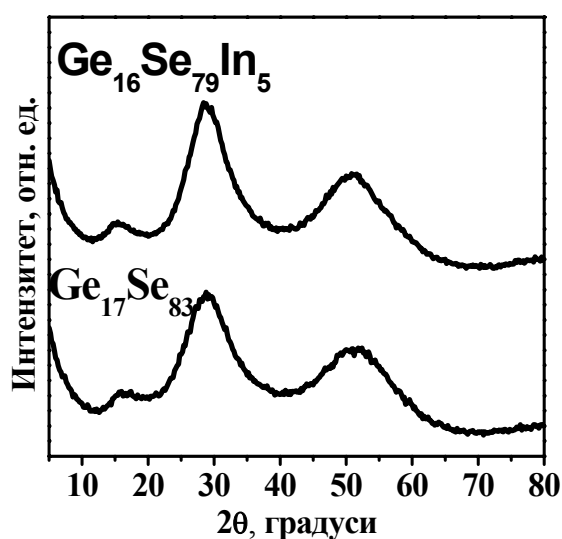
Анализът на структурата на синтезираните обемни материали от системата Ge-Se-In е необходим, тъй като те са изходна база за получаването на тънките аморфни слоеве, използвани за осъществяването на холографски запис на информация, а както е известно, структурата на материалите и техните свойства са взаимно свързани.

2.2.1. Рентгенова дифракция.

Методът на рентгеновата дифракция е приложен за изследване структурата на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In, със състав посочен в таблица 1.

От обемните образци са приготвени фино стрити прахови проби. Изходните рентгенограми са получени при стайна температура, за време 480 s, при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение θ в интервала $5\theta \div 80\theta$ със стъпка 0,2 θ . Рентгенограмите са снети 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.

На фиг. 27 са представени рентгенограмите на два от синтезираните обемни образци. Снетите дифрактограми и на останалите образци показват, че синтезираните материали от трите изследвани сечения на системата Ge-Se-In са рентгенографски аморфни.



Фиг. 27: Рентгенограми на обемни образци от изследваната система.

Чрез рентгенова дифракция на кристалните фази са определени фрагментите, изграждащи структурата на образците от трите сечения на системата Ge-Se-In. За целта е проведена термоиндуцирана кристализация на синтезираните обемни материали, като предварително от тях са приготвени фино стрити прахови проби и са подложени на нагряване в муфелна пещ до температура 573 K с последваща термична задръжка в продължение на 2 часа.

Така получените проби са 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. Изходните рентгенограми са получени при стайна температура за време 480 s при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение θ в интервала $5\theta \div 80\theta$ със стъпка 0,2 θ .

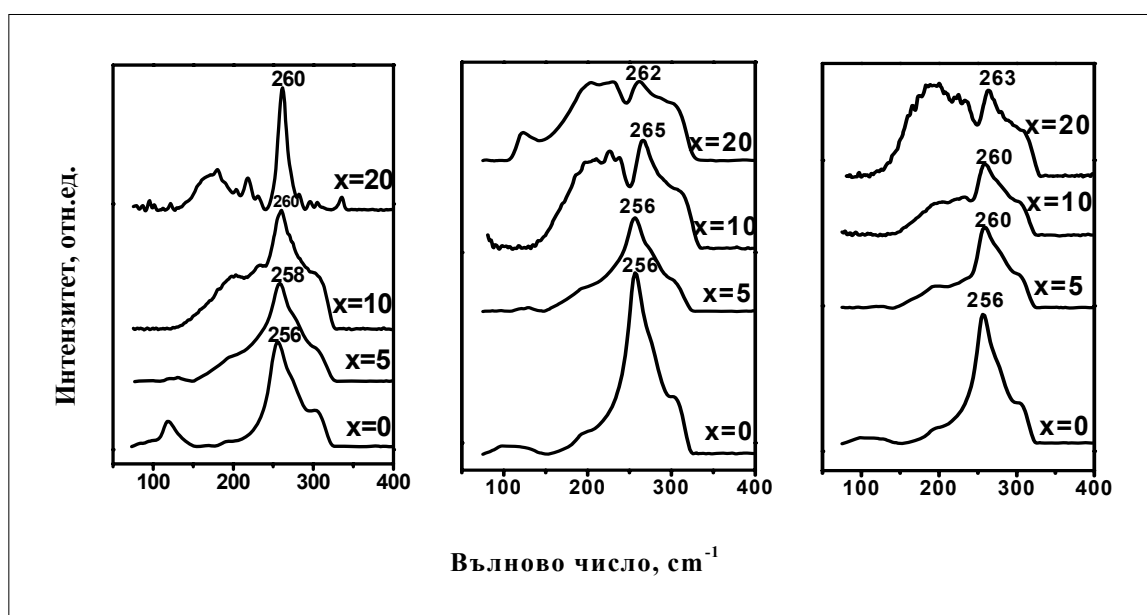
Кристалните фази в системата Ge-Se-In са идентифицирани с помощта на стандартни ASTM карти. Резултатите показват присъствието на две кристални фази в халкогенидната матрица $\text{GeSe}_4/\text{GeSe}_5/\text{GeSe}_6$ без добавка на метал. При добавянето на In кристалните фази стават три- GeSe_2 , Se и In_2Se_3 , като с увеличаването на количеството му не се забелязва

появата на нова такава. Във всички термично третирани образци от анализираната система не са наблюдавани тройни кристални фази.

2.2.2. Инфракчервена спектроскопия.

Предмет на изследване са абсорбционните молекулни спектри на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In, които се получават при поглъщане на електромагнитно лъчение в далечната област на инфрачервения спектър и дават информация за наличните връзки в изследваните материали. За снемане на спектрите в областта $50\div 500\text{ cm}^{-1}$ е използван спектрофотометър “IFS 113 Brucker, Germany”, работещ в режим на пропускане.

На фиг. 29 са представени получените спектри, съответно за образци $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, където $x=0; 5; 10; 15; 20$ мол. ч. в %. На спектрите се наблюдават широки пикове, характерни за аморфните материали.



Фиг. 29: ИЧ-спектри на обемните образци от системата $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, където $x=0; 5; 10; 15; 20$ мол. ч. в %.

Предположенията за реалната структура на изследваните образци, изложени по-долу, са направени чрез сравняване на получените спектри с тези за сходни аморфни системи като Ge-Se-Te [112], Ge-Se-Ga [113], Sb-Ge-Se [114, 115], Ge-Se-Tl [116] и Ge-Se-B [85].

Пикът при 256 cm^{-1} може да се свърже с връзки Ge-Se и Se-Se. Отместването му към по-голямо вълново число в спектрите на изследваните стъклообразни материали се дължи на добавянето на In към тях [112, 117].

При образците със съдържание на In 5 мол. ч. в % се появява много слаб нов пик в интервала $170\div 227\text{ cm}^{-1}$, който с увеличаване на добавеното количество индий, постепенно нараства, и който би могъл да се интерпретира с формирането на връзки Se-In [113, 116]. Индият е тройно-координиран елемент, връзката Se-In е най-вероятно мостова, като при това остава една ненаситена връзка. Индиевите атоми омрежват структурата на селеновата матрица и това намалява дължината на селеновите вериги. Прави впечатление закономерната промяна на интензивността на пиковите при промяна на концентрацията на индия. Увеличаването на индиевите атоми води до увеличение на интензитета на този пик, а този съответстващ на връзки Ge-Se и Se-Se като цяло намалява, с изключение на образец със

състав $\text{Ge}_{16}\text{Se}_{64}\text{In}_{20}$, поради образуването на връзка Se-In.

Пикът при 307 cm^{-1} , наблюдаван при всички състави, съответства на структура GeSe_2 (Raman mode), като с добавянето на In неговото положение варира в интервала $304\text{--}312\text{ cm}^{-1}$, вероятно поради вибрации на връзките [115, 118].

Подобието на инфрачервените спектри на разглежданите състави предполага подобни връзки. Малките разлики се дължат на различното съдържание на селенови атоми в разрезите GeSe_4 , GeSe_5 , GeSe_6 , а добавянето на In води до образуването на нови структурни фрагменти. От информацията, получена от ИЧ-спектрите за връзките в изследваните образци може да се предположи, че структурата на стъклата от системата Ge-Se-In е изградена от мрежа, съставена от структурни единици тетраедричен GeSe_2 и пирамидален In_2Se_3 . Те, съгласно модела за химично подредена ковалентна мрежа, са свързани с допълнителни атоми Se. Останалите атоми Se, ако остават такива, са свързани във вериги.

2.2.3. Раманова спектроскопия.

Ефектът на Раман се основава на изменението на поляризуемостта на молекулата в процеса на колебание, докато спектроскопията в инфрачервената област на спектъра е основана на възбуждането на колебателни нива в молекулата, т. е. диполният момент на молекулата се променя.

Рамановите спектри са получени в режим на отражение (фиг. 30 и фиг. 31). Изследването е проведено с помощта на Раман-спектрометър „FRA 106/S, „Bruker“ със стандартна геометрия, източник на светлина HeNe лазер, с дължина на вълната $200\text{--}457\cdot 10^{-9}\text{ m}$ и изходна мощност на снопа $250\cdot 10^{-3}\text{ W}$. Сигналят се улавя с помощта на охладени Ge и InGaAs детектори, притежаващи висока чувствителност и малък шум в близката инфрачервена област.

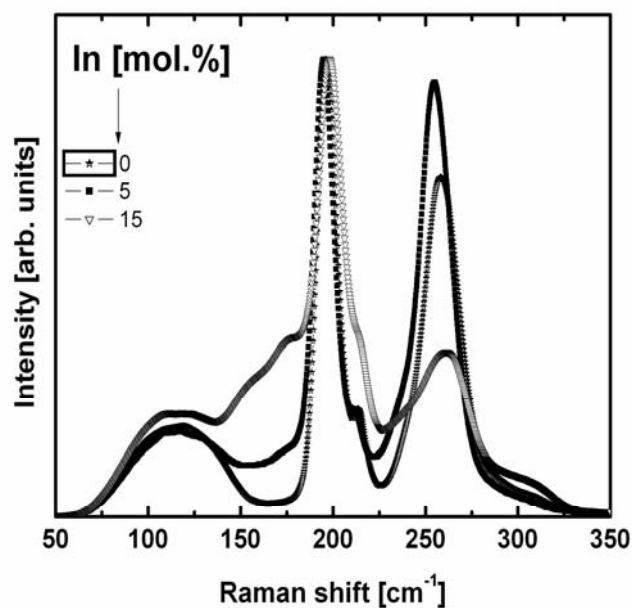
Интерпретацията на получените Раманови спектри е направена чрез сравняването им с Раманови спектри на бинарната система Ge-Se и тройната ситема Ge-Se-Me (Me=Ga, Sb, B, Ag, As). На всички спектри се наблюдават три силно изразени пика приблизително при 117 , 200 и 261 cm^{-1} .

Пикът при 117 cm^{-1} се свързва със селенови атоми, подредени във верига [119].

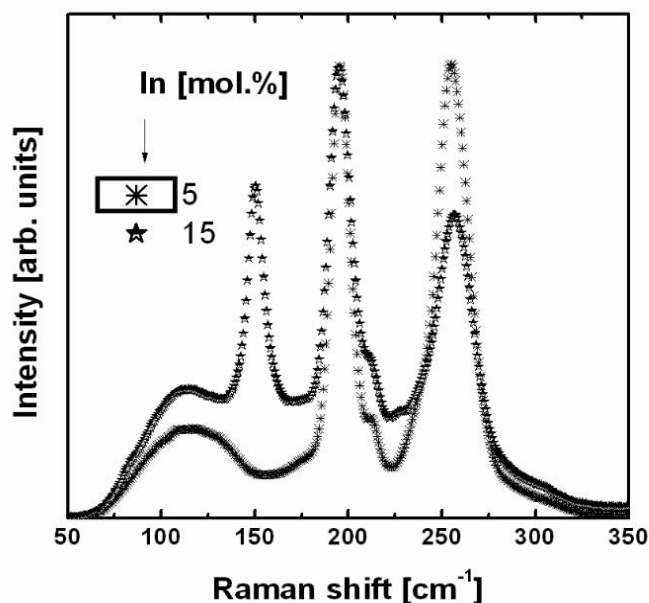
Пикът при 200 cm^{-1} се отнася за връзка Ge-Se и тетраедрична структура $\text{GeSe}_{4/2}$ [119]. При $\alpha\text{-GeSe}$ този пик е при 208 cm^{-1} , а за GeSe_2 при 213 cm^{-1} . Индият се внедрява в селеновите вериги.

Пикът при 261 cm^{-1} се определя от селенови атоми, подредени в осем атомни селенови пръстени [120]. Появата на рамо при 147 cm^{-1} в системата $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ за образец със състав 15 мол. ч. в % е възможно да се свърже с образуването на пирамидална структура $\text{InSe}_{3/2}$, който в системата $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$ с увеличаването на концентрацията на индий преминава в ясно дефиниран пик при 151 cm^{-1} за образец със състав $\text{Ge}_{12}\text{Se}_{73}\text{In}_{15}$.

При внасяне на In в матрицата на стъклото се образува връзката In-Se, която е енергетично най-изгодна [113, 119, 120]. Когато съдържанието на In нараства от 0 мол. ч. в % до 15 мол. ч. в %, пикът при 261 cm^{-1} намалява, което се свързва с преустройство на селеновите атоми от пръстени във вериги, като индиевите атоми вероятно образуват мостове между селеновите вериги.



Фиг. 30: Раманови спектри на обемни образци от системата $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{-In}_x$, $x=0; 5; 15$ мол. ч. в %.



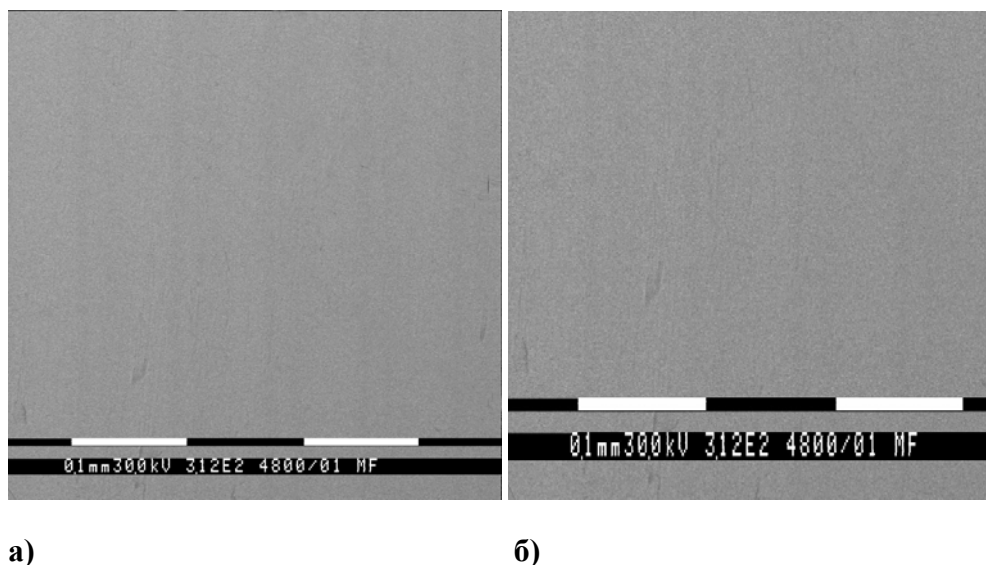
Фиг. 31: Раманови спектри на обемни образци от системата $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{-In}_x$, $x=5; 15$ мол. ч. в %.

2.2.4. Сканираща електронна микроскопия.

Морфологията на получените обемни образци от изследваната система е анализирана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Изследването е проведено с микроскоп, модел Phillips 515 в режим на емисия на вторични електрони при ускоряващо напрежение 30 kV и увеличение $3,12 \cdot 10^2$ пъти.

На получените изображения от повърхността на свежо отчупените образци не се откриват кристални участъци, пори, пукнатини, разслоявания и ликвационни явления. В

морфологията на образците се наблюдава само появата на шупли с увеличаване концентрацията на индия. Както се вижда от фиг. 32 получените обемни стъкла са хомогенни.



Фиг. 32: SEM $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$ (а), $\text{Ge}_{16}\text{Se}_{79}\text{In}_5$ (б).

2.2.5. Абсорбционна рентгенова спектроскопия, синхротронна рентгенова дифракция и неутронография. Компютърни симулации на структурата на обемните образци от системата Ge-Se-In по метода Reverse Monte Carlo.

- **Абсорбционна рентгенова спектроскопия (EXAFS), синхротронна рентгенова дифракция (XRD) и неутронография (ND).**

XRD анализът е проведен в HASYLAB, DESY, с помощта на синхротрон BW5, с енергия на лъчението 100 keV, диаметър на падащия лъч $(1 \times 4) \text{ mm}^2$ и Ge-детектор за разсеяните лъчи. От анализирания материал са приготвени фино стрити прахови проби, с които се напълнени тънкостенни ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), кварцови, капилярни тръбички с вътрешен диаметър $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Данните са коригирани от фона, некохерентното (поляризация и абсорбция) и многократното разсейване, мъртвото време и отклоненията в ъгъла на детектора, за да се елиминира онази част от лъчението, която не носи информация за структурата.

ND анализът е проведен в лаборатория Leon Brillouin, CEA-Saclay с помощта на дифрактометър 7C2. Праховите проби са поставени в тънки ванадиеви тръбички с дебелина на стената $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ и диаметър $7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Снетите данни са коригирани от ефективността на детектора, фона, разсейването от държателя на образца, многократното некохерентно разсейване и поглъщане.

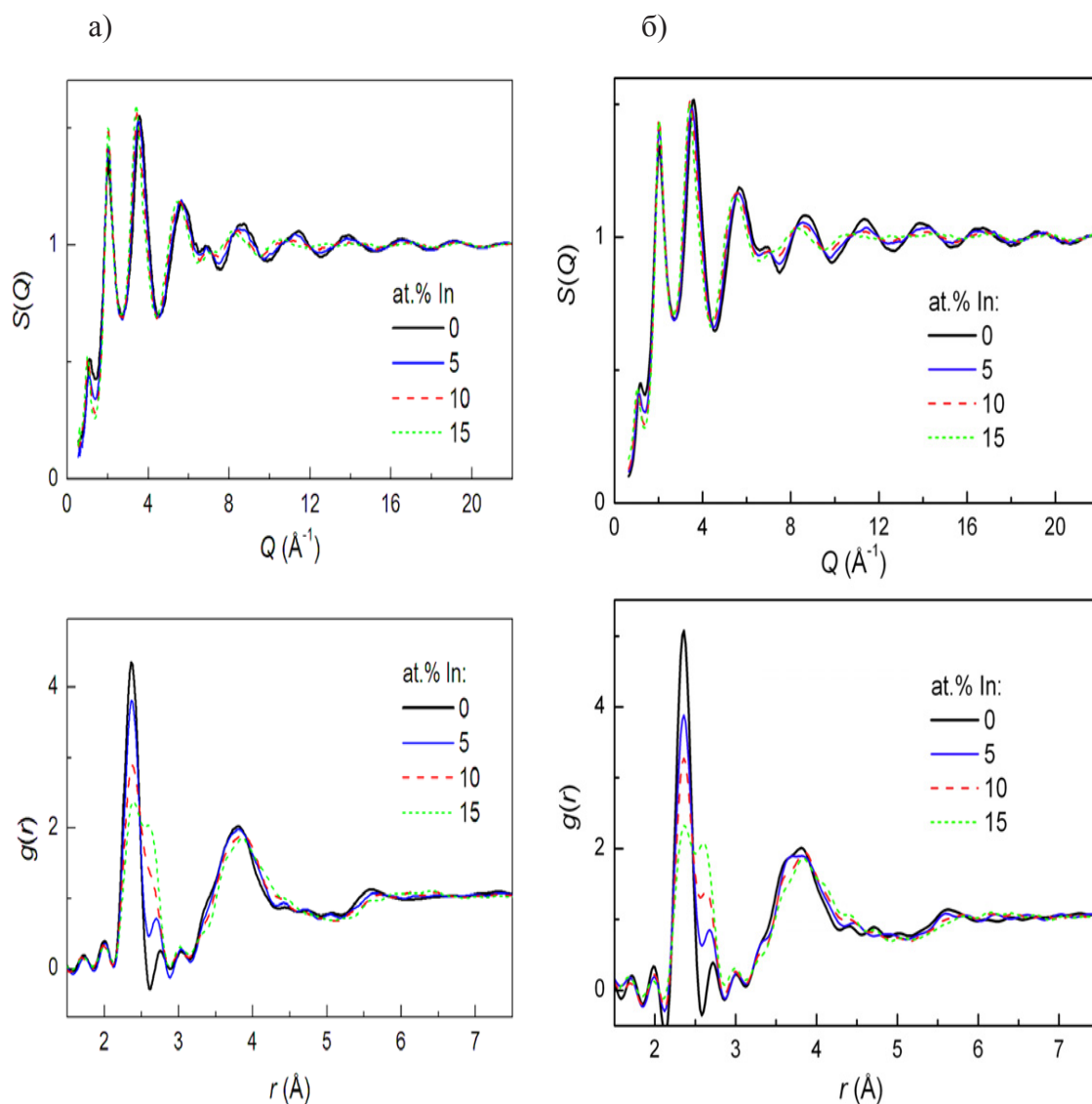
EXAFS анализът е проведен в HASYLAB, DESY с помощта на рентгенов спектрометър. Рентгенограмите са получени в режим на пропускане със стъпка 0,5 eV в близост до ръба на поглъщане. Подготовката на пробите включва финото им стриване, смесване с целулоза и пресоване под формата на таблетки.

С помощта на експерименталните резултати от проведените анализи е изчислен

пълният структурен фактор $S(Q)$, който е Фурие образ на функция на радиално разпределение на атомите, имаща смисъл на вероятностна величина и визуализираща структурата на една молекула. По вида на функция на радиално разпределение на атомите може да се определи и фазата на изследваното вещество.

Експерименталните резултати от EXAFS анализа са обработени с помощта на програмата „VIPER” [126]. Ефектът върху структурата на тройните стъкла от системата Ge–Se–In при добавянето на In е наблюдаван от кривите на радиално разпределение на атомите, представени на фиг. 33 за сечения Ge/Se₄, Ge/Se₅.

Прави впечатление намаляването на първия пик на пълната радиална функция $g(r)$ при $r=2,37$ Å с увеличаване на съдържанието на индий и появата на рамо от дясната страна, преминаващо в нов пик при $2,6$ Å за стъкла със съдържание на In 15 мол. ч. в %. Първият пик на $g(r)$ дава големината на междуатомното разстояние Ge–Se и Se–Se. Сходни резултати се получават и от ND анализи с изотопно заместване [127], при които междуатомното разстояние Ge–Se е $(2,36 \pm 0,02)$ Å, а Se–Se съответно $(2,32 \pm 0,02)$ Å. Рамото при $2,6$ Å може да се свърже с In–Se, тъй като тази стойност ($2,6$ Å) съответства на ковалентния радиус на индия и селена [128].



Фиг. 33: Рентгенови структурни фактори и криви на радиално разпределение на образци от сечения Ge/Se₄ (а) и Ge/Se₅ (б).

Данни от EXAFS анализ, проведени от *Ledru & сътрудници* върху стъкла от тройната система Ge–Se–In, показват същият резултат [129]. Както се вижда от изследвания върху двойната стъклообразна система Ge–Se, при концентрации на селена в стопилката по-големи от 2/3 той остава в излишък [127]. Площта под първия пик на $g(r)$ намалява с образуването на връзки In–Se. Може да се предположи, че докато селеновите атоми са в излишък в стопилката, структурните единици $\text{GeSe}_{4/2}$ се запазват, а формирането на връзки In–Se е за сметка на връзката Se–Se, а не на Ge–Se.

Достоверността на тези допускания е възможно да се провери чрез компютърно моделиране. За целта е използвана програмата RMCPP, базирана на метода Reverse Monte Carlo [130].

- **Компютърни симулации на структурата на обемни образци от системата Ge-Se-In по метода Reverse Monte Carlo (RMC).**

Симулационната „кутия“ се състои от 18 000 атома. За плътностите им са използвани осреднени данни, взети от различни литературни източници [131, 132], както и получените от нас по експериментален път стойности, посочени в глава 2.3. Първоначалните конфигурации се получават чрез следните стъпки:

Генерират се произволни стойности на междуатомните разстояния;

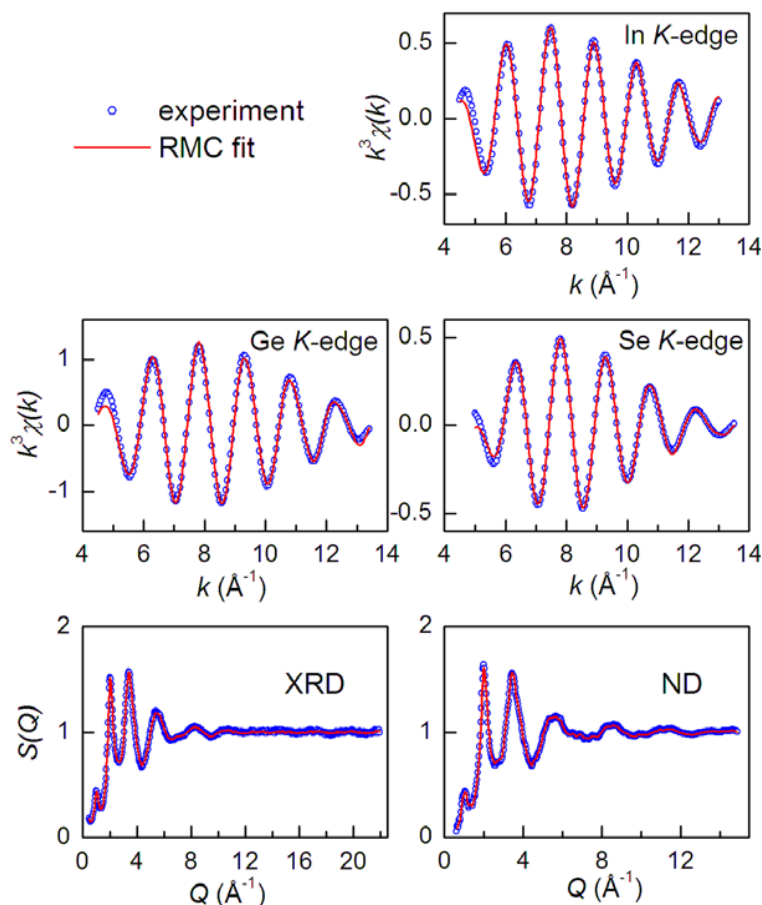
Атомите се преместват на разстояния удовлетворяващи зададените разстояния;

След няколко повторения на процедурата се проверява валидността на зададените междуатомни разстояния (например вероятността от образуването на връзки Ge–In е проверена, чрез намаляване на разстоянието между двата атома до $2,4 \text{ \AA}$); Резултатите се осредняват;

Изчертава се графика.

Изчислените стойности за средния брой атоми (N_{ij}) около избрания централен атом, разглеждан в сфера на разстояние r_{ij} в системата Ge–Se–In са в добро съответствие с теоретично изчислените (Z_{Glass}) (виж глава 2.3) и е запазена тенденцията за нарастване на средното координационно число с увеличаване съдържанието на In.

Сравнително представяне на структурния фактор получен по експериментален път и чрез моделиране по метода RMC за образец със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$ е дадено на фигура 34.



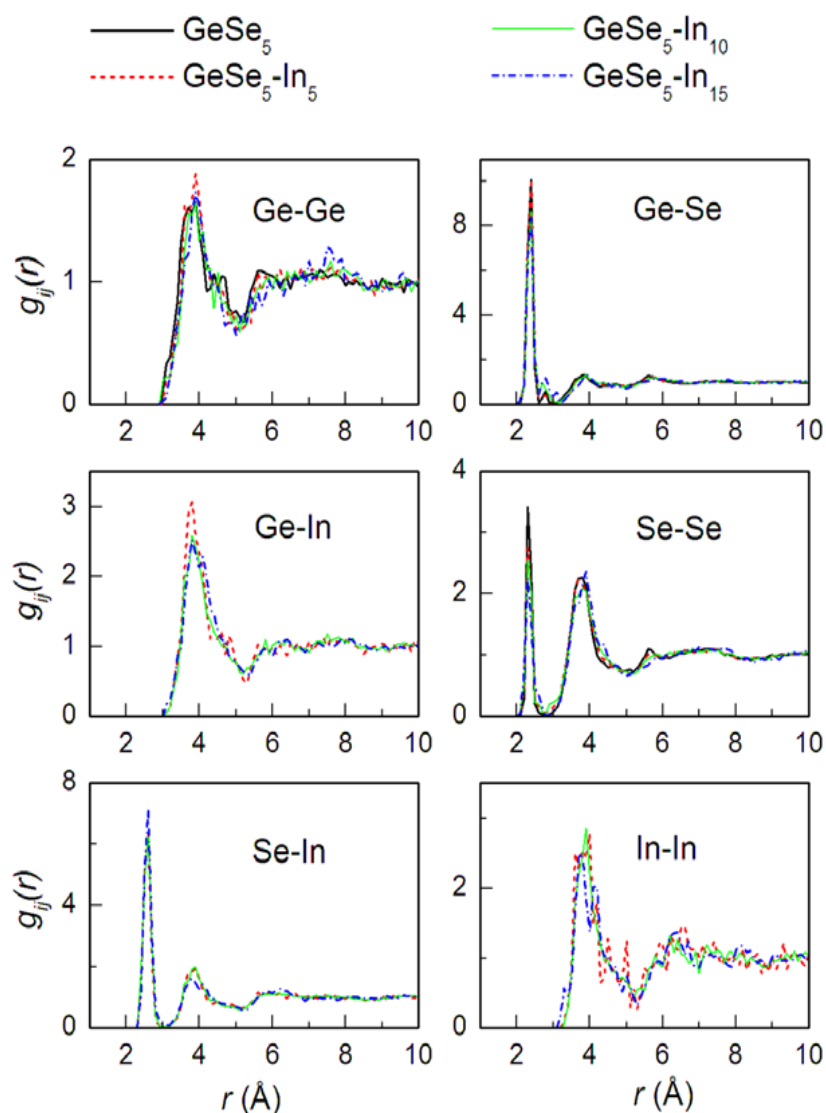
Фиг. 34: Структурни фактори получени от XRD и ND анализа и EXAFS спектър на стъкло със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$ получени по експериментален път и чрез RMC.

Редуцираната радиална функция $g_{ij}(r)$, съответстваща на конфигурацията на образци от системите $\text{GeSe}_4\text{--In}$ and $\text{GeSe}_5\text{--In}$ е представена на фигури 35 и 36. Разстоянието до най-близкия съседен атом r_{ij} и средното координационно число N_{ij} са дадени в таблици 5 и 6. Точността на определяне на r_{ij} е $\pm 0.02 \text{ \AA}$ като тя може да достигне и $(0.05 \div 0.1) \text{ \AA}$ за атомни двойки с по-ниска концентрация. Грешката при изчисляване на N_{ij} е в интервала $(5 \div 10) \%$.

Структурата на стъкла от бинарната система Ge-Se е изследвана обстойно и в научната литература има изчерпателна информация за нея [127]. Всички резултати показват наличието в тях на $\text{GeSe}_{4/2}$ като основна структурна единица. Най-малка е вероятността за образуване на хомополярни връзки Ge-Ge , Se-Se в стъкла със стехиометричен състав GeSe_2 ($N_{\text{GeGe}}=0.25 \pm 0.05$, $N_{\text{SeSe}}=0.20 \pm 0.05$ [127]). Стойностите за средните координационни числа на атомите в двете бинарни стъклообразни системи получени чрез компютърни симулации по метода RMC са посочени в таблици 3 и 4.

Структурата на изследваните стъкла от системата Ge-Se-In е сходно с това на стъклата от съответната бинарната система GeSe , поради което възможността за образуването на връзка Ge-Ge може да се изключи. Незначителна е вероятността да се образува и връзка In-Ge , след свързването на всички селенови атоми с Ge атоми, както и образуването на връзка In-In , поради неговата ниска концентрация.

Резултатите от проведените компютърни симулации потвърждават направеното допускане, че в изследваните стъклообразни обемни образци се реализират връзките Ge-Se , Se-Se и Se-In и вероятността за образуването на връзки Ge-Ge , Ge-In или In-In е статистически много малка.



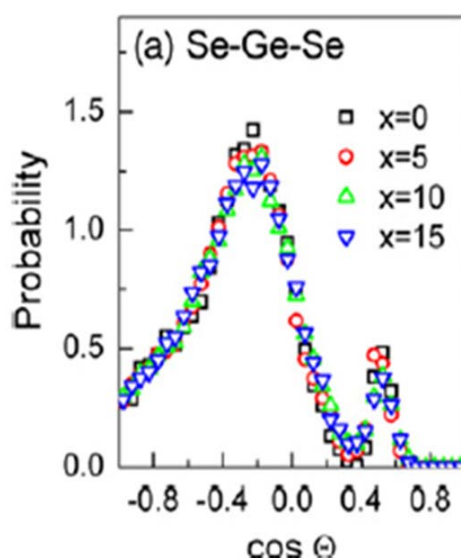
Фиг. 36: Криви на радиално разпределение на образци със състав $(\text{GeSe}_5)_{1-x}\text{In}_x$, $x=0$; 5; 10; 15 мол. ч. в %, получени чрез компютърни симулации.

Съгласно нашия модел германиевите и селеновите атоми се свързват образувайки тетраедри $\text{GeSe}_{4/2}$, а индиевите атоми взаимодействат със селеновите атоми, които са в излишък. Тъй като средното координационно число на селена намалява при внасяне на In от 1,32 до 0,92 и от 1,12 до 0,95, съответно за стъкла от системите GeSe_4 и GeSe_5 , може да се допусне, че индият се вмъква между селеновите атоми от веригата Se-Se и се свързва с някои от тях. Средното координационно число на индия определно от компютърните симулации е $N_{\text{InSe}}=3,3\div 3,5$ и е близко до стойностите получени от *Ledru* и сътрудници ($N_{\text{InSe}}=3$) [129].

Табл. 5: Структурни параметри на образци от системата $(\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80})_{100-x}\text{In}_x$ получени чрез RMC.

Pairs	x_{In}							
	0		5		10		15	
	r_{ij} (Å)	N_{ij}	r_{ij} (Å)	N_{ij}	r_{ij} (Å)	N_{ij}	r_{ij} (Å)	N_{ij}
Ge–Se	2.37	3.87	2.36	3.92	2.36	3.99	2.36	3.89
Se–Ge	2.37	0.97	2.36	0.98	2.36	1.0	2.36	0.97
Se–Se	2.35	1.12	2.34	1.01	2.32	0.92	2.36	0.95
Se–In	—	—	2.56	0.22	2.57	0.46	2.58	0.73
In–Se	—	—	2.56	3.39	2.57	3.29	2.58	3.33

От стойностите за ъгъла на връзките между избрания централен атом и най-близкия съседен атом се вижда, че той не зависи от съдържанието на индий (фиг.37).



Фиг. 37: Ъгъл на връзката Se–Ge–Se в стъкло със състав $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, определено чрез RMC.

Както може да се очаква ъгълът на връзката Se–Ge–Se е 105° и е близо до ъгъла съответстващ на тетраедричната структура $109,47^\circ$. Големината на този ъгъл практически не зависи от съдържанието на In в системата.

Този резултат потвърждава предположенията, направени при изчислението на средното координационно число N_{ij} , че In се свързва преимуществено със селенови атоми от Se–Se веригите, а не със селенови атоми от $\text{GeSe}_{4/2}$ тетраедри.

2.3. Изследване на някои физико-химични свойства на обемните образци от системата Ge–Se–In.

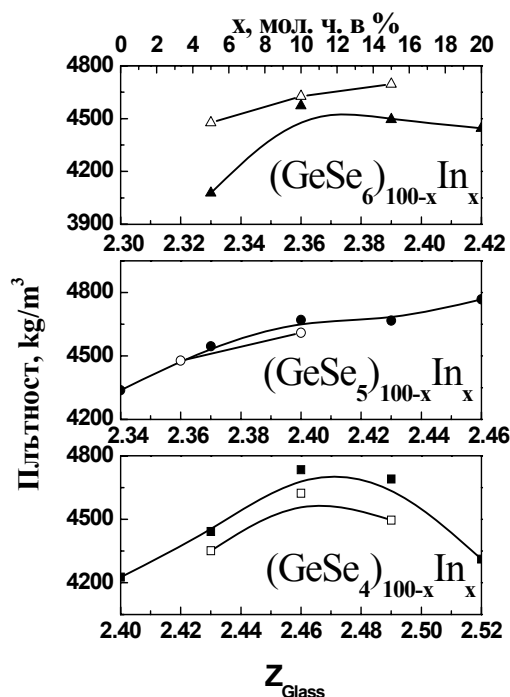
Определянето на основни параметри като плътност, компактност и моларен обем дава допълнителна информация за структурните фрагменти в стъклата.

Плътността на обемните материали от системата $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, където $x = 0; 5; 10; 15; 20$ мол. ч. в %, е определена експериментално по пикнометричен метод и пресметната съгласно формула 24. Така получените резултати се използват за изчисляване на компактността, средния моларен обем и дяла на свободния обем на синтезираните образци. Тъй като структурата на халкогенидните стъкла е пряко свързана

със средното им координационно число, то също е изчислено и използвано за определяне на броя атоми на връзка и пълната средна енергия на връзките. При интерпретирането на получените резултати предвид са взети следните допускания за халкогенидните стъклообразни материали: Предполага се, че в халкогенидните стъкла атомите се свързват по-изгодно с атоми от различен вид, отколкото с атоми от същия вид [133], т. е. връзките между атомите от един вид ще се срещат само, ако има излишък от тези атоми.

Връзките се образуват в последователност на увеличаване на енергията на връзката, докато всички налични валентности на атомите се наситят.

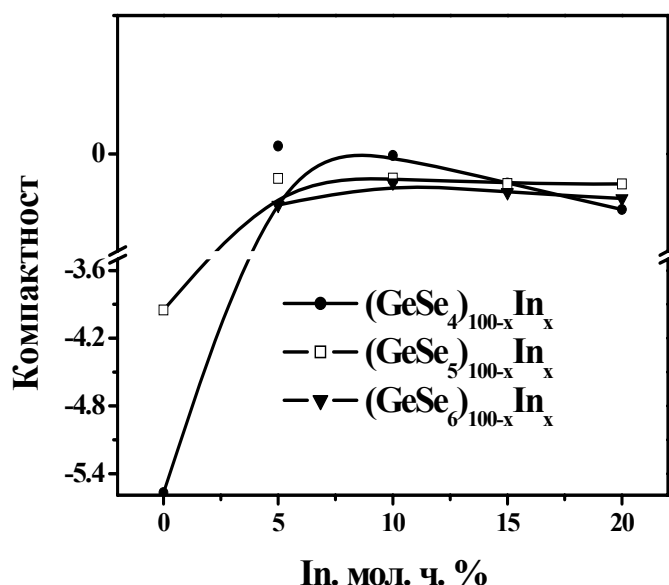
На фиг. 38 е представена зависимостта на плътността на обемните образци от съдържанието на In в тях. За сравнение са дадени резултатите проведени за същите състави от Миткова [138].



Фиг. 38: Зависимост на плътността от средното координационно число за състави от системата Ge-Se-In.

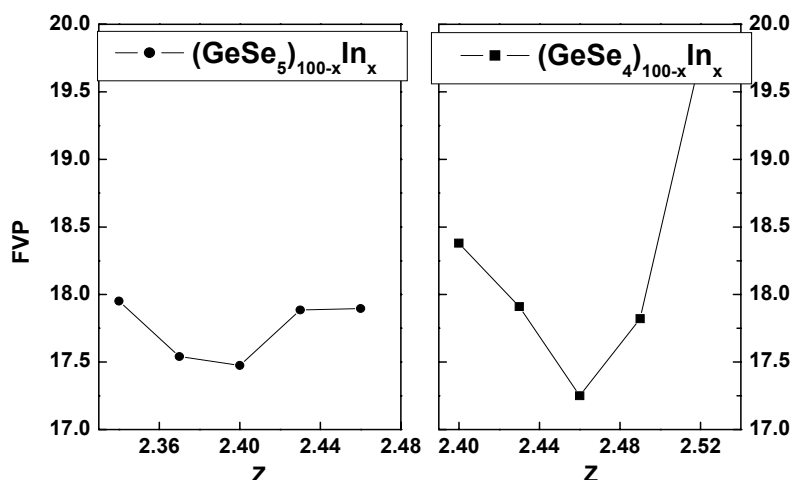
Плътността на една монокомпонентна система зависи от масата и атомния обем на отделните елементи, от които е съставена. Атомната маса на In, 114,8 g/mol, е значително по-голяма от тази на другите два елемента Ge и Se, респективно 72,5 g/mol и 78,96 g/mol [139]. Това обяснява нарастването стойностите на плътността като цяло с добавянето на In към GeSe-матрицата. В резултат на прибавянето му се скъсяват междуатомните разстояния и се повишава степента на omрежване. При съдържание на индий 15 мол. ч. в % стойности на ρ на изследваните състави намаляват, което може да се свърже със структурни изменения. Вероятността за образуването на връзки от типа Se-In нараства.

От хода на кривата на фиг. 39 се вижда, че добавянето на индий до 10 мол. ч. в % води до увеличаване компактността на системата, след което се наблюдава минимално намаляване на стойностите на δ .



Фиг. 39: Зависимост на компактността от съдържанието на индий в обемни стъкла от системата Ge-Se-In.

Зависимостта средно координационно число-свободен обем (FVP) е представена на фиг. 40. Тенденцията към намаляване стойностите на FVP с добавянето на индий до 10 мол. части в % е най-силно изразена в стъкла от системата $(\text{GeSe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, които имат най-голяма плътност и минимален моларен обем при състав със средно координационно число 2,46. Минимумът при $Z_{\text{Glass}}=2,46$ би могъл да бъде обяснен с преход в структурата от едно сравнително “по-подвижно” към едно “по-стационарно” състояние съгласно теорията на *Phillips*. [140]. Максимумът при $Z_{\text{Glass}}=2,52$, съответстващ на образец със състав $\text{Ge}_{16}\text{Se}_{64}\text{In}_{20}$ може да се свърже със слоеста структура от типа D=2. Структурна промяна 2D→3D е наблюдавана при $Z_{\text{Glass}} < 2,67$ и при системите Ge-Sb-S [141,142], Ge-As-S [143] и Ge-As-Te [144].



Фиг. 40: Връзка между средното координационно число и свободния обем за състави от системата Ge-Se-In.

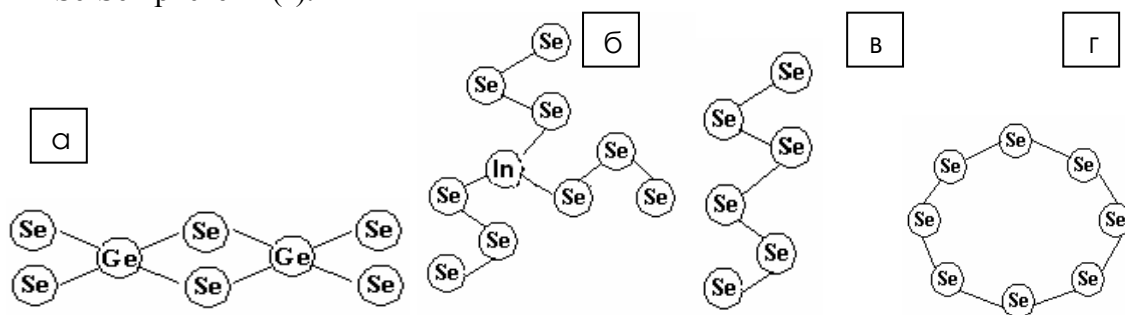
От стойностите получени за броя атоми на връзка N_{co} , се вижда, че с увеличаване съдържанието на индий броят връзки на атом се увеличава, т.е. увеличава се и броят степени на свобода на атома, което пък води до увеличаване гъвкавостта на системата. Добавянето на индий намалява броят на хомополярните селенови връзки като така нараства устойчивостта на системата.

Свойствата на халкогенидните стъкла са свързани с пълната средна енергия на връзките, която е функция на средното координационно число и на вида, и енергията на връзките между атомите на компонентите, участващи в състава на стъклата. Вижда се, че тя се увеличава с нарастване на средното координационно число, което доказва твърдението, че с увеличаване концентрацията на индий в системата нараства дялът на връзките In-Se, имащи по-голяма енергия от тази на връзката Ge-Se. По-голяма средна енергия на връзките означава и по-здрави връзки, което е причина за промяната в свойствата на стъклата.

Структурни единици, изграждащи системата Ge-Se-In.

В литературния обзор е споменато, че при халкогенидните стъкла не може да се говори за строго определена молекула както при стехиометричните съединения, тъй като тук вътрешноатомните разстояния търпят флуктуации. Те се разглеждат като съставени от различни структурни единици, оформени по време на стапянето и застинали в един скелет. С помощта на проведените и описани по-горе експериментални изследвания на обемните образци от системата Ge-Se-In, и на литературните данни относно аморфните структури от съставляващата двукомпонентна система (Ge-Se), е направено предположението, че структурните фрагменти, представени на фиг. 41, от които са изградени анализираниите стъкла, са:

- $GeSe_{4/2}$ тетраедри (а),
- единици In_2Se_3 (б),
- Se-Se вериги (в),
- Se-Se пръстени (г).



Фиг. 41: Структурни фрагменти в системата Ge-Se-In.

Резултатите от спектралните анализи потвърждават тези структурни единици, а липсата на екстремни стойности във физико-химичните свойства на образците от съответните състави изключва наличието на молекулярна структура в тях.

Добавянето на In води до “омрежване” структурата на стъклото, броят на дефектните връзки нараства, както в процеса на застъкляване, така и при облъчване със светлина с дължина на вълната, близо до края на собствено поглъщане, което е важна структурна предпоставка за фотоиндуцираните изменения в стъклата, които са основа за осъществяване на оптичен запис на информация в тях.

2.4. Получаване на тънки аморфни слоеве от системата Ge-Se-In.

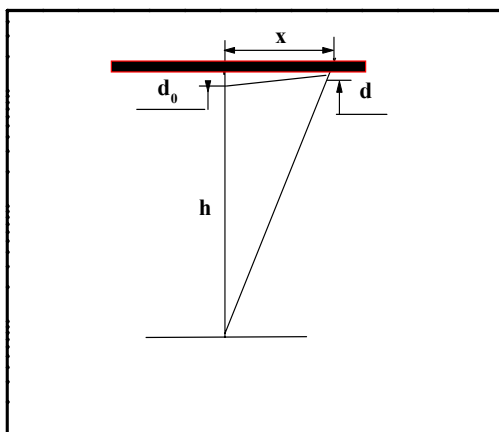
За получаването на тънки аморфни слоеве от синтезираните обемни материали е използван методът на вакуумно-термичното изпарение осъществен във вакуумна инсталация “В 30.2 Hochvakuum”. Съставът на отложените слоеве е посочен в таблица 9.

Табл. 9: Състав на отложените тънки филми от системата Ge-Se-In.

№	Състав, мол. ч. в %
1.	Ge ₂₀ Se ₈₀
2.	Ge ₁₉ Se ₇₆ In ₅
3.	Ge ₁₈ Se ₇₂ In ₁₀
4.	Ge ₁₇ Se ₆₈ In ₁₅
5.	Ge ₁₆ Se ₆₄ In ₂₀
6.	Ge ₁₇ Se ₈₃
7.	Ge ₁₆ Se ₇₉ In ₅
8.	Ge ₁₅ Se ₇₅ In ₁₀
9.	Ge ₁₄ Se ₇₁ In ₁₅
10.	Ge ₁₃ Se ₆₇ In ₂₀
11.	Ge ₁₄ Se ₈₆
12.	Ge ₁₄ Se ₈₁ In ₅
13.	Ge ₁₃ Se ₇₇ In ₁₀
14.	Ge ₁₂ Se ₇₃ In ₁₅
15.	Ge ₁₁ Se ₆₉ In ₂₀

Количеството вещество, необходимо за получаването на слой с определена дебелина е претеглен на аналитична везна и след това пренесен в закрит танталов лентов изпарител с косвено нагряване, който освен проста конструкция, има предимството да осигурява и получаването на чисти слоеве, поради отсъствието на нагревател.

При използвания за отлагането на слоевете псевдоточков изпарител, равномерността на дебелината на кондензата зависи от площта на подложката и разстоянието между изпарителя и подложката (фиг. 43). Изпаряващата повърхност на псевдоточковият изпарител е $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.



Фиг. 43: Схема на точков изпарител [147].

Дебелините на тънките слоеве е измерена по интерференчен метод с интерференчен микроскоп “МИИ-10”, с точност $\pm 5\%$.

2.5. Кинетика на изпарение и кондензация при отлагането на аморфни Ge-Se-In филми.

За получаването на висококачествени, хомогенни, аморфни, тънки слоеве с възпроизводими свойства чрез вакуумно-термично изпарение е необходимо познаването на кинетиката на процесите съпътстващи отлагането, т. е. на процесите на изпарение и кондензация. Структурата и свойствата на отложените слоеве силно зависят от температурния режим, при който се отлагат, затова е необходимо да се подберат такива условия на изпарение, при които съставът на парите слабо се изменя с времето.

За получаването на тънките слоеве са използвани обемни образци от системите $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, $x=0; 5; 10; 15$ и 20 мол. ч. в %. По време на изследването се запазва постоянна геометрия на експерименталния апарат, т. е. разстоянието между изпарителя и подложката е $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$, а изпаряваща повърхност е $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

2.6. Кинетика на изпарение:

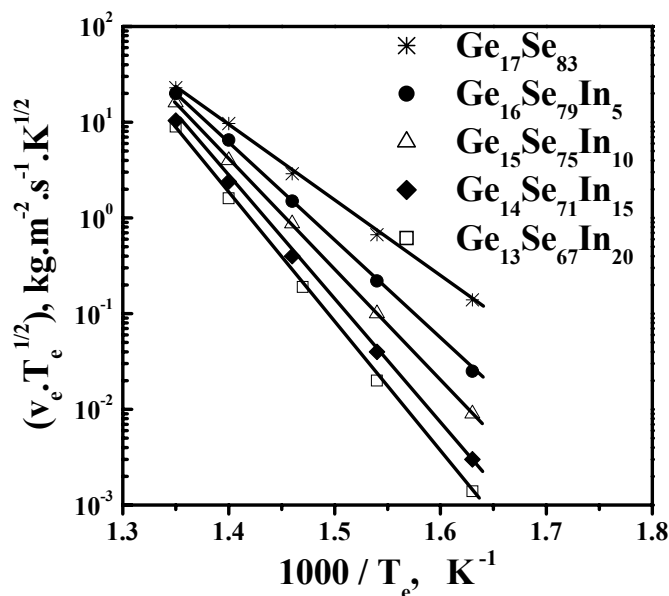
Изпарението е проведено в температурния интервал $500 \div 800 \text{ K}$, измерван с термодвойка Ni-Ni/Cr, с точност $\pm 0,5 \text{ K}$.

Съгласно кинетичната теория на газовете специфичната скорост на изпарение е равна на:

$$v_e = 0,584 \alpha_e p_0 \sqrt{\frac{M}{T_e}} \exp\left(-\frac{Q_e}{RT_e}\right), \quad [35]$$

където α_e е коефициентът на изпарение, p_0 – налягането на остатъчния газ, M – моларната маса, T_e – температурата на изпарение, Q_e – енергията на изпарение и R е универсалната газова константа [147]. Специфичната скорост на изпарение (v_e , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) е определена чрез измерване масата на изпарителя с веществото преди изпарението и масата на празния изпарител след процеса.

Енергията на изпарение Q_e се определя от наклона на функцията $\ln(v_e T_e^{1/2}) = f(1/T_e)$, с точност $\pm 0,02 \cdot 10^5$ J/mol.



Фиг. 44: Зависимост на скоростта на изпарение от температурата на изпарение за съответните състави от изследваната система $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$.

От получените стойности за Q_e представени в таблица 10 се вижда, че с увеличаване съдържанието на Se в двукомпонентните състави енергията на изпарение намалява, съответно скоростта на процеса се увеличава. Може да се допусне, че при описаните по-горе условия на изпарение, парната фаза се състои от GeSe и молекули Se_8 . Анализирването на парната фаза потвърждава такова предположение [148]. Енталпията на изпарение на GeSe ($1,51 \cdot 10^5$ J/mol) е по-висока от енталпията на сублимация на Se_8 ($1,30 \cdot 10^5$ J/mol), но стойности са близки и е възможно съизпарение на GeSe и молекули Se_8 [113]. За повечето състави се наблюдава увеличаване на Q_e и намаляване скоростта на изпарение с нарастване съдържанието на In, което може да се обясни с появата на In_2Se_3 в парната фаза затрудняващ изпарението. Енталпията на образуване на In_2Se_3 е по-висока от тази на GeSe [150], но стойности са близки. От друга страна, абсолютният брой на “свободните” селенови атоми намалява, т. е. възможно е съизпарение на GeSe, молекули Se_8 и In_2Se_3 .

Табл. 10: Енергия на изпарение за различните състави от системата Ge-Se-In.

№	Състав, мол.ч. в %	Q _e , 10 ⁴ J/mol
1.	Ge ₂₀ Se ₈₀	13,30
2.	Ge ₁₉ Se ₇₆ In ₅	2,01
3.	Ge ₁₈ Se ₇₂ In ₁₀	1,92
4.	Ge ₁₇ Se ₆₈ In ₁₅	1,89
5.	Ge ₁₆ Se ₆₄ In ₂₀	2,74
6.	Ge ₁₇ Se ₈₃	12,60
7.	Ge ₁₆ Se ₇₉ In ₅	2,24
8.	Ge ₁₅ Se ₇₅ In ₁₀	2,46
9.	Ge ₁₄ Se ₇₁ In ₁₅	2,83
10.	Ge ₁₃ Se ₆₇ In ₂₀	3,23
11.	Ge ₁₄ Se ₈₆	6,71
12.	Ge ₁₄ Se ₈₁ In ₅	5,49
13.	Ge ₁₃ Se ₇₇ In ₁₀	5,70
14.	Ge ₁₂ Se ₇₃ In ₁₅	6,12
15.	Ge ₁₁ Se ₆₉ In ₂₀	5,80

Кинетика на кондензация:

За изследване на процеса на кондензация подложките са нагрявани в температурния интервал 290÷400 K, измерван с термодвойка Cu-константан, с точност ±0,5 K, при постоянна температура на изпарение 650 K.

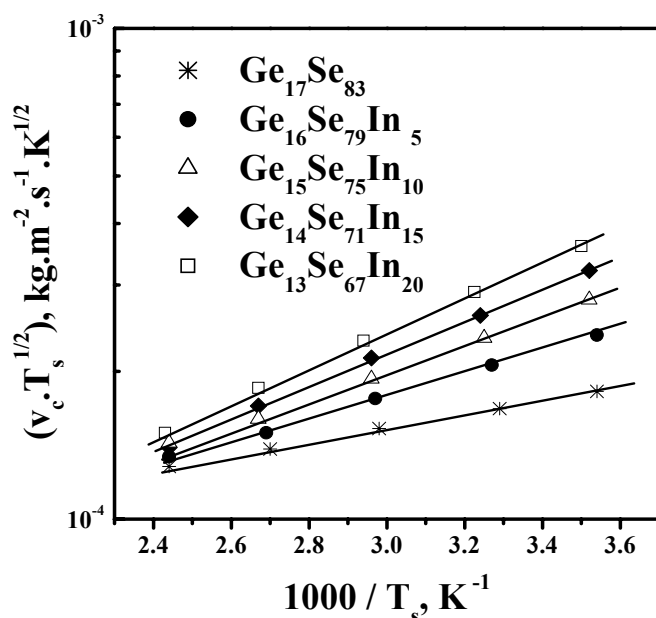
Чрез измерване масата на подложката преди и след процеса на кондензация е определена специфичната скорост на кондензация (v_c , kg.m⁻².s⁻¹), която се описва с уравнение, подобно на това за специфичната скорост на изпарение [147].

Енергията на кондензация, Q_c , е определена от наклона на функцията $\ln(v_c T_s^{1/2}) = f(1/T_s)$, където T_s е температурата на подложката, с точност ±0,03.10³ J/mol и получените стойности са представени в таблица 11. От тях се вижда, че добавянето на In води към нарастване на стойностите на енергията на кондензация. Улесняването на кондензацията с увеличаване концентрацията на селена може да се обясни с така наречения механизъм на “миграция” при кондензацията, характерен за халкогенидните материали [150]. Енергията на кондензация включва енергията на дифузия на кондензиращите

молекули на повърхността на подложката, кинетична енергия и енергията на десорбция. Молекулите GeSe и Se₈, адсорбирани на повърхността на подложката, притежават кинетична енергия, много по-висока от енергията на повърхностна дифузия. Те мигрират по повърхността на подложката докато попаднат в устойчиво състояние, образувайки агломерати, изградени от голям брой фрагменти. Тези кондензати са по-стабилни и по-трудно могат да бъдат изпарени.

Увеличаването на съдържанието на индий води до потискане процеса на кондензация. Може да се допусне, че при трикомпонентните състави протича съкондензация на GeSe, Se₈ и In₂Se₃.

Графиката на функцията $\ln(v_c T_c^{1/2}) = f(1/T_c)$ е строго линейна (фиг. 43), което показва, че тънките слоеве, отложени при описаните по-горе условия, са аморфни и без тримерни дефекти. Температурата на нагряване на подложката не превишава 400 K и е по-ниска от температурата на кристализация на образците от системата Ge-Se-In (533 K) [137]. Направеното заключение е в добро съответствие с резултатите от сканиращата електронна микроскопия.

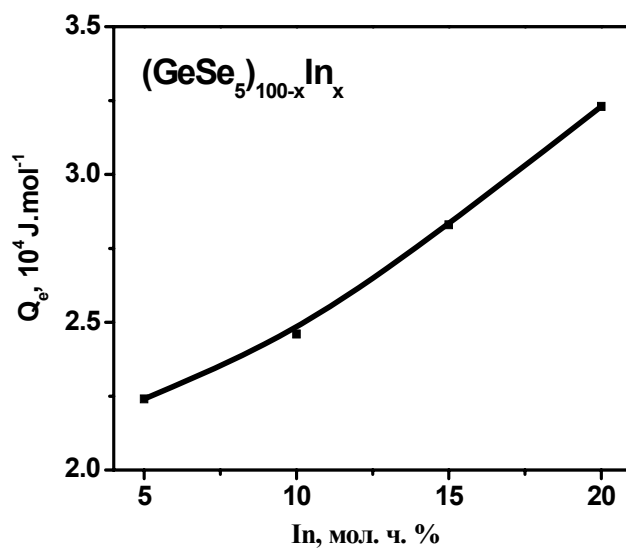


Фиг. 45: Зависимост на скоростта на кондензация от температурата на подложката за съответните състави от изследваната система (GeSe₅)_{1-x}In_x.

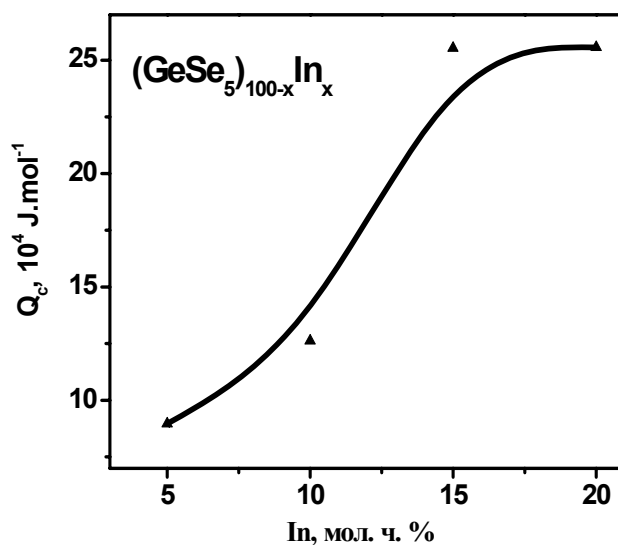
На фигури 46 и 47 е показана зависимостта на енергията на изпарение и кондензация от концентрацията на индий за състав (GeSe₅)_{100-x}In_x, x= 0; 5; 10; 15 и 20 мол. ч. в %.

С увеличаване съдържанието на индий плавно се променя степента на омрежване и се увеличава уплътняването на стъклообразната матрица, изградена от селенови и германиеви атоми. Едновременно с това междуатомните разстояния намаляват. В резултат на тези промени химичните връзки между атомите стават по-здрави, което води до увеличаване на енергиите на изпарение и кондензация. Внасянето на индий, който е типичен метал, несъмнено води и до увеличаване на металната съставляваща на химичната връзка, в резултат на което се увеличава склонността към кристализация и графиката на зависимостта

на $Q_c(x)$ от концентрацията на индий се отклонява от линейния си ход. В конкретния случай това настъпва при $x=15$ мол. ч. в %.



Фиг. 46: Зависимост на енергията на изпарение от съдържанието на In в системата Ge-Se-In.



Фиг. 47: Зависимост на енергията на кондензация от съдържанието на In в системата Ge-Se-In.

2.6. Анализ на получените кондензати от системата Ge-Se-In.

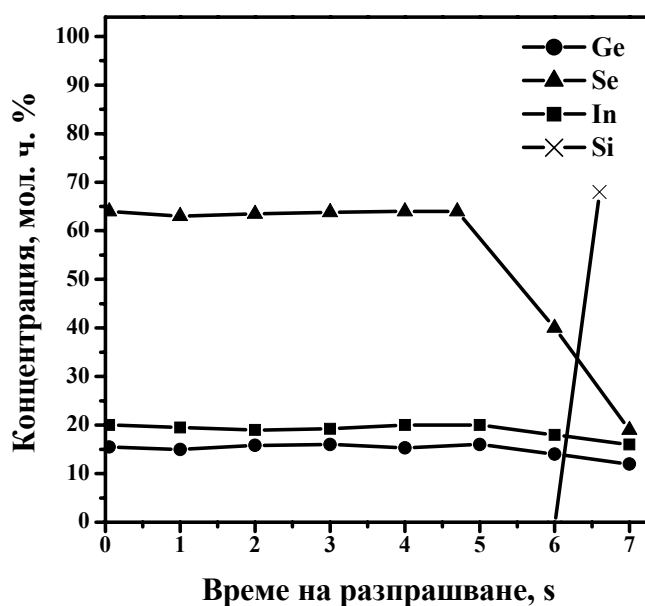
Проведените анализи на отложените слоеве потвърждават оптималните условия на изпарение и кондензация.

2.6.1. Оже-електронна спектроскопия.

Идентичността на състава на получените тънки слоеве от системата Ge-Se-In с този на изходните обемни образци е проверена с помощта на Оже-електронна спектроскопия (ОЕС).

Проведен е и профилен анализ чрез послойно йонно разпрашване с Ag, по резултатите от който може да се каже, че съставът на слоевете се запазва хомогенен, както на повърхността, така и в дълбочина.

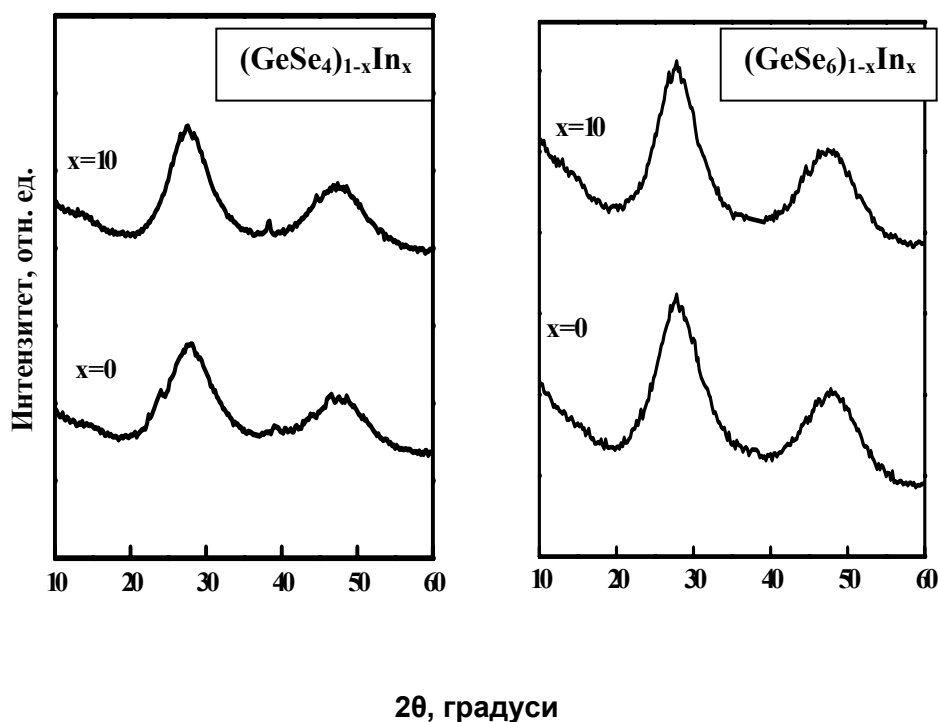
В рамките на точността на метода, $\pm 2\%$, е установено, че съставът на получените тънки слоеве от системата Ge-Se-In е идентичен с този на изходните обемни образци, т. е. при избраната от нас температура на изпарение съставът на парите слабо се променя с времето, по което може да се съди за оптималността на условията на изпарение.



Фиг. 48. Концентрационен профил на разпределение на Ge, Se и In в тънък слой със състав $\text{Ge}_{16}\text{Se}_{64}\text{In}_{20}$.

2.6.2. Рентгенова дифракция.

Структурата на тънките слоеве от системата Ge-Se-In е изследвана чрез метода на рентгеновата дифракция. За целта тънките слоеве са отложени върху подложки от стъкло БК7 с площ $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, при температура $700 \div 800 \text{ K}$, измервана с Ni/Ni-Cr термодвойка, с точност $\pm 0,5 \text{ K}$. Рентгеновият анализ е проведен с помощта на рентгенов дифрактометър “Phillips” (APD – 2139) с геометрия Θ - 2Θ Bragg-Brentano, с източник на рентгеново лъчение CuK_α с Ni филтър и ъгъл на отражение в интервала $10 \div 90^\circ$ (стъпка $0,2^\circ$). От спектъра на тънките слоеве е изваден спектъра на подложката. Рентгенограмите на изследваните образци са получени при стайна температура.



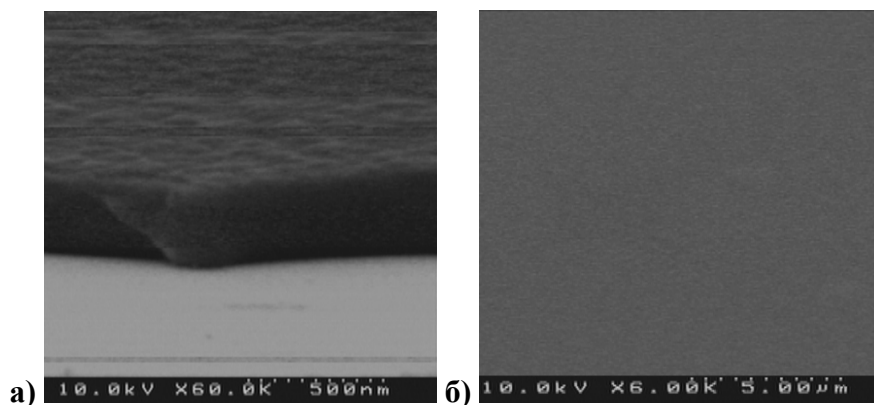
Фиг.49: Рентгенограми на тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

На рентгенограмите не се наблюдават ясно изразени дифракционни максимуми (пикове), а само типичното хало (фиг. 47), характерно за аморфните неупорядочени системи. Това дава основание да смятаме, че изследваните тънки слоеве от системата Ge-Se-In са рентгенографски аморфни.

2.6.4. Сканираща електронна микроскопия.

Повърхностната морфология и хомогенност на синтезираните тънки слоеве от анализираната система е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (СЕМ). Използван е електронен микроскоп модел “*Phillips 515*” с увеличение $60 \cdot 10^3$ пъти. Подготовката на образците включва отлагането им върху подложка от полиран силиций с площ $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, при температура $700 \div 800 \text{ K}$, мерена с Ni/Ni- Cr термодвойка, с точност $\pm 0,5 \text{ K}$. Дебелината на тънките слоеве е мерена по интерференчен метод и варира в интервала $1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\pm 5\%$.

При анализа на повърхността на тънките слоеве не са забелязани кристални участъци, ликвационни явления (фиг. 48 б). Електронно микроскопските снимки на напречното сечение на слоевете показват добре оформени и равномерни по дебелина тънки филми (фиг. 48 а).

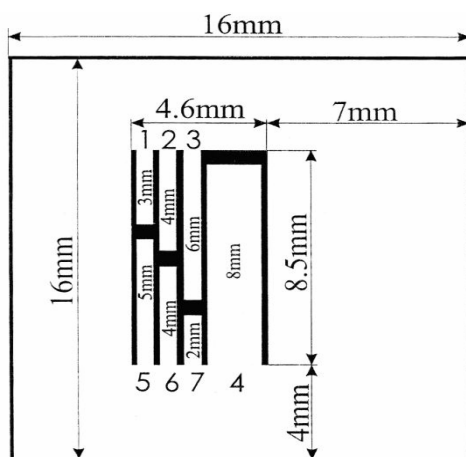


Фиг. 50: Снимка от СЕМ на напречен разрез а) и на повърхността б) на тънък филм със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$.

Проведените анализи на състава и структурата на отложените тънки слоеве от системата Ge-Se-In показват, че те са аналогични с тези на съответните обемни образци. За материалите използвани като среди за оптичен запис на информация е важно да имат равномерна повърхност и хомогенен състав, както и механичните напрежения в тях да са сведени до минимум с цел да се избегне огъване и усукване на системата от тънък слой и подложка. За това е важно да се изследват механичните напрежения в отложените тънки слоеве.

2.7. Изследване на механичните напрежения в тънките слоеве.

Механичните напрежения в тънките слоеве от системите $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, $x=0; 5; 10; 15$ и 20 мол. ч. в % са определени по опто-механичен метод, огъване на подложката с отложен върху нея слой [152]. Тънките слоеве са отложени върху силициеви подложки със специална конструкция, т. н. кантилеври, чиято принципна схема и размери са представени на фиг. 51. Сред предимствата на метода са локалното измерване и високата точност, които се дължат на малките размери на силициевите “пера” на използваната подложка.



Фиг. 51. Подложка, използвана при определяне на механичното напрежение в тънките слоеве от системата Ge-Se-In: а) конструкция – 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7–“пера”.

Подготовката на тънките слоеве от системата Ge-Se-In за изследването се състоя в отлагането им върху силициеви подложки (кантилеври), с дебелина $4,5 \cdot 10^{-5}$ m, при

температура на изпарение 700÷800 K, измерена с термодвойка Ni/Ni-Cr, с точност $\pm 0,5$ K. Дебелината на тънките слоеве е $5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \pm 5\%$. Механичните напрежения са изчислени с помощта на уравнението на *Stoney* [156].

Съобразно стойността на механичните напрежения, при използвания метод се различават два основни типа механични напрежения-на свиване и на опън.

В таблица 12 са представени стойностите на механичните напрежения, определени с точност $\pm 5\%$, като със знак + (плюс) е прието да се означават напреженията на свиване, а със знак – (минус), съответно тези на опън.

Табл. 12. Механични напрежения в тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

№	Състав, мол. ч. в %	Механично напрежение, 10^6 Pa		
		Измерено след отлагане на тънките слоеве, 10^6 Pa	Измерено след три месеца, 10^6 Pa	Крайно, 10^6 Pa
1.	Ge ₂₀ Se ₈₀	+1	+2	+3
2.	Ge ₁₉ Se ₇₆ In ₅	+12	-8	+4
4.	Ge ₁₈ Se ₇₂ In ₁₀	+13	-8	+5
5.	Ge ₁₇ Se ₆₈ In ₁₅	+21	-20	+1
6.	Ge ₁₆ Se ₆₄ In ₂₀	+24	-11	+13

Механичните напрежение в тънките слоеве зависят от замърсяването на слоевете по време на тяхното получаване. При определянето на състава на тънките слоеве от системата Ge-Se-In е установено, че концентрацията на включенията в тях е под чувствителността на използвания метод (Оже-електронната спектроскопия, $\pm 2\%$), поради което ние игнорирахме тяхното влияние. Ако тънките слоеве са с относително ниска концентрация на включения, то видът и големината на механичните напрежения в тях зависят от техния състав, структура, дебелина, плътност, микротвърдост, температура на топене.

От представените резултати в таблицата се вижда, че стойностите на механичното напрежение в системата без индий са по-ниски отколкото тези при съставите дотирани с метал. Механичното напрежение нараства с увеличаване съдържанието на In. Това поведение може да се свърже със структурата на стъклата.

Ge₂₀Se₈₀ е съставен от равни количества тетраедрични GeSe_{4/2} структурни единици и SeSe_{2/2} структурни единици, което води до атомна най-плътна опаковка в материала [131]. Плътността на стъклата се увеличава с увеличаване съдържанието на In, а оттам механичното напрежение нараства, т. е. по-плътната, по-компактната структура е възможност за появата на повече дефектни връзки.

Нелинейната зависимост на механичните напрежения от състава, наблюдаван при 15 мол. ч. в % индий в системата (GeSe₄)_{1-x}In_x най-вероятно може да се обясни с преход от по-подвижно към по-устойчиво състояние, съпроводено с постепенно уплътняване на структурата на тънките слоеве и намаляване на механичните напрежения в тях.

2.8. Изследване на оптичните свойства на изучаваните кондензати.

Материалите използвани като среди за оптичен запис на информация притежават показател на пречупване в интервала $n=2\div 4$, коефициент на отражение (по интензитет) $R \leq 0,3$ в спектралния диапазон $500\div 1000 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ и прозрачност в интервала $380\div 2500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

Изследването на оптичните спектри на пропускане и отражение на тънките слоеве от изучаваната система е с цел да установи дали те отговарят на горепосочените изисквания, т.е. могат да намерят приложение като среди за оптичен запис на информация. Интерес представлява също така изменението на оптичните свойства с добавянето на метал от IIIA група на периодичната система към халкогенидната мрежа Ge-Se и структурните промени, настъпващи в стъклото.

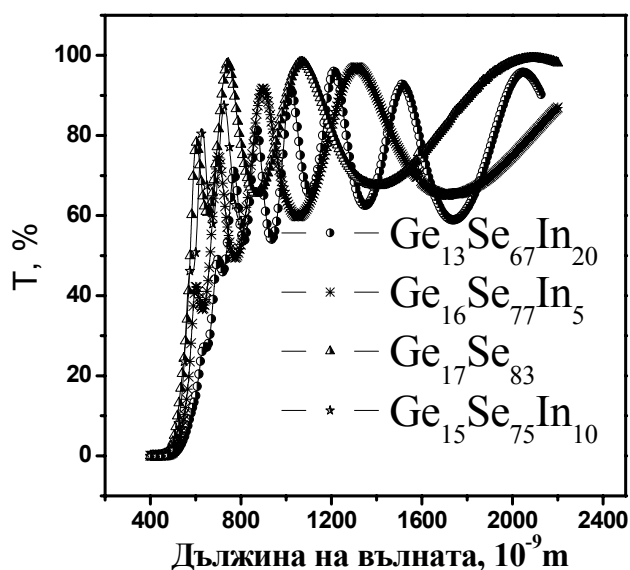
Изследваните тънки слоеве, със състав $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, $x=0; 5; 10; 15$ и 20 мол. ч. в %, са нанесени върху подложки от борсиликатно стъкло "BK-7", с площ $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, което не поглъща до дължина на вълната $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, при температура на изпарение $900\text{--}1000 \text{ K}$, измервана с термодвойка Ni-Ni/Cr, с точност $\pm 0,5 \text{ K}$. Дебелината на тънките слоеве е определена чрез метода на *Swanepoel* от спектрите на пропускане и сравнена с резултатите от сканиращата електронна микроскопия и е $5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \pm 5\%$.

2.8.1. Спектри на пропускане.

Спектрите на пропускане на тънките слоеве от изследваните състави на системата Ge-Se-In са получени чрез използване на двуканален UV/VIS/NIR компютърно контролиран спектрофотометър (JASCO V-670) в областта от 400 до 2500 nm , с точност на измерване $\pm 0.3 \text{ nm}$ в ултравиолетовата и видимата област и $\pm 1,5 \text{ nm}$ в близката инфрачервена част от спектъра.

От спектрите на пропускане се вижда, че абсорбционният ръб на изследваните тънки слоеве е в границите $500\div 625 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ и, че те остават прозрачни до края на изследвания от нас спектрален диапазон (фиг. 53).

Този абсорбционен ръб на тънките слоеве ги определя като подходяща среда за оптичен запис на информация.



Фиг. 53: Спектри на пропускане на тънки слоеве от системата $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$.

2.8.2. Спектри на отражение.

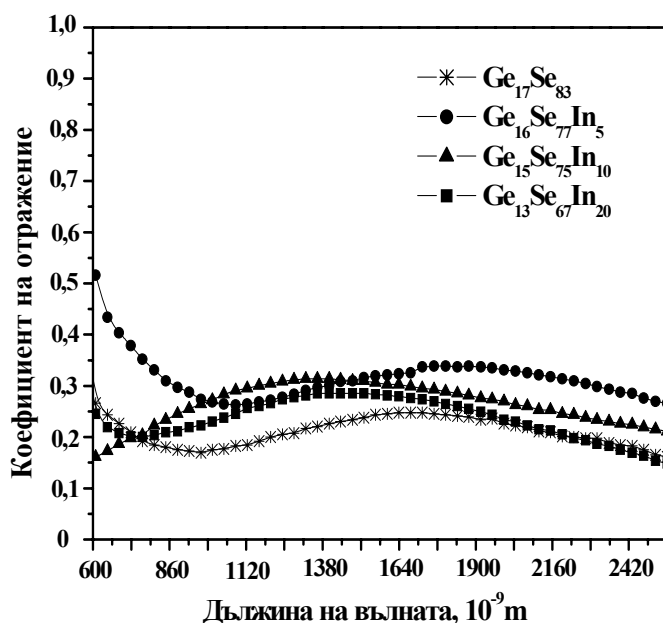
Спектрите на отражение на тънките слоеве от системата Ge-Se-In са получени с помощта на спектофотометъра, използван за получаване на спектрите на пропускане, като е променена оптичната схема, така че да се осъществи отражение на сканиращия сноп от повърхността на слоевете (фиг. 54).

В изследвания от нас спектрален диапазон $600\div 2600\cdot 10^{-9}\text{m}$ коефициентът на отражение (по интензитет) на тънките слоеве е по-малък от 0,35.

При двете разглеждани системи, $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, се наблюдава намаляване на коефициента на отражение (по интензитет) при увеличаване съдържанието на In. Съгласно [157] при големи стойности на коефициента на поглъщане, α , не възниква многократно отражение и е в сила зависимостта:

$$R = r^2, \quad r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad [39]$$

където R е коефициентът на отражение по интензитет, r – коефициентът на отражение, n – показателят на пречупване и k е коефициентът на екстинкция.



Фиг. 54: Спектрите на отражение на тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

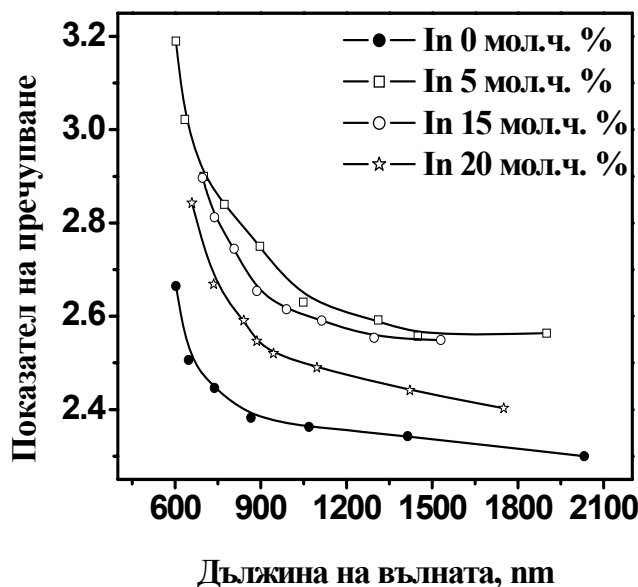
Коефициентът на поглъщане на изследваните тънки слоеве е от порядъка на 10^4 cm^{-1} . Показателят на пречупване и коефициентът на екстинкция намаляват с увеличаване съдържанието на In (виж гл. 2.8.3) и съгласно горната зависимост r , а съответно и R , също ще намалява.

2.8.3. Определяне на основните оптични константи.

Основните оптични константи – показателят на пречупване (n) и коефициентът на екстинкция (k) са определени от спектрите на пропускане на тънките слоеве с помощта на компютърна програма, базирана на метода на *Swanepoel*. Грешката при определянето на показателя на пречупване е в границите на $\pm 0,001$ (таблица 13) [158, 159].

Получените резултати за показателя на пречупване на тънките слоеве от трите разреза на системата Ge-Se-In в спектралния диапазон $400\div 2500\cdot 10^{-9}\text{m}$ са в интервала $2,1\div 2,9$, т.е. отложените филми са подходящи като среда за оптичен запис на информация.

От фигура 55 се вижда, че добавянето на 5 мол. ч. в % In към халкогенидната Ge-Se матрица, при сечение 1/5, води до увеличаване на показателя на пречупване. Това необичайно нарастване може да се свърже с механизма на миграция характерен за халкогенидните слоеве. Нарастването на броя на мигриращите индиеви атоми подобрява оптичната хомогенност на филмите и е признак за появата на нови структурни единици, а именно In_2Se_3 , разпределени в халкогенидната матрица.



Фиг.55: Спектрална зависимост на показателя на пречупване на тънки слоеве от системата $(\text{GeSe}_5)_{1-x}\text{In}_x$.

Показателят на пречупване на халкогенидните стъкла в инфрачервената област на спектъра е обратно пропорционален на плътността на стъклата [157]. Както се вижда от фигура 55 с увеличаване на добавеното количество метал към халкогенидната матрица Ge-Se, показателят на пречупване намалява, като така наблюдаваната зависимост се свързва с промени в структурата на изследваните стъкла.

2.8.4. Определяне на оптичната ширина на забранената зона.

Краят на оптичното поглъщане в стъклообразните полупроводникови материали се характеризира с коефициента на поглъщане α , който е определен за изследваните от нас тънки филми съгласно формула 40, при спазено условие за хомогенност на слоевете и постоянна дебелина.

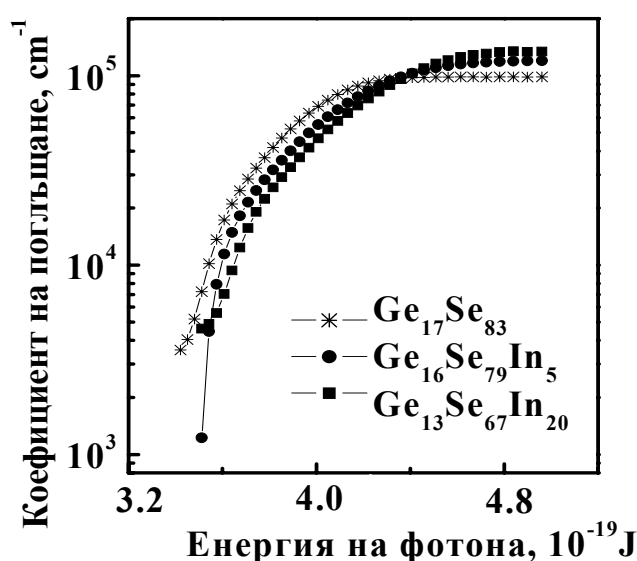
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right], \quad [40]$$

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%.

От сметите спектри на пропускане и отражение е определена спектралната зависимост на α (зависимостта от енергията на падащия фотон. Спектралната зависимост коефициента на поглъщане е представена на фиг. 56 за слоеве от системата GeSe_5In_x . Коефициентът на поглъщане намалява с добавянето на In. Стойността на E_0 на изследваните от нас стъкла е по-висока, което показва, че третият компонент In променя порядъка на структурата на двукомпонентното стъкло.

Оптичната ширина на забранената зона е определена по т. нар. E_g^{opt} метод. За аморфните материали оптичната ширина на забранената зона се определя като енергията, при която коефициентът на поглъщане има стойност в интервала $1.10^4 \div 1.10^5 \text{ cm}^{-1}$ [160]. За изучаваните от нас аморфни материали като оптична ширина на забранената зона (E_g^{opt}) е определена енергията, при която $\alpha=2.10^4 \text{ cm}^{-1}$ с точност $\pm 0.01 \text{ eV}$ (таблица 13).



Фиг. 56: Спектрална зависимост на коефициента на поглъщане за някои от съставите на системата $(\text{GeSe}_5)_{1-x}\text{In}_x$.

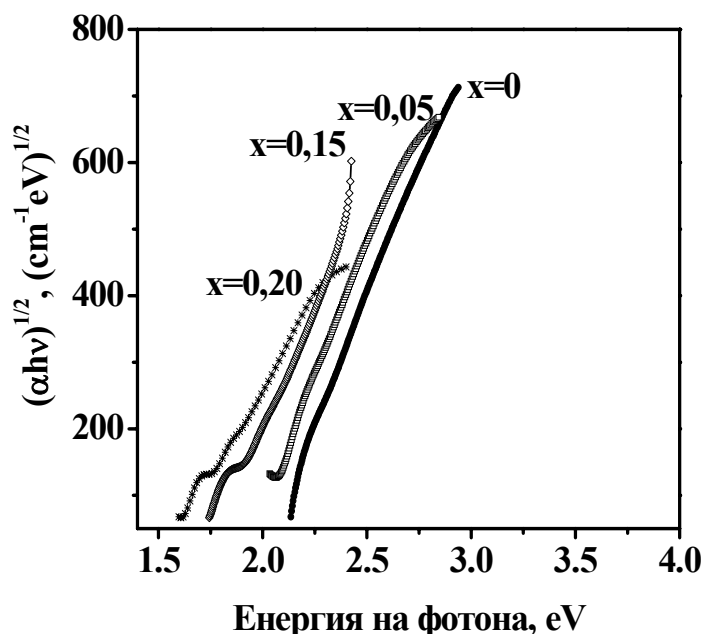
Оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системата Ge-Se-In, е определена и използвайки зависимостта на коефициента на поглъщане от дължината на вълната, съгласно уравнението на Таус [160].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g^{\text{opt}})^n, \quad [42]$$

където $h\nu$ е енергията на фотона, α -коефициентът на абсорбция, E_g^{opt} -оптична ширина на забранената зона, B -параметър, характеризиращ материала и n -степенен показател, характеризиращ механизма на преход на електрони от валентната зона в зоната на проводимост като $n=1/2$ за директни преходи, $n=2$ за не директни преходи. От вида на графиката $\log(\alpha h\nu) = f(\log(h\nu))$ се вижда типа преход, като нелинейният ход е доказателство за непряк преход. E_g^{Tauc} [161] е определена чрез екстраполация на линейния участък на зависимостта $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ при $\alpha=0$, с точност $\pm 0.01 \text{ eV}$, резултатите от което са посочени за един от разрезите в таблица 13.

Намаляването на ширината на забранената зона при добавяне на In се наблюдава и при други аморфни материали и би могло да се свърже с различната структура на тънките

филми отложени чрез вакуумно-термично изпарение. Намалването най-вероятно се дължи на увеличаването на металната съставляваща на връзката и образуването на нови “дефектни” връзки играещи ролята на уловки. Стойностите на оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системата Ge-Se-In определени чрез процедурата на Таус, като цяло са по-ниски, но са в добро съответствие с тези, определени при $E_g^{Opt.}$ (фиг. 57 и табл.13).



Фиг. 57: Оптична ширина на забранената зона по Таус на тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

Съгласно модела на *Wemple-Di Domenico*, основаващ се на формулата на единичния осцилатор, разсейването на показателя на пречупване може да се изчисли и чрез апроксимация на функцията [162, 163]:

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / E_0^2 - (\hbar\omega)^2 \quad [43],$$

където $\hbar\omega$ е енергията на фотона, n -показател на пречупване, E_0 -енергия на осцилатора и E_d -енергия на дисперсия или сила на осцилатора. Зависимостта на $(n - 1)^{-1}$ като функция от (E) дава E_0 от наклона $(E_0 E_d)^{-1}$ и E_d , от пресечната точка E_0 / E_d на вертикалната координатна ос.

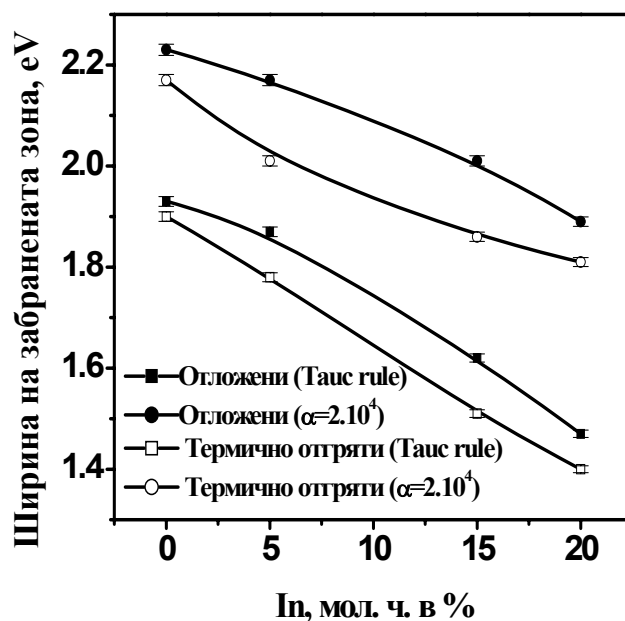
Табл. 13: Оптични параметри на тънки аморфни слоеве от системата Ge-Se-In.

In, мол. ч. в %	0 Отложени/ отгряти		5 Отложени/ отгряти		15 Отложени/ отгряти		20 Отложени/ отгряти	
n_{800}	2,401	2,543	2,807	2,866	2,748	2,688	2,662	2,686
k_{800}	0,0203	0,0113	0,0211	0,0181	0,0247	0,0194	0,0199	0,0179
E_g^{Tauc}, eV	1,93	1,90	1,87	1,78	1,62	1,51	1,47	1,40
E_g^{04}, eV	2,23	2,14	2,17	2,01	2,01	1,85	1,80	1,80
E_d, eV	18,1	20,85	18,4	26,8	20,37	22,5	16,25	21,8
E_0, eV	3,83	3,83	2,73	3,71	3,18	2,24	3,18	3,62
n_0	2,392	2,538	2,775	2,872	2,721	2,775	2,721	2,652

Наблюдава се намаляване в стойностите на оптичните параметри E_g^{Tauc} , E_g^{04} , n_0 , E_d и E_0 с увеличаване на концентрацията на In в тънките аморфни слоеве, а също така и след термичното им отгряване под температурата на застъкляване във вакуум в продължение на един час. След термичното отгряване коефициентът на пречупване на образците нараства, което се свързва с реорганизация на структурата на филма. Тези изменения са по-добре изразени при тънките слоеве без съдържание на индий, докато при тези с добавка от In са незначителни.

От получените резултати за оптичната ширина на забранената зона е установена зависимостта между E_g^{Tauc} , респективно E_g^{04} и състава на тънките слоеве от системата Ge-Se-In (фиг. 58).

Намаляването на ширината на забранената зона с добавянето на индий вероятно се дължи на появата на повече дефектни центрове и увеличаване на безпорядъка. Предположението съответства на модела за плътност на състоянията предложен от *Mott* и *Davis* [160], съгласно който ширината на локализираните състояния близо до краищата на подвижност зависи от степента на безпорядък и от наличието на дефекти в аморфната структура. Известно е, че ненаситените връзки са причина за формирането на някои дефекти в аморфните материали. Такива дефекти създават локализирани състояния в забранената зона. Високата концентрация на локализирани състояния води до ниски стойности на оптичната ширина на забранената зона.



Фиг. 58: Зависимост на оптичната ширина на забранената зона от съдържанието на In.

2.9. Изследване на възможността за осъществяване на холографски запис в синтезираните тънки слоеве от системата Ge-Se-In.

Резултатите от изследването на оптичните свойства на тънките слоеве от системата Ge-Se-In показват, че синтезираните аморфни материали са подходящи за осъществяване на холографски запис на информация.

Холографският запис в тънките слоеве от системите $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, $x=14; 17, 20$ и 25 мол. ч. в %, и $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $x=5; 10; 15$ и 20 мол. ч. в % е осъществен с помощта на непрекъснат аргонов лазер с дължина на вълната 448.10^{-9}m , диаметър на записващото петно 2.10^{-3}m и пространствена честота $2.2.10^5\text{m}^{-1}$ по стандартна интерферометрична схема. Изследвани са също така тънки слоеве от чист Se. Тънките слоеве се получават по същия начин, както при изследването на оптичните им свойства, т. е. нанасят се върху подложки от борсиликатно стъкло “ВК-7”, което не поглъща до дължина на вълната $2.5.10^{-6}\text{m}$, с площ 4.10^{-4}m^2 , при температура на изпарение $700\div 800\text{ K}$, мерена с термодвойка Ni-Ni/Cr, с точност $\pm 0,5\text{ K}$. Дебелината на тънките слоеве е $5.10^{-7}\text{m} \pm 5\%$. За елиминиране на термичната предистория на получаването на тънките слоеве, те остаряват на тъмно в продължение на 48 часа.

Холографският запис е осъществен чрез два еднакви, ляво и дясновъртящи, кръгово поляризиращи снопа. Интерференчно поле също е с кръгова поляризация и интензитетът му се изменя хармонично. Интензитетът на записващите снопове се променя от 1 до 5.10^3W.m^{-2} с помощта на плавния абсорбер.

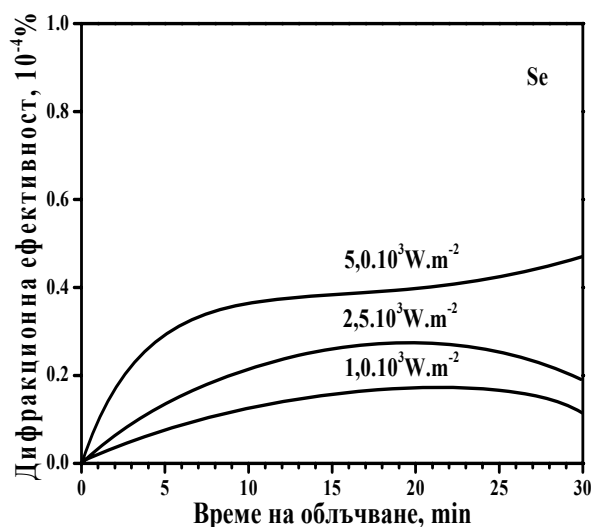
Записът в тънките слоеве се осъществява при постоянна температура, 288 K , чрез термостатиране на образците. Локалното загряване на средата се контролира с термодвойка Cu/константан, с точност $\pm 0,5\text{ K}$.

Дифракционната ефективност на записа се измерва с помощта на линейно поляризиран хелий-неонов сноп с дължина на вълната $632,8.10^{-9}\text{m}$, диаметър на “четящото”

петно $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ и интензитет $17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

За оценяване на характеристиките на тънките слоеве от трикомпонентната система Ge-Se-In като среда за холографски запис на информация се използват тънки слоеве от чист Se и от двукомпонентната система Ge-Se като репер.

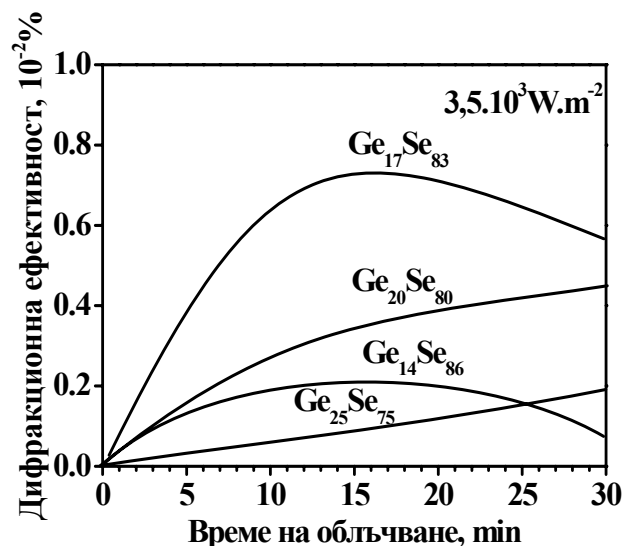
На фиг. 59 е представена дифракционната ефективност на записа в тънки слоеве от чист Se.



Фиг. 59. Дифракционна ефективност на записа в тънки слоеве от Se.

Дифракционната ефективност на записа в тънки слоеве от чист Se е доста ниска, под $0,5 \cdot 10^{-4} \%$, което е установено и от други автори [162]. Дифракционната ефективност нараства бавно с времето и достига до максимум след 20 и повече минути в зависимост от интензитета на облъчване. Тя нараства забележимо при увеличаване на интензитета на облъчване. В същото време се увеличава и чувствителността на тънките слоеве, т. е. намалява времето за достигане на максимална дифракционна ефективност.

Дифракционната ефективност на записа в тънки слоеве от двукомпонентната система Ge-Se, представена на фиг. 60, показва, че при внасянето на втория компонент до 20 мол.ч. в %, който изменя структурата от слоеста във фрагменти $\text{GeSe}_{4/2}$, тя нараства, а над 20 мол. ч. в % - до намаляването ѝ, което е потвърдено и от други автори [163]. Вероятно, това се дължи на увеличаване броя на връзките Ge-Se, което затруднява възникването на фотоиндуцирани изменения поради по-високата температура на кристализация на германиевите селениди в сравнение с тази на чистия Se.



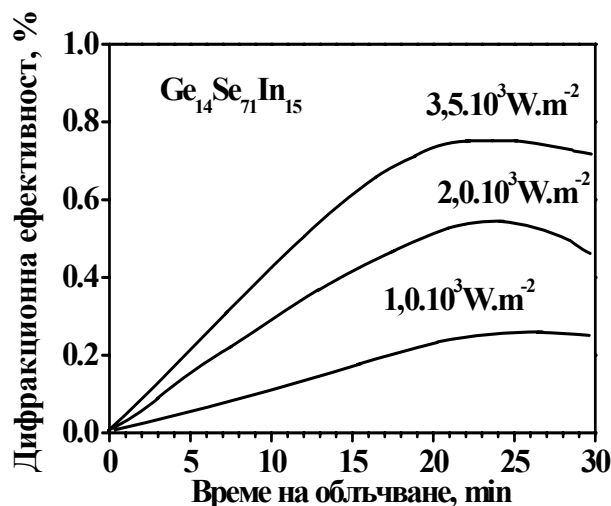
Фиг. 60. Дифракционна ефективност на записа в тънки слоеве от системата Ge-Se.

Внасянето на In в системата, което също е свързано с промяна в структурата, образуват се пирамидални клъстери $\text{InSe}_{3/2}$, увеличава броят атоми на връзка и води до по-подвижна структура.

От тройната система Ge-Se-In е изследвана дифракционната ефективност на тънки слоеве със състав $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $x=5; 10; 15$ и 20 мол. ч. в %, за време на облъчване 30 min и интензитет на облъчване $3,5 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Резултатите показват, че добавянето на индий до 15 мол. ч. в % води до нарастване на дифракционната ефективност, а над 15 мол. ч. в % - до намаляването ѝ. Тънките слоеве със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$ притежават максимална стойност на дифракционната ефективност. Това се дължи вероятно на най-благоприятна структура на средата. Този състав е със средно координационно число $2,43$ и стои на границата на промяна на структурата от “по-подвижно” към “по-стационарно” състояние, характеризира се с висока плътност и малък моларен обем и е най-ефективен за осъществяване на фотоиндуцирани структурни изменения при минимален разход на енергия.

На фиг. 61. е представена дифракционната ефективност на записа в тънки слоеве със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$.



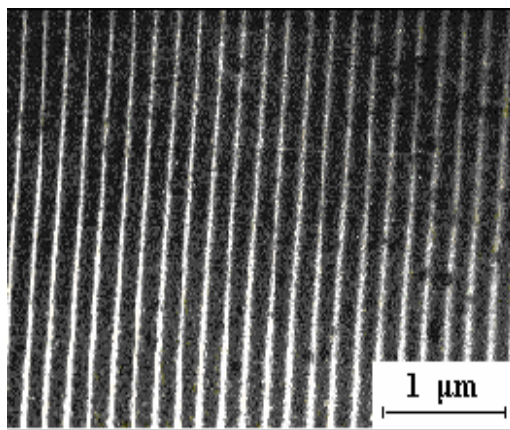
Фиг. 61: Дифракционна ефективност на записа в тънки слоеве със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$.

Както при тънките слоеве от чист Se и тези със състав $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$, така и при $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$ дифракционната ефективност нараства бавно с времето и достига до максимум след 20 и повече минути в зависимост от интензитета, след което намалява. Това може да се обясни с влиянието на In върху локалната кристализация в тънкия слой. При внасяне на In в матрицата на стъклото в нея се включват $\text{InSe}_{3/2}$ пирамидални клъстери, като индиевите атоми изграждат мостови връзки между селеновите вериги. От друга страна, обаче, е възможно при формиране на тънкия слой при вакуумно-термичното изпарение тройнокоординираният индий да не насити своята валентност и да възникнат дефектни връзки. При облъчване на тънкия слой тези връзки са най-подвижни, което е аналог на възникване на зареден дефектен център. Такъв център в края на селеновата верига улеснява оптичния запис и в крайна сметка води до последваща локална реорганизация на матрицата на стъклото. Дифракционната ефективност в $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$ нараства при увеличаване на интензитета, като в същото време се увеличава и чувствителността на тънките слоеве.

Максимална дифракционна ефективност на записа в тънки слоеве със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$, 0,74 %, е достигната за време 21 min при интензитет на облъчване $3,5 \cdot 10^3 \text{ W.m}^{-2}$. Дифракционната ефективност е измервана в продължение на три месеца през един месец и стойността ѝ се запази стабилна с времето.

Независимо от сравнително високия интензитет на облъчване измерванията на температурата на средата показват, че повишението на температурата не е по-голямо от 15 K, т. е. локалното загряване не превишава кристализационната температура и не възникват топлинни фотоиндуцирани явления.

Записаните с аргоновия лазер дифракционни решетки в тънките слоеве имат амплитудно-фазов характер, т. е. са свързани с промени на коефициента на поглъщане и показателя на пречупване. Тези решетки не се нуждаят от допълнителна обработка след експониране. Микроскопска снимка на пространствената модулация на такава решетка е представена на фиг. 62.



Фиг. 62. Дифракционна решетка в тънък слой със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$.

Микроскопската снимка е направена с помощта на електронен микроскоп “SEM JEOL-JEM-200 CX”, при увеличение 1000. За работа с електронния микроскоп в режим на отражение тънкият слой е метализиран със Au. На снимката се наблюдава синусоидално променящ се профил на повърхността на тънкия слой.

Въз основа на записаните дифракционни решетки в тънките слоеве може да се каже, че съществува възможност за реализиране на холографски запис на информация в слоевете.

3. Изводи

- Установени са режимите на синтез и са определени структурата и състава на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In, като те са рентгенографски аморфни с основна структурна единица $\text{GeSe}_{4/2}$. Структурата е изградена от мрежа, съставена от структурни единици тетраедричен $\text{GeSe}_{4/2}$ и пирамидален $\text{InSe}_{3/2}$, свързани с допълнителни атоми Se, а останалите атоми Se са свързани в спирални вериги $\text{SeSe}_{2/2}$ и осематомни пръстени Se_8 .
- Получените тънки филми от двете системи Ge-Se и Ge-Se-In, при условията на процеса са са хомогенни по състав и дебелина и са без тримерни дефекти.
- Тънките слоеве от системата Ge-Se-In са електронографски аморфни. Основните структурни фрагменти на тънките слоеве са идентични с тези на обемните образци, като увеличаването съдържанието на In води до реконструиране на селеновата матрица.
- За първи път са определени енергията на изпарение и кондензация на системата Ge-Se-In и тяхната зависимост от състава.
- На базата на уравнението на *Stoney* за първи път са определени механичното напрежение в тънките слоеве и неговата релаксация. Изяснена е причината за механичното напрежение в слоевете, когато влиянието на външните фактори е елиминирано.
- Установено е, че тънките слоеве са прозрачни във видимата и близката инфрачервена област на спектъра, като абсорбционният ръб слабо се отмества към късовълновата част на спектъра с увеличаване съдържанието на In. По два независими метода – при коефициент на поглъщане $\alpha=2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ и чрез процедурата на *Tauc*, е установено слабо увеличение на ширината на забранената зона с увеличаване съдържанието на In.

- Реализиран е холографски запис в тънките слоеве. Определен е състав, $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$, при който дифракционната ефективност на записа достига 0,74 %, като превишава тази на чистия Se на четири порядъка и тази на двойната система Ge-Se, при същото съдържание на Ge, на два порядъка.

Литература:

1. Тошев С., И. Баев, М. Маринов, Л. Бончев, Физика, изд. Наука и изкуство, София (1987).
2. Бончева-Младенова З., В. Василев, Химия и физикохимия на полупроводниковите материали, изд. МНП, София, (1991).
3. Бончева-Младенова З., В. Василев, М. Миткова, Ръководство за лабораторни упражнения по „Химия и физикохимия на полупроводниковите материали, изд. МНП, София, (1986).
4. Fritzsche H., Insulating and semiconducting glasses, ed. P. Boolchand, World Scientific, Singapore, (1999).
5. Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, изд. Мир, Москва, (1986).
6. Debenedetti P.G. and F. H Stillinger, Supercooled Liquids and the Glass Transition, Nature 410, 259-267 (2001).
7. Wolynes P.G., Entropy Crises in Glasses and Random Heteropolymers, J. Res. Natl Inst. Standards Technol, 102, 187-194 (1997).
8. Jäckle J., Models of the Glass Transition, Rep. Prog. Phys. 49, 171 (1986).
9. Angell C.A., Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals –Strong/Fragile Patterns and Problems, J. Non. Cryst. Solids 131-133, 13-31 (1991).
10. Kühn U., Dissertation “Charakterisierung von vielkomponentigen amorphen, teilmorphen und kristallinen Zirkon-Basislegierungen”, TU Dresden (2004).
11. Tool A. Q., J. Amer. Ceram. Soc., 29, 240 (1946).
12. Davies R. D., G. O. Jones, Adv. Physics, 2, 370 (1953).
13. Elliott S., Physics of amorphous materials, ed. Pitman Press Ltd., Bath, (2000).
14. Turnbull, D., Under what conditions can a Glass be Formed?, Contemp. Phys. 10, 473 (1969).
15. Nascimento M., C. Aparicio, Data classification with the Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse viscosity equation using correspondence analysis, Physica B, 398, 71–77 (2007).
16. Garsia-Golin L. S., D. F. del Castillo, P. Goldstein, Theoretical basis of the Vogel-Fulcher-Tamman equation, Phys. Rev. B, 40, 10, (1986).
17. Relax A. G. and J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139-146 (1965).
18. Goetze W., Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) A1–A45.
19. Einax M., Dissertation “Feldtheorie unterkühlter Flüssigkeiten”, Universitaet Ulm (2004).
20. Armand P. et al., J. Non-Cryst. Sol., 139 (1992) 137.
21. Reitter A. et al., J. Non-Cryst. Sol., 139 (1992) 121.
22. Lucovsky G. et al., J. Non-Cryst. Sol., 182 (1994) 90.
23. Hosono H. et al., J. Non-Cryst. Sol., 182 (1994) 109.
24. Hosono K., I. Matsubara, N. Murayama, S. Woosuck, N. Izu, Chem. Mater. (2005) 17, 349.
25. Kleider J. et al., J. Non-Cryst. Sol., 137-138 (1991) 447.
26. Koudelka L. et al., J. Mat. Sci. Lett., 3 (1984) 825.
27. Videau J. et al., Mat. Res. Bull., 26 (1991) 375.
28. Chubynsky M.V., M.F. Thorpe, Self-organization and rigidity in network glasses, Solid State and Materials Science 5 (2001) 525–532.
29. Thorpe M., J. Non- Cryst. Sol., 182 (1995) 135.
30. Seddon A. B., J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995) 44-50.
31. Виноградова Г. З., Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах, изд. Наука, Москва, (1984).
32. Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, изд. Мир, Москва, (1986).
33. Бродски М., Аморфные полупроводники, изд. Мир, Москва, (1982).
34. Madhusoodanan K. N., J. Philip, J. Phys., Vol. 32, No6, June 1989, pp 821- 829.
35. Krebs H., J. Solid. State Chem., 2 (1970) 182.

36. Guin J.-P., T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium–Selenium Chalcogenide Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1545–52 (2002).
37. Penfold I. T., and P. S. Salmon, 1991, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 97.
38. Drahokoupil J., O. Smotlacha, F. Fedrych, H. Klokocnikova, *J. Non-Cryst. Sol.*, 88 (1986) 43.
39. Boolchand P., J. Grothaus, M. Tenhover, M. Halze, R. Grasseli, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 5421.
40. Roland S., C. Narasimhan, A. Bienenstock, *J. Appl. Phys.*, 43, 2741, (1972).
41. Sharma, P.; S. Katyal, „Far-infrared transmission and bonding arrangement in $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ semiconducting glassy alloys, *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 354, issue 32, pp. 3836-3839, (2010).
42. Sayed El., Far-infrared studies of the amorphous $\text{Sb}_x\text{Ge}_{28-x}\text{Se}_{72}$ glassy semiconductor, *Semicond. Sci. Technol.* 18 337, (2003).
43. Webber P. J., J. A. Savage, Some physical properties of GeAsSe infrared optical glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 20, issue 2, pp. 271-283, (1976).
44. Phillips J., *J. Non-Cryst. Sol.*, 34 (1979) 153.
45. He H., M. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1983) 2107.
46. Tanaka K., *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1270.
47. Saffarini G., J. M. Saiter, *Matter. Lett.*, 57 (2002) 219.
48. Mahadevan S., A. Giridhar, A. K. Singh, *Indian J. Of Pure & Applied Phys.*, 33 (1995), pp. 643- 652
49. Ivanova Z. G., V. Pamukchieva, M. Vlecek, *J. Non-Cryst. Sol.*, 293-295 (2001) 580.
50. Бродски М., Аморфные полупроводники, изд. Мир, Москва, (1982).
51. Elliott S., *Materials science and technology*, ed. J. Zarzycki, VCH, New York, (1991).
52. Feltz A., *Amorphous inorganic materials and glasses*, ed. VCH, Weinheim, Germany, (1993).
53. Kastner M., *Phys. Rev. Lett.*, 28 (1972) 355.
54. Morigaki K., *Physics of amorphous semiconductors*, ed. Imperial College Press, London, (1999).
55. Tanaka K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998) 1747.
56. Saiter J. M., J. Ledru, G. Saffarini, S. Benazath, *Mat. Lett.* 28 (1996) 45 I-455.
57. Mahadevan S. and A. Giridhar, *J. Mater. Sci. Lett.* 29 (1994) 3837.
58. Street R., *Sol. State Comm.*, 24 (1977) 363.
59. Tanaka K., *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 177.
60. Zhou Z. H., T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2380.
61. Kanbera H., S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Nasu, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 925.
62. Smektala F., C. Quermard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthelemy, C. De Angelis, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 139.
63. Kokenyesi S., *Amorphous chalcogenide nano-multilayers: research and development J. of Optoelectronics and advanced materials*, Vol. 8, No. 6, p. 2093 – 2096, (2006).
64. Zhdanov V.G., B.T. Kolomiets, V. Lyubin, V. K. Mmalinovsky, *Phys. Stat. Sol. A* 52 (1979) 621.
65. Shimakawa K., A. Kolobov, S. Elliott, *Adv. Phys.*, 44 (1995) 475.
66. Fritzsche H., *Insulating and semiconducting glasses*, ed. P. Boolchand, World Scientific, Singapore, (1999).
67. Иванов М., дисертация „Изследване на фотоанизотропията на поляризационно чувствителни материали”, БАН, София, 1996.
68. Guessous F., *Dissertation Photochemisch strukturierte computergenerierte Hologramme in Bakteriorhodopsin-Schichten*, Philipps-Universität Marburg, 2005.
69. Samui Asit B., *Holographic Recording Medium*, Bentham Science Publishers Ltd. Recent Patents on Materials Science, 74-94, 1, 2008.
70. http://bulgarianit.com/index.php?option=com_content&task=view&id=440
71. Khan A., E. Dugaard, A. Bayles, Sh. Koga, Y. Miki, K. Sato, J. Enda, S. Hvilsted, G. Stuckya and J. Hawker Craig, Received (in Cambridge, UK) 17th September 2008, Accepted 25th November 2008, First published as an Advance Article on the web 11th December 2008.
72. Борец А., В. Химинец, И. Турияница, Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение), изд. ЛГУ, Виша школа, Львов (1987)
73. Ovshinsky S., H. Fritzsche, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 20 (1973)
74. Ovshinsky S., *Industrial Research*, Dec (1972) 77.
75. Ovshinsky S., P. Klouse, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 892.
76. Костышин М., П. Романенко, Сб. докл. международной конференции по аморфным полупроводникам, изд. АН ГДР, Рейнсхардбрунн, (1974).

77. Гуревич С., Н. Ильяшенко, Б. Коломиец, Сб. докл. международной конференции по аморфным полупроводникам, изд. АН ГДР, Рейнсхардбрунн, (1974).
78. Igo T., Jap. Electron Eng., 67 (1972) 24.
79. Гуревич С., Н. Ильяшенко, Б. Коломиец, Сб. докл. международной конференции по аморфным полупроводникам, изд. АН ГДР, Рейнсхардбрунн, (1974).
80. Блинов Г., Г. Вадов, И. Воженин, Электронная промышленность, 6 (1973) 90.
81. Brandes R., F. Laming, A. Pearson, Appl. Optics, 9 1712, (1970).
82. Stronski A. V., Vlček, M., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 4, No. 3, p. 699 – 704, 2002.
83. Stronski A. V., Vlček, M., Opto- electronics 8(3), 263- 267, (2000).
84. S.H. Messaddeq, M. Siu Li, S. Inoue, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Applied Surface Science 252 8738–8744, (2006).
85. Първанов С., дисертация “Електрични и оптични свойства на стъклообразни тънки слоеве от системата Ge-Se-B”, ХТМУ-София, (2004).
86. . Ovshinsky S., H. Fritzsche, Metallurg. Trans., 2, 641, (1971).
87. Jap. Electr. Engineering, may 77, (1972).
88. Hajto J., G. Acs, Proc. Conf. Amorphous semiconductors, Reinhardsbunn, (1974).
89. Von Gutfeld R., P. Chaudhari, J. Appl. Phys., 43 4688, (1972).
90. Igo T., Jap. Electron Eng., 67 (1972) 24.
91. Егиян К., В. Карапетян, В. Минаев, Всесоюзн. научно-техн. симп. по разработке и применению оптоэлектронных голографических ЗУ, изд. А. Попова, (1974).
92. Chen M., K.A. Rubin, R.W. Barton, Appl. Phys. Lett. 49, No. 9, 502–504 (1986).
93. Chung H. B., K. Shin, J. M. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A25, No. 1, 48–53 (2007).
94. Wang K., C. Steimer, R. Detemple, Wamwangi D., Wuttig M., *Appl. Phys. A* **81**, No.8, 1601–1605 (2005).
95. Yoon S.M., N.Y. Lee, S.O. Ryu, K.J. Choi, Y.S. Park, S.Y. Lee, B.G. Yu, M.J. Kang, S.Y. Choi, M. Wuttig, IEEE Electron Device Lett. 27, No. 6, 445–447 (2006).
96. Iwasaki H., M. Harigaya, O. Nonoyama, Y. Kageyama, M. Takahashi, K. Yamada, H. Deguchi, Y. Ide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, No. 11B, 5241–5247 (1993).
97. Raoux S., G. W. Burr, M. J. Breitwisch, C. T. Rettner, Y.-C.Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.-H. Chen, H.-L. Lung, C. H. Lam, Phase-change random access memory: A scalable technology, IBM J. Res. & Dev., vol. 52 No. 4/5, 2008.
98. S. Raoux et. Al. IBM J. Res. & Dev. Vol. 52, No. 4/5, 2008.
99. Wuttig M., M. Yamada, Nature materials, Vol. 6, November 2007.
100. Raschle N., Hegland L. Aktueller Stand von Phase Change Memory FH-HTW Chur (2005).
101. Park T. et al., Current Applied Physics 8 (2008) 716–719.
102. Yoon S., N. Lee, S. Ryu, K. Choi, Y. Park, S. Lee, B. Yu, M. Kang, i S. Cho, and M. Wuttig, IEEE Electron device letters, Vol. 27, No.6, June 2006.
103. Campbell K., C. Anderson/ Microelectronics Journal 38 (2007) 52–59.
104. Park T., D. Kim, S. Yoon, K. Choi, N. Lee, B. Yu and S. Choi, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 48, 2006, pp. L1273–L1276.
105. Teteris J., Reinfelde M., J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 6 (2004), S151.
106. Zakery A., S. Elliot, J. Non- Cryst. Sol., 330 (2003) 1.
107. Adam J.- L., J. Non-Cryst. Sol. 287 (2001) 401.
108. Bureau B, X. Zhang, F. Smektala, J. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Pledel, J. Lucas, P. Lucas, D. Coq, M. Riley, J. Simmons, Journal of Non- Crystalline Solids 345&346 (2004) 276- 283.
109. Teteris J., J. Non-Cryst. Sol., 299-302 (2002) 978.
110. Wong By H.-S. Philip, S. Raoux, S. B. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, K. E. Goodson, Phase change memory, Proceedings of the IEEE, Vol. 98, No. 12, 2010.
111. Bonchewa-Mladenowa Z., M. I. Mitkova, Z. G.Ivanova, Einige Untersuchungen ueber die glasartigen Phasen im System Ge-Se-In, Bericht der bulgarischen Akademie der Wissenschaft, Band 26 № 5, 1973.
112. Pankay Sh., S.C. Katyal, Journal of Non- Crystalline Solids 354 (2008) 3836- 3839.
113. Недева Й., дисертация „Аморфни тънки слоеве от системата Ge-Se-Ga – получаване, свойства и приложение”, ХТМУ-София, 2004.
114. D.R., A.S. Maan, Journal of Non- Crystalline Solids 183 (1995) 182- 185.
115. S M El-Sayed, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 337–341.

116. Petkov P., T. Petkova, *Semicond. Sci. Technol.*, 15 (2000) 331.
117. R. Niamanich, S. Solin, *Sol. State Comm.*, 21, (1977).
118. Goyal D.R., A.S. Maan, *Journal of Non- Crystalline Solids* 183 (1995) 182- 185.
119. Qu T., D.G Georgiev., P. Boolchand and M. Micoulaut, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 754*, 2003, Materials Research Society.
120. Takeshi U, A. Fumiaki, U. Osamu, K. Yasuo, N. Toshio and S. Masaki, *Structure Changes during Amorphization of Ge–Se Alloys by Mechanical Milling*, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 3 (2003) pp. 344 to 350.
121. Крисчън Г., Д. О' Рейли, *Инструментален анализ*, изд. Климент Охридски, София, 1998.
122. Faber T. E. and J. M. Ziman 1965 *Phil. Mag.* 11 153.
123. Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*, (New York: McGraw-Hill), 1980.
124. Rehr J. and R. Albers, *C 2000 Rev. Mod. Phys.* 72 621.
125. Newville M, 2004 *Fundamentals of XAFS Consortium for Advanced Radiation Sources*, University of Chicago, Chicago, IL, http://www.xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf.
126. Klementev K. V., 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 209.
127. Salmon P. S., 2007 *J. Non-Cryst. Solids* 353 2959.
128. <http://www.webelements.com>
129. Ledru J., J. M. Saiter, G. Saffarini and S. Benazeth, 1998, *J. Non-Cryst. Solids* 232–234 634.
130. Gereben O, P. Jovari, L. Temleitner and L. Pusztai 2007, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9 3021.
131. Borisova Z. U., 1981 *Glassy Semiconductors* (New York: Plenum).
132. Saffarini G., 1999 *Phys. Status Solidi* 213 261.
133. Гуревич С., Н. Ильяшенко, Б. Коломиец, В. Любин, М. Сухарев, *ЖТФ*, 19 (1974) 232.
134. Pauling L., *The nature of chemical bond*, ed. Cornell Univ. Press, New York, (1967).
135. Elliott S., *Physics of amorphous materials*, ed. Pitman Press Ltd, Bath, (2000)
136. Philips J., *J. Non-Cryst. Sol.*, 34 (1972) 153.
137. Миткова-Василева М., дисертация “Определяне на областите на стъклообразуване в системите Ge-Se-Ga и Ge-Se-In и изследване на някои техни свойства”, ВХТИ-София, (1976).
138. Giridhar A., S. Mahadevan, *J. Non-Cryst. Sol.*, 134 (1991) 94.
139. Found S., *Phys. B*, 270 (1999) 360.
140. Saffarini G., J. M. Saiter, *Chalcogenide letters* vol. 3, № 6, June 2006, p. 49-53.
141. Liu J.Z., P.C. Taylor, *Solid State Commun.* 70, 81 (1989).
142. Saffarini G., H. Schmitt, H. Shanak, J. Nowoczin, J. Muller, *phys. stat. sol. (b)* 239, 251 (2003).
143. Bresser W., P. Boolchand, P. Suranyi, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2493 (1986).
144. Kumar A., S. Goel, S. K. Tripathi, *Phys. Rev. B* 38, 13432 (1988).
145. Boolchand P., J. Grothaus, M. Tenhover, M. A. Hazle and R. K. Grasselli, *Phys. Rev. B* 33, 5421 (1986).
146. Boolchand P., W.J. Bresser, *Phil. Mag. B* 80 (2000) 1757.
147. Рачева-Стамболиева Т. М., *Технологични основи на микроелектрониката*, изд. Софийски технологичен университет, София (1991).
148. Petkov P., C. Vodenicharov, C. Kanasirski, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 168 (1998) 447.
149. Sharifov A., Kh. Azizov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 41 (5) (1967) 645.
150. Захаров В., В. Герасименко, *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии*, изд. Наукова думка, Киев, (1976).
151. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, (1972).
152. Popov C., P. Petkov, Y. Nedeva, P. Ilchev, W. Kulisch, *Appl. Phys. A*, 77 (2003).
153. Sanditov D. S., “Novelties in the field of investigations of microhardness”, “*Nauka*”, М., (1974).
154. Bartenev G. M., “Superstrength and higherstrength inorganic glasses”, “*Stroizdat*”, М., (1974).
155. Pauling L., *The Nature of Chemical Bond*, Oxford & IBH, Delhi, 3rd ed. (1967).
156. Klein C. A., *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 5487.
157. Минаев В., *Стеклообразные полупроводниковые сплавы*, изд. Металлургия, Москва, (1991).
158. M.A. Abdel-Rahim et al. / *Physica B* 387 (2007) 383–391
159. Mott N., E. Davis, Claderon Press (1971).
160. Таус J., *Optical Properties of Solids*, Abeles F. (ed.), North-Holland, Amsterdam, (1970).
161. Петков П., дисертация, *Структура и свойства на стъклообразни тънки слоеве от системата Ge-Se-Tl*, ХТМУ-София, 1995.

- 162. Wemple S. H. and Di Domenico M 1971 *Phys. Rev.* **B3** 1338.
- 163. Wemple S. H. 1973 *Phys. Rev. B.* **7** 3767.
- 164. Song Li et al., *J. Mat. Sci.*, 24 (1989) 259.
- 165. Song Li, P. Galarneau, M. Cote, R. Lessard. *Appl. Optics*, 21 (1989) 4613.

I. Научни публикации в списания с импакт фактор.

1. Kaban I., W. Hoyer, P. Jovari, T. Petkova, **A. Stoilova**, A. Schoeps, J. Bednarcik, B. Beuneu, "Atomic structure $\text{As}_{34}\text{Se}_{51}\text{Ag}_{15}$ and $\text{As}_{34}\text{Te}_{51}\text{Ag}_{15}$ glasses studied with XRD, ND and EXAFS and modelled with RMC". Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, Springer Science and Business Media B.V. 2009.
2. Kaban I., P. Jovari, T. Petkova, P. Petkov, **A. Stoilova**, W. Hoyer and B. Beuneu, "Structure of $\text{GeSe}_4\text{-In}$ and $\text{GeSe}_5\text{-In}$ glasses", J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 404205 (7pp).

II. Научни публикации в международни списания без импакт фактор:

1. Stoilova A., Y. Trifonova, P. Petkov, "Physico-chemical behaviors in Ge-Se-In glassy chalcogenides", Adv. in Nat. Sc.: Theory and Applications, 1 (1) (2012) 53.

IV. Участия в научни форуми с постери.

1. Petkov P., A. Stoilova, Y. Nedeva, T. Petkova, "Physico-chemical properties of Ge-Se-(B, Ga, In, Tl) glasses", XVIth International symposium on non-oxide and new optical glasses, the Corum, Montpellier – France, 20-25 April 2008. (постер)
2. Stoilova A., P. Petkov, Y. Nedeva, T. Petkova, "Kinetics of evaporation and condensation in Ge-Se-In films", Fourth international conference on amorphous and nanostructured chalcogenides, Constantza – Romania, 29 June-3 July 2009. (постер)
3. Petkov P., Y. Trifonova, A. Stoilova, V. Vasilev, Z. Tonev, "Kinetics of evaporation and condensation of Ge-Se chalcogenide glasses, containing metal from the III B group", VIII Научна постерна сесия, ХТМУ-София – България, 18 май 2011. (постер)
4. Trifonova Y., Vl. Ivanova, A. Stoilova, P. Petkov, "Comparative study on compactness of various chalcogenide glasses", Seventh national conference on chemistry, Sofia – Bulgaria, 26-29 May 2011. (постер)
5. Stoilova A., Y. Trifonova, P. Petkov, "Physico-chemical behaviors in Ge-Se-In glassy chalcogenides", International workshop on oxide and non-oxide materials for optoelectronics, Sofia – Bulgaria, 21-22 December 2011. (постер).