



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИ И ТЕХНИЧЕСКИ
НАУКИ
КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Владислава Христова Иванова

Те-съдържащи халкогенидни тънки слоеве за оптични
приложения

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.1. Физически науки

(Електрични, магнитни и оптични свойства

на кондензираната материя)

Научен ръководител: проф. д-р инж. Пламен Петков

Научно жури:

1. доц. д-р Елена Кашчиева – председател, рецензент
2. доц. д-р инж. Ангелина Иванова - рецензент
3. проф. д-р инж. Пламен Петков
4. проф. д-р Бранимир Банов
5. доц. д-р Димана Назърова

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 153 страници, съдържа 91 фигури и 20 таблици. Цитирани са 133 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширения научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 08.10.2014г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 12.01.2015г. от 14 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.

Аморфните материали сами по себе си не са нови. Събраните от Луната от мисията „Аполо“ стъклообразни материали, богати на желязо, са на няколко билиона години, а човекът е произвеждал стъклообразни материали (в повечето случаи от кварц) от хилядолетия.

Археологическите находки свидетелстват, че още в бронзовия век човекът е познавал и използвал стъклото с естествен произход, образувано в огромни маси при застиването на кисели вулканични лави с разнообразен състав, за направа на оръдия и първобитни инструменти. Получаването на стъкло по изкуствен начин е започнало преди 6000 години в Египет, а някои исторически изследвания твърдят, че това е станало още по-рано в долината на реките Тигър и Ефрат.

Най-древните стъкла, запазени и стигнали до нас, също имат египетски произход и датират от епохата на първите фараони или дори още по-рано (3500г. преди н. е.).

След толкова години на познаване и използване на аморфните материали в момента се наблюдава нов подход в научното им изучаване. Засилва се интересът за получаването на нови материали, получени в аморфно състояние, някои от които имат огромно технологично бъдеще.

Интересът към аморфните материали има два аспекта. Първо е интересът от гледна точка на материалознанието. Голяма част от материалите могат да бъдат доведени до аморфно състояние – в действителност почти всички материали. Това е в контраст със схващането на обикновените хора, за които светът на „стъклото“ се заключава само в прозрачен материал (направен от силиций с добавяне на няколко алкални оксида), който се поставя за прозорци. Всъщност стъклото притежава уникални свойства като прозрачност, лесно се оцветява в най-различни привлекателни цветове, както и може да се обработва в горещо състояние и при нормална температура. Именно това го прави ценен конструкционен материал в различните области.

Второ е интересът към аморфните материали от гледна точка на фундаменталната физика: защо прозоречното „стъкло“ е прозрачно, като конвенционалното обяснение за твърдо състояние от гледна точка на зонната теория много зависи от предположението за периодичност в основната решетка и следователно от наличието на електронните вълнови функции на Bloch. Освен това, аморфните материали притежават много уникални свойства, които са характерни само за тях и не се наблюдават никога в кристалното състояние.

Цел и задачи на дисертационната работа.

Целта на дисертационната работа е получаване и изследване на Те-съдържащи обемни стъкла и тънки слоеве от системата Ge-Te-In и проучване на тяхното евентуално приложение в оптоелектрониката.

Основни **задачи**, произтичащи от поставената цел:

- Синтез на обемни образци от системата Ge-Te-In;
- Анализ на състава и структурата на синтезираните обемни образци;
- Определяне на някои физико-химични свойства на обемните образци;
- Получаване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In;
- Изследване на морфологията на тънките слоеве;
- Изследване на механичното напрежение в тънки слоеве от системата Ge-Te-In.
- Изследване на оптичните свойства на получените тънки слоеве;
- Изследване на фотоиндуцирани явления в тънки слоеве от системата Ge-Te-In;
- Проучване на възможността за приложение на тънките слоеве от системата Ge-Te-In в оптоелектрониката

Експериментални резултати и дискусия за обемни образци от системата Ge-Te-In.

1. Синтез на обемни образци от системата Ge-Te-In.

Синтезирани бяха обемни образци от системата Ge-Te-In със състав $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $0 < x < 0,20$ молни части (Таблица 2).

Таблица 2.

Състав на синтезираните обемни образци от системата Ge-Te-In.

№	Състав, молни части в %	Състав по елементи, атомни части в %
1.	$\text{Ge}_{25}\text{Te}_{75}$	$\text{Ge}_{25}\text{Te}_{75}$
2..	$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	$\text{Ge}_{25}\text{Te}_{74}\text{In}_1$
3.	$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	$\text{Ge}_{24}\text{Te}_{73}\text{In}_3$
4.	$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	$\text{Ge}_{24}\text{Te}_{72}\text{In}_4$
5.	$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	$\text{Ge}_{23}\text{Te}_{71}\text{In}_6$
6.	$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$
7.	$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{79}\text{In}_1$
8.	$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	$\text{Ge}_{19}\text{Te}_{78}\text{In}_2$
9.	$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	$\text{Ge}_{19}\text{Te}_{77}\text{In}_3$
10.	$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	$\text{Ge}_{19}\text{Te}_{76}\text{In}_5$

Обемните образци от изследваната от нас система Ge-Te-In бяха получени чрез директен еднотемпературен синтез в затворен обем. Синтезът беше проведен в микропроцесурна програмируема пещ за предварително нагряване на моделни форми Firemagic FM4 Plus. Оптималният режим на синтеза бе установен експериментално, съобразявайки се с физико-химичните особености на изходните компоненти.

Синтезът беше проведен по предварително зададен режим при постоянна скорост на нагряване $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ K/s}$. Тъй като целта ни беше получаването на стъклообразна фаза, стопилката беше охладена рязко в студена вода и лед. Охлаждането на ампулите се извърши от 1273K до 276K за 6s. Скоростта на охлаждане беше около $1,66 \cdot 10^2 \text{ K/s}$.

2. Анализ на обемните образци от системата Ge-Te-In.

2.1. Изследване на обемни образци от системата Ge-Te-In с рентгенова дифракция.

Структурата на синтезираните обемни образци от системата Ge-Te-In беше изследвана с метода на рентгеновата дифракция. Изследваните от нас проби на обемните образци от системата Ge-Te-In бяха подготвени и анализирани в Института по оптични материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” към БАН.

Изследвани бяха обемни образци от сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x = 5, 10, 15$ и 20 мол.% с помощта на рентгенов дифрактометър “APD-15 2139 Phillips” с геометрия θ - 2θ Bragg-Brentano, използващ CuK_α ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) с Ni филтър като източник на рентгеново лъчение и графитен монохроматор за отразените лъчи.

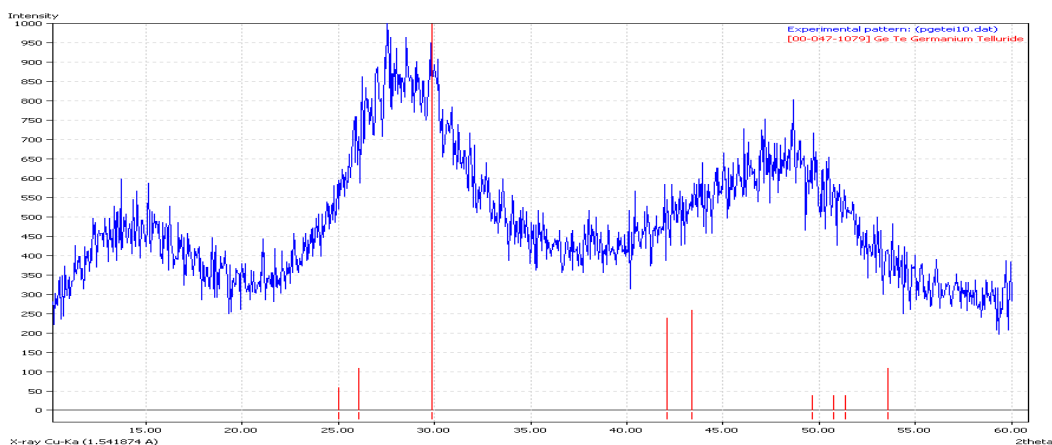
Подготовката на обемните образци включваше фино стриване на прахови проби със среден диаметър на частиците $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Рентгенограмите бяха получени при стайна температура, за време 480s при постоянна скорост на сканиране в диапазон от стойности на 2θ в интервала $10 \div 60^\circ$ със стъпка $0,050^\circ$. На Фиг. 32, 33, 34 и 35 са представени сметите рентгенограми за някои от съставите от изследваното сечение $\text{Ge/Te} = 1/4$ на системата Ge-Te-In.

Интерпретацията на данните от XRD е проведена чрез сравнение на експерименталните данни с еталони от базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS – International Centre for Diffraction Data. Възможностите на метода са да се установят кристални фази присъстващи в количество над 5% в изследваните проби.

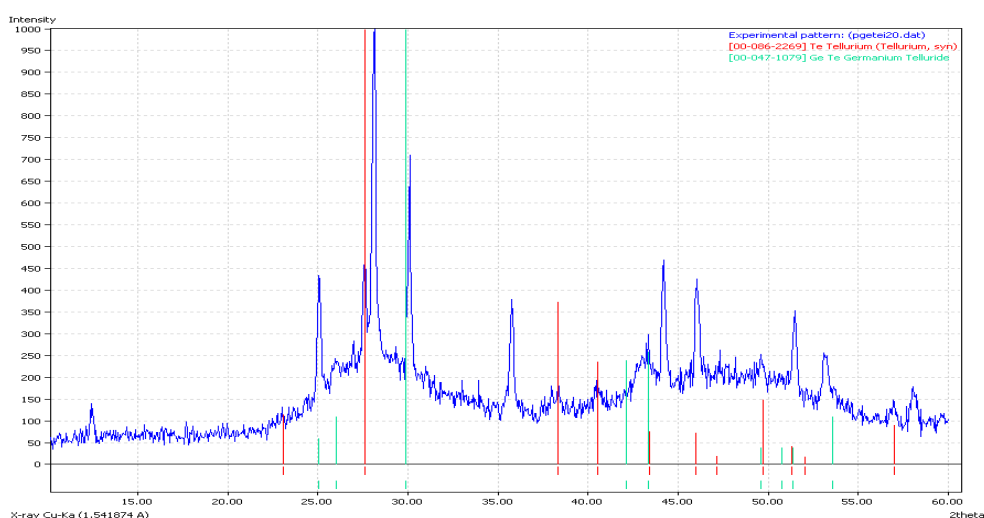
За идентифициране на кристалните фази е използвана и демоверсия на програмата за фазова идентификация Match, която сравнява рентгенограмите с еталоните в базата данни. Тази програма дава и количествени отношения между установените кристални фази.

От направените анализи на рентгенограмите се вижда, че обемните образци от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, са рентгенографски аморфни за състави със съдържание на In $x = 5, 10$ и 15 мол.%, докато при състава с 20 мол.% In се наблюдават кристализационни пикове. Това е в пълно съответствие с факта, че халкогенидните стъкла кристализират бързо и лесно и способността за стъклообразуване намалява според метализацията на химически ковалентните връзки в системите. Затова за привеждането на стопилките в стъклообразно състояние трябва да се прибегне до по-бързото им охлаждане.

На рентгенограмите за състави $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=5, 10$ и 15 мол.% (Фиг. 32) най-интензивният пик отговаря на ромбодричен германиев телурид от пространствена група 160 с параметри на клетката $a=8,3428\text{\AA}$ и $c=10,6680\text{\AA}$ (картичка 47-1079).



Фиг. 32. Рентгенограма на обемен образец $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$.



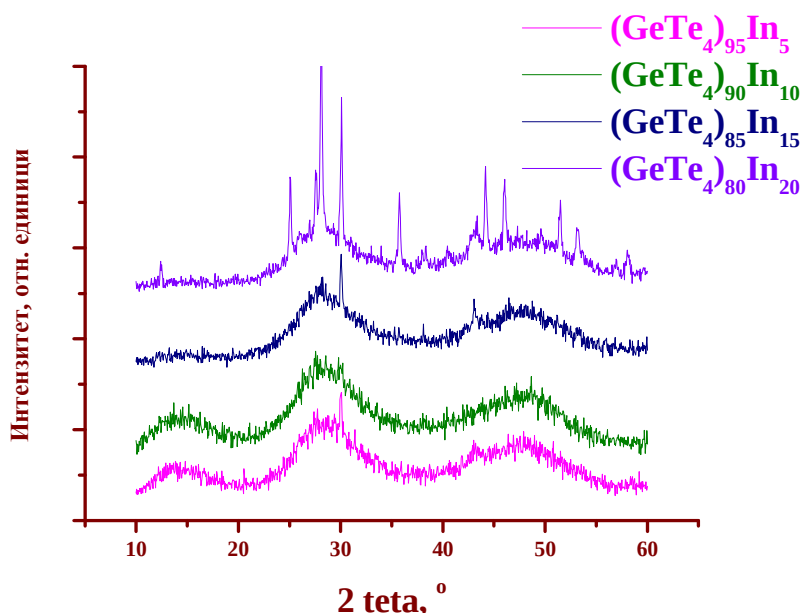
Фиг. 33. Рентгенограма на обемен образец $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$.

За някои от съставите се наблюдават малки отмествания, което не ни дава възможността да бъдем категорични в интерпретацията на данните.

На получената рентгенограма за състав $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$ се наблюдават ясно изразени пикове на кристализация, което ни дава основание да твърдим, че обеминият образец с този състав е кристален. Част от пиковите, които се наблюдават, отговарят на хексагонален Те от пространствена група 152 с параметри на клетката $a=4,331\text{\AA}$ и $c=5,951\text{\AA}$ (картичка 86-2269). Параметрите на решетката на телура обаче могат да варират при различните

условия на синтез. Най-добро съвпадение за пика с най-висок интензитет се получава за ромбоедричен германиев телурид от пространствена група 160 с параметри на клетката $a=8,3428 \text{ \AA}$ и $c=10,6680 \text{ \AA}$ (картичка 47-1079).

При сравнение на получените рентгенограми (Фиг. 34.) се забелязва наличието на аморфно хало с ясно изразени „пикове“ при един и същ ъгъл 2θ , съответно 14, 28 и 48.



**Фиг. 34. Сравнение на рентгенограми на
обемни образци от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.**

От направените анализи на рентгенограмите могат да бъдат направени следните изводи:

1. Височината на аморфното хало намалява с увеличаване на съдържанието на индий в системата;
2. Най-аморфен е съставът с 10мол.%.

Получените резултати обаче не са категорични. Това ни дава възможност да предполагаме, че е възможно образуването на една или няколко фази, които не са описани в наличните рентгенографски картички в базата данни.

2.2. Изследване на обемни образци от системата Ge-Te-In със сканираща електронна микроскопия.

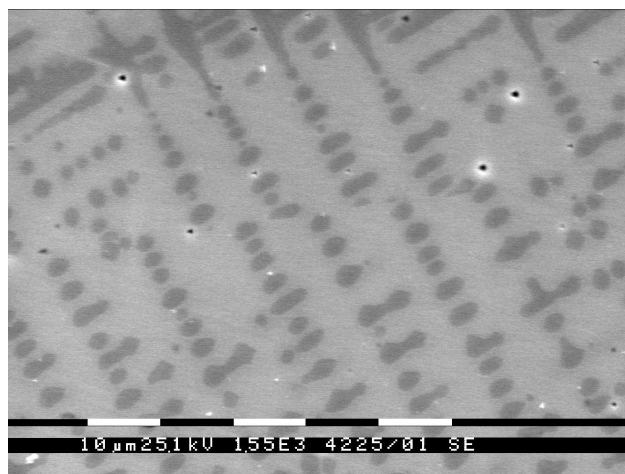
Изследваните от нас проби на обемните образци от двете сечения на изучаваната система Ge-Te-In бяха подготвени и анализирани в Института по оптични материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” към БАН.

Микроструктурата на обемните образци от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5, 10, 15$ и 20 мол.% и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x= 5, 10, 15$ и 20 мол.% беше изследвана със сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) Philips 525M, комбиниран с електронно-сондов микроанализатор EDAX 9900. Работното напрежение на микроскопа за всички изследвани образци от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ беше 25kV, а увеличението се изменяше от $1,78 \cdot 10^2$ до $2,50 \cdot 10^3$, а за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ работното напрежение на микроскопа за всички образци беше 30,1kV, а увеличението се изменяше от $1,5 \cdot 10^2$ до $1,2 \cdot 10^3$.

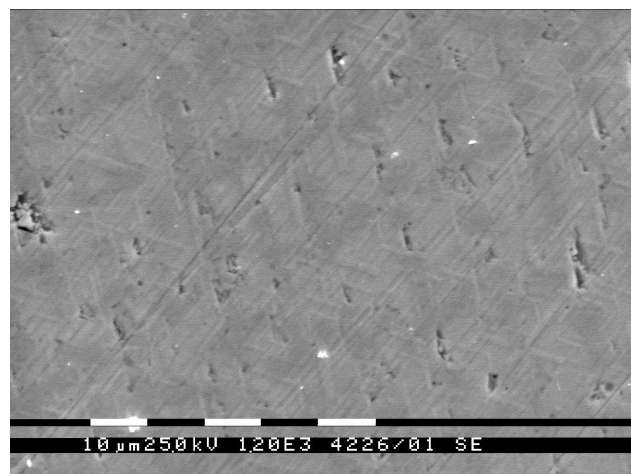
СЕМ микрофотографии на обемните образци от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ са представени на Фиг. 37-40.

При обемните образци от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се наблюдава повърхностна кристализация, която е еднаква при всички образци. Наблюдава се идентична кристална структура по повърхността.

Обемният образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{100}$ е в стъкловидно състояние като се наблюдават единични кристали с размер от 0,5 до 1 μm .



Фиг. 37. СЕМ микрофотография на обемен образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$.



Фиг. 38. СЕМ микрофотография на обемен образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$.

Обемният образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$ (Фиг. 37.) също представлява стъкловидна матрица с единични кристали, които са с еднаква големина ($\sim 1\mu\text{m}$), а този

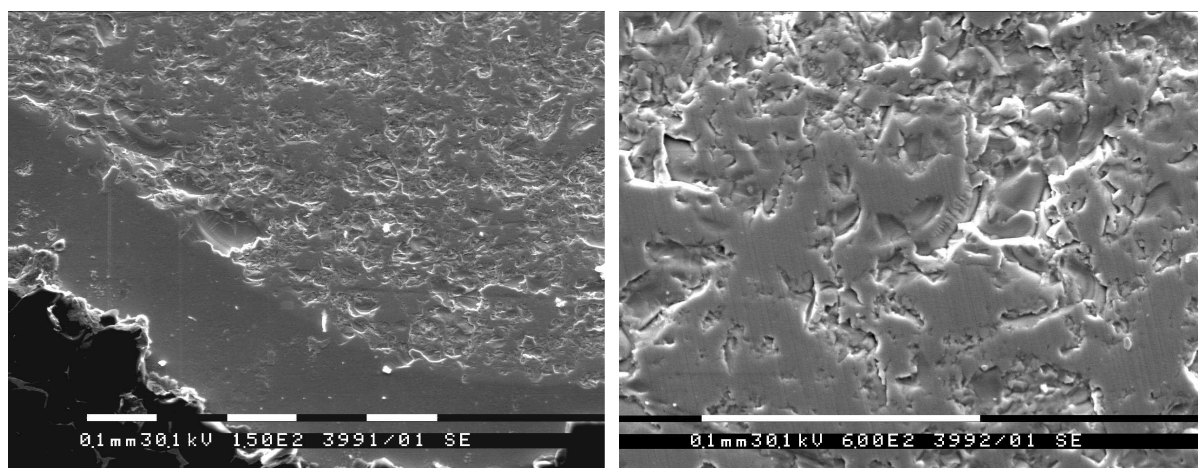
със състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$ е аналогичен на него, но единичните кристали са по-малко на брой.

При изследване на морфологията на обемния образец, който съдържа 15 мол.% In (Фиг. 38.) се наблюдават единични нанокристали с размери около 500nm в стъкловидната матрица. Проучването на топографията на обемен образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$ показва, че той е гладък и хомогенен с наноразмерни кристали.

От направените СЕМ микрофотографии се забелязва, че обемните образци с 15 и 20мол.% In са по-гладки и по-хомогенни от другите обемни образци от сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$.

Изследвана беше и зависимостта на морфологията на обемните образци от състава. От направените наблюдения на морфологията можем да кажем, че добавянето на индий към бинарната матрица Ge-Te възпрепятства кристализацията и води до намаляване на размерите на кристалите.

На СЕМ микрофотографиите на образците от сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ (Фиг. 39а и б) се наблюдават два слоя с различна микроструктура.



а

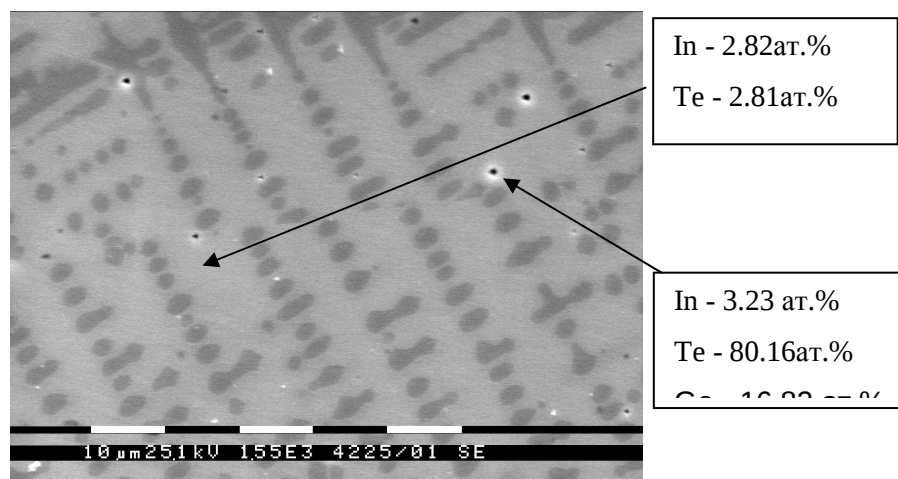
б

**Фиг. 39. СЕМ микрофотографии на обемен образец
със състав $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$**

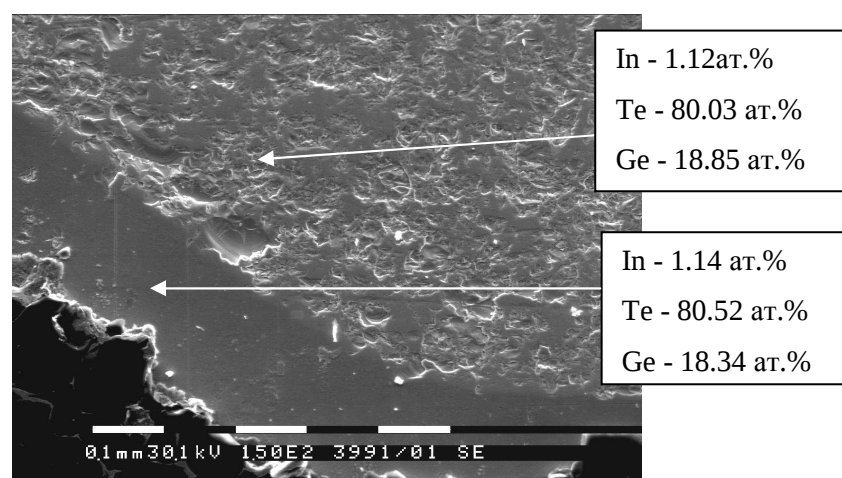
Външният, преходен слой, с дебелина около 200 μm , който е бил на повърхността, в контакт със стените на ампулата, е стъкловиден. Във вътрешната част на образците е протекъл процес на микрокристализация. С увеличаване съдържанието на In преходният слой се запазва и не се наблюдават съществени изменения в микроструктурата.

2.3. Електронно-сондов микроанализ (ЕСМА).

С помощта на ЕСМА беше определен локалният елементен състав на образците. Получените стойности за съдържанието на компонентите са представени под съответните СЕМ микрофотографии (Фиг. 41, 42, 43).

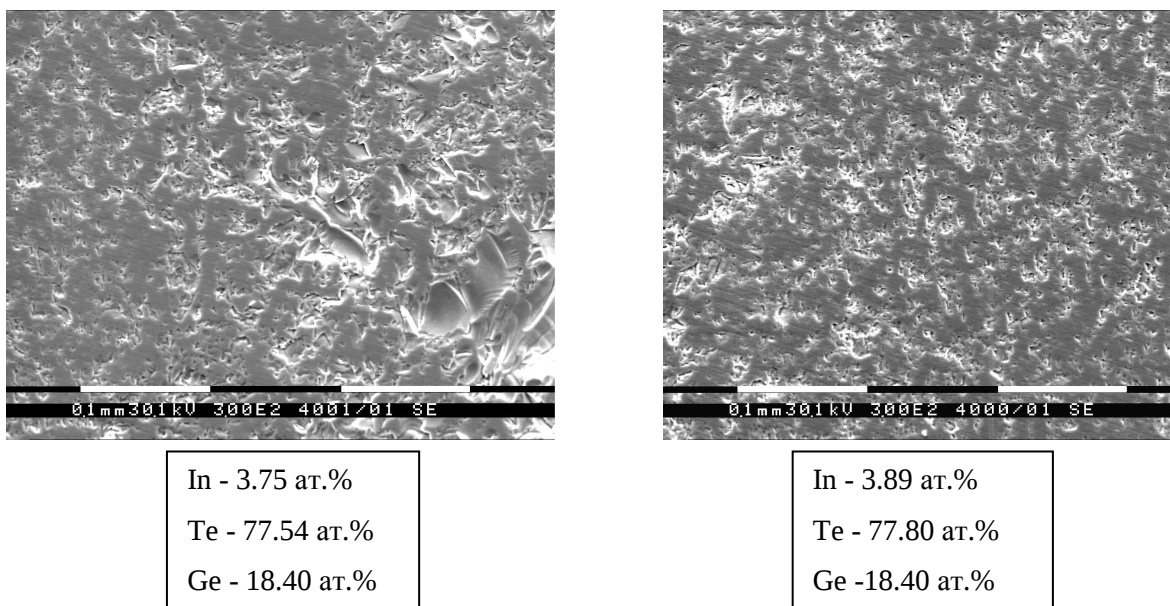


Фиг. 41. Микрофотография – СЕМ и ЕСМА за обемен образец със състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$.



Фиг. 42. Микрофотография – СЕМ и ЕСМА за обемен образец със състав $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$.

От получените резултати можем да заключим, че съставът се запазва еднакъв както на повърхността, така и във вътрешността на образците за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.



Фиг. 43. Микрофотографии – СЕМ и ЕСМА за обемен образец със състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$.

При изследване на обемните образци от двете изучавани сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ от системата Ge-Te-In с ЕСМА от направените анализи можем да направим следният извод:

Има добро съвпадение между предварително зададения състав на изходните компоненти и за двете изучавани системи с този, получен от ЕСМА за вече синтезираните проби.

2.4. Изследване на физико-химични свойства на обемни образци от системата Ge-Te-In.

Синтезираните обемни образци от системата Ge-Te-In са сиво-черни на цвят, с блестяща повърхност с характерен раковист лом (Фиг. 45).



Фиг. 45. Снимка на типичен образец от системата Ge-Te-In.

Ние определихме някои физико-химични свойства като плътност, компактност и моларен обем на халкогенидните материали от системите $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ и $(GeTe_4)_{1-x}In_x$, където $x=0, 0,05, 0,10, 0,15$ и $0,20$ молни части в % и изследвахме тяхната зависимост от състава.

2.4.1. Определяне на средното координационно число.

Координационните числа на компонентите, които участват в състава на изследваните халкогенидни материали от двете изучавани системи, бяха изчислени чрез използване на правилото:

$$Z_i = 8 - N_i \quad (7),$$

съгласно, където Z_i е координационното число на даден компонент в стъклото, а N_i е броят на електроните във външния електронен слой на атома. Координационните числа на елементите Ge, Te и In са съответно $Z_{Ge} = 4$, $Z_{Te} = 2$ и $Z_{In} = 3$. Те дават информация за броя на най-близките съседни атоми за Ge, Te и In.

Средните координационни числа на изследваните образци от системите $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ и $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ бяха изчислени по формула (8):

$$Z_{glass} = \sum_i x_i \cdot Z_{glass_i} \quad (8),$$

където x_i е молната част на i -тия компонент на стъклото, $\sum_i x_i = 1$, а Z_{glass_i} е координационното число на i -тия компонент на стъклото, като за халкогените (S, Se, Te) то е равно на 2. Средните координационни числа посочват средния брой на връзките, които образува даден атом, приет за централен. Получените резултати за двете изследвани системи са представени в Таблица 11.

2.4.2. Определяне на плътността на обемни образци от системата Ge-Te-In.

За определяне на плътността на обемните образци от получените системи беше използван пикнометричният метод. Измерването за всеки състав беше повторено 4 пъти.

Плътността на обемните образци беше пресметната по формулата:

$$\rho = \frac{m}{m + m_1 - m_2} \rho_0 \quad (10),$$

където ρ е плътността на образца, m – масата на образца на въздух, m_1 – масата на пикнометъра с вода, m_2 – масата на пикнометъра с вода и образца и ρ_0 е плътността водата при температурата на опита. Всички получени стойности за плътността на обемните образци от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ са представени в Таблица 11.

Таблица 11.

Плътност на обемните образци от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ определена чрез пикнометър

№	Състав, молни части	Z_{glass}	Плътност, $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	Компактност, $\cdot 10^{-2}$	Моларен обем, $\cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
1.	$(\text{GeTe}_3)_{100}\text{In}_0$	2,500	5,91	-2,7	1,926
2.	$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	2,506	5,72	-6,0	1,992
3.	$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	2,513	5,68	-7,0	2,005
4.	$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	2,521	5,80	-5,1	1,963
5.	$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	2,529	5,84	-4,8	1,949
6.	$(\text{GeTe}_4)_{100}\text{In}_0$	2,400	5,56	-8,9	2,096
7.	$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2,406	5,18	-15,3	2,249
8.	$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2,413	5,31	-13,4	2,195
9.	$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2,420	5,36	-12,6	2,172
10.	$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2,429	5,29	-14,0	2,200

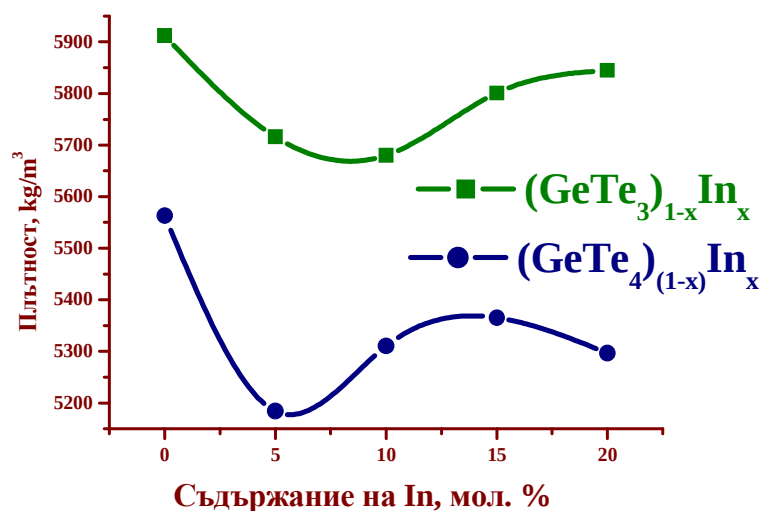
Изменението на плътността на обемните образци от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ в зависимост от състава е представено на Фиг. 47.

От получените резултати за плътността на обемните образци от системата Ge-Te-In , представени на Фиг. 47, ясно се вижда, че при добавяне на In, който е елемент с по-малка атомна маса от Te стойностите на плътността първоначално намаляват. Най-вероятно въведеният в системата In разрежава полимерната мрежа на стъклото, тъй като атомният радиус на In е $1,66\text{\AA}$, а този на Ge и Te са съответно $1,37\text{\AA}$ и $1,42\text{\AA}$ и вероятно се увеличават част от микропразнините, създадени от мрежообразувателите Te и Ge.

При $Z_{\text{glass}}=2,51$ за системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $Z_{\text{glass}}=2,41$ за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ настъпва рязка промяна в хода на зависимостта $\rho = f(\text{мол.\%In})$. Ние предполагаме, че

това се дължи на промяна в структурата на стъклата, която настъпва при тези средни координационни числа.

Плътността на образците и за двете системи варира в тесен интервал: при състави от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ - от $5,68 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ до $5,91 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, а при тези от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ - от $5,18 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ до $5,56 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. И за двата състава се забелязва, че с най-висока плътност са обемните образци, които не съдържат индий, а с най-ниска плътност са тези с 5 мол.% In.



Фиг. 47. Зависимост на плътността на обемните образци от системата Ge-Te-In от съдържанието на In в системата.

Всички изменения в плътността на стъклото са свързани с промяна в атомното тегло и обема на елементите, които съставят система. Именно това обяснява и разликата от теоретичната и реалната плътност на изследваните системи, тъй като теоретичната плътност се изчислява на база на плътностите на изходните елементи за системите. Тъй като In е елемент с по-голям атомен радиус от Ge и Te, а атомна маса на In е много по-малка от тази на Te-атом, промяната на състава чрез увеличаване на съдържанието на In за сметка на съдържанието на Ge и Te води до намаляване на плътността на стъклото (Таблица 11). Силно омрежената мрежа с триизмерна организация води до по-ниска плътност на опаковката (packing density), което допринася за по-нататъшно намаляване на опаковъчната плътността на тези стъкла. За съставите след 5% съдържание на In, чрез заместване на Te и Ge с атомите на In и увеличаване на съдържанието на атомите на In, плътността на стъклото увеличава (Таблица 11).

В халкогенидните стъкла и друг път са наблюдавани резки промени (прекъсвания) в различни физични свойства при специфичен състав при стойност на средното координационно число $Z_{glass} = 2,4$. Това е обяснено от модела на *Phillips-Thorpe* чрез механически оптимизирана структура при критичния състав на стъклото. Този модел е потвърден опитно за много стъкла. При стъкло с $Z_{glass} < 2,4$, структурата е “по-подвижна” (floppy) и съществуват така наречените вибрационни състояния с нулева честота. Това предполага структурни ограничения само за дължината и ъгъла на връзките, т.е. остават свободни (нулево честотни) вибрационни състояния. В стъкло с $Z_{glass} = 2,4$ структурата става “по-стационарна” (rigid) и могат да се синтезират стабилни стъкла. За изследваните от нас сечения средни координационни числа в областта около 2,4 (2,400-2,429) имат съставите от системата $(GeTe_4)_{1-x}In_x$.

Над тази точка ($Z_{glass} > 2,4$) структурните ограничения са много, структурата е свръх стационарна (over constrained) и стъклообразуването е затруднено. За изследваните от нас състави от сечението $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ средното координационно число варира в областта 2,500-2,529. Това ни дава възможност да проверим дали моделът на *Phillips-Thorpe* е валиден и за халкогенидните стъкла от системата Ge-Te-In.

За първи път за образците от системата Ge-Te-In се потвърждава теорията на Thorpe за преход в структурата на ковалентните халкогенидни стъкла от “по-подвижно” към “по-стационарно” състояние при средно координационно число 2,4.

2.4.3. Определяне на компактността.

Компактността на обемните образци беше пресметната по следната формула:

$$\delta = \frac{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho_i} - \sum_i \frac{c_i A_i}{\rho}}{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho}}, \quad (11)$$

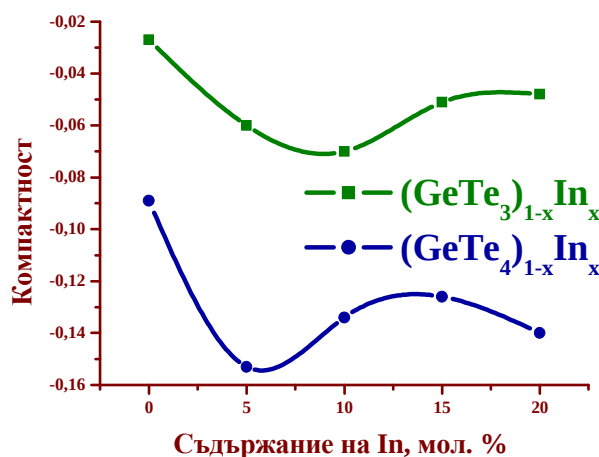
където δ е компактността на образца, c_i – молната част на i -тия компонент на стъклото, A_i – атомната маса на i -тия компонент и ρ_i е плътността на i -тия компонент. Получените данни са представени в Таблица 11.

Изменението на компактността на обемните образци от системата Ge-Te-In е представено на Фиг. 49.

Изследваните стъкла имат най-високата компактност в съставите, в които липсва In и при двете синтезирани системи (Таблица 11). Очевидно е, че стойностите и на моларния

обем и на компактността зависят от взаимодействието между съставлящите елементи и от свързването на мрежата на стъклото.

Стабилността на мрежата зависи от атомното подреждане; колкото по-силни са химичните връзки и колкото по-къса е дължината на връзките, толкова по-малък е средният атомен обем и толкова по-голяма е компактност на мрежата.



Фиг. 49. Зависимост на компактността на обемните образци от системата Ge-Te-In от съдържанието на In в системата.

2.4.4. Определяне на моларния обем.

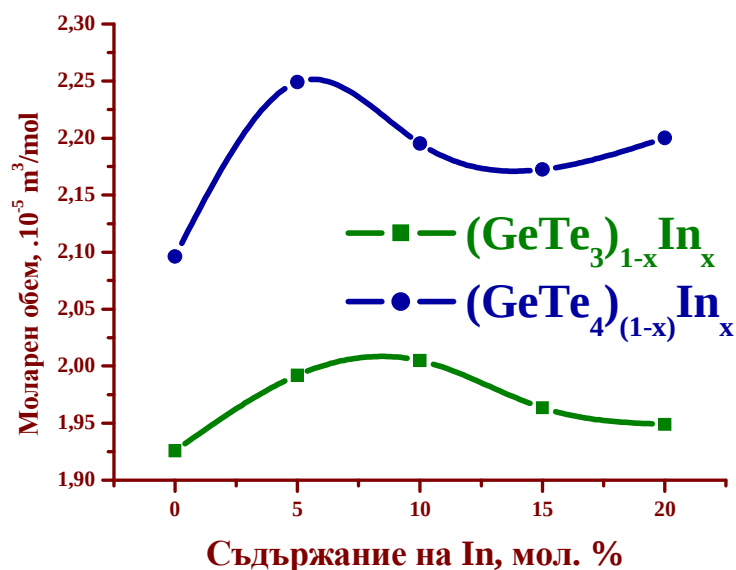
Стойностите на моларния обем на обемните образци от системата Ge-Te-In, бяха пресметнати по формулата:

$$V_m = \frac{1}{\rho} \sum_i c_i A_i \quad (12),$$

където V_m е моларният обем на образца. Получените резултати са представени в Таблица 11.

Моларният обем на изследваните обемни образци и за двете сечения първоначално нараства с увеличаване на съдържанието на In, за разлика от плътността, която намалява. Най-вероятната причина за това според нас е заместването на част от Ge и Te атоми с In, който е с по-голяма атомна маса и по-голям атомен радиус от тях. Зависимостта на моларния обем от координационното число е представена на Фиг. 50. При $Z_{glass} = 2,510$ за сечението (GeTe₃)_{1-x}In_x и $Z_{glass} = 2,410$ за сечението (GeTe₄)_{1-x}In_x отново настъпва рязка промяна в хода на зависимостта. Това ни дава основание да смятаме, че съставите

съдържащи In са по-склонни да променят своята структура от колкото други системи (например Ge-Te-Ga).



Фиг. 50. Зависимост на моларния обем на обемните образци от системата Ge-Te-In от съдържанието на In в системата.

2.4.5. Определяне на броя връзки на атом.

На базата на средния брой връзки на атом, N_{CO} , и средното координационно число, Z_{glass} , стъклата могат да бъдат разделени в три различни категории в съответствие с „ограничителната теория“ (constrain theory):

- (I) флопи, или по-координирани стъкла със $Z_{glass} < 2,4$ и $N_{CO} < 3$;
- (II) оптимално координирани или идеални стъкла със $Z_{glass} = 2,41$ и $N_{CO} = 3$;
- (III) свръх стационарни (stressed-rigid) и свръх-координирани (over-coordinated) стъкла със $Z_{glass} > 2,4$ и $N_{CO} > 3$.

В съответствие с това, за стъкловидните състави синтезирани от нас от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ можем да кажем, че са от вторите две групи, тъй като стойностите на Z_{glass} са от 2,4 нагоре и стойностите на N_{CO} са 3 или по-големи от 3 (Таблица 12).

Съставът без съдържание на индий в сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ може да се счита за идеално стъкло, тъй като за него и $N_{CO} = 3$. С много близки свойства до идеалното стъкло е и съставът $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$, тъй като за него $Z_{glass} = 2,406$, а $N_{CO} = 3,02$.

За съставите от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се вижда, че всички образци са от третата група, т.е. свръх стационарни (stressed-rigid) и свръх-координирани (over-coordinated) стъкла със $Z_{glass} > 2,4$ и $N_{CO} > 3$. За сравнение само можем да кажем, че за разлика от тези две сечения изследваното от нашия екип на по-ранен етап сечение $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$ показва доста различни резултати. Съставите от сечението $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$ са от първата група, тъй като $Z_{glass} < 2,4$ и $N_{CO} < 3$.

Като цяло стъклата, чиито стойности на N_{CO} са по-големи или по-малки от 3, имат силно дефектна структура. В някои източници се допуска, че Те атом може да бъде тройно координиран, на това би означавало, че тези стъкла са още повече свръх-координирани (over-coordinated) и свръх-стационарни (stressed-rigid).

Зависимостта на свойствата от състава може да се изследва на базата на очакваните химични връзки на атом, N_{CO} , в обемните образци от тройната система Ge-Te-In. Броят връзки на атом е равен на броя степени на свобода на атома:

$$N_{CO} = N_d \quad (13),$$

където N_{CO} е броят връзки на атом, а N_d е броят степени на свобода на атома. Броят степени на свобода на атома за система в тримерното пространство е три, $N_d = 3$, и за идеалното стъкло, в което механичната устойчивост на мрежата на стъклото е оптимизирана, $N_{CO} = 3$.

За материал с координационно число Z_{glass} броят връзки на атом е равен на сумата от радиалната и аксиалната сила на връзката:

$$N_{CO}(Z_{glass}) = N_a + N_b \quad (14),$$

където N_a е радиалната, а N_b – аксиалната сила на връзката.

Радиалната сила на връзката беше изчислена по формулата:

$$N_a = \frac{Z_{glass}}{2} \quad (15).$$

Аксиалната сила на връзката беше изчислена по формулата:

$$N_b = (2Z_{glass} - 3) \quad (16).$$

Изчислените стойности на N_a , N_b и N_{co} на образците от системата Ge-Te-In са представени в Таблица 12. От стойностите на N_{co} се вижда, че с увеличаване съдържанието на In броят връзки на атом се увеличава, но стойностите за всички синтезирани състави са близки до $N_{co} = 3$, което е критерий за стабилност и устойчивост на стъклата. Предполага се, че в халкогенидните стъкла атомите се свързват по-изгодно с атоми от различен вид, отколкото с атоми от същия вид, т. е. връзките между атомите от един вид ще се срещат само, ако има излишък от тези атоми. Освен това, връзките се образуват в последователност на увеличаване на енергията на връзката, докато всички налични валентности на атомите се наситят. В изследваните от нас халкогенидни материали от системата Ge-Te-In, обогатени на Te, когато всички хетерополярни връзки (Ge-Te, Te-In) се образуват, ако още има ненаситени валентности на Te, то те се насищат чрез образуване на връзки Te-Te. Съгласно моделът на ковалентната мрежа, който е подходящ за описване на структурата на халкогенидните системи скелетът на структурата на стъклото е изграден от тетраедри $GeTe_{4/2}$ и телурови вериги $TeTe_{2/2}$. С добавянето на In намалява броят на хомополярните телурови връзки, което води до увеличаване на устойчивостта на системата и се увеличава броят на степените на свобода на атома, което пък води до увеличаване на гъвкавостта на системата. Ние предполагаме, че внасянето на In в бинарната мрежа Ge-Te предизвиква структурни промени при свързването му с Te-атоми и се образуват нови химични връзки In-Te, което намалява броя на хомополярните връзки Te-Te, но води до образуването на нови пирамидилани структурни единици In_2Te_3 .

Таблица 12.

**Физико-химични свойства
на обемни образци от системата Ge-Te-In.**

№	Състав, молни части	N_a	N_b	N_{Co}	$\overline{E}_c$ 10^{-19} J	$\overline{E}_{rm}$ 10^{-19} J	$\langle E \rangle$, 10^{-19} J
1.	$(GeTe_3)_{100}In_0$	1,25	2,00	3,25	3,32	0,65	3,97
2.	$(GeTe_3)_{95}In_5$	1,25	2,01	3,27	3,42	0,59	4,01
3.	$(GeTe_3)_{90}In_{10}$	1,26	2,03	3,28	3,52	0,52	4,05
4.	$(GeTe_3)_{85}In_{15}$	1,26	2,04	3,30	3,64	0,45	4,09
5.	$(GeTe_3)_{80}In_{20}$	1,26	2,06	3,32	3,76	0,38	4,14
1.	$(GeTe_4)_{100}In_0$	1,20	1,80	3,00	2,66	1,08	3,74
2.	$(GeTe_4)_{95}In_5$	1,20	1,81	3,02	2,74	1,02	3,76
3.	$(GeTe_4)_{90}In_{10}$	1,21	1,83	3,03	2,83	0,96	3,79
4.	$(GeTe_4)_{85}In_{15}$	1,21	1,84	3,05	2,94	0,89	3,83
5.	$(GeTe_4)_{80}In_{20}$	1,21	1,86	3,07	3,05	0,83	3,87

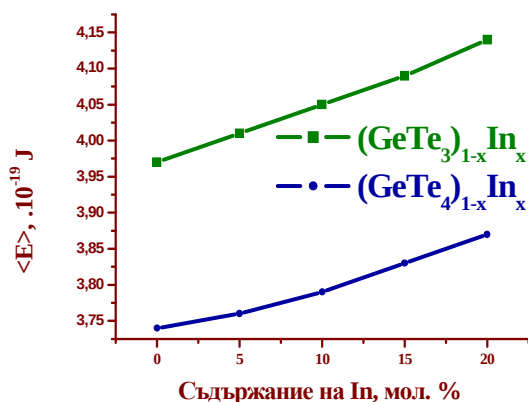
2.4.6. Определяне на пълната средна енергия на връзките.

Пълната средна енергия на връзките в халкогенидните материали от системата Ge-Te-In е изчислена по формулата, предложена от Tichý за сложни халкогенидни системи:

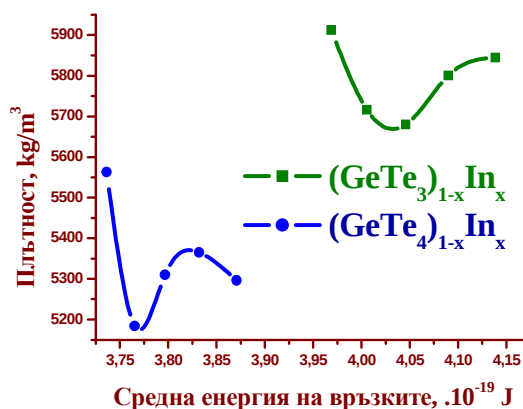
$$\langle E \rangle = \overline{E}_c + \overline{E}_{rm} \quad (17),$$

където $\langle E \rangle$ е пълната средна енергия на връзките, $\overline{E}_c$ - средната енергия на хетерополярните връзки и $\overline{E}_{rm}$ е средната енергия на хомополярните връзки. Получените резултати и за двете изследвани сечения от системата Ge-Te-In са представени в Таблица 12.

Зависимостта на пълната средна енергия на връзките от съдържанието на индий в двете системи е представена графично на Фиг. 51.



Фиг. 51. Зависимост на $\langle E \rangle$ в системата Ge-Te-In.



Фиг. 52. Зависимост на плътността от $\langle E \rangle$ в системата Ge-Te-In

Пълната средна енергия включва стойностите на всички възможни връзки, които се образуват в стъклата. Ние предполагаме, че структурата на образците от системата Ge-Te-In е изградена от мрежа, съставена от структурни единици тетраедричен GeTe_2 и пирамидален In_2Te_3 , които съгласно модела за химично подредената ковалентна мрежа са свързани с допълнителни атоми Te. Останалите атоми Te са свързани във вериги. Добавянето на In води до формиране на връзки Te-In с енергия $E_{\text{Te-In}} = 3,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, която е по-висока от енергията на връзката $E_{\text{Ge-Te}} = 3,32 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ и енергията на връзката $E_{\text{Te-Te}} = 3,24 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Това показва, че увеличаването на съдържанието на In в системата води до цялостно увеличаване на средната енергия на връзките поради образуването на по-силни връзки (Фиг. 51). Това е причина за изменението на свойствата на образците. С други думи, с увеличаване съдържанието на In връзките между атомите, участващи в състава на образците, стават по-здрави.

На Фиг. 52 е представена зависимостта на плътността на изследваните образци от пълната средна енергия на връзките в халкогенидните материали от системата Ge-Te-In. От получените резултати се вижда, че повишаването на пълната средна енергия на връзките в халкогенидните материали е съпроводено с увеличаване на плътността на материалите. При образците от системата енергията на връзките е значително по-висока от енергиите на връзките в системата и това води до значително повишаване на плътността на образците. Това според нас е и причината плътността на образците от сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ да е по-висока от плътността на образците от сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.

Експериментални резултати и дискусия за тънки слоеве от системата Ge-Te-In.

1. Получаване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In.

1.1. Получаване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In чрез вакуумно-термично изпарение.

Тънките слоеве от системата Ge-Te-In са получени с помощта на вакуумно-термично изпарение, чрез довеждане на получените обемни образци от твърдо до газообразно състояние чрез резистивно нагряване във вакуум от приблизително $1 \cdot 10^{-2}$ Pa ($7,5 \cdot 10^{-5}$ torr) до температура, при която налягането на наситените му пари превишава с няколко порядъка налягането на остатъчните газове в работната камера за време 480s. Отлагането на тънките слоеве от системата Ge-Te-In беше осъществено с помощта на вакуумна инсталация „В 30.2 Hochvakuum“, като беше използван танталов лентов изпарител с косвено нагряване с изпаряваща повърхност $S = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$. Разстоянието между изпарителя и подложката при изпаряването на всички обемни образци от системата Ge-Te-In беше избрано $h = 12 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. За осигуряване на по-голяма хомогенност и равномерна дебелина на получените тънки слоеве, подложките върху които се отлагат слоевете бяха въртени непрекъснато с помощта на ротор през целия процес на вакуумно-термичното изпарение.

Количеството вещество от обемните образци, материала на използваните подложки (кварцово стъкло, силиций или Si-кантилеври) както и техните размери бяха избирани в зависимост от проведените анализи и изследвания на тънките слоеве.

1.2. Получаване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In чрез импулсно-лазерно отлагане (PLD).

От нас чрез импулсно-лазерно отлагане (PLD) бяха получени тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5, 10, 15$ и 20 мол.% In. Отлагането на тънките слоеве на изследваните от нас образци беше извършено в камера за отлагане при висок вакуум ($3 \cdot 10^{-3}$ Pa) при стайна температура, като беше използван UV KrF ексимерен импулсен лазерен източник, чиято дължина на вълната беше $\lambda=248\text{nm}$. Продължителността на един импулс беше $\tau=25\text{ps}$. За подложки бяха използвани кварцови стъкла, които бяха внимателно почистени с дейонизирана вода в TRANSONIC T 310 ултразвукова вана. Подложките бяха поставени успоредно на целта на отстояние 6cm. За отлагането на всеки тънък слой бяха приложени определен брой последователни лазерни импулси при честота

на повторение от 5Hz за всички образци. Лазерният лъч беше поставен за всички проби на 45° спрямо повърхността на мишената и беше фокусиран през обектив с антиотражателно покритие от MgF_2 поставен извън камерата, така че да се постигне интензитет на потока от $11.81 \cdot 10^3 \text{J/m}^2$.

Получените PLD тънки слоеве изглеждат хомогенни и са със сив цвят, светли и без видими макроскопски дефекти.

2. Изследване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In със сканираща електронна микроскопия.

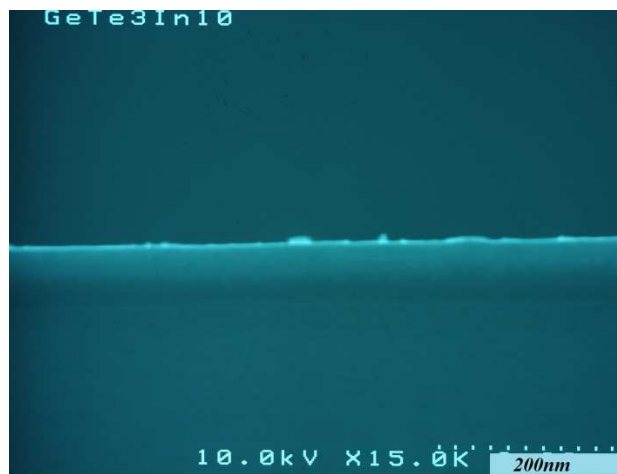
Морфологията и топографията на отложените тънки слоеве от двете изследвани сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ на системата Ge-Te-In бяха изследвани чрез сканираща електронна микроскопия. Електронномикроскопските наблюдения бяха проведени в Института по Наноструктурни Технологии и Анализи (INA) към Университета в Касел, Германия. Изследваните слоеве бяха получени чрез вакуумно-термично изпарение на обемни образци от двете изследвани сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5, 10, 15$ и $20\text{мол.}\% \text{ In}$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5$ и $10\text{мол.}\% \text{ In}$. Анализите на тънките слоеве беше направено чрез сканиращ електронен микроскоп (CEM) Hitachi S4000.

Всички анализи на изследваните тънки слоеве бяха направени при стайна температура.

Беше изследвана топографията на отложените образци. От направените микрофотографии на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$ се вижда, че тънките слоеве получени чрез вакуумно-термично изпарение имат гладка текстура. Характерно за тях е наличието на стъкловидна матрица като се наблюдават равномерно разпределени области на агрегация с различни размери (Фиг. 55.). Важно е да се отбележи, че обемният образец със същия състав също представлява стъкловидна матрица с единични кристали. При изследване на морфологията на този състав се забелязва, че големината на кристалите и в обемния образец и в тънкия слой са еднакви по големина (около $1\mu\text{m}$), но в тънкия слой те са повече на брой.



Фиг. 55. СЕМ микрофотография на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$.



Фиг. 57. СЕМ микрофотография на напречен разрез на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$.

От направената микрофотография на напречен разрез на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$ ясно личи разслояването на 3 слоя. Ние предполагаме, че причина за това е голямата способност за кристализация на телура и бавната скорост на изпарение при получаването на тънкия слой. На микрофотографията се вижда че първият слой е аморфна матрица с ясно изразени кристали по границата с подложката, която е от стъкло. Следващите 2 слоя са кристални, което според нас се дължи на малка скорост на изпарение.

На микрофотографията направена при изследване на морфологията на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$ ясно се вижда стъкловидна матрица с наличието на малки кристали. Ние предполагаме, че причината за образуване на тези кристали отново е ниската скорост на изпарение. Микрофотографията на напречния разрез (Фиг. 57.) отново показва наличието на 2 слоя като в първия ясно личи наличието на кристали, а вторият е аморфен и хомогенен. Ние предполагаме, че причината за това е по-високата скорост на изпарение.

При изследване на топографията на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$ се наблюдава, че този слой е гладък и стъкловиден. При изследване на морфологията на този състав се вижда, че се наблюдават равномерно разпределени области на агрегация с размери от порядъка до $1\mu\text{m}$.

Слоевеите със състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$ притежават хомогенна структура на повърхността с наличие на нанокристални структури с размери около 230nm (Фиг. 58.).



Фиг. 58. СЕМ микрофотография на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$.

От направените анализи на топографията и морфологията на тънки слоеве от системата Ge-Te-In можем да направим следните заключения:

1. Всички състави от сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ имат области на микрокристализация с различни размери;

2. От направените анализи на получените СЕМ микрофотографии ние предполагаме, че в слоевете с малкото съдържание на индий, той не оказва влияние върху бинарната матрица от Ge-Te и телурът лесно кристализира;

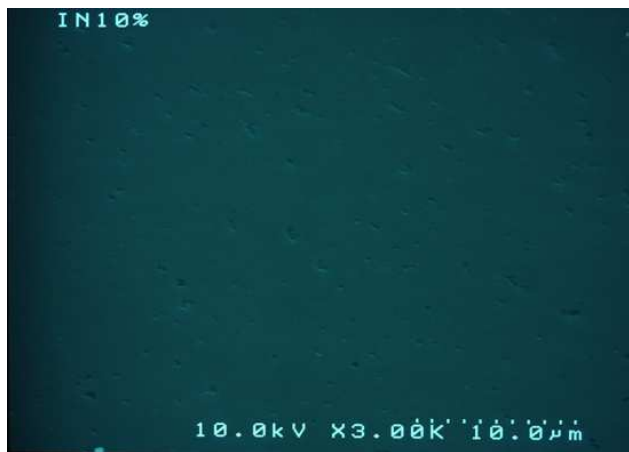
3. Увеличаване съдържанието на индий води до намаляване на размерите на кристалите и хомогенизация на слоевете. Ние предполагаме, че това се дължи на факта, че при увеличаване на броя на компонентите се повишава и способността им за стъклообразуване. Колкото по-сложен е състава на сплавта, толкова по разнообразни пространствени структурни единици се образуват, тъй като се затруднява разделянето на отделни кристални фази;

4. Морфологията на тънките слоеве е идентична с морфологията на обемните образци.

От системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ бяха изследвани съставите с 0, 5 и 10 мол. % индий. От направените анализи се вижда, че съставът без съдържание на индий е напълно хомогенен и стъкловиден (Фиг. 59). При изучаване на характеристиките на повърхността на състава с 5 мол.% съдържание на индий се вижда, че този тънък слой също е хомогенен и стъкловиден.



Фиг. 59. СЕМ микрофотография на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_4)_{100}$.



Фиг. 61. СЕМ микрофотография на тънък слой от системата $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$.

От направените СЕМ микрофотографии на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$ (Фиг. 61.) се вижда, че полученият тънък слой е хомогенен и аморфен с единични равномерно разпределени кристали. При изучаване на тяхната морфология се установи, че те са продълговати и с размер от $600\text{nm} \div 1,5\mu\text{m}$.

3. Изследване на тънки слоеве от системата Ge-Te-In с атомно-силова микроскопия.

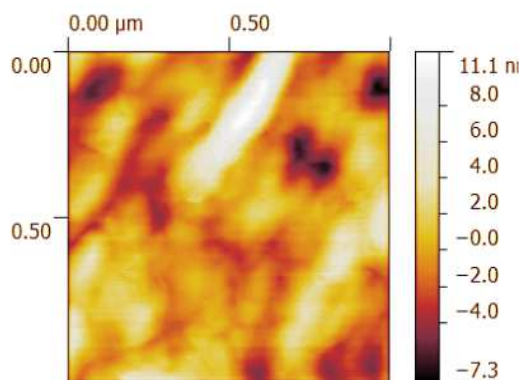
От двете изследвани сечения $\text{Ge/Te}=1/3$ и $\text{Ge/Te}=1/4$ на системата Ge-Te-In с добавки на In до 20 мол.ч.% бяха отложени тънки слоеве върху подложки от монокристален Si, с площ $S=1.10^{-4}\text{m}^2$, по два метода – вакуумно-термично изпарение (ВТИ) и импулсно-лазерно отлагане (PLD). Дебелината на отложените слоеве беше измерена по интерференчен метод и беше определена средно около $370.10^{-9}\text{m} \pm 5\%$.

Морфологията на халкогенидните тънки слоеве беше изследвана с атомно-силов микроскоп AFM CP II в Института по Наноструктурни Технологии и Анализи (INA) към университета в гр. Касел, Германия.

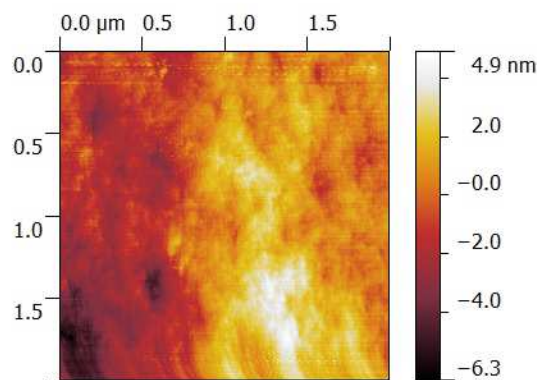
Отложените тънки слоеве бяха анализирани в привличащ режим на работа на микроскопа.

Получените резултати показват, че халкогенидните тънки слоеве от системата Ge-Te-In са равномерни по дебелина и с висока степен на гладкост.

На Фиг. 62 са представени част от получените резултати от анализа на топографията на халкогенидните тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$.



Фиг. 62. AFM микрофотография на повърхността на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{100}$, получен чрез ВТИ.

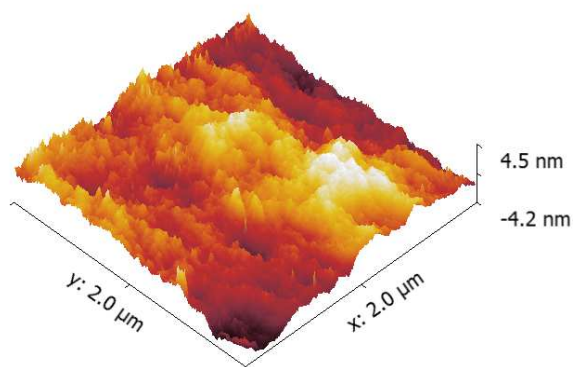


Фиг. 65. AFM микрофотография на повърхността на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, получен чрез ВТИ.

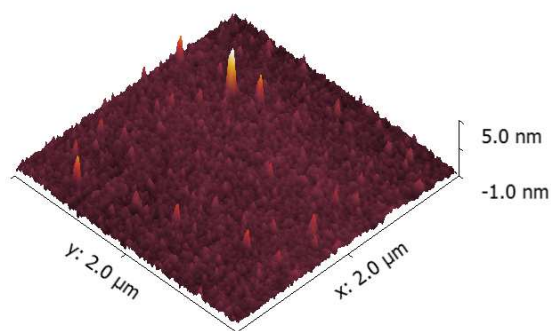
Получените резултати за морфологията на тънките слоеве от двете изследвани сечения, получени чрез ВТИ показват, че тънките слоеве от сечението $\text{Ge}/\text{Te}=1/3$ са с по-голяма грапавост от тези от сечението $\text{Ge}/\text{Te}=1/4$ (Фиг. 62. и Фиг. 63).

Беше направено и сравнение на грапавостта на тънки халкогенидни слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, получени по два различни метода на отлагане – вакуумно-термично изпарение и импулсно-лазерно отлагане (PLD).

На Фиг. 68. са представени тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, получени по двата метода.



a



б

Фиг. 68. Сравнение на тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, получени по двата различни метода – а) ВТИ, б) PLD.

От направените анализи може да бъдат направени следните изводи:

1. Отложените халкогенидни тънки слоеве от системата $\text{Ge}-\text{Te}-\text{In}$ се характеризират с неравномерност на повърхността под 3 % от общата дебелина на слоя. Средната

дебелина на отложените слоеве е около $370 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Това ни дава основание да твърдим, че избраната геометрия на експерименталния апарат за получаване на тънки халкогенидни слоеве осигурява отлагане на тънки слоеве с относително гладка повърхност;

2. Грапавостта на халкогенидните тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, получени чрез импулсно-лазерно отлагане (PLD) е под 1 % от общата дебелина на слоя, а тази на тънките слоеве, отложени чрез вакуумно-термично изпарение под 3 % от общата дебелина на слоя. Това ни дава основание да смятаме, че методът на получаване на халкогенидните тънки слоеве оказва влияние върху тяхната топография.

4. Изследване на механичното напрежение в тънки слоеве от системата Ge-Te-In.

Тънките слоеве от изучаваните сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ са получени чрез вакуумно-термично изпарение и за всеки състав е определено вътрешното механично напрежение използвайки техниката на кантилеврите. Всички проведени анализи бяха направени в Института по Наноструктурни Технологии и Анализи (INA) към университета в гр. Касел, Германия.

Стойностите на механичното напрежение бяха получени чрез измерване на радиуса на кривината на огънатите пера на кантилевъра като беше използван оптичен микроскоп Zeiss Axioplan 2 снабден с 5 обектива с увеличения съответно 5, 10, 20, 50 и 100. Бяха изследвани зависимостите между механичното напрежение, състава и структурата на тънките слоеве от двете изследвани системи $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$. Получените резултати са свързани с някои структурни и механични параметри на стъклата като средно координационно число, брой ограничения на атом, плътност, компактност, микротвърдост и модул на Юнг.

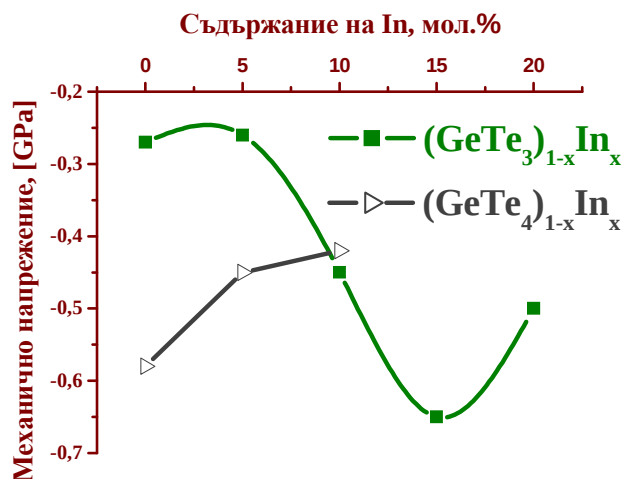
Подготовката за изследване на механичното напрежение се състоеше в отлагането на тънки слоеве от двете изследвани сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5, 10, 15$ и 20 мол.% In и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5$, и 10 мол.% In върху силициеви подложки (кантилеври) с дебелина $40,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Дебелините на отложените тънки слоеве бяха измерени с интерферометър и са представени в Таблица. 14.

Механичното напрежение беше изчислено с помощта на уравнението на Stoney, като отклонението на “перото” от рамката на кантилевъра беше определено с помощта на светлинен микроскоп Zeiss Axioplan 2 при оптично увеличение 50. Разликата в дълбочината на фокуса до рамката и до “перото” на кантилевъра беше определено с точност до 1 деление на микрометричния винт

Бяха направени измервания на механичното напрежение в свежо отложени слоеве и структурната релаксация в същите слоеве след 30 дни. Получените резултати са представени в Таблица 14.

От получените данни ясно се вижда, че механичното напрежение в системата Ge-Te-In и за двете изследвани сечения е със знак - (минус), т. е. свиващо механично напрежение. За сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, се забелязва, че първоначалното добавяне на индий към бинарната матрица води до намаляване на механичното напрежение в системата (Фиг. 72).

От Фиг. 72. се вижда, че стойностите на механичното напрежение (за еднаквите състави) в системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ като цяло са по-високи от тези в сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, изключение прави съставът с 10 мол.% In.



Фиг. 72. Зависимост на механичното напрежение от съдържанието на In в двете изследвани системи $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.

При 15 мол. % In механичното напрежение в отложения тънък слой има най-голяма стойност (0,65 **GPa**), след което отново намалява.

От направените анализи на получените резултати за сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ ние предполагаме, че екстремумът на механичното напрежение при 15 мол.% индий най-вероятно може да се обясни с промяна на структурата, която се дължи на добавянето на елемент с по-голям атомен радиус, какъвто е индийт, което може би води до разрежаване на структурата на тънките слоеве и до увеличаване на механичното напрежение в тях.

При анализ на получените резултати за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ се вижда, че механичното напрежение намалява с нарастване на съдържанието на In и не се

наблюдават екстремуми в хода на зависимостта за изследваните от нас състави. Най-малка е стойността на механичното напрежение за тази система при 10мол.% In (0,42 **GPa**).

Таблица 14.

**Резултати за механично напрежение
в тънки слоеве от системите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$**

№	Състав	Дебелина на отложения слой в nm	Механично напрежение в свеж слой σ [GPa]	Механично напрежение след 30 дни σ [GPa]	Крайно $\Delta\sigma$ [GPa]
1	$\text{Ge}_{25}\text{Te}_{75}$	335	0,27	0,27	0
2	$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	368	0,26	0,14	0,12
3	$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	349	0,45	0,29	0,16
4	$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	354	0,65	0,35	0,30
5	$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	336	0,50	0,36	0,14
6	$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	452	0,58	0,36	0,22
8	$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	397	0,45	0,25	0,20
10	$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	334	0,42	0,18	0,24

И за двете изследвани системи механичното напрежение не се променя по вид, то остава винаги свиващо напрежение. Това ни дава основание да предположим, че причината за възникването на механично напрежение в изследваната система Ge-Te-In е структурна и се дължи на начина на подреждане на структурните единици.

След 1 месец беше изследвано отново механичното напрежение в същите тънки слоеве, по същият метод и при същите условия (Таблица 14).

От получените резултати се вижда, че след 1 месец механичното напрежение в халкогенидните слоеве от двете изследвани системи намалява с времето, но не се променя по вид, т. е. остава свиващо напрежение.

От направените анализи на получените резултати се вижда, че механичното напрежение в тънките слоеве от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ остава по-ниско от това в системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ дори и след процесите на релаксация.

Най-голяма релаксация на механичното напрежение се наблюдава за състав $(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$ ($\Delta\sigma=0,30$ **GPa**).

Релаксацията е по-ясно изразена в тънките слоеве от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, т. е. в тези, които притежават по-големи стойности на механичното напрежение след отлагането им.

В заключение може да кажем, че и в двете сечения на изследваната система Ge-Te-In се наблюдава свиващо механичното напрежение и при свежо отложените слоеве и с времето то намалява, но не се изменя по знак, което предполагаме, че е в резултат на самопроизволна реакция. Това от своя страна потвърждава, че причината за механичното напрежение е структурна. Релаксацията на механичното напрежение е свързана единствено с пренареждане на структурните единици в изследваната от нас система. Ние предполагаме, че е възможно намаляването на механичното напрежение с времето да се дължи на реконструкция на основната мрежа.

5. Изследване на оптични свойства на тънки слоеве от системата Ge-Te-In.

Изследването на оптичните свойства на тънките слоеве от системата Ge-Te-In беше проведено, за да се даде отговор на въпроса дали те биха могли да се използват в оптоелектрониката като среда за оптичен запис на информация или в инфрачервената оптика. Беше проследено влиянието на третия компонент върху структурата на тънките слоеве и техните оптични свойства.

За изучаване на оптичните свойства бяха отложени тънки слоеве от всички получени обемни образци от сеченията $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, където $x=0, 5, 10, 15$ и 20 мол.% чрез вакуумно-термично изпарение при описаните в точка 1.1. от глава III условия.

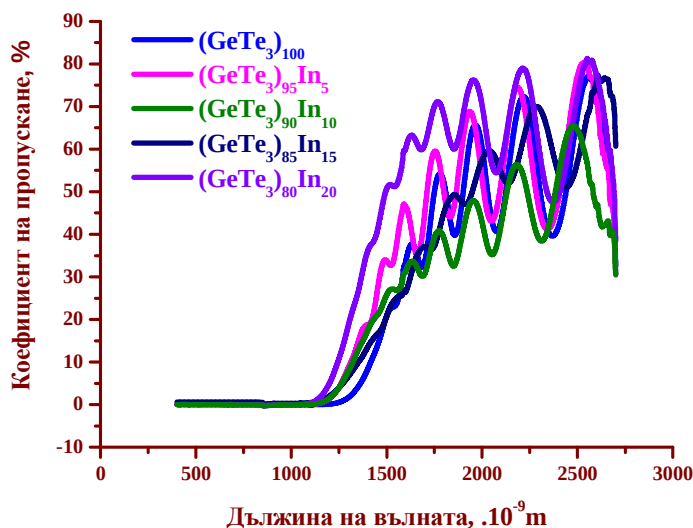
5.1. Спектри на пропускане и отражение.

Спектрите на пропускане и отражение бяха получени с помощта на UV-VIS-NIR спекрофотометър Jasco V 670 в спектралния диапазон (400-2700)nm като за снемане на спектрите на пропускане беше използвана приставка FLH – 740, а за спектрите на отражение - SLM – 736. На Фиг. 76 са представени спектрите на пропускане на тънките слоеве от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$.

Дължината на вълната (λ) е определена с точност до $\pm 1\text{nm}$. Всички измервания бяха направени при стайна температура.

От получените спектри на пропускане на свежо отложените тънките слоеве от двете изследвани сечения $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ и $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ беше установено, че те са прозрачни в близката инфрачервена област. Абсорбционният ръб беше наблюдаван:

- За системата $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ в спектралния диапазон от 1091nm за състав $(GeTe_3)_{90}In_{10}$ до 1250nm за състав $(GeTe_3)_{100}$;
- За системата $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ в спектралния диапазон от 1091nm за състав $(GeTe_3)_{80}In_{20}$ до 1375nm за състав $(GeTe_4)_{100}$.



Фиг. 76. Спектри на пропускане на *тънки слоеве от системата $(GeTe_3)_{1-x}In_x$*

При анализа на получените спектри на пропускане се забелязва, че и в двете изследвани сечения при добавяне на индий в системата абсорбционният ръб се отмества към по-малките дължини на вълните. Ние предполагаме, че отместването на абсорбционния ръб, вероятно, е свързано с промяна на структурата на стъклата при внасянето на In в тях. Допускаме, че това се дължи на образуването на нови връзки, а както вече на няколко пъти отбелязахме, в системата $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ предполагаме, че се извършва преход от по-подвижно към по-устойчиво състояние на структурата, изразен в колебанията на посоката на отместване на ръба. Отместването на абсорбционния ръб към по-късовълновата част на спектъра, обаче, дава възможност за увеличаване на оптималния оптичен прозорец, който при телуридните стъкла е от **(1 – 20)μm**.

Тези данни ни дават основание да смятаме, че стъклата от системата Ge-Te-In биха могли да бъдат използвани за оптичен запис на информация, тъй като едно от изискванията дадени тънки слоеве да бъдат подходящи за среда за оптичен запис на информация е те да са прозрачни във видимата и близката инфрачервена област на

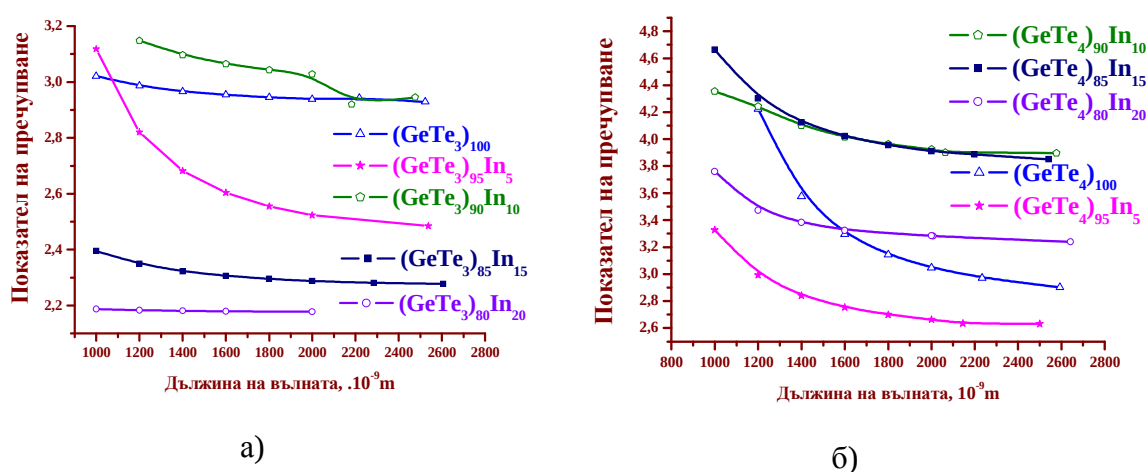
спектъра. Освен това биха могли да бъдат използвани в инфрачервената оптика (за военни, медицински и др. приложения свързани с опазване на околната среда).

И за двете системи най-голямо е пропускането на тънките слоеве, които съдържат 20мол.% In. Отчетените максимални стойности на пропускането са съответно 82% за състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$ и 93% за състав $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$.

5.2. Определяне на основните оптични константи за системата Ge-Te-In.

Основните оптични константи – показател на пречупване, n , и коефициент на екстинкция, k , бяха определени от спектрите на пропускане на тънките слоеве от системата Ge-Te-In с помощта на компютърна програма, базирана на метода на Swanepoel, с точност $\pm 0,001$.

Бяха определени спектралните зависимости на показателя на пречупване за всички състави от изследваната система. Получените графични зависимости за сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ са представени на Фиг. 77а, а тези за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ на Фиг. 77б.



Фиг. 77. Спектрални зависимости на показателя на пречупване за системата *Ge-Te-In*.

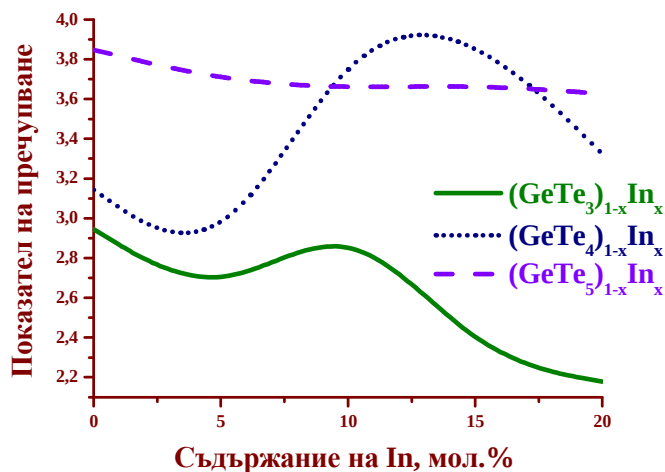
При анализа на спектралните зависимости на показателя на пречупване бяха направени следните изводи:

1. За всички изследвани състави от двете сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ показателят на пречупване намалява с увеличаване дължината на вълната (нормална дисперсия) в спектралния диапазон $(1000\div 2600)\cdot 10^{-9}\text{m}$, тъй като тънките слоеве са прозрачни в тази част на спектъра;
2. Първоначално за всички изследвани състави показателят на пречупване намалява бързо при дължини на вълната от $(1000\div 1400)\cdot 10^{-9}\text{m}$, а след това остава почти константа;
3. Най-висок показател на пречупване от двете изследвани сечения в изследвания спектрален диапазон има състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$, а най-нисък – състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$;
4. Потвърждава се предположението, че добавянето на елемент от III група на периодичната система, както е In, в халкогенидната мрежа, изградена от Ge и Te, е

свързано със значителни промени в структурата на стъклото и съответно на неговите оптични свойства. Добавянето на индий към бинарната матрица от Ge и Te има различно влияние в двете изследвани сечения:

- В системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ дотирането с индий води до намаляване на показателя на пречупване, като изключение прави само състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$;
- В системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ дотирането с индий води до увеличаване на показателя на пречупване като изключение прави съставът $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$.

Получените стойности на показателя на пречупване при дължина на вълната от 1800nm са представени в Таблица 15. На Фиг. 78. е представена зависимостта на показателя на пречупване от съдържанието на индий, като е направено сравнение и с изследваната на по-ранен етап система $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$.



Фиг. 78. Зависимост на показателя на пречупване от съдържанието на In.

При сравнение на трите изследвани системи се вижда, че показателят на пречупване се увеличава с увеличаване на съдържанието на телур и е най-висок за системата $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$.

За изследваните от нас системи $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ се наблюдават ясно изразени максимуми в стойностите на показателя на пречупване в състави с 10мол.% In. За системата $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$, въпреки че стойността не е максимална, при този състав също се наблюдава изменение на кривата.

Добавянето на In към бинарните матрици GeTe_y , където $y=3, 4$ и 5 , води до плавно намаляване на плътността на системите $(\text{GeTe}_y)_{1-x}\text{In}_x$ до състави с 10мол.% In (средно координационно число 2,413), след това плътността започва да нараства. Показателят на пречупване следва зависимостта на плътността и графиката има подобен ход.

Най-изразена е промяната в зависимостта за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$. Тъй като координационното число за това сечение се изменя от 2,400 до 2,429 ние предполагаме, че се извършва структурен преход от една по-подвижна (floppy) към една по-стационарна структура (rigid), който е описан от Boolchand при координационно число 2,4. Потвърждава се теорията на Thorpe за преход в структурата на ковалентните халкогенидни стъкла от “по-подвижно” към “по-стационарно” състояние при средно координационно число 2,4. Това е предпоставка за използването на образците от тази система като среда за оптичен запис на информация.

От получените данни се вижда, че най-висок е показателят на пречупване (отчетен при 1800nm) на състав $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$ - 3,962, а най-малък, 2,178, е този на състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$. Най-висок показател на пречупване за системата $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$ има съставът без съдържание на индий (3,980). Тънките слоеве от сечението $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$ като цяло имат висок показател на пречупване (3,627÷3,847).

Според нас в стъклата от системата Ge-Te-In се наблюдава структурен преход при координационни числа съответно: 2,513 за системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$, 2,413 за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ и 2,352 за системата $(\text{GeTe}_5)_{1-x}\text{In}_x$.

Ние предполагаме, че високият показател на пречупване за някои състави от системата се дължи на наличието на германий, който има висок показател на пречупване в инфрачервената област. Получените резултати са в добро съответствие с твърденията, че показателят на пречупване на халкогенидните стъкла може да се променя в зависимост от състава в интервала от 2÷3,6.

Получените стойности за показателя на пречупване за тънките слоеве от системата Ge-Te-In показват, че те биха могли да бъдат използвани като материали при производството на вълноводи, които трябва да имат висок показател на пречупване $\geq 2,5$. Поради това изследваните от нас образци и от двете системи са много обещаващи като активни елементи за всички оптични вериги и устройства.

От получените спектри на пропускане беше определен и коефициентът на екстинкция. Получените стойности за всички изследвани състави при дължина на вълната 1800nm са представени в Таблица 15.

Таблица 15.

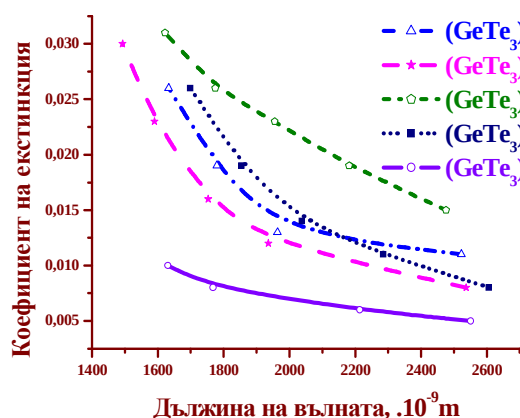
Оптични константи за съставите от тройните системи $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ при дължина на вълната от 1800nm

Състав	Z_{glass}	$d, \cdot 10^{-9} \text{ m}$	n	k	ϵ'	ϵ''
$(\text{GeTe}_3)_{100}\text{In}_0$	2,500	335	2,945	0,018	8,67	0,109
$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	2,506	368	2,555	0,015	6,53	0,077
$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	2,513	349	3,043	0,026	9,26	0,156
$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	2,521	354	2,295	0,021	5,27	0,095
$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	2,529	336	2,178	0,008	4,75	0,035
$(\text{GeTe}_4)_{100}\text{In}_0$	2,400	452	3,143	0,018	9,88	0,112
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2,406	397	2,699	0,023	7,28	0,124
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2,413	334	3,962	0,037	15,69	0,293
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2,420	415	3,955	0,023	15,64	0,182
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2,429	399	3,324	0,015	11,05	0,100

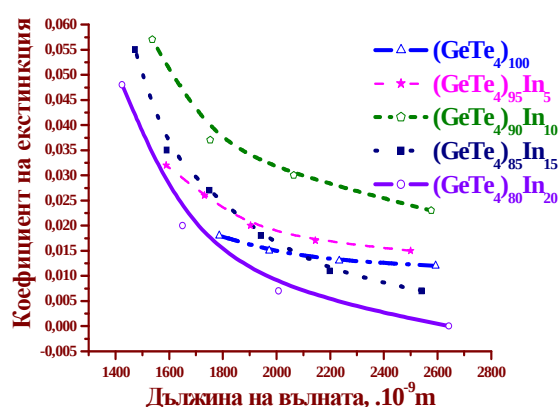
Означенията в Таблица 15 са както следва: Z_{glass} – средно координационно число, d - дебелина на получените слоеве, n – показател на пречупване, k - коефициент на екстинкция, ϵ' - реална диелектрична константа, ϵ'' - имажинерна диелектрична константа.

Спектралните зависимости на коефициента на екстинкция за всички състави от двете изследвани сечения $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ са представени на Фиг. 79а и б.

Дебелините на свежо отложените тънки слоеве бяха измерени с интерферометър МИИ 10. Получените резултати са представени в Таблица 15.



а)



б)

Фиг. 79. Спектрални зависимости на коефициента на екстинкция за системата Ge-Te-In.

От направените анализи на спектралните зависимости се вижда, че най-високи са стойностите на коефициента на екстинкция за съставите, които съдържат 10мол.% индий и за двете изследвани сечения.

Зависимостта на коефициента на екстинкция от състава на тънките слоеве повтаря зависимостта на показателя на пречупване. Всички състави от сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ имат по-високи стойности на коефициента на екстинкция, от колкото тези от сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$. И за двете изследвани сечения се наблюдава промяна в зависимостта при съставите, които съдържат 10мол.% индий и това отново ни кара да предпологаеме, че се извършва структурен преход от по-подвижна (floppy) към по-стационарна структура (rigid).

5.3. Определяне на оптичната ширина на забранената зона.

Друг показател, който определя оптичните свойства на даден материал, е коефициентът на поглъщане на тънките слоеве.

Най-висок коефициент на поглъщане, $2,58 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, има проба със състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, а най-нисък $0,56 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$.

Коефициентът на поглъщане беше пресметнат по формулата:

$$\alpha = \frac{-\ln(x)}{d} \quad (28),$$

където

$$x = \frac{-1 + 2R - R^2 + T^2 - \sqrt{(1 - 2R + R^2 - T^2)^2 + 4T^2}}{2T} \quad (29)$$

Получените стойности на коефициента на поглъщане са показани в Таблица 16.

Изследвана беше зависимостта на коефициента на поглъщане от средното координационно число. Анализът на получените резултати ни дава основание да предпологаеме, че се извършва преход в структурата на тънките слоеве при средно координационно число 2,506 за сечение $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и при 2,413 за сечение $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.

Получените резултати показват, че двете сечения на изследваната система отново показват разлика в поведението:

➤ В сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ дотирането с индий води до намаляване на коефициента на поглъщане за състави с 0 и 5мол.% In. След това следва

увеличаване на големината на коефициента на поглъщане до максималната стойност за това сечение ($1,79 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) при състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$;

➤ В сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, дотирането с индий води до увеличаване на коефициента на поглъщане до максималната стойност за това сечение ($2,58 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) при състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, а след това стойностите намаляват.

Таблица 16.

**Коефициент на поглъщане и ширина на забранената зона
за системата Ge-Te-In**

Състав	Z_{glass}	α , $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	E_g^{opt} , eV	E_g^a , eV
$(\text{GeTe}_3)_{100}\text{In}_0$	2,500	1,29	0,713	0,803
$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	2,506	1,05	0,786	0,886
$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	2,513	1,79	0,866	0,932
$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	2,521	1,44	0,822	0,920
$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	2,529	0,56	0,851	0,935
$(\text{GeTe}_4)_{100}\text{In}_0$	2,400	1,25	0,728	0,857
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2,406	1,60	0,748	0,893
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2,413	2,58	0,752	0,898
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2,420	1,60	0,796	0,899
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2,429	1,05	0,800	0,942

За изучаваните от нас аморфни материали ние определихме оптичната ширина на забранената зона, E_g^a , като енергията, при която $\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ с точност до $\pm 0,001 \text{ eV}$ (Таблица 16.).

При такива стойности на коефициента на поглъщане е в сила зависимостта известна като уравнение на Таус:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (30),$$

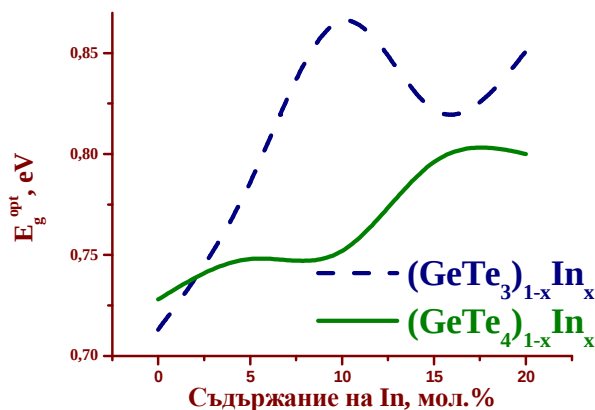
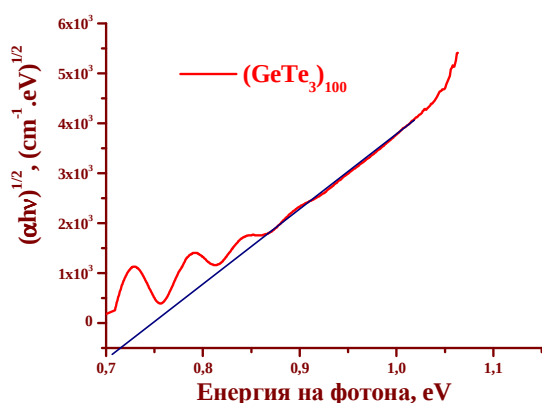
където h е константата на Планк, ν е честотата на вълната, B е константа, която характеризира материала, E_g е оптичната ширина на забранената зона, а m е степенен показател, който характеризира механизма на преход на електрони от валентната зона в зоната на проводимост. Степенният показател m може да приема стойности $1/2$ или 2

съответно за директни или индиректни преходи на електрони от валентната зона в зоната на проводимост.

От линейната зависимост при стайна температура на $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ се вижда, че за сеченията $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ преходите са индиректни и:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (31).$$

Оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системата Ge-Te-In беше определена и чрез процедурата на Таус, E_g^{opt} - екстраполация на линейния участък на зависимостта $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ за $\alpha = 0$ (Фиг. 81). Получените резултати са представени в Таблица 16.



Фиг. 81. Оптична ширина на забранената зона на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{100}$. **Фиг. 82. Зависимост на оптичната ширина на забранената зона от състава на тънките слоеве от системата Ge-Te-In.**

Анализът на получените резултати от двата метода за определяне на оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системата Ge-Te-In показват, че стойностите определени чрез процедурата на Таус, E_g^{opt} , са по-малки и са в добро съответствие с тези, определени при E_g^α .

Получените стойности за оптичната ширина на забранената зона са представени в Таблица 16.

Беше определена и зависимостта на оптичната ширина на забранената зона от съдържанието на третия компонент In (Фиг. 82). Анализът на получените данни показва, че с увеличаване съдържанието на In стойностите на оптичната ширина на забранената зона за сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се увеличават до 10мол.% индий и при координационно

число 2,513 се наблюдава преход в хода на изменение на оптичната ширина на забранената зона. Ние допускаме, че тази промяна в хода на E_g^{opt} , подобно на други свойства на изследваните стъкла, се дължи на структурен преход.

За системата $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ стойностите на оптичната ширина на забранената зона се увеличават за всички образци от сечението.

Най-голяма е ширината на забранената зона за сечението $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ за тънък слой с 10 мол.% индий (0,866 eV), докато за сечението $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ максимална стойност се наблюдава при 20 мол.% индий (0,800 eV).

Ние допускаме, че увеличаване на стойностите на оптичната ширина на забранената зона с увеличаване съдържанието на *In*, може би, се дължи на факта, че се променя структурата на стъклата. В точка 2.4 от Глава II. Експериментални резултати и дискусия за обемни образци от системата Ge-Te-In беше установено, че пълната средна енергия на връзките се увеличава с увеличаване съдържанието на *In*. Ние предполагаме, че това се дължи на създаването на по-здрави връзки между атомите на компонентите, които изграждат стъклата, поради което и оптичната ширина на забранената зона се увеличава.

6. Изследване на фотоиндуцирани явления в тънки слоеве от системата Ge-Te-In.

Получените до тук експериментални резултати от изследванията на отложените чрез вакуумно-термично изпарение тънки слоеве от системата Ge-Te-In, по-точно:

1. Резултатите от атомната силова микроскопия показаха висока степен на гладкост на повърхността на кондензатите;
2. Резултатите, получени от изследването на механичното напрежение в тънките слоеве;
3. Резултатите от изследването на оптичните свойства на тънките слоеве, които показаха, че те са прозрачни в близката инфрачервена област на спектъра, ни дадоха основание да предположим, че е възможно облъчването на слоевете да доведе до възникване на фотоиндуцирани изменения в оптичното поведение на изследваните тънки слоеве.

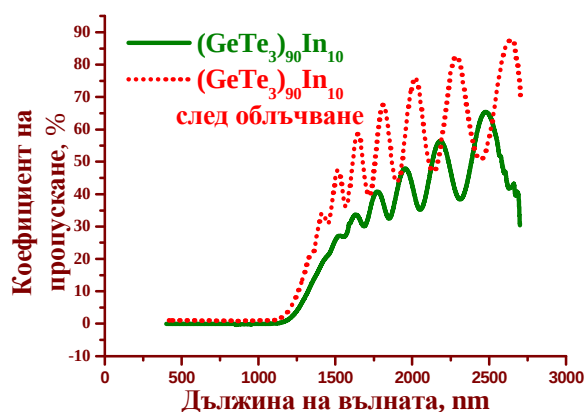
6.1. Спектри на пропускане и отражение.

За изследване на фотоиндуцираните свойства свежо отложените тънки слоеве бяха облъчени с ксенонова лампа с мощност 350W за 30 min. Мощността на лампата беше

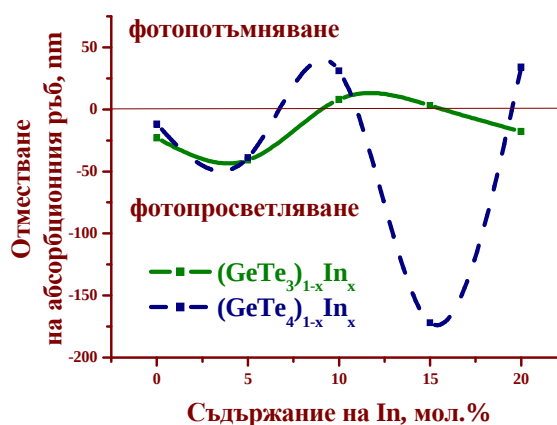
поддържана постоянна по време на облъчването, за да се избегне, каквато и да било разлика в получената енергия от слоевете. Пред образците беше поставена маска с размер на отвора от 1cm^2 , за да се използва само централният максимум на облъчващия лъч. Целта беше образците да бъдат осветени със светлина с еднакъв интензитет. Лампата беше поставена на разстояние 0,20m от облъчваните образци като времето на експозиция беше 30 минути.

Спектрите на пропускане и отражение на облъчените слоеве бяха направени с UV–VIS–NIR спекрофотометър (Jasco V 670) в интервал на дължината на вълната от (700–2700)nm. Беше снет и спектърът на пропускане на подложката като доказателство за нейната прозрачност в изследваната спектрална област. Дължината на вълната (λ) беше определена с точност $\pm 1\text{nm}$. Всички измервания бяха направени при стайна температура.

Беше направено сравнение на спектрите на пропускане на свежо отложените тънки слоеве от даден състав и тези на третираните слоеве след облъчване (Фиг. 83.).



Фиг. 83. Сравнение на спектрите на пропускане на тънък слой със състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{10}$ преди и след облъчване.



Фиг. 84. Отместване на абсорбционния ръб за системата Ge-Te-In след облъчване.

От получените спектри на пропускане се вижда, че тънките слоеве и от двете изследвани системи остават прозрачни в близката инфрачервена област и след облъчването им. Абсорбционният ръб за повечето образци от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се отмества към по-късите дължини (фотопроектиране) на вълните с до 41nm. Изключение правят съставите $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$ и $(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$, за които отместването е към по-големите дължини на вълните (фотопотъмняване).

Зависимостта на отместването на абсорбционния ръб като функция от съдържанието на индий в двете изследвани сечения от системата Ge-Te-In е представено на Фиг. 84.

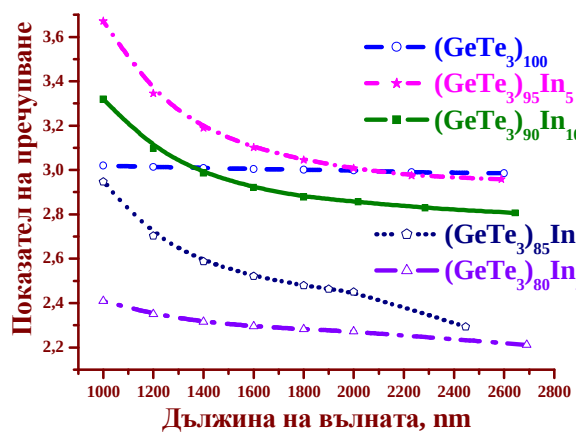
За системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ абсорбционния ръб също се отмества към по-късите дължини на вълните (фотопроектиране), като най-голямо е за състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$ - 172nm, а най малко, 12nm, за състав $(\text{GeTe}_4)_{100}$. Изключение правят съставите $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$ и $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$, за които отместването е към по-големите дължини на вълните (фотопотъмняване).

6.2. Определяне на основните оптични константи за системата Ge-Te-In след облъчване.

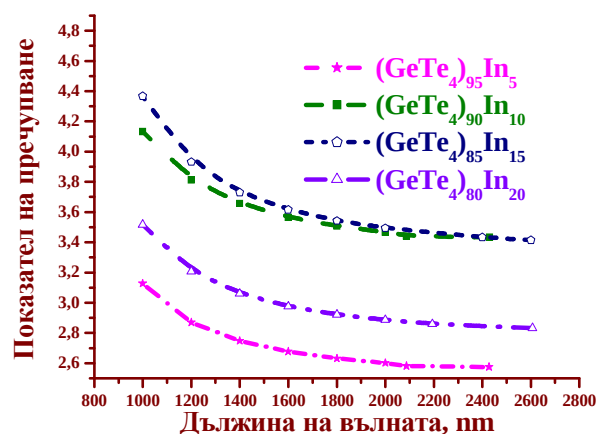
От спектрите на пропускане на тънките слоеве след облъчване бяха определени основните оптични константи – показателят на пречупване, n , и коефициентът на екстинкция, k , отново с помощта на компютърна програма, базирана на метода на Swanepoel, с точност $\pm 0,001$.

Спектралните зависимости на показателя на пречупване за системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ след облъчване са представени на Фиг. 85, а тези за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ - на Фиг. 86.

От спектралните зависимости на показателя на пречупване за системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ след облъчване (Фиг. 85.) се вижда, че най-високи стойности има показателят на пречупване на тънките слоеве със състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$, а най-ниски са стойностите на показателя на пречупване за състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$. Най-голямо е изменението в показателя на пречупване преди и след облъчване при състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$, а най-слабо се изменя показателят на пречупване на състава с 20мол.% In.



Фиг. 85. Спектрални зависимости на

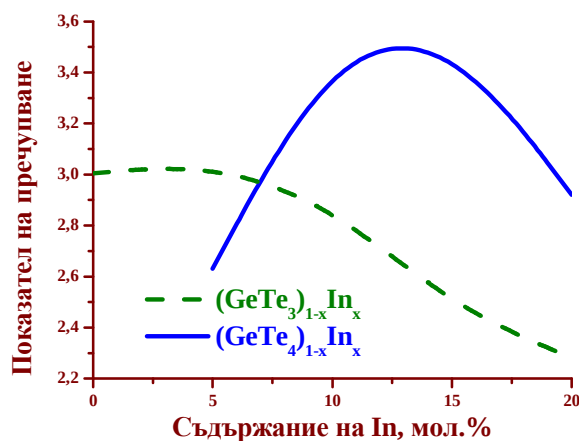


Фиг. 86. Спектрални зависимости на

показателя на пречупване на системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ след облъчване. показателя на пречупване на системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ след облъчване.

От направените анализи на спектралните зависимости (Фиг. 86.) за системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ се вижда, че най-високи стойности на показателя на пречупване има състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$, а най-ниски отново са стойностите на показателя на пречупване за състав $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$.

Зависимостта на показателя на пречупване на тънките слоеве от съдържанието на индий в системата е представена на Фиг. 87.



Фиг. 87. Зависимост на показателя на пречупване от съдържанието на индий в системата Ge-Te-In.

Добавянето на In към бинарните матрици GeTe_3 и GeTe_4 води до увеличаване на показателя на пречупване до координационно число 2,506 за системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и 2,420 системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ и след това показателят на пречупване рязко намалява.

Получените стойности за показателя на пречупване при дължина на вълната от 1800nm са представени в Таблица 17.

Таблица 17

Показател на пречупване в системата Ge-Te-In след облъчване.

Състав	Z_{glass}	d, nm след облъчване	n	n след облъчване	Δn
$(\text{GeTe}_3)_{100}\text{In}_0$	2,500	430	2,95	3,01	0,06
$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	2,506	400	2,55	3,05	0,49

(GeTe ₃) ₉₀ In ₁₀	2,513	387	3,04	2,88	-0,16
(GeTe ₃) ₈₅ In ₁₅	2,521	341	2,29	2,48	0,18
(GeTe ₃) ₈₀ In ₂₀	2,529	288	2,18	2,28	0,10
(GeTe ₄) ₁₀₀ In ₀	2,400	486	3,14	Няма данни	Няма данни
(GeTe ₄) ₉₅ In ₅	2,406	372	2,70	2,63	-0,07
(GeTe ₄) ₉₀ In ₁₀	2,413	537	3,96	3,51	-0,46
(GeTe ₄) ₈₅ In ₁₅	2,420	534	3,95	3,54	-0,41
(GeTe ₄) ₈₀ In ₂₀	2,429	420	3,32	2,92	-0,40

Облъчването води до увеличаване на показателя на пречупване за всички състави от системата (GeTe₃)_{1-x}In_x, като изключение прави само състав (GeTe₃)₉₀In₁₀. Най-голяма промяна в показателя на пречупване се наблюдава за състав (GeTe₃)₉₅In₅ ($\Delta n = +0,49$).

Напълно противоположно е поведението на системата (GeTe₄)_{1-x}In_x. Тук за всички състави се наблюдава намаляване на показателя на пречупване след облъчване с ксеноновата лампа. Най-голяма е промяната за състав (GeTe₄)₉₀In₁₀ ($\Delta n = -0,46$).

От получените спектри на пропускане беше определен и коефициентът на екстинкция.

Получените стойности за коефициента на екстинкция, определени при дължина на вълната от 1800nm с точност $\pm 0,001$, са представени в Таблица 18.

Коефициентът на екстинкция намалява след облъчването за почти всички състави от системата (GeTe₃)_{1-x}In_x. Изключение прави само състав (GeTe₃)₈₀In₂₀, където увеличението е с +0,003. Най-висока стойност след облъчването има коефициентът на екстинкция за състав (GeTe₃)₈₅In₁₅ (0,020). За системата (GeTe₄)_{1-x}In_x коефициентът на екстинкция намалява след облъчване за състави (GeTe₄)₉₅In₅ и (GeTe₄)₉₀In₁₀, за другите два състава се увеличава. Най-голяма промяна на коефициента на екстинкция от двете изследвани сечения (-0,014) има за състав (GeTe₃)₉₀In₁₀.

Таблица 18

**Коефициент на екстинкция
в системата Ge-Te-In след облъчване.**

Състав	Z_{glass}	k	к след облъчване	Δk
(GeTe ₃) ₁₀₀ In ₀	2,500	0,018	0,018	0
(GeTe ₃) ₉₅ In ₅	2,506	0,015	0,013	-0,002
(GeTe ₃) ₉₀ In ₁₀	2,513	0,026	0,012	-0,014
(GeTe ₃) ₈₅ In ₁₅	2,521	0,021	0,020	-0,001

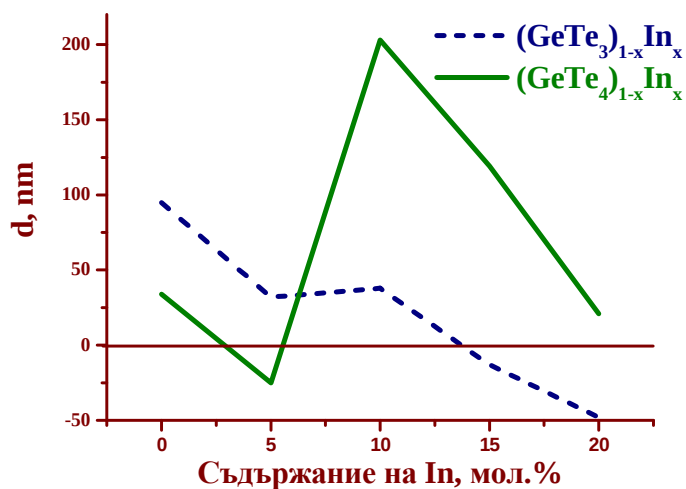
$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	2,529	0,008	0,010	+0,002
$(\text{GeTe}_4)_{100}\text{In}_0$	2,400	0,018	Няма данни	Няма данни
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2,406	0,023	0,022	-0,001
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2,413	0,037	0,028	-0,009
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2,420	0,023	0,035	+0,012
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2,429	0,015	0,017	+0,002

Зависимостта на коефициента на екстинкция от състава на тънките слоеве след облъчване повтаря зависимостта на показателя на пречупване.

Стойностите на коефициента на екстинкция и за двете системи намаляват с увеличаване на дължината на вълната. Най-високи са стойностите на коефициента на екстинкция и за двете системи за състав с 15мол.% индий, а най-ниски (до 2000nm) за състав с 20мол.% индий.

Беше направен анализ на изменението на дебелината на тънките слоеве след облъчването с ксенонова лампа. Дебелините на тънките слоеве след облъчване бяха измерени с интерферометър МИИ 10. Получените резултати са представени в Таблица 19. Изменението на дебелината на тънките слоеве след облъчване в зависимост от съдържанието на индий е представено графично на Фиг. 90.

От направените анализи на получените данни се вижда, че дебелината на повечето тънки слоеве се увеличава след облъчването с ксенонова лампа. Намаляване на дебелината на слоя за сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се наблюдава само в съставите, които съдържат 15 и 20мол.% *In*, а за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ в състава с 5мол.% *In*. Ние предполагаме, че промяната в макромасаб, която се изразява с увеличаването на дебелината на тънките слоеве може да се дължи на различни промени в микроструктурата, изразяващи се в преминаване на материала в метастабилно състояние в резултат на поглъщането на светлина. Ние допускаме, че тези промени предизвикват промени на структурата в макромасаб (разкъсване на връзки, локална кристализация), които се изразяват в разрехавяване на структурата на слоевете, получаване на микропразнини, които от своя страна водят до промяна на дебелината на слоя.



Фиг. 90. Изменение на дебелините на тънките слоеве от системата Ge-Te-In след облъчване.

Таблица 19

Дебелини на тънките слоеве от системата Ge-Te-In преди и след облъчване.

Състав	Z_{glass}	d , nm	d_1 , nm след облъчване	Δd , nm
(GeTe ₃) ₁₀₀ In ₀	2,500	335	430	95
(GeTe ₃) ₉₅ In ₅	2,506	368	400	32
(GeTe ₃) ₉₀ In ₁₀	2,513	349	387	38
(GeTe ₃) ₈₅ In ₁₅	2,521	354	341	-13
(GeTe ₃) ₈₀ In ₂₀	2,529	336	288	-48
(GeTe ₄) ₁₀₀ In ₀	2,400	452	486	34
(GeTe ₄) ₉₅ In ₅	2,406	397	372	-25
(GeTe ₄) ₉₀ In ₁₀	2,413	334	537	203
(GeTe ₄) ₈₅ In ₁₅	2,420	415	534	119
(GeTe ₄) ₈₀ In ₂₀	2,429	399	420	21

6.3. Определяне на оптичната ширина на забранената зона.

Беше определен и коефициентът на поглъщане на тънките слоеве при дължина на вълната от 1800nm, като получените стойности са представени в Таблица 20.

Най-голяма промяна на коефициента на поглъщане, ($22,50 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) има при проба със състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$.

Оптичната ширина на забранената зона на облъчените тънки слоеве от системата Ge-Te-In беше определена отново по два метода:

а) чрез процедурата на Таус, $E_g^{\text{opt}*}$, екстраполация на линейния участък на зависимостта $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ за $\alpha=0$;

б) като енергията, $E_g^{\alpha*}$, при която $\alpha=2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ с точност до $\pm 0,001 \text{ eV}$ (Таблица 20).

Анализът на получените резултати от двата метода за определяне на оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системата Ge-Te-In показват, че стойностите, определени чрез процедурата на Таус, $E_g^{\text{opt}*}$, са по-малки, но в добро съответствие с тези, определени при $E_g^{\alpha*}$.

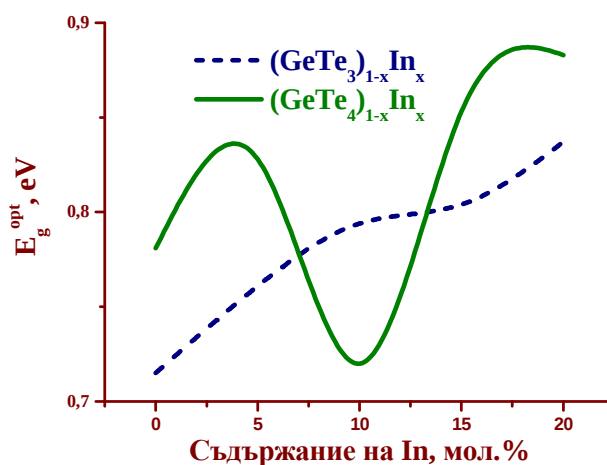
Таблица 20

Коефициент на поглъщане и ширина на забранената зона от съдържанието на In на системата Ge-Te-In след облъчване.

Състав	Z_{glass}	α^* , 10^3 cm^{-1}	$\Delta\alpha$, 10^3 cm^{-1}	$E_g^{\text{opt}*}$, eV	$\Delta E_g^{\text{opt}*}$, eV	$E_g^{\alpha*}$, eV	$\Delta E_g^{\alpha*}$, eV
$(\text{GeTe}_3)_{100}\text{In}_0$	2,500	1,24	-0,05	0,72	0,002	0,81	0,011
$(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$	2,506	0,897	-0,16	0,76	-0,025	0,85	-0,032
$(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$	2,513	0,837	-0,96	0,79	-0,072	0,96	0,025
$(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$	2,521	1,40	-0,05	0,80	-0,018	0,96	0,044
$(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$	2,529	0,731	0,17	0,84	-0,014	0,92	-0,011
$(\text{GeTe}_4)_{100}\text{In}_0$	2,400	Няма данни	Няма данни	0,78	0,053	0,87	0,009
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2,406	1,53	-0,07	0,83	0,08	0,89	-0,007
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2,413	1,98	-0,60	0,72	-0,032	0,89	-0,011
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2,420	24,1E	22,50	0,85	0,057	0,93	0,033
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2,429	1,20E	0,15	0,88	0,083	0,92	-0,034

*след облъчване

Беше определена и зависимостта на оптичната ширина на забранената зона от съдържанието на третия компонент In (Фиг. 91).



Фиг. 91. Зависимост на ширината на забранената зона от съдържанието на In в тънки слоеве от системата Ge-Te-In след облъчване.

От Фиг. 91. се вижда, че двете сечения на изследваната система отново имат различно поведение.

С увеличаване съдържанието на In стойностите на оптичната ширина на забранената зона за сечението $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ плавно се увеличават, докато за системата $(GeTe_4)_{1-x}In_x$ стойностите на оптичната ширина на забранената зона се увеличават до 5мол.% индий и се наблюдават промени в хода на зависимостта при координационни числа $Z_{glass} = 2,406$ и $Z_{glass} = 2,413$. Ние предполагаме, че тези вариации в хода на E_g^{opt} , подобно и на други свойства на стъклата, се дължат на структурен преход в стъклата, състоящ се в преход от едно сравнително “по-подвижно” към “по-устойчиво” състояние.

От получените данни се вижда, че в някои от тънките слоеве от системата Ge-Te-In се наблюдава едно от обратимите фотоиндуцирани изменения - фотопотъмняване, малко, но много важно намаляване на оптичната ширина на забранената зона. Фотопотъмняване се наблюдава при съставите с индий от системата $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ и $(GeTe_4)_{90}In_{10}$. В другите състави се наблюдава фотоизсветляване, като най-голямо е за състав $(GeTe_4)_{80}In_{20}$ (0,083eV). Най-голямо е фотопотъмняването за състав $(GeTe_3)_{90}In_{10}$ (-0,072eV).

Като заключение можем да кажем, че изследването на фотоиндуцираните изменения в изучаваните от нас аморфни тънки слоеве от системата Ge-Te-In потвърдиха предположението за структурен преход от по-подвижно към по-устойчиво състояние при

добавяне на трети компонент (In) в халкогенидната бинарна матрица Ge-Te. За повечето изследвани оптични свойства преход се наблюдава при средно координационно число $Z_{glass} = 2,506$ за сечението $(GeTe_3)_{1-x}In_x$ и $Z_{glass} = 2,413$ за сечението $(GeTe_4)_{1-x}In_x$.

Научни приноси и обобщения

1. Чрез метода на директен синтез в затворен обем се получават обемни образци от системата Ge-Te-In със състав, който съответства на предварително зададения, доказано с ЕСМА.

2. Обемните образци от системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ са рентгенографски аморфни за състави със съдържание на In $x=5, 10$ и $15\text{ мол.}\%$, а при състав с $20\text{ мол.}\%$ In се наблюдават кристализационни пикове.

3. Установена е корелация между някои физико-химични свойства на обемните образци и състава. За сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се наблюдава преход в някои свойства при координационно число 2,513, а за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ - при 2,413. За първи път за стъклата от системата Ge-Te-In е потвърдена теорията на *Phillips-Thorpe* за преход в структурата на ковалентните халкогенидни стъкла от “по-подвижно” към “по-стационарно” състояние при средно координационно число на стъклата $2,40 \div 2,43$.

4. Чрез метода на ВТИ се получават тънки слоеве от системата Ge-Te-In. За първи път бяха получени тънки слоеве от изследваната система чрез импулсно-лазерно отлагане (PLD). Анализът на тънките слоеве чрез АСМ показва, че PLD слоевете са значително по-гладки от тези, получени чрез вакуумно-термично изпарение.

5. Тънките слоеве от системата Ge-Te-In са равномерни по дебелина и с висока степен на гладкост. Морфологията на тънките слоеве е идентична с морфологията на обемните образци.

6. За първи път са определени механичното напрежение в тънките слоеве от системата Ge-Te-In и неговата релаксация. Изяснено е, че причината за механичното напрежение е структурна. Релаксацията на механичното напрежение е свързана единствено с пренареждане на структурните единици в изследваната от нас система.

7. Установено е, че тънките слоеве от двете изследвани сечения на системата Ge-Te-In са прозрачни в близката инфрачервена област на спектъра. Абсорбционният ръб слабо се отмества към късовълновата част на спектъра с увеличаване съдържанието на In, което дава възможност за увеличаване на оптималния оптичен прозорец, който при телуридните стъкла е от 1 до $20\mu\text{m}$.

8. Показателят на пречупване намалява с увеличаване дължината на вълната (нормална дисперсия) в спектралния диапазон $(1000 \div 2600) \cdot 10^{-9}\text{m}$. Основните оптични константи също следват зависимостта на плътността и показват изменения при координационни числа 2,51 за сечението $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и 2,41 за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.

По два независими метода е установено слабо увеличение на ширината на забранената зона с увеличаване съдържанието на In за повечето състави.

Получените стойности за показателя на пречупване за тънките слоеве от системата Ge-Te-In показват, че те биха могли да бъдат използвани за производството на вълноводи, за които е необходимо показателят на пречупване да е $\geq 2,5$. Поради това изследваните от нас образци на изучаваната система са много обещаващи като активни елементи за всички оптични вериги и устройства.

9. За първи път са установени фотоиндуцирани изменения в тънките слоеве от системата Ge-Te-In, изразени в отместване на абсорбционния ръб, изменение на показателя на пречупване и оптичната ширина на забранената зона. Абсорбционният ръб за повечето образци от двете сечения се отмества към по-късите дължини на вълните (фотопроектиране) с до 41nm за $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и 172nm за сечението $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$, а при съставите $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$, $(\text{GeTe}_3)_{85}\text{In}_{15}$, $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$ и $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$, се наблюдава фотопотъмняване.

Показателят на пречупване за всички състави от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ се увеличава след облъчване, като изключение прави само състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$. За системата $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ показателят на пречупване намалява след облъчване за всички състави.

Коефициентът на екстинкция намалява след облъчването за почти всички състави от системата $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$ и $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$. За останалите състави се увеличава.

Фотопотъмняване при ширината на забранената зона се наблюдава за състави след $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$ и $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$. В другите състави се наблюдава фотоизсветляване.

Получените резултати показват възможност за приложение на материалите в оптоелектрониката (активни елементи за всички оптични вериги и устройства) чрез промяна на техните оптични характеристики.

Участия в научни форуми с публикувани доклади в пълен текст.

1. Владислава Иванова, Йорданка Трифонова, Йоана Арнаутска, Ани Стоилова, Пламен Петков, СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА ОБЕМНИ ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА Ge-Te-In, Сборник доклади от Сборник доклади от Национална конференция на МИИО АБ „Младежта на България, европейското ни развитие и иновативни постижения“, 14 Октомври 2011, БАН, стр. 169-172.

2. Vladislava Ivanova, Andi Zaidan, Yordanka Trifonova, Plamen Petkov, „Photo-induced effects in ternary chalcogenide thin films“, Proceedings of the Conference COFRET 2012, Sixième édition du COLLOQUE FRANCOPHONE SUR L'ENERGIE – ENVIRONNEMENT – ECONOMIE et THERMODYNAMIQUE (COFRET) «Efficacité Energétique – sources d'énergies renouvelables – protection de l'environnement», 11-13 Juin 2012, Sozopol, Bulgarie, p. 341-344.

3. Vl. Ivanova, A. Zaidan, P. Ilchev, Y. Trifonova, P. Petkov, “Comparison in physico-chemical properties in In and Ga doped Ge-Te glassy chalcogenides”, ”Advances in Natural Science: Theory & Applications”, Volume 1 No. 3 2012, p. 207-214.

Участия в научни форуми

1. Vl. Ivanova, A. Zaidan, P. Ilchev, Y. Trifonova, P. Petkov, “Comparison in physico-chemical properties in In and Ga doped Ge-Te glassy chalcogenides”, 5-th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, SIWAN5, 24-27 October 2012, Szeged, Hungary, p. 105.

2. Vladislava Ivanova, Andi Zaidan, Y. Trifonova, P. Petkov, „The influence of In on photo-induced properties of Ge-Te-In chalcogenide thin films“, Program and abstracts 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM12), Riva del Garda (Trento – Italy), July 06-12 2013, B-56, p. 263.

3. Ф. Миткова, Й. Трифонова, В. Иванова, П. Петков, Synthesis and physico-chemical properties of Indium doped Ge-Te chalcogenide glasses”, XI scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students, 2014, Sofia 22 May 2014, МН - 10.

4. Vl. Ivanova, A. Stoilova, Y. Trifonova, P. Petkov, “ COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE GLASSY SISTEMS (GeSe₅)_{100-x}In_x and (GeTe₅)_{100-x}In_x ”, V-ти Национален Кристалографски Симпозиум, NCS-2014, 25-27.09.2014, Sofia, p.54.

5. A. Stoilova, Y. Trifonova, Vl. Ivanova, “Compositional dependence of the optical properties of the GeTe₃-In glasses”, V-ти Национален Кристалографски Симпозиум, NCS-2014, 25-27.09.2014, Sofia, p.92.