Universitatea din București I.O.D. - Institutul de Fizică Atomică

Teză de doctorat

Adam LŐRINCZI

2004

Universitatea din București I.O.D. - Institutul de Fizică Atomică

Contribuții la investigarea fenomenelor fotostructurale în materiale calcogenice

Doctorand:Adam LŐRINCZIConducător științific:Dr. Mihai POPESCU, c.p.1

București-Măgurele, 2004

Cuprins

	Introducere	4
1.	Starea solidă necristalină	
	1.1. Cristal și non-cristal ideal	
	1.2. Ordinea în apropiere (SRO), ordinea intermediară (MRO) și ordinea la distanță (LRO)	
2.	Metoda difracției de radiații X în studiul structurilor necristaline	
	2.1. Împrăștierea radiației X pe electronii unui atom. Factorul de formă atomic	
	2.2. Intensitatea împrăștiată de un ansamblu de atomi. Factorul de structură	
	2.3. Funcția de distribuție radială	
	2.4. Contribuții la metodica de măsurare a factorului de structură pentru straturi necristaline	
	2.4.1. Problema substratului în cazul straturilor subțiri	
	2.4.2. Detalii experimentale	
	2.4.3. Rezultate și interpretarea lor	
	2.4.4. Concluzii	
3.	Modificări fotoinduse în materiale necristaline calcogenice	
	3.1. Descrierea modificărilor fotoinduse	
	3.1.1. Modificări fotoinduse scalare (izotrope)	
	3.1.2. Modificări fotoinduse vectoriale (anizotrope)	
	3.2. Interpretarea la scară atomică a modificărilor fotoinduse	
	3.2.1. Mecanismul transformărilor scalare fotoinduse	
	3.2.2. Mecanismul transformărilor vectoriale fotoinduse	
	3.3. Efectului radiației UV asupra straturilor subțiri de Ge-As-S	
4.	Modelarea structurii și a proceselor fotostructurale în solide necristaline calcoș	genice.38
	4.1. Considerente generale	
	4.2. Model structural nanofazic pentru As ₂ S ₃	
	4.3. Modelarea proceselor fotoiduse în As ₂ S ₃	
	4.3.1. Modelarea proceselor fotoinduse scalare	
	4.3.2. Modelarea proceselor fotoinduse vectoriale	
5.	Concluzii	
	Bibliografie	

Introducere

In ultimele decenii atenția cercetătorilor din domeniul fizicii materiei condensate s-a indreptat tot mai mult spre starea solidă necristalină. Motivele sunt multiple, atât științifice cât și aplicative, care în decursul anilor s-au generat și s-au catalizat reciproc. De exemplu, încă de la începutul anilor 1900 s-au căutat sticle care să fie transparente în domeniul infraroșu (IR) cât mai îndepărtat pentru diverse aplicații. Un pas important în acest sens a fost identificarea și studiul oxizilor metalelor grele, care prezentau o transparență IR de până la 7-8 μ m, față de lungimea de undă de 3-5 μ m caracteristică sticlelor oxidice [1, 2].

Pentru extinderea domeniului de transparență în IR au fost încercate și combinațiile elementelor din grupa a VI-a a tabelului periodic, în special compușii de sulf, seleniu și telur. Compozițiile care conțin unul sau mai multe dintre aceste elemente, se numesc generic *calcogenici*. Denumirea provine din limba greacă, arătând că ele apar în natură în minereurile cuprului ($\chi \alpha \lambda \kappa o \zeta$ =cupru, $\gamma \epsilon v v \alpha \omega$ =a naște și $\epsilon i \delta o \zeta$ =tip) [3]. Frerichs studiază și publică în 1950 rezultatele despre As₂Se₃ vitros, în care arată că acesta este transparent în IR până la 12 µm [4].

Un eveniment de cotitură în studiul acestor materiale a fost și observația din anul 1955 făcută de către Nina A. Goryunova și Boris T. Kolomiets de la Institutul Fizico-Tehnic *A.F. Ioffe* din Sankt-Petersburg [5, 5a]. Spre marea lor surpriză, unul dintre compușii ternari, TlAsSe, care prezenta caracteristici tipic semiconductoare la măsurătorile de conducție, s-a dovedit a fi de structură necristalină [3, 6].

Stanford R. Ovshinsky și colaboratorii săi de la compania Energy Conversion Devices (ECD, Troy, Michigan, USA) au observat în 1968 efecte de memorie și de cuplaj în unele materiale calcogenice [7]. Aceste fenomene neobișnuite au stimulat eforturile pe plan mondial pentru dezvoltarea de teorii și de noi aplicații [3, 6, 8].

Începând cu aceeași perioadă, la București, colectivul înființat și condus de profesorul Radu Grigorovici și-a adus contribuția la inițierea și dezvoltarea domeniului amorfilor în general, precum și la studiul unor compuși calcogenici binari sau ternari [8a, 8b, 8c, 8d, 8e].

Clasa calcogenicilor este reprezentată de combinații binare, ternare sau mai complexe, care de regulă se pot obține atât sub formă cristalină, cât și sub formă amorfă sau sticloasă. Acest lucru a permis să se studieze în mod aprofundat pe aceleași compoziții chimice, legitățile proceselor fizice în stările dezordonată și amorfă ale materiei condensate.

Fizica sticlelor calcogenice s-a impus tot mai mult ca un capitol distinct al fizicii solidelor dezordonate, deoarece între timp, pe plan mondial s-au dezvoltat numeroase aplicații ale fenomenelor observate doar în starea solidă *necristalină* a calcogenicilor [3, 8].

Dintre fenomenele care se observă numai în starea solidă necristalină, se evidențiază modificările fotoinduse. Interesul pentru calcogenicii necristalini a crescut după ce experiențele au demonstrat pentru numeroase cazuri reversibilitatea unor fenomene foto-induse: schimbarea reversibilă a coeficientului de absorbție ori a indicelui de refracție în calcogenurile de arsen amorfe.

În ultimii ani s-au dezvoltat diverse aplicații bazate pe sticle semiconductoare calcogenice, care iși modifică parametrii electro-fizici si optici sub acțiunea unui câmp electric, ori prin expunere la radiații X. Tehnologia discurilor compacte (CD) comerciale de înaltă capacitate de înregistrare (650 – 800 MB) a evoluat surprinzător de rapid de la tipul *read only memory* (CD-ROM) prin tipul *recordable* (CD-R), la tipul *re-writable* (CD-RW). Au urmat apoi, mai recent, discurile de stocare de tip DVD (Digital Versatile Disc), care în varianta lor comercială curentă au o capacitate de stocare de 4.7 GB, însă noi generații sunt în diferite stadii de dezvoltare, dintre care cele cu capacitatea de ordinul a 100 GB sunt străpungeri relativ recente pe plan mondial [9].

J.A. Rowlands și S.O. Kasap au dezvoltat în anii 1990 un sistem de achiziție de imagini in domeniul radiației X, bazat pe seleniu, care a început să fie aplicat cu succes în radiografiile medicinale [10].

R. Symanczyk si colaboratorii [11] au pus la punct recent comutatorul electric cu consum redus de energie care lucrează la tensiuni de ordinul volților. Acești comutatori probabil vor revoluționa informatica prin redimensionarea calculatoarelor electronice.

În domeniul holografiei, J. Teteris și colaboratorii au îmbunătățit parametrii materialelor calcogenice care se pot utiliza în acest scop [12].

Mai recent S.R. Ovshinsky a dezvoltat o memorie de înaltă rezoluție bazată pe aliaje calcogenice [13] și a proiectat un sistem de prelucrare a datelor de tip rețea neuronală. Acesta se bazează pe posibilitatea imprimării tridimensionale a informației.

Teza de față abordează problematica structurii stării necristaline a materialelor calcogenice, cu accent asupra studiului transformărilor structurale induse de lumină în unele compoziții amorfe, necristaline. Se folosește în acest scop atât metoda experimentală a difracției de radiații X cât și metoda simulării structurilor necristaline, folosind modele concepute și construite fizic și relaxate apoi pe calculatorul electronic prin procedee de tip Monte-Carlo-Metropolis.

Capitolul 1 prezintă starea solidă necristalină. Pornindu-se de la definiția cristalului ideal, se discută posibilitatea definirii stării necristaline ideale. Problema diferitelor tipuri de ordini posibile în solidele necristaline este abordată ținându-se seama de cercetările recente pe plan mondial. Se trec în revistă limitările experimentale și conceptuale, și se accentuează neunicitatea structurală a stării necristaline.

Capitolul 2 tratează una dintre metodele fundamentale de studiu a structurii unui solid, cea a difracției de radiații X. Este dedusă funcția de distribuție radială și se arată modul în care se obțin informațiile structurale care pot fi obținute prin metoda difracției de radiații X.

În același capitol este prezentată contribuția autorului la îmbunătățirea metodei de măsurare a figurii de difracție pentru straturile calcogenice amorfe depuse pe plachete de siliciu. Scopul metodei este reducerea sau eliminarea influenței substratului asupra primului maxim îngust de difracție, specific materialului calcogenic.

În Capitolul 3 sunt prezentate modificările fotoinduse care pot să apară în materialele necristaline calcogenice. Aceste modificări caracterizează în mod esențial materialul necristalin, ele nu sunt observabile în cristalele calcogenice. Chiar dacă apare totuși vreo modificare fotoindusă și în unele structuri cristaline, ea este cu câteva ordine de mărime mai slabă decât la omologul necristalin de aceeași compoziție chimică.

Se analizează influența radiației ultraviolete (UV) asupra unor straturi amorfe calcogenice și se evidențiază contribuțiile originale ale autorului.

Capitolul 4 dezvoltă modelul structural al calcogenicilor pe exemplul sticlei binare As_2S_3 în ipoteza structurării nanofazice. Se prezintă metoda de realizare a modelelor structurale și calculul relaxării energetice cu ajutorul metodei Monte-Carlo programate pe calculatoare de tip PC. Modelele structurale pentru aliajele binare As-S(Se) sunt discutate în detaliu.

Tot în capitolul 4 se prezintă experiențele de simulare a fenomenelor fotostructurale efectuate de autor. În final se descriu rezultatele și se avansează un model original al transformărilor fotostructurale în materialele de acest tip.

Capitolul 5 reprezintă concluziile lucrării. Se evidențiază principalele rezultate obținute și se sintetizează contribuția autorului la înțelegerea stării necristaline calcogenice și a modificărilor induse de lumină, pe baza modelărilor asistate de calculator.

Mulțumiri

Teza aceasta este rodul colaborării multor persoane. Mulțumesc tuturor celor care m-au susținut și m-au încurajat în realizarea ei, respectiv grupurilor din București, Chemnitz, Chișinău și Sofia.

La București, mulțumesc în mod deosebit domnului Prof. Dr. Mihai Popescu, conducătorul meu științific, pentru că m-a acceptat ca doctorand și pentru îndrumarea activității mele științifice.

De asemenea, mulțumesc colegului meu Florin Sava, pentru ajutorul acordat la efectuarea calculelor de modelare și la reprezentările grafice.

De la Chemnitz, multumesc domnului Prof. Dr. Hab. Walter Hoyer, profesorul meu îndrumător de la TU-Chemnitz, Germania, pentru toată susținerea și îndrumarea mea. De asemenea, multumesc pentru colaborare și schimb de idei membrilor din grupul Prof. Hoyer: Dr. Helmut Giegengack, Dr. Thorsten Halm, Dr. Jaques Nomssi, Dr. Stephan Collard, Dr. Thorsten Alteholz și Ing. Franz Holl.

La Chișinău mulțumesc Dr. Hab. Mihai Iovu pentru probele AsSe:Sn, și pentru discuțiile și pentru îndrumările deosebit de utile în domeniul amorfilor.

De la Sofia, mulțumesc Dr. Evghenia Skordeva pentru probele Ge-Sb-Se și Ge-As-S și pentru colaborarea în domeniul straturilor subțiri.

Mulțumesc Serviciului German de Schimb Academic (DAAD) pentru bursa de aprofundare la TU-Chemnitz, care a contribuit substanțial la realizarea tezei.

Lőrinczi Ádám

Capitolul 1

Starea solidă necristalină

1.1. Cristal și non-cristal ideal

Corpurile solide reprezintă o stare condensată a materiei, care este caracterizată prin interacțiuni suficient de puternice între particulele constituente (atomi, molecule), astfel încât fiecare particulă să se mențină localizată într-un spațiu restrâns în raport cu ansamblul celorlalte particule. Din punct de vedere al dispunerii spațiale relative a atomilor, solidele se pot afla în două stări fundamental diferite: starea ordonată (cristalină) și cea dezordonată (necristalină, amorfă sau vitroasă).

Starea cristalină ideală a unui ansamblu de atomi (molecule) este acea stare în care atomii (moleculele) sunt dispuși în mod ordonat pe pozițiile (nodurile) unei rețele tridimensionale cu simetrie spațială dată, pentru care se poate defini o unitate structurală numită celulă elementară, care, printr-o combinație liniară de translații după cele trei axe de coordonate, poate reproduce întreg cristalul. Cunoașterea conținutului celulei elementare și a simetriei rețelei permite stabilirea exactă a pozițiilor în spațiu a tuturor celorlalți atomi. Datorită imperfecțiunilor, cristalul real se deosebește de cel ideal prin aceea că nu prezintă o periodicitate perfectă a așezării atomilor pe distanțe mari [3, 14].

Starea solidă necristalină este acea stare, în care modul de așezare a atomilor (moleculelor) nu prezintă periodicitate spațială, așadar lipsește simetria de translație. Aceasta înseamnă, că un non-cristal este ceva care este structurat spațial în mod diferit față de cristal.

Lipsa unei definiții precise a stării necristaline a materiei solide se datorește faptului că o structură necristalină nu poate fi specificată prin coordonatele atomilor, fiind în număr foarte mare, spre deosebire de numărul redus al atomilor dintr-o celulă elementară, în cazul cristalin. Starea necristalină poate fi caracterizată însă prin parametri statistici, pentru ansamblul particulelor constituente.

Mulți cercetători au încercat să definească o stare necristalină ideală, dar fără mari succese. Unii au definit starea necristalină ideală a unui material dat, ca acea stare care posedă structura stării lichide a acelui material, dar nimeni nu a putut spune exact în ce constă structura lichidului respectiv. Alții au sugerat că starea necristalină ideală ar avea structura "relaxată" a unor ansambluri de clusteri cu simetrie de rotație de ordin 5 și structuri icosaedrice [15].

Stevels [16] a încercat să descrie starea ideală necristalină folosind conceptul de număr de repetabilitate (NR). Acest număr furnizează o măsură a gradului de ordine a unei rețele într-o zonă limitată, definită de o rază r_0 :

$$NR = \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} CRS(r) \, 4\pi \, r^2 \, dr \, ,$$

unde CRS(r) este așa-numitul coeficient de repetare în spațiu și reprezintă media peste atomii situați în zona coeficientului de repetare liniară (CRL). Pentru un cristal perfect NR=1, iar pentru un solid necristalin ideal (neunic totuși!) NR=0. Totuși, se poate observa, că acest concept nu s-a bucurat ulterior de o popularitate deosebită în literatura de specialitate, poate și din cauza felului indirect și complex al definiției.

Observăm că în definirea unei singure mărimi de cuantificare a gradului de dezordine structurală apare o dificultate fundamentală și intrinsecă de neunicitate. Aceasta constă în fapul că pentru o structură necristalină "ideală" pot exista, evident, o varietate foarte mare de stări structurale de "sosire" perfect cristaline, la celălalt capăt al transformării necristalin-cristalin.

Lipsa de unicitate a stării necristaline este baza fenomenelor de modificare a proprietăților solidelor dezordonate sub influența diferiților factori externi. Acești factori externi pot induce tranziția sistemului necristalin dintr-o stare metastabilă într-o altă stare metastabilă. Este vorba de efectele optice, fotostructurale, efectele induse de diferite radiații, efecte induse mecanic și termic, etc.

În timp ce există numeroase divergențe în ceea ce privește definirea stării ideale necristaline, fizicienii sunt de aceeași părere cu privire la definirea stării dezordonate reale, amorfe, vitroase sau în general necristaline, ca fiind acea stare structurală în care lipsește ordinea la distanță (long-range order, LRO, în limba engleză) la scară atomică, dar la care se menține ordinea atomică în apropiere (short-range order, SRO), respectiv corelațiile atomice în primele sfere de coordinație.

Din punct de vedere calitativ, s-au acceptat în ultimii ani denumirile și relația dintre diversele denumiri de stări structurale care nu posedă ordonare structurală, precum cristalele. Astfel, cea mai generală și cuprinzătoare categorie este cea a materialelor *necristaline*. Din această categorie fac parte materialele *vitroase* sau sticloase și cele *amorfe*. Termenul *vitros* este utilizat pentru materiale masive necristaline, în timp ce termenul *amorf* s-a consacrat pentru definirea stărilor structurale necristaline ale straturilor subțiri, care prezintă totuși diferențe structurale, de împachetare semnificative față de materialul vitros.

1.2. Ordinea în apropiere (SRO), ordinea intermediară (MRO) și ordinea la distanță (LRO)

Să considerăm un cristal ideal, adică o rețea cu simetrie perfectă de translație. În acest caz se pot specifica trei vectori fundamentali de translație, necoplanari, care permit definirea exactă a poziției oricărui punct (nod) al rețelei ocupat de un atom al cristalului, oricât de departe s-ar afla el de punctul de origine al sistemului, considerat arbitrar [14]. Astfel, se spune că un cristal ideal posedă ordine la distanță, care se manifestă prin simetria de translație. Un solid necristalin nu posedă o asemenea ordine la distanță, deci nu va prezenta nici simetrie de translație.

Ordinea la distanță poate fi definită cu ajutorul funcției de densitate atomică, $\rho(r)$, adică densitatea de atomi dintr-un element de volum centrat în jurul punctului r din cristal, raportat la un nod ales în mod arbitrar, ca origine.

Într-un cristal, funcția de corelație $\langle \rho(r) \cdot \rho(r+R) \rangle$ fluctuează în jurul valorii ρ_0^2 , când distanța R crește oricât de mult, în timp ce în cazul unui corp necristalin această funcție tinde la valoarea sa limită ρ_0^2 . Imaginea de difracție a structurii unui solid se numește diagramă de difracție, care este strâns legată de mărimea denumită factor de structură (definit în Capitolul 2). Aceasta se obține prin împrăștierea radiației X, a electronilor sau a neutronilor. Imaginea de difracție este transformata Fourier a funcției de corelație.

Din examinarea imaginii de difracție se poate spune ceva despre comportarea asimptotică a funcției de corelație: dacă imaginea de difracție este discontinuă și conține singularități de funcții δ , atunci funcția de corelație $\rho(r)$ va conține termeni care oscilează fără amortizare și deci funcția de corelație nu poate tinde către valoarea sa limită pentru valori mari ale lui r. Dacă există o anumită lărgire a maximelor (picurilor) de difracție (evident, în afara lărgirii instrumentale) transformata sa Fourier trebuie să se amortizeze în spațiul real. În concluzie, condiția necesară și suficientă ca un ansamblu de atomi să nu aibă ordine la distanță este ca diagrama de difracție să nu conțină maxime (picuri) înguste, ascuțite. Dacă pe diagrama de difracție sunt linii înguste, înseamnă că în structura dată există ordine la distanță.

Orice abatere de la îngustimea ideală înseamnă alterarea ordinii la distanță. Cel mai simplu efect de lărgire a liniei de difracție este dat de reducerea dimensiunii blocurilor cu ordonare atomică perfectă, efect ce se observă în cazul unui material policristalin.

Dacă se pierde simetria de translație, ceea ce rămâne nu este o dezordine totală, un haos total, ci un tip special de ordonare, care a primit denumirea de ordine în apropiere (short-range order, SRO). În acest domeniu, între cristal și amorf se mențin asemănări puternice, în particular se menține prima sferă de coordinație, adică numărul și orientarea spațială relativă a vecinilor,

deoarece aceleași forțe chimice și aceleași legături acționează în ambele stări structurale ale unui substanțe date.

Precizăm, că ordinea în apropiere nu este același lucru cu ordinea locală, care este definită la compușii solizi prin configurații limitate spațial, de structură precisă, pentru compoziția dată.

Următoarea sferă de coordinație (sfera a 2-a) este influențată de poziția primei sfere datorită micilor deviații de poziții și de unghiuri între legăturile covalente (dacă ne referim la solidele covalente, cu legături direcționate), care permit acomodarea atomilor cu o libertate mai mare. A treia sferă de coordinație va începe deja să "uite" de configurația primei sfere, deoarece constrângerile spațiale sunt atenuate de către fluctuațiile mari de poziție ale atomilor în jurul pozițiilor ideale din cristal din sfera a doua de coordinație. Se poate afirma că, treptat, se pierd constrângerile de așezare ordonată specifice stării cristaline și dictate de caracterul direcțional al forțelor interatomice.

Prin urmare, ordinea în apropiere denotă o ordonare aproape perfect cristalină în prima sferă de coordinație, care datorită cumulării micilor abateri se pierde pe parcursul a trei – patru distanțe interatomice.

Prin pierderea ordinii la distanță apar în mod inevitabil fluctuații, și prin urmare vom avea distribuții de distanțe de legătură, respectiv de unghiuri dintre legături. Ele sunt prețul plătit de ordonarea dictată de forțele chimice, când se pierde ordinea perfectă cristalină.

În unele categorii de solide, ca de exemplu compuşii și aliajele calcogenice (materiale care au în compoziție unul sau mai multe elemente calcogenice – S, Se, Te), a fost evidențiată o ordine deosebită, numită ordinea intermediară (medium-range order, MRO) dictată de propagarea ordinii în apropiere spre sfere de coordinație mai îndepărtate, datorită flexibilității de poziționare a atomilor cu coordinație mică (2 pentru S, Se, Te și 3 pentru As) într-un compus. Această ordine se poate extinde până la sferele de coordinație 4-8 și indică o ordonare pe un parcurs dublu față de ordinea în apropiere. Conceptul de ordine intermediară a fost introdus printre primii de M. Popescu [17] și J.C. Phillips [18].

S.R. Elliott [19] a propus o clasificare a ordonării în solidele necristaline prin definirea a trei tipuri de ordine, din punct de vedere al extinderii spațiale a acestora:

- ordinea în apropiere (short-range order, SRO);

- ordinea intermediară (medium-range order, MRO), și

- ordinea la distanță (long-range order, LRO).

Prima categorie (SRO) este asociată corelațiilor de 4 atomi și este specifică amorfilor covalenți în care se poate defini un unghi diedru. Această ordonare se extinde până la 0,3–0,5 nm.

În cea de-a doua categorie (MRO) apar configurații suprastructurale: inele și clusteri. Această ordine se extinde între 0,5 - 0,8 nm, în funcție de mărimea inelelor sau a clusterilor care se pot agrega în mod stabil.

A treia categorie de ordine (LRO) implică și modificarea conectivității și a dimensionalității rețelei. Apar straturi neregulate, diverse formațiuni structurale mai extinse pe două sau trei dimensiuni. Această ordonare se extinde între 0,8 - 1 nm.

În multe cazuri este interesant de studiat un compus necristalin în lumina informațiilor avute deja despre structura și proprietățile compusului cristalin corespondent. Astfel, se poate observa care proprietate fizică este favorizată și în ce masură, în fiecare dintre cele două stări. De asemenea, se găsesc și caracteristici care apar în varianta necristalină a unui compus, dar nu se manifestă în cazul structurii cristaline corespunzătoare, cum este de exemplu procesul de fotoîntunecare (photodarkening, PD) sau de fototransparentizare (photobleaching, PB) la As₂S₃ și la alte compoziții [19a].

Ioffe și Regel discută efectul diferitelor tipuri de ordini asupra proprietăților de transport în substanțe cristaline și necristaline [19b].

S-a constatat că proprietățile structurale ale unui material necristalin sunt determinate de compoziția sa chimică și de modul de preparare. Astfel, de exemplu, pentru aceeași compoziție se vor obține seturi de valori semnificativ diferite ale caracteristicilor studiate pentru materialul masiv (bulk), respectiv pentru un strat subțire al aceluiași material.

În general, se poate spune că metodele de preparare și depunere de straturi subțiri modifică prin natura lor ordonările structurale la distanțe mai mari (LRO) deja existente în materialul țintă din care se face depunerea, favorizând astfel o structură mai afânată a stratului subțire, în care domină ordinea în apropiere (SRO) și cea intermediară (MRO). Pe de altă parte un tratament termic corespunzător aplicat stratului subțire, poate ajuta la dezvoltarea ordinii pe distanțe mai extinse, prin faptul că prin creșterea agitației termice favorizează potrivirea mai bună a constituenților separați de barierele de potențial care se creează la depunerea inerent neideală a constituenților țintei.

Capitolul 2

Metoda difracției de radiații X în studiul structurilor necristaline

Structurile cristaline precum și cele necristaline au putut fi investigate în mod sistematic odată cu descoperirea fenomenului de difracție a radiației X pe rețelele de atomi, în anul 1912 de către W.H. Bragg și W.L. Bragg. Ulterior Max von Laue a dezvoltat teoria generală a difracției.

Mai târziu s-a arătat, că atât electronii cât și neutronii suferă fenomenul de difracție pe rețelele atomice, prin undele de Broglie asociate.

Fenomenul general de difracție reprezintă o unealtă valoroasă pentru investigarea structurilor la scară atomică. Datorită și simplității aparaturii de difracție, cea mai răspândită metodă de analiză structurală este difracția de radiații X. Radiația utilizată pentru analiză structurală este radiația X dură, cu lungime de undă situată în domeniul 0,5 – 3,0 Å. Ea este radiația X caracteristică a materialului anodului (de obicei Cu, Ni sau Mo), utilizat in tubul de radiații X. Radiațiile X pentru investigarea structurii materialelor sunt produse și utilizate în aparatele dedicate, numite difractometre, sau în instalații speciale prevăzute cu "camere de difracție".

2.1. Împrăștierea radiației X pe electronii unui atom. Factorul de formă atomic

Fie o undă electromagnetică plană care întâlnește un electron liber. Ca urmare a interacțiunii, electronul va fi pus in mișcare cu frecvența acelei unde [14, 20].

Ecuația de mișcare va fi:

$$m\ddot{\vec{x}} = e\vec{E} = e\vec{E}_0 e^{i\,\omega t} \tag{2.1}$$

de unde

$$\ddot{\vec{x}} = \frac{e\vec{E}_0}{m} e^{i\,\omega t},\tag{2.2}$$

unde ω este pulsația radiației incidente.

Direcția de oscilație a electronului va coincide cu cea a forței aplicate, adică cu direcția vectorului electric al câmpului electromagnetic incident.

Electronul oscilant devine sursă de unde sferice cu amplitudinea:

$$|\vec{E}_{\hat{i}}| = \frac{e\vec{x}\sin\phi}{c^2R}$$
(2.3)

unde R este distanța până la un punct în care se măsoară amplitudinea iar φ este unghiul dintre direcția de împrăștiere și cea a vectorului electric \vec{E} din unda incidentă. Așadar, *împrăștierea radiației electromagnetice este o funcție nesferică având forma unor lobi extinși pe direcția de incidență*.

Funcția de împrăștiere pe un atom se exprimă prin factorul atomic de formă (de împrăștiere) f, adică prin raportul dintre amplitudinea undei împrăștiate de un atom și amplitudinea undei împrăștiate de un electron liber: $f=I_{at}/I_{e}$.

Dacă toți electronii unui atom ar fi punctuali și situați în aceeași poziție spațială, atunci f=Z unde Z este numărul de ordine al elementului respectiv.

Deoarece dimensiunea atomului obișnuit este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiației X folosite în experiența de împrăștiere, atunci între undele împrăștiate de diferiți electroni se vor evidenția diferențe de fază. Aceste diferențe de fază sunt nule în cazul în care unghiul 20 dintre direcția de împrăștiere și cea incidentă este nul. La acest unghi factorul atomic de împrăștiere, f, are valoarea maximă. Factorul atomic de împrăștiere depinde de 20 și λ prin funcția sin θ/λ și scade cu unghiul de împrăștiere.

2.2. Intensitatea împrăștiată de un ansamblu de atomi. Factorul de structură.

Fie un ansamblu de N atomi situați în poziții oarecare în spațiu. Intensitatea unui fascicul de radiații X monocromatice (adică de o lungime de undă λ bine precizată) împrăștiată pe acest ansamblu de atomi, se va exprima prin formula:

$$\mathbf{I} \sim |\mathbf{F}|^2 = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^* \tag{2.4}$$

F se numește *factorul de structură* al ansamblului și are expresia (2.5):

$$F = \sum_{i=1}^{N} f_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} .$$
 (2.5)

Mărimea $|F|^2$ leagă factorul atomic de împrăștiere, adică intensitatea împrăștierii în diferite direcții în spațiu, de efectul de interferență între undele provenite de la diferiți atomi:

$$|\mathbf{F}|^{2} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mathbf{f}_{i} \mathbf{f}_{j} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}}$$
(2.6)

unde $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$ este vectorul de împrăștiere sau vectorul undei împrăștiate (\vec{s}_0 și \vec{s} sunt versorii direcțiilor incidentă și împrăștiată) iar $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Observăm că $\left|\vec{k}\right| = k = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$, unde θ este jumătatea unghiului de împrăștiere, dintre versorii \vec{s} și \vec{s}_0 .

În continuare, să considerăm, pentru simplitate, că toți ceilalți factori de care depinde intensitatea sunt înglobați în mărimea intensitătii, notată cu I. Atunci se va putea scrie egalitatea :

$$\mathbf{I} = |\mathbf{F}|^2 \tag{2.7}$$

Ne propunem, în continuare, să calculăm intensitatea medie împrăștiată de ansamblul de N atomi, considerat rigid, când acesta ia toate orientările posibile în spațiu, cu egală probabilitate:

$$\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{4\pi r_{ij}^{2}} \int_{0}^{\pi} e^{-ikr_{ij}\cos\phi} 2\pi r_{ij}^{2} \sin\phi d\phi = \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$
(2.8)

Se obține astfel așa numita *ecuație a lui Debye*:

$$I = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} f_{i} f_{j} \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$
(2.9)

Se remarcă faptul că, datorită nerepetării celulei elementare în spațiu, fiind vorba de un ansamblu de ordinul de mărime a unei celule elementare, aspectele pur cristaline, adică liniile de difracție, nu există. Ele sunt înlocuite cu maxime largi, situate în dreptul acestora. Așadar, un ansamblu mic de atomi, chiar cristalin, nu poate da linii de difracție înguste. Figura de difracție, așa cum este, conține informații structurale prețioase asupra ansamblului de atomi. Acestea sunt, în primul rând, distanțele de ordinul 1 și cele de ordin 2 dintre atomi, adică pozițiile primelor sfere de coordinație. Sferele de coordinație nu sunt complete și, de aceea, informația asupra mărimii sferelor de coordinație (adică numărul de atomi din fiecare sferă de coordinație) nu are relevanță.

2.3. Funcția de distribuție radială

Să considerăm acum că avem de-a face cu un ansamblu mult mai mare de atomi situați într-o zonă definită din spațiu. Să presupunem că distribuția acestor atomi este dezordonată, adică să presupunem că avem de-a face cu un corp solid necristalin (fig. 2.2). Să mai presupunem că acest solid poate lua toate orientările posibile în spațiu. Să exprimăm figura de interferență (curba de împrăștiere sau diagrama de difracție de radiații X) a solidului considerat:

$$I = \sum_{i=1}^{N} f_{i}^{2} + \sum_{i=1}^{N} f_{i}^{2} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} e^{-i\vec{k}\vec{t}_{j}}$$
(2.11)

Să introducem acum funcția de densitate de atomi sub forma $\rho_i(\vec{r}_{ij})$:

$$I = \sum_{i} f_{i}^{2} + \sum_{i} f_{i}^{2} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}_{ij}} \rho_{i}(\vec{r}_{ij}) dV_{j}$$
(2.12)

Dacă considerăm că avem de-a face cu un singur tip de atomi atunci factorul atomic f_i va lua aceleași valori, f, pentru toți atomii (pentru un k fixat).

Să considerăm densitatea medie a probei, ρ_0 . Scăzând și adunând pe ρ_0 vom obține expresia:

$$I = \sum_{i} f_{i}^{2} + \sum_{i} f_{i}^{2} \int (\rho_{i} - \rho_{0}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} dV_{j} + \sum_{i} f_{i}^{2} \int \rho_{0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} dV_{j}$$
(2.13)

unde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Pentru o distanță fixă $\vec{r}_{ij} = \vec{r}$, vom avea deci:

$$\rho_{i}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \langle \rho_{i}(\vec{r}_{ij}) \rangle$$
(2.14)

adică $\rho_i(\vec{r})$ este media peste toți atomii din probă situați la o distanță \vec{r} de un atom central oarecare, de indice i.

Pentru o probă necristalină, dispariția ordinii în apropiere se manifestă prin faptul că funcția $\rho(\vec{r}) - \rho_0$ tinde la zero pentru distanțe \vec{r} mai mari decât câteva distanțe interatomice. Așadar, în integrala ce conține pe $\rho_i(\vec{r}) - \rho_0$, suma peste "i" poate fi înlocuită cu N.

Dacă nu avem orientare preferențială în probă, $\rho_i(\vec{r}) - \rho_o$ va avea simetrie sferică și putem deci scrie: $\rho(r) - \rho_o$. Termenul intensității difractate, care conține integrala ce implică expresia $\rho(r) - \rho_o$, va deveni:

$$\sum_{i} f_{i}^{2} \int (\rho_{i} - \rho_{0}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}} dV_{j} = N f^{2} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\pi} (\rho(r) - \rho_{0}) e^{-ikr\cos\phi} 2\pi r^{2} \sin\phi d\phi dr = N f^{2} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} [\rho(r) - \rho_{0}] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (2.15).$$

Dacă rescriem întreaga expresie a lui I, vom obține:

$$I = N f^{2} + N f^{2} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} \left[\rho(r) - \rho_{0} \right] \frac{\sin k r}{k r} dr + f^{2} \sum_{i} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}_{i}} \int \rho_{0} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_{j}} dV_{j}$$
(2.16)

Să calculăm acum suma după i. Notând cu z componenta lui \vec{r}_i de-a lungul lui \vec{k} vom avea A(z)dz volumul probei între pozițiile z și z+dz și $\rho(z)A(z)dz$ numărul de atomi din probă situați între z și z+dz. Vom putea scrie:

$$\sum_{i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{i}} = \int e^{-i\,k\,z} \,\rho(z) A(z) \,dz$$
(2.17)

Proba fiind amorfă, $\rho(z)$ poate fi considerat identic cu ρ_o . Atunci relația pentru intensitatea I difractată devine:

$$I = N f^{2} + N f^{2} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} [\rho(r) - \rho_{0}] \frac{\sin k r}{k r} dr + f^{2} \rho_{0}^{2} \int e^{-ikz} A(z) dz \int e^{ikz} A(z) dz \quad (2.18)$$

difracția Fraunhofer
(interferența dintre vecinii apropiați) (interferența dintre vecini depărtați)

Să evaluăm ultimul termen folosind aproximația Fraunhofer pentru care eroarea nu este prea mare, dacă avem de-a face cu o *probă sferică* de rază R:

$$\int e^{-ikz} A(z) dz = \int_{-R}^{R} e^{-ikz} \pi (R^2 - z^2) dz = \frac{4\pi}{3} R^3 \Phi(kR)$$
(2.19)

Deoarece N = $4\pi/3 R^3 \rho_{o}$, va rezulta expresia (2.20):

$$I = N f^{2} + N f^{2} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} [\rho(r) - \rho_{0}] \frac{\sin k r}{k r} dr + N f^{2} \frac{4\pi}{3} R^{3} \rho_{0} \Phi^{2}(k R)$$
(2.20)

unde:
$$\Phi(kR) = \frac{3}{(kR)^2} \left(\frac{\sin kR}{kR} - \cos kR \right) .$$
(2.21)

Să evaluăm ultimul termen din relația (2.20):

Pentru $\theta = 3^{\circ}$, R = 1 mm; $\lambda = 1$ Å şi $\rho_{o} = 0,1$ at/A³, se obține media lui Φ^{2} după toate direcțiile în spațiu:

$$<\Phi^{2}(kR)>=\frac{9}{(kR)^{4}}\cdot<\frac{\sin kR}{kR}-\cos kR>=\frac{9}{2(kR)^{4}}$$
 (2.22)

deoarece $< \cos kR >= \frac{1}{2}$ și $\frac{\sin kR}{kR} \approx 0$.

In final, termenul pe care am vrut să-l evaluăm va lua valoarea:

$$\frac{6\pi\rho_0}{R^4k^4}Nf^2 = 1,2 \times 10^{-6}.$$
 (2.23)

Așadar, al treilea termen din ecuația (2.20) este o împrăștiere, care, abia la unghiuri foarte mici devine semnificativă. Prin urmare, vom neglija ultimul termen din expresia lui I, deoarece intensitatea la unghiuri foarte mici este acoperită de fasciculul primar de radiație X și, deci, nici măcar nu poate fi determinată. În consecință, expresia lui I va deveni:

$$\frac{I}{N} = f^{2} + f^{2} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} [\rho(r) - \rho_{0}] \frac{\sin kr}{kr} dr.$$
 (2.24)

Vom nota cu i(k) mărimea numită *intensitate redusă*, mărime accesibilă experimental:

$$i(k) = \frac{I/N - f^2}{f^2}$$
(2.25)

Se obține imediat următoarea expresie finală derivată din relația (2.24):

$$k i(k) = 4\pi \int_{0}^{2} r[\rho(r) - \rho_{0}] \sin(kr) dr \qquad (2.26)$$

Ținând seama de proprietatea transformatei Fourier, potrivit căreia o funcție G(k) de forma:

$$G(k) = 4\pi \int_{0}^{\infty} H(r) \sin kr \, dr \qquad (2.27)$$

se transformă în altă functie H(r) de forma:

$$H(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty G(k) \sin kr \, dk \,, \qquad (2.28)$$

rezultă că suntem în situația favorabilă în care putem aplica o transformare Fourier funcției ki(k). Efectuăm transformarea și obținem:

$$r(\rho(r) - \rho_0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k \, i(k) \sin kr \, dk \,.$$
 (2.29)

Astfel, vom putea scrie expresia finală a unei funcții foarte importante, care descrie aspectele structurale ale corpului necristalin. Este *funcția de distribuție radială* (FDR), definită prin:

$$FDR = 4\pi r^2 \rho(r), \qquad (2.30)$$

m

care exprimă structura medie în jurul unui atom mediu. Mărimea $4\pi r^2 \rho(r) dr$ reprezintă numărul mediu de centri atomici situați între distanțele r și r+dr, pornind de la un atom oarecare, considerat central.

$$FDR = 4\pi r^{2} \rho(r) = 4\pi r^{2} \rho_{0} + \frac{2r}{\pi} \int_{0}^{\infty} ki(k) \sin kr \, dk \qquad (2.31)$$

Aceasta este *ecuația lui Zernike* (1927). Ea a fost aplicată la studiul ordinii în apropiere din mercurul lichid, de către Debye și Mencke în 1930.

Mai menționăm că ecuația lui Zernike poate fi generalizată pentru un solid cu mai multe tipuri de atomi [20]. Dacă notăm cu K_i numărul efectiv de electroni ai atomului i și cu c_i concentrația atomilor de tip i din solid, vom putea scrie:

$$FDR = 4\pi r^{2} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} c_{j} K_{i} K_{j} \rho_{ij}(r) = 4\pi r^{2} \left(\sum_{i=1}^{m} c_{i} K_{i} \right) \rho_{0} + \frac{8\pi r}{4\pi^{2}} \int_{0}^{\infty} k \frac{I - N \sum_{i=1}^{m} c_{i} f_{i}^{2}}{N f_{e}^{2}} \sin kr \, dk \,, \quad (2.32)$$

unde f_e este factorul atomic mediu al atomilor din solid. Funcția din membrul stâng reprezintă funcția de distribuție atomo-electronică, ρ_{ij} fiind densitatea atomilor de tip j din jurul atomilor de tip i. Această funcție (FDR) poartă informația esențială asupra structurii la scară atomică, accesibilă prin metoda difracției de radiații X.

Pozițiile sferelor de coordinație sunt date de pozițiile primelor maxime din FDR. Ariile acestor maxime (exprimate în unități electronice) dau riguros mărimea sferei de coordinație medii, adică numărul de atomi situați la distanța r față de un atom mediu considerat central.

2.4. Contribuții la metodica de măsură a factorului de structură pentru straturi necristaline

În timp ce măsurarea diagramei de difracție RX pentru materialele necristaline în stare masivă nu implică dificultăți deosebite, în cazul straturilor subțiri amorfe depuse pe un suport solid, separarea contribuției nete a stratului subțire de contribuția parazită a substratului este uneori foarte dificilă. În cazul unor straturi foarte subțiri contribuția substratului la diagrama de difracție RX a probei poate fi dominant. Efectul substratului se manifestă puternic în cazul compușilor calcogenici, dopați sau nedopați, datorită puterii lor mai reduse de împrăștiere (având numere de ordine Z medii, și structură neordonată cristalin), în timp ce substratul monocristalin reflectă puternic, datorită structurii cristaline foarte ordonate.

Un studiu mai detaliat pe această temă a fost realizat pe două seturi de probe de straturi subțiri calcogenice depuse pe substrat de siliciu monocristalin. Rezultatele studiului au fost publicate în [21].

Prezentăm problema și metodele propuse pentru rezolvarea lor, deoarece ele sunt de importanță deosebită la investigarea structurii stratrurilor subțiri amorfe în general, și formează o parte importantă din contribuțiile proprii la studiul amorfilor calcogenici.

2.4.1. Problema substratului în cazul straturilor subțiri

Substratul de siliciu are un rol important în cristalizarea, în vitrificarea și oxidarea fotoindusă a straturilor de As₅₀Se₅₀ [22]. Delimitarea efectului substratului pe o diagramă de difracție de radiații X de multe ori nu este o sarcină simplă, deoarece un plan cristalografic perfect al substratului de siliciu (Si) orientat însă necontrolat din faza de producție și tăiere față de suprafața pe care se depune stratul subțire, poate produce un maxim larg tocmai în regiunea primului maxim îngust de difracție (first sharp diffraction peak, FSDP). Acest maxim prezintă un interes deosebit la investigarea prin difracție RX a proprietăților structurale a straturilor subțiri amorfe, deoarece prin parametrii de poziție- și semi-lărgime unghiulară poartă informații prețioase despre structura amorfă a stratului (distanța "cea mai des întâlnită" între formațiunile constituente, respectiv pe un domeniu cât de mare sunt strânse asemenea distanțe).

Pentru straturi subțiri cu textură redusă (fără orientări preferențiale), o metodă de evitare a maximelor parazite de substrat cristalin a fost descrisă de Zevin [23]. Această metodă constă în introducerea unei mici asimetrii în unghiul θ , la incidența razelor X pe proba de investigat. Această mică asimetrie nu va afecta decelabil diagrama de difracție dată de o substanță amorfă,

însă va fi suficientă pentru a asigura formarea maximelor date de substratul monocristalin, în afara contorului.

Maxime similare nedorite și atribuite substratului de siliciu în diagramele de difracție RX au fost observate și de către Collard și Hoyer [24] pe straturi subțiri dure de nitruri de carbon. Ei au propus rotirea probei în propriul plan pentru a elimina acest maxime provenit de la substratul de siliciu.

În cazul straturilor subțiri amorfe studiate în această lucrare prin metoda difracției de radiații X s-a observat de asemenea un maxim pronunțat, situat chiar în regiunea FSDP a straturilor subțiri studiate, care prezenta o formă asimetrică și s-a dovedit a fi foarte sensibil la orientarea suportului în propriul plan. În această lucrare s-a identificat acest maxim străin ca fiind "picul de scăpare" (în limba engleză: escape-peak, EP) [25].

În această lucrare se analizează sistematic și cu atenție efectul rotirii probei în propriul plan în domeniul unghiular al FSDP pe diagrama de difracție RX, asupra acestui maxim dat de substratul de siliciu. În final propunem o metodă pentru minimizarea lui, și o altă metodă pentru evitarea lui completă, atunci când situația o permite.

2.4.2. Detalii experimentale

S-au investigat două serii de probe de straturi subțiri amorfe. Prima serie este alcătuită din trei probe de $As_{50}Se_{50}$:Sn de grosime de circa 5 µm. Compozițiile lor sunt: $As_{50}Se_{50}$ (notat A0), $(As_{50}Se_{50})_{90}$:Sn₁₀ (A10N) și $(As_{50}Se_{50})_{90}$:Sn₁₀ și iluminat cu radiație UV (A10L).

A doua serie are compoziția $Ge_{27}Sb_{13}Se_{60}$ și o grosime de start de 2-3 µm. Acestă serie este formată din patru probe: stratul depus (notat FN), un strat depus și iluminat cu radiație UV (notat FL), un strat depus și tratat termic (notat AN), și un strat depus, tratat termic și iluminat UV (notat AL).

Pentru studiul structural s-a folosit metoda difracției de radiații X (X-ray diffraction, XRD) la temperatura camerei pe un difractometru de tipul *Seiffert XRD-7*, cu tub de raze X cu anticatod din Cu. Tensiunea înaltă aplicată pe tub pentru generarea radiației X a fost U = 40 kV.

Goniometrul acestui difractometru permitea rotirea controlată asistată de calculator a probei în propriul plan.

2.4.3. Rezultate și interpretarea lor

În aproximația modelului de straturi ondulate, dezordonate ale amorfului, zona primului maxim îngust de difracție (FSDP) a diagramei de difracție RX, este cea mai sensibilă la orice modificare structurală petrecută în proba amorfă. Aceste posibile modificări structurale caracteristice se reflectă, la nivelul ordinii intermediare (MRO).

Diagramele de difracție RX inițiale prezentau diferențe foarte mari în intensitatea și în poziția unghiulară a maximului larg din zona FSDP a diagramei, chiar și pentru aceeași probă la o remăsurare ulterioară. Această zonă unghiulară sensibilă se întinde de la 13 la 16 grade în 2 θ , ceea ce corespunde în aproximația modelului de straturi ondulate la o distanță de cvasiperiodicitate de 5,5 – 6,8 Å.

În continuare, observând că această nereproductibilitate a diagramei de difracție RX este legată de orientarea probei în planul propriu, prin intermediul substratului probei, am dorit găsirea unei referințe sistematice relativ la substrat. Astfel, pentru fiecare probă din cele două seturi, s-a poziționat contorul de achiziție la unghiul $2\theta = 15^{\circ}$, unde s-a observat cea mai pronunțată fluctuație de intensitate, și s-a înregistrat câte o diagramă de scanare I=I(Φ) ($\Phi = 0 - 360$)^o, prin rotirea pas-cu-pas, controlată de calculator, a suportului de probă, în jurul normalei la planul probei. Astfel, obținem influența substratului la diagrama de difracție RX pentru diferite orientări ale substratului, cu $2\theta = 15^{\circ}$ păstrat constant. Figurile 1 și 2 prezintă aceste scanări I=I(Φ) pentru cele două seturi de probe. Valorile intensităților sunt date în unități de cuante pe secundă (cps).



AsSe:Sn la 2θ =15 grade.



Se observă pe aceste figuri, că dacă nu am avea contribuție de la substratul monocristalin, atunci în Fig.1 și 2 ar trebui să avem câte o dreaptă orizontală, pentru fiecare strat subțire amorf în parte. Însă, aceste curbe care apar, și se datorează foarte probabil tăierilor imperfecte a monocristalelor care sunt substratele de probe, arată că există orientări în planul propriu al substratului (a probei), pentru care contribuția substratului se minimizează (zona palierelor cu minime), și alte orientări, cu contribuție maximă, respectiv orientări cu contribuții intermediare.

Observăm și faptul, că valorile intensităților fasciculelor difractate în cazurile contribuțiilor maxime a substraturilor, sunt multipli ai valorilor intensităților din cazul contribuțiilor minime de substrat. Între aceste două situații limită, putem avea o multitudine de situații intermediare, practic aleatoare, depinzând de poziționarea particulară a unei probe la o masurătoare de difracție RX.

Următoarea etapă în investigarea sistematică a probelor de straturi subțiri a fost înregistrarea a câte două diagrame de difracție RX, de tipul I=I(2 θ), pentru fiecare probă în două situații diferite: una cu suportul rotit astfel, încât substratul să contribuie cât mai puțin (palierul cu minim), și cealalta cu suportul rotit astfel, ca de la substrat să avem o contribuție maximă (zona crestelor cu maxime pe diagrama I(Φ)). Astfel, vom putea compara cele două situații limită: cazul contribuției minime, respectiv maxime. În timpul celor două masurări pentru fiecare probă, proba nu a fost scoasă din suportul de probă, pentru a se păstra riguros valabilitatea orientării stabilite cu ajutorul diagramei de scanare I(Φ) din Fig.1 și 2.

Figurile 3 și 4 prezintă diagramele suprapuse în cele două cazuri extreme, pentru câte un reprezentant din cele două seturi de probe:



Este foarte important de subliniat, precum se observă și din Fig.3, și 4, că poziția unghiulară a maximului FSDP poate migra între anumite limite, în funcție de structura stratului

curent studiat. Astfel, pot apare situatiile, ca la unele compozitii FSDP să "intre" complet sub maximul EP care provine de la substrat, iar la alte compoziții această suprapunere să fie doar parțială.





În Fig.5 și Fig.6 arătăm suprapunerea măsurătorilor de difracție RX în cazurile cu contribuție maximă de la substrat.

Fig. 6. Ecranarea completă a FSDP de către EP la unghi ϕ nefavorabil, la probele de Ge₂₇Sb₁₃Se₆₀.

20 (deg)

După cum se remarcă și din Fig.5 și Fig.6, suprapunerea situațiilor de maxim din partea substratului, ne permite să remarcăm aceeași poziție unghiulară a vârfului maxiumului asimetric, stabilă în imediata vecinătate a valorii $2\theta=15^{\circ}$, indiferent de compoziția stratului măsurat.

Tabel 1. Parametrii EP ai probelor de AsSe:Sn						
Probele	Poziție maxim,	Qasi-perioada,				
AsSe:Sn	2θ (deg)	d (Å)				
A 0	15.05	5.88				
A 1 N	14.99	5.90				
A 1 L	15.06	5.87				

bel 1. Parametrii E	P ai probelor de AsSe:Sn	
---------------------	--------------------------	--

Probele	Poziție maxim,	Qasi-perioada,
Ge ₂₇ Sb ₁₃ Se ₆₀	20 (deg)	d (Å)
F N	14.96	5.92
F L	15.06	5.88
A N	14.90	5.94
A L	15.00	5.90

Tabel 2. Parametrii EP ai probelor de Ge₂₇Sb₁₃Se₆₀

În Tabelele 1 și 2 sunt trecute valorile numerice obținute pentru parametrii EP ai celor două seturi de probe. Se observă o statistică foarte strânsă a acestor valori în jurul poziției unghiulare de 15°, în limita erorii de ± 0.02 (°2 θ) de estimare a poziției maximului, ceea ce poate fi considerată ca o dovadă că toate aceste maxime sunt date de contribuția substratului.

Maximul (picul) "de scăpare" (EP) este produs de fluorescenta secundară care apare în interiorul contorului. Ea este generată de către cuantele incidente, care au energia egală cu suma energiei necesară producerii fenomenului de fluorescentă, plus energia dorită a se măsura. Aceste energii din urmă, se stabilesc în prealabil cu ajutorul nivelului de prag și a deschiderii de fereastră, selectate în unitatea de achiziție electronică a lanțului de măsură. Însă cuantele de energii mai mari ca cele dorite a fi măsurate, nu pot fi decelate de discriminatorul electronic a lanțului de măsură, dacă prin cedarea unei părți a energiei pentru activarea fluorescenței, cuantele vor rămâne cu o energie care se potrivește ca nivel de prag și fereastră, cu cele stabilite anterior. În condițiile uzuale de măsurare cu radiații X, fasciculul incident de raze X conține asemenea cuante, care provin din spectrul alb nemonocromatizat [25].

Din considerentele de mai sus, observăm, că apariția EP este un fenomen cu prag: el nu apare pentru orice cuantă din spectrul alb (chiar dacă ar intra în contor), decât pentru cele care satisfac condiția energetică amintită în paragraful anterior. Pragul energetic de la care se activează EP depinde de tipul (materialul) contorului.

Putem spune prin urmare, că dacă se utilizează un spectru RX în care energia maximă a cuantelor spectrului alb nu este suficient de mare să declanșeze fluorescența din materialul contorului, atunci maximul EP nu va apare. Această metodă presupune însă o diminuare considerabilă a tensiunii înalte de pe tubul de generare a radiațiilor X, ceea ce va diminua mult intensitatea fasciculului RX de măsură. În acest caz intensitatea fasciculului difractat și înregistrat ca diagramă de difracție RX poate fi atât de mică, încât să nu conțină suficiente detalii structurale, pentru care s-a efectuat de fapt măsurătoarea.

O altă cale de îmbunătățire a diagramei de difracție RX poate fi utilizarea unui monocromator în fasciculul de radiații X. Dar se cunoaște, că și monocromatizarea reduce foarte mult din intensitatea fasciculului de studiu. Pe de altă parte, trebuie estimat cu grijă, ce lungime de undă monocromatică se utilizează, pentru a se evita o eventuală activare a fluorescenței chiar de către fasciculul monocromatizat.

Observăm că, atât în cazul reducerii tensiunii înalte de generare a radiației X, cât și în cazul utilizării unui monocromator, durata măsurătorilor de radiații X va trebui mărită, pentru a obține o statistică suficient de bună a numărului de cuante înregistrate din fasciculul de intensitate mult slăbită.

2.4.4. Concluzii

Măsurările caracteristicilor ordinii structurale la distanță medie (MRO) a materialelor vitroase sau amorfe necesită alegerea și definirea atentă a condițiilor experimentale, pentru a obține diagrame reproductibile ale unei probe. Acest lucru este în mod accentuat necesar, dacă se studiază straturi subțiri amorfe depuse pe un substrat monocristalin, ca de exemplu suporții de siliciu, pe larg utilizați în acest scop.

Maximul EP, care poate apare prin interacția substratului monocristalin cu spectrul alb al fasciculului incident de radiații X, este foarte sensibil la orientarea probei în planul propriu. Totodată, domeniul unghiular unde poate apărea EP este tocmai zona de interes major al maximului FSDP a structurii amorfe studiate.

Din aceste cauze măsurătorile de difracție de radiații X la straturile subțiri amorfe trebuie organizate și conduse cu grijă, pentru a evita eventuale interpretări structurale greșite, care pot apare dacă EP se suprapune peste FSDP, ori acoperă în întregime FSDP.

În această lucrare s-au prezentat două soluții la problema apariției EP. Metoda rotirii controlate a suportului permite minimizarea aproape până la dispariție a contribuției EP la diagrama de difracție RX. Metoda reducerii tensiunii înalte care generează radiațiile X, poate chiar preveni apariția maximului EP.

Capitolul 3

Modificări fotoinduse în materiale calcogenice necristaline

3.1. Descrierea modificărilor fotoinduse

Modificările structurale fotoinduse pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere. Una dintre aceste clasificări este cea care deosebește modificările induse după caracterul izotrop (scalar) ori anizotrop (vectorial) a stării finale în care ajunge materialul în urma transformării. O altă clasificare poate fi făcută în funcție de reversibilitatea transformării. Putem avea astfel transformări structurale fotoinduse reversibile sau ireversibile [3, 26]. Mai întâi enumerăm transformările fotostructurale din punct de vedere al reversibilității lor, după care le vom discuta după natura lor scalară sau vectorială.

Modificările cele mai interesante din punct de vedere aplicativ, sunt de regulă transformările reversibile. În cazul materialelor calcogenice fotoîntunecarea (photodarkening, PD) s-a observat a fi transformare reversibilă. Ea este în general însoțită în același timp și de alte transformări reversibile: modificarea de duritate, variația temperaturii de înmuiere, variația densității, variația constantelor elastice și dielectrice, precum și variația vitezei de dizolvare în diverși solvenți [27]. De asemenea, s-a observat și anizotropia foto-indusă reversibilă [28, 29].

Transformările fotostructurale găsite a fi ireversibile sunt: fotoevaporarea [30, 31], fotocristalizarea [32] și fotoamorfizarea [33], fotocontracția și fotoexpansiunea [34], modificările fotoinduse ale durității [35], fotodescompunerea [36] și oxidarea foto-amplificată [37], fotodizolvarea și fotodoparea [38, 39] și fotopolimerizarea [40, 41].

3.1.1. Modificări fotoinduse scalare (izotrope)

Modificările fotoinduse scalare, sunt acele modificări care nu implică o reorganizare a materialului iluminat după direcții preferențiale. De asemenea, manifestarea efectului de foto-transformare scalară, nu presupune aplicarea unei iluminări cu lumină polarizată.

Reprezentantul caracteristic al acestor modificări fotostructurale scalare este fenomenul de fotoîntunecare (PD) și cea de fototransparentizare (PB). De asemenea, și celelalte transformări fotostructurale care apar împreună cu aceste două transformări, pot fi clasificate ca modificări fotoinduse scalare.

3.1.2. Modificări fotoinduse vectoriale (anizotrope)

Transformarea fotoindusă vectorială tipică este tocmai anizotropia fotoindusă. O altă transformare vectorială este girotropia fotoindusă. Aceste transformări presupun iluminări cu fascicul luminos polarizat, și se observă diferențe în mărimea efectului, în funcție de starea de polarizare a luminii incidente [28]. De asemenea, după iluminare probele fototransformate și pretabile la modificări structurale vectoriale, vor prezenta o organizare (un grad mai ridicat de ordonare) după anumite direcții, proprietate care nu se manifesta la probă anterior iluminării. Totodată, este posibil, ca unele materiale, inițial izotrope, dar pretabile la transformări vectoriale, să nu manifeste modificare structurală la iradierea cu lumină de aceeași lungime de undă, dar nepolarizată.

3.2. Interpretarea la scară atomică a modificărilor fotoinduse

3.2.1. Mecanismul transformărilor scalare fotoinduse

În literatura de specialitate problema tipurilor de transformări induse de lumină în calcogenicii necristalini a fost și este mult discutată. Deoarece lumina cu lungime de undă corespunzătoare lărgimii benzii interzise, sau "gap"-ului optic, este cea mai eficientă pentru declanșarea fenomenelor fotoinduse, se pare că în proces este implicată ruperea legăturii chimice [42].

Likholit și colaboratorii [43] au arătat că ruperea legăturii covalente As-S, As-Se este răspunzătoare pentru schimbarea fotoindusă a proprietăților scalare ale amorfilor calcogenici bazați pe arsen. Recent Kolobov [44] a sugerat că atât legăturile homopolare cât și cele heteropolare pot fi rupte. Dacă acesta este cazul, atunci avem de-a face în calcogenici cu două procese competitive: desfacerea și reformarea unor legături chimice. Care este consecință acestor procese? Deoarece cele mai probabile locuri unde acționează cuanta de lumină sunt cele situate la marginea clusterilor structurali (vezi Cap.3) este rezonabil să se presupună că separarea unei fracțiuni de atomi calcogenici este posibilă.

Există indicații că lumina cu energia "gap"-ului optic acționează în special asupra electronilor neîmperecheați ai calcogenicilor [45].

Electronii p nelegători sunt absolut necesari pentru fenomenele foto-induse. Încă din 1974 Ovshinsky și Sapru [46] au arătat că electronii neîmperecheați (lone-pair) joacă un rol cheie în tranziția între configurațiile bi- sau multi-stabile posibile, ce se pot realiza prin foto-excitare. Drept consecință a foto-excitării poate apărea o disociere a calcogenului (Ch) din legătura As-Ch.

Popescu și colaboratorii [35] au arătat că expunerea la lumină de energie a "gap"-ului conduce la o anumită eliminare a sulfului din straturile subțiri de $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$, în timp ce modificările conducției electrice la iluminre în As_3Se_2 sunt studiate de Boțilă și Aldea [46a].

Owen, Firth și Even au arătat că absorbția fotonilor de energie mai mare decât cea de "gap" generează o pereche electron-gol [47]. Dacă sarcinile opuse sunt suficient de îndepărtate, apare o legătură ruptă. Disocierea legăturii As-Ch este urmată de difuzia termică a arsenului, care poate forma astfel clusteri de arsen. Această foto-descompunere se manifestă optic ca un fenomen de foto-întunecare (photo-darkening) [48, 49]. Într-o altă lucrare [50] s-a arătat, că atunci când se face iluminarea probei cu lumină ce depășește energia de "gap" și interacțiunea are loc în aer, pe suprafața straturilor amorfe de AsSe se formează o peliculă subțire de As₂O₃. În același tip de straturi Krishnaswami, Jain și Miller [51] au arătat, că în timpul iradierii în atmosferă normală cu lumină de energie sub cea a "gap"-ului optic, se obține o îmbogățire a suprafeței stratului amorf cu oxigen și seleniu. Când straturile au fost iluminate în vid, nu s-a detectat nici o schimbare în structura electronică a materialului calcogenic prin XPS.

Încă de la primele cercetări asupra fenomenelor fotoinduse, Berkes și colab. [36] au evidențiat în mod clar procesele de descompunere în As₂S₃ și în As₂Se₃, produse la excitarea cu lumină de energie situată sub cea a "gap"-ului (sub-band-gap energy). Aglomerarea atomilor de arsen poate fi deci produsă prin asocierea atomilor care fuseseră în prealabil parțial disociați din rețeaua originală. La încălzire, arsenul precipitat / segregat din agregatele bi-fazice reintră în soluția solidă.

Mai târziu Keneman, Bordogna și Zemel [52] au interpretat foto-întunecarea în straturile As_2S_3 iradiate cu lumină de energie de "gap" ca fiind datorată formării clusterilor de arsen. Din studii de împrăștiere Raman, Frumar, Firth și Owen [53] au tras concluzia că un anumit număr de legături As-As au fost create de lumină în sticla As_2S_3 . Formarea legăturilor homopolare a fost confirmată și prin EXAFS [54].

Frumar și colab. [55] au arătat, că prin expunere la lumină reacțiile fotolitice în straturile de As-S sunt mai importante la temperatura camerei și la temperaturi mai joase, în timp ce reacțiile dintre fragmentele de As₄S₄ și S_n nu joacă vreun rol semnificativ. De fapt în straturile

stabilizate (tratate termic, "annealed") moleculele de As_4S_4 și lanțurile de sulf se află în cantitate mică și în echilibru termodinamic cu "clusterii deschiși" de tipul straturilor dezordonate.

Este interesant de remarcat cazul unei sticle oxidice înrudite: Sb_2O_3 -SbPO₄. Nalin și colab. [56] au arătat că fotoîntunecarea se datorește centrilor de defecte ce își au originea în schimbarea numărului de oxidare a stibiului. Lumina induce o rupere a legăturilor Sb-O din rețeaua sticlei. Numărul mediu de coordinație a Sb descrește prin iradiere. Structura este complet refăcută prin încălzire în apropierea temperaturii de înmuiere, T_g .

În fine, trebuie să remarcăm, că esența procesului fotografic la tehnica clasică alb-negru constă în descompunerea halogenurilor de argint (de ex. BrAg) și eliberarea argintului. Când dispersia fazei de BrAg este mai mare (adică dimensiunea particulelor scade), activitatea chimică a BrAg este amplificată iar sensibilitatea la lumină crește.

Potrivit datelor experimentale putem sugera următorul scenariu pentru procesele de fotoîntunecare (photodarkening, PD) și foto-transparentizare (photobleaching, PB): în decursul iluminării, cuantele de lumină excită electronii lone-pair de calcogen și schimbă poziția de echilibru a calcogenului, sau chiar rup legătura calcogenului cu arsenul, ori cu alt atom de calcogen. Apare o competiție între distrugerea la marginea clusterului și creșterea rețelei clusterului pe baza mediului din jur (molecule As-Ch, mici clusteri sau lanțuri Ch_n). Astfel, formațiunile atomice extinse, asimilabile unor cvazi-straturi dezordonate, sunt transformate pas cu pas. Unele pot crește, în timp ce altele din jur își pot reduce semnificativ (chiar drastic) dimensiunile, își pot deci schimba ordinea, învecinarea și configurația structurală potrivit cu dominarea procesului într-un sens sau în altul. Formarea defectelor structurale induse de lumină conduce la respingerea straturilor și mișcarea de alunecare la reașezare în noul echilibru a straturilor împachetate, așa cum a arătat K. Shimakawa [57].

Recent, Tanaka [58] a pus sub semnul îndoielii existența defectelor încărcate electric în sticlele calcogenice și a arătat că procentul de legături homopolare ("incorecte", wrong bonds) se estimează la ~ 1 at.% și această concentrație este mult mai mare decât cea a defectelor încărcate electric. Pe de altă parte, unele legături homopolare se formează prin foto-transformarea clusterilor deschiși. Atunci cvazi-stratul devine ondulat și acesta corespunde unei grosimi medii mai mari decât cea din cazul absenței legăturilor homopolare. Un strat mai dezordonat este caracterizat printr-o grosime medie mai mare, așa cum s-a arătat și de către Popescu [59] pe un model de arsen. O dilatare în volum apare prin cumularea "umflărilor" locale a straturilor dezordonate.

La studiul detaliat al straturilor subțiri de germaniu, efectuat de Grigorovici, Croitoru și Dévényi, s-au observat formări de goluri [59a, 59b].

Prin experiențe îngrijite, Tanaka [60] a arătat că în timpul foto-întunecării straturilor de As-Ch clusterii (împachetările) cresc în grosime, iar distanța inter-strat crește (în interiorul pachetelor). Dilatarea volumică fotoindusă evidențiată experimental în calcogenurile de arsen, se explică direct.

Dezvoltarea straturilor dezordonate este un proces statistic. Foto-transformarea clusterilor deschiși se datorează competiției creare-distrugere de legături între entitățile structurale chimic posibile. Drept consecință se produc clusteri de geometrie fractală. Creșterea clusterilor fractali a fost simulată recent [61]. Într-o simulare simplă cu relaxare de un pas la marginea clusterului, se obțin clusteri ramificați cu dimensiunea fractală de 1,74. Când se permite o relaxare mai avansată, atunci clusterii devin mai rotunzi, iar lungimea de corelație a fractalului descrește.

Simularea obiectelor fractale aplicată la creșterea și transformările cvazi-straturilor calcogenice dezordonate este de mare importanță și utilitate deoarece, recent Meherun-Nessa și colab. [62] au arătat că pragul fundamental de absorbție optică în calcogenicii amorfi poate fi interpretat prin introducerea conceptului de densitate de stări pe fractali.

În calcogenurile de arsen efectul de foto-transparentizare se produce fie prin tratament termic (annealing), fie prin iradiere cu lumină de intensitate diferită (mai mică), față de cea utilizată la foto-întunecare, dar de aceeași lungime de undă.

Igo și Toyoshima [63] au studiat sistemul As-Se-S-Ge și au arătat că foto-întunecarea este indusă de lumina intensă care produce un annealing. Pentru straturile de As₂Se₃ foto-întunecarea este cauzată prin iluminare intensă. Dacă, după foto-întunecare straturile sunt iradiate cu lumină slabă, atunci nu se mai observă transformarea [64]. Acest fapt ilustrează importanța pre-iradierii la fenomenele scalare foto-induse.

La foto-transparentizare modificările foto-structurale sunt opuse. Prin annealing unele legături se rup din nou și se reformează. Simultan, calcogenul difuzează adânc în cvazi-straturi și alterează micii clusteri de arsen formați în timpul iradierii cu lumină.

Modificarea generală este determinată de competiția dintre schimbarea legăturilor și difuzia calcogenului din sub-faza dezordonată cu formarea de noi legături. Structura inițială este atunci restaurată, la nivel statistic.

Este interesant să remarcăm, că în timpul foto-cristalizării, apare mai întâi o fază amorfă intermediară și apoi căldura eliberată transformă această stare într-una cristalină. Acest fapt dovedește că se produce o foto-întunecare avansată cu dominarea proceselor de creare (starea intermediară) urmată în final de o rapidă transformare a stratului defect într-unul cristalin așa cum a arătat Matsuda [65] în cazul straturilor de GeSe₂.

Tensiunile mecanice mari în cuazi-straturile distorsionate determină comutarea locală a legăturilor și printr-un efect cooperativ se atinge configurația cristalină. Lumina foarte intensă dă naștere întâi la foto-întunecare, urmată de foto-transparentizare și în final la cristalizare.

Trebuie remarcat, că unele experimente au evidențiat că straturile și pulberile de sticlă cu procent mare de defecte sunt mai sensibile la lumină, decât plăcuțele masive șlefuite de aceeași compoziție [66].

În scenariul nostru pentru fenomenele foto-induse defectele și impuritățile joacă rolul unor centri catalitici pentru acțiunea luminii. Probabilitatea defectului este maximă pentru compoziția cu cantități comparabile de calcogen și arsen, respectiv la procente apropiate de 50%-50%. Iată de ce efectul de foto-întunecare crește odată cu creșterea concentrației de arsen, iar maximul este atins la compusul As_3S_2 (As_3Se_2) [67].

O enigmă este comportarea opusă a sticlelor de Ge-Ch față de sticlele As-Ch: grosimea stratului descrește și "gap"-ul crește la iluminarea straturilor de Ge-Ch, în timp ce grosimea stratului crește și "gap"-ul descrește la iluminarea straturilor de As-Ch [68]. Annealingul determină efectul invers în ambele sisteme.

Comportarea inversă a straturilor Ge-Ch față de cele de As-Ch poate fi explicată prin ușurința cu care se modifică coordinația atomilor de Ge și de Se, datorită tendinței de a forma structura cubică de tip NaCl, tipică pentru GeSe cristalin. În timpul iluminării unui strat amorf de GeSe structura se deplasează către una mai cristalină: germaniul își schimbă coordinația de la 3 la 4, în timp ce seleniul își schimbă coordinația de la 2 la 3. Prin iluminare va fi stimulată modificarea inversă.

Deoarece germaniul trivalent implică un transfer electronic de 1e⁻ de la Se la Ge, atunci o anumită respingere între cvazi-straturi se produce și efectul de umflare (observabil prin creșterea grosimii stratului) din timpul annealing-ului poate fi ușor explicat.

În ceea ce privește efectele foto-induse în calcogenicii amorfi elementali (S, Se), dominarea ruperii legăturilor la iluminare și re-formarea legăturilor prin annealing pare a fi o explicare rezonabilă în cadrul unui model cu procese competitive. După ruperea legăturii, stările cu valență alternată (valence alternation pair, VAP) pot fi create spontan, deoarece mici deplasări atomice după ruperea legăturii sunt în final urmate de reinserția atomilor capete de lanț în rețeaua de lanțuri de calcogen împachetate cvazi-aleator. Ruperea și / sau formarea legăturilor este urmată de rearanjarea (relaxarea) structurală la scară nu prea mare, pe circa 2-3 distanțe interatomice. Scenariul propus este în acord cu rezultatele experimentale și nu este în contradicție cu explicația dată de Kolobov [69], care a arătat că VAP-urile foto-induse pot fi considerate ca un fel de germeni în jurul cărora au loc schimbările structurale care produc foto-întunecarea.

3.2.2. Mecanismul transformărilor vectoriale fotoinduse

Transformările vectoriale fotoinduse observate și studiate sunt anizotropia fotoindusă (dicroismul liniar, birefringența liniară) excitată de lumina polarizată liniar, precum și girotropia foto-indusă (dicroismul circular, birefringența circulară, activitatea optică). Ele au fost observate atât în straturi subțiri, cât și în materiale calcogenice masive.

Anizotropia indusă de către lumina liniar polarizată a fost semnalată printre primii de Zhdanov și colab. [70, 71].

Recent au fost descoperite noi efecte: foto-doparea dependentă de polarizare [72], fotocristalizarea dependentă de polarizare [73], și efectul optomecanic dependent de polarizare [74].

Efectele foto-anizotrope sau efectele vectoriale, sunt induse prin iluminarea materialului calcogenic cu lumină de energie egală sau mai mică decât "gap"-ul (banda interzisă) a calcogenicului [75]. Lumina de energie mai mare este mai puțin eficientă. Acest fapt este în opoziție cu cazul efectelor scalare foto-induse (foto-întunecare, foto-transparentizare).

Lyubin și Tikhomirov [76] au găsit, că anizotropia indusă și foto-întunecarea indusă sunt procese independente.

Pe baza efectului de reorientare a anizotropiei, când direcția de polarizare a luminii (care induce efectul) este comutată se poate trage concluzia că dipolii electrici care sunt răspunzători pentru schimbarea de direcție a vectorului de câmp electric stau la originea anizotropiei.

Adrianssens, Tikhomirov și Elliott [75] presupun că momentele dipolare sunt date de defectele încărcate D^+ și D^- din modelul standard "- U" al sticlelor calcogenice. Faptul că stările fundamentale ale acestor defecte s-ar localiza imediat sub banda de conducție, respectiv imediat deasupra benzii de valență, poate explica sensibilitatea maximă a fenomenelor foto-induse prin iluminare cu lumină "sub-gap". O structură anizotropă poate fi formată în sticla calcogenică prin orientarea perechilor (lone-pairs) IVAP (perechi intime cu valență alternată) situate ortogonal cu vectorul electric al luminii excitatoare.

IVAP-urile sunt dipoli nativi D^+D^- sau $C^{3+}C^{1-}$, unde D și C sunt atomi calcogenici.

Această explicație diferă de prima explicație dată de Zhdanov și colab. [70, 71], potrivit căreia, anizotropia macroscopică este determinată de reorientarea configurațiilor structurale în calcogenicii cu sulf. Aceste configurații s-au presupus a fi As₂S₃ cristalin.

Părerea noastră este că acest mecanism nu funcționează datorită inconvenientelor sterice în timpul eventualelor mișcări spațiale. Numai un fenomen cooperativ larg ar putea fi eficient, prin propagarea și însumarea finală a modificărilor locale spirale.

Schimbările opuse ale anizotropiei transmitanței foto-induse și ale împrăștierii i-a condus pe Lyubin și Klebanov [77] la presupunerea potrivit căreia baza tuturor fenomenelor vectoriale foto-induse în calcogenicii amorfi este crearea de centri de împrăștiere anizotropi. Se poate astfel înțelege anizotropia indusă prin iluminare cu lumină "sub band gap". Energia cuantelor de lumină nu este suficientă pentru a rupe legăturile covalente, dar este suficientă pentru a produce unele schimbări în sistemul de legături slabe (van der Waals) sau să schimbe unghiurile dintre legături.

Scenariul anizotropiei foto-induse este în modul cel mai probabil legat de proprietățile de chiralitate ale materialelor calcogenice. Chiralitatea ordonată este o proprietate a analogilor cristalini ai sticlelor oxidice și calcogenice (de ex. configurații spirale în c-As₂S₃, As₂Se₃ sau modificările c-SiO₂ dextrogire și levogire) [78].

Anizotropia este indusă astfel: absorbția luminii produce o basculare a seleniului dicoordonat în pozițiile elicoidale, astfel încât se produce un anumit grad de chiralitate locală, așa cum, de altfel, a presupus și Elliott [79].

Lumina polarizată induce un aranjament specific în lanțurile -As-Ch-As- cu favorizarea pozițiilor intercalate ("staggered") ale atomilor legați covalent prin eliminarea distorsiilor unghiurilor diedre (pozițiile "staggered" sunt cele mai favorabile din punct de vedere energetic). Astfel de modificări ale pozițiilor calcogenilor la scară mică pot fi realizate fără incomodare spațială și fără ordonare la distanță a configurațiilor structurale. Procesele competitive de rupere și reformare, ori de comutare de legături sunt importante pentru rearanjarea chirală a atomilor de calcogeni.

Explicația de mai sus, nu este în dezacord cu ideile lui Tanaka și Ishida [80] care au arătat că anizotropia foto-indusă este produsă de creșterea de tip cristalin orientată foto-electronic. Orientarea și creșterea germenilor cristalini corespund pozițiilor straturilor atomice cu orientare perpendiculară pe câmpul electric al radiației luminii polarizate.

O surprinzătoare descoperire a fost aceea că, reorientarea sau ștergerea anizotropiei induse de lumină nu este asociată cu nici o schimbare a foto-întunecării scalare [81], ba mai mult, că este chiar anticorelată [82].

Se pare că lumina interacționează predominant cu domeniile orientate în direcția paralelă cu vectorul electric al radiației lumininoase care induce transformarea [83], iar anizotropia generală, macroscopică, este rezultanta acțiunii cooperative a domeniilor anizotrope microscopice.

Kolobov și colaboratorii [84] au demonstrat că nu numai defectele, dar și legăturile covalente principale pot fi reorientate datorită excitării cu lumină liniar polarizată. În cadrul modelului cu orientare chirală indusă asupra legăturilor covalente în lanţurile -...-Ch-As-Ch-As-Ch-...-, se oferă o explicație satisfăcătoare a anizotropiei și a stimulării ei la pre-iradierea cu lumină nepolarizată. Pre-iradierea aduce, pur și simplu cvazi-structurile As-Ch mai aproape de configurațiile cristaline (cu lanţuri chirale), și din această stare se poate modifica mai ușor orientarea chirală a legăturilor inter-atomice.

Observația lui H. Frietzsche [83], conform căreia o anumită anizotropie poate fi obținută în calcogenurile amorfe de arsen chiar și de către lumina ne-polarizată, aduce un sprijin important modelului chiral al anizotropiei foto-induse. Este interesant de remarcat că în acest caz caracteristicile anizotropice depind de poziția spotului de lumină pe probă! Lumina induce o ordonare parțială a clusterilor deschiși (stratiformi) ce devin mai cristalini și deci, se poate obține o anumită activitate optică, datorită lanțurilor chirale din unitățile structurale de bază.

3.3. Efectul radiației UV asupra straturilor subțiri de Ge-As-S

Straturile subțiri calcogenice prezintă un interes general, pentru posibilitătile de modificare structurală sub influența radiațiilor de diferite tipuri. Contribuția noastră la observarea unor asemenea modificări ce pot avea loc în straturile subțiri de Ge-As-S au fost publicate în revista *Journal of Non-Crystalline Solids* [35]. Prezentăm pe scurt rezultatele și concluziile acestor investigații.

3.3.1. Introducere. Date experimentale.

Materialele necristaline calcogenice pe bază de arsen prezintă o clasă importantă a materialelor foto-conductoare și transparente în domeniul IR. Ele sunt în general stabile și pot fi produse prin tehnologia de răcire rapidă ori prin evaporare în vid. S-a observat, că la iradierea lor cu lumină de energie corespunzătoare muchiei de absorbție fundamentală, structura lor se schimbă.

Aceste schimbări de structură sunt însoțite de schimbări ale proprietăților optice și a solubilității lor selective, motive pentru care pot fi utilizate ca material fotolitografic sau pentru medii de înregistrare optică [85, 86]. Cuantele unui fascicul de radiații UV pot avea energii egale sau mai mari decât energia legăturilor chimice [87].

Straturile subțiri de compoziție $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$ (0<x<40) de grosime ~ 4 µm, au fost depuse prin evaporare termică în vid, la temperatura camerei, din substanțe de înaltă puritate, pe suporți de siliciu. Straturile s-au iradiat cu un fascicul UV cu lungimea de undă în domeniul 300-400 nm. Densitatea de putere de iluminare la suprafața probei a fost de 0.05 W/cm². Temperatura nu a urcat peste valoarea de 40 °C.

Studiul structural al probei a constat din măsurarea microdurității (H_V), înregistrarea de diagrame de difracție RX pentru studiul modificărilor în ordinea intermediară (MRO) care se manifestă în regiunea FSDP, și determinarea spectrului de reflexie în domeniul radiațiilor IR, cu lungimi de undă corepunzătoare numerelor de undă cuprinse între 400 și 4000 cm⁻¹.

3.3.2. Rezultate și interpretare.

Rezultatele determinărilor de microduritate, modificările distanțelor dintre straturile dezordonate, și mărimea contracției suferite de starturile subțiri sunt prezentate în Fig.7. a, b, și c.





În Fig. 7.c. se observă o contracție pentru fiecare compoziție iradiată UV. Acest fapt poate fi explicat prin ruperea legăturilor și pierdere de material prin eliminarea de sulf, ceea ce s-a și simțit în atmosfera din jurul probelor. Ideea eliminării sulfului este susținută și de măsurătorile de microduritate, date în Fig. 7.a. Unele date publicate [88] referitoare la determinări de Ge-As-S, indică faptul, că o descreștere a concentrației de sulf conduce la scăderea microdurității.

Creșterea microdurității cu concentrația și maximul ei la x=27 este în acord cu modelul tranziției de fază 2D - 3D [89].

Remarcăm semnalarea foto-contracției în straturi subțiri și de către Rajagopalan [90].

Capitolul 4

Modelarea structurii și a proceselor fotostructurale în materiale necristaline calcogenice

4.1. Considerente generale

Structura la scară atomică a materialelor calcogenice (Ch) în stare dezordonată nu este bine cunoscută. Există o serie întreagă de lucrări care se ocupă de problemele structurale ale calcogenicilor elementali, ai celor binari As-Ch, P-Ch și a compușilor și aliajelor mai complexe cu As, Ge, Si, P și Ch [3, 6, 26, 91, 91a, 91b].

Reprezentanții cei mai importanți ai clasei calcogenicilor binari, ale căror proprietăți au fost minuțios studiate în numeroase lucrări sunt As_2S_3 și As_2Se_3 .

Se cunosc mai multe metode de modelare a structurii materiei condensate. Ele diferă una de alta în general prin metodologia adoptată, chiar dacă dezideratul final este același – cunoașterea cât mai detaliată a structurii la nivel atomic/molecular.

O trăsătură comună și de bază a metodelor de modelare este, că trebuie de la început definit clar pe ce date și pe care proprietăți fizico-chimice ale materialului studiat se va baza modelul structural, (de ce anume se va ține seama neapărat), ce aproximații se vor adopta, și ce metode de verificare vor fi pentru testarea modelului structural care va rezulta.

Procedura încetățenită în ultimii ani se bazează pe metoda Monte-Carlo, care este o metodă iterativă, cu reacție negativă (feed-back), care permite corecții ale structurii propuse în funcție de gradul de indeplinire a condițiilor inițiale puse.

Structura care se modelează se poate genera și urmări vizual și direct la calculator cu programe profesionale concepute în acest sens. Aceste programe au avantajul unei flexibilități deosebite în procesul optimizării structurii propuse. Limitările lor sunt legate preponderent de setul de condiții și constrângeri pe care programatorul le-a prevăzut ca opțiuni. În lipsa unor condiții potrivite, sistemul generat cu calculatorul poate fi nerealist, cu distanțe interatomice sau coordinații inexistente în realitate.

În modelările structurale abordate de noi, ne-am ocupat de compoziția vitroasă As₂S₃. Acest compus are un corespondent cristalin (c-As₂S₃, auripigment) bine cunoscut ca structură și proprietăți [94]. În ceea ce privește structura materialului amorf (a-As₂S₃), ea prezintă un detaliu dominant în curba de difracție, și anume primul maxim îngust de difracție, PMID (first sharp diffraction peak, FSDP). Acest maxim caracterizează ordinea la distanță intermediară în amorfi și este cel mai sensibil maxim la transformările fotostructurale care, dacă apar, se manifestă tocmai în modificarea ordinii la distanță intermediară. Datorită diferențelor mari dintre numerele atomice ale As (Z=33) și S (Z=16), intensitatea acestui maxim este mare, în comparație cu intensitățile uzuale obținute pentru amorfi, și se măsoară comod. Curbele intensității difractate și a distribuției radiale sunt bine cunoscute atât pentru materialul masiv vitros (sticla), cât și pentru straturile subțiri amorfe.

Problema găsirii structurii la scară atomică într-un material necristalin nu este o problemă ușoară. Se cunoaște faptul, că informația structurală conținută în funcția de distribuție radială (FDR) nu este completă, datorită caracterului statistic și mediator a metodei de difracție RX prin care "vede" configurațiile structurale. Pentru ajutor se apelează la metoda modelării prin simularea structurii, pornind de la ipoteze fundamentale asupra grupării atomilor și a dispunerii relative a acestora încondițiile păstrării relațiilor cristalochimice cunoscute de la omologii cristalini.

Astfel, un model viabil trebuie să păstreze valențele atomilor participanți la structură, distanțele și unghiurile de legătură. Ceea ce rămâne necunoscut (nedefinit), dar trebuie inclus în model este felul de interconectare a atomilor pe mai multe distanțe interatomice, adică ordinea la distanță intermediară (MRO). Întrucât orice model nu poate fi validat decât dacă poziționarea atomilor este în acord cu datele cristalochimice, pentru calculele laborioase se apelează la calculatorul electronic. Calculatorul rafinează coordonatele brute, măsurate manual pe un model cu un număr de câteva sute, sau mii de atomi. Pe baza modelului se calculează toate datele structurale posibile în acest mod: distribuția distanțelor dintre perechile de atomi, distribuția unghiurilor dintre legături, distribuția unghiurilor diedre și densitatea. Aceste date extrase din model se vor compara în final cu corespondenții lor provenind din datele experimentale. Dacă toate datele din model corespund cu cele din experiment, înseamnă că modelul este plauzibil, adică poate reprezenta o structură reală a materialului studiat. Este important de remarcat faptul, că în cazul amorfilor pot exista o varietate foarte mare de aranjamente atomice care să prezinte aceeași curbă de difracție. Astfel, chiar dacă rezultatele îl confirmă, un model de amorf nu este unic.

Metoda utilizată de noi prezintă urmatoarele etape generale:

- documentare asupra proprietăților fizico-chimice a materialului studiat;
- studiu structural prin difracție de radiații X, urmată de o interpretare plauzibilă;
- propunerea unei structuri la scară atomică pe baza pașilor anteriori;
- construirea efectivă din piese de plastic a structurii modelate;
- determinarea coordonatelor cartesiene pentru fiecare nod (atom) al rețelei propuse;
- relaxarea energetică a modelului cu ajutorul unui PC și a unor programe dedicate;
- calculul curbei RDF teoretică rezultată din modelul propus;
- compararea RDF_{exp} cu RDF_{teor};
- calculul și analiza distribuției unghiurilor de legătură din model;
- efectuarea de noi relaxări energetice, sau corecții în model, dacă este necesar.

Noi am dezvoltat procedeul de construire a modelelor structurale și de relaxare energetică a lor, bazată pe metoda Monte-Carlo-Metropolis asistată de calculator. Rolul calculatorului este foarte important, având în vedere numărul mare de operații care trebuie efectuate, în procesul de minimizare a energiei libere (de relaxare) a structurii.

Procedeul urmat de noi începe cu determinarea manuală a coordonatelor carteziene a fiecărui atom al modelului. Pe baza acestor coordonate se determină energia liberă de deformație a sistemului de atomi. Ea se aproximează prin

$$U = U_{strech} + U_{bend}$$
.

Termenul energetic U_{strech} corespunde energiei de deformare dată de abaterea de întindere sau de alungire a legăturii de la valoarea cunoscută din cazul cristalin [93]. Termenul U_{bend} este energia de deformare datorită încovoierii legăturilor în starea necristalină, față de cazul stării cristaline. Acești doi termeni se evaluează pe baza modelului câmpului forțelor de valență [94]. Astfel, U_{strech}= $(1/2)\alpha$ (L-L₀)², unde L este distanța dintre doi atomi vecini legați, L₀ este lungimea de legătură experimentală (cristalină, 2.27 Å la As₂S₃), iar α caracterizează intensitatea potențialului. Termenul de încovoiere este U_{bend} = $(1/2) \beta (\theta - \theta_0)^2 L_0^2$, unde θ este valoarea unghiului, θ_0 este valoarea experimentală (de la cristal), iar β este intensitatea potențialului. Constantele α și β au valori diferite pentru diferitele tipuri de atomi.

4.2. Model structural nanofazic pentru As₂S₃

În ultimii ani, ipoteza formării de nanofaze în materialele necristaline este reluată și argumentată de mai multe grupuri [94a - 94f]. Bazat și pe aceste rezultate, propunem un nou model structural nanofazic, pentru compusul As_2S_3 .

Ideea fundamentală a modelului nostru structural este agregarea atomilor în configurații structurale închise, complet legate (toate legăturile satisfăcute), de tip molecular, în care toate legăturile de valență sunt complet satisfăcute.

Conectarea atomilor într-o rețea continuă necristalină nu este posibilă, deoarece atomii de arsen sau combinația As-S nu pot forma decât rețele de tip bidimensional (straturi), care pot umple cu dificultate spațiul, spre a forma împachetări de densitate apropiată de cea experimentală.

Pe de altă parte, fragmentarea structurilor de straturi dezordonate ar conduce la creșterea masivă a concentrației de atomi incomplet legați (cu valențe nesatisfăcute). În consecință, concentrația de defecte, inclusiv a perechilor cu valență alternată ar fi foarte mare, fapt neobservat în măsurările optice efectuate.

Modelul a fost construit fizic, din unități de plastic reprezentând atomii și legăturile dintre atomi. S-a ținut seama de condițiile cristalo-chimice caracteristice compozției date.

Formațiunile agregate la scară atomică despre care presupunem că pot alcătui materialul amorf As_2S_3 sunt: 1. fragmente planare As_2S_3 , de tipul straturi ondulate/dezordonate; 2. clusteri As_4S_6 ; 3. clusteri As_8S_{12} cu variantele având As spre interior sau spre exterior; 4. caje $As_{20}S_{30}$; 5. segment tip nanotub format din As_2S_3 ; 6. caje lenticulare As_2S_3 ; 7. caje îngemănate lenticulare de As_2S_3 . Prezentăm mai jos fotografiile modelelor respective, împreună cu curbele teoretice de intensitate redusă, de funcții de distribuție radiale și de distribuția unghiulară, calculate pentru fiecare configurație în parte.





2. Clusteri As_4S_6 , de tip caje:







3b. Clusteri As_8S_{12} , *de tip caje, cu atomii de* As *spre exterior:*

4. Clusteri As₂₀S₃₀, de tip caje:



5. Cluster As_2S_3 , de tip nanotub segmentat:



6. *Cluster* As₂S₃, de tip cajă lenticulară:



7. *Cluster* As₂S₃, *de tip caje lenticulare îngemănate:*



4.3. Modelarea proceselor fotoinduse în As₂S₃

Ca urmare a iradierii As_2S_3 cu radiație de lungime de undă "band-gap" ori "sub-band-gap", au loc modificări profunde în materialul calcogenic dezordonat. Din punct de vedere experimental, PMID (FSDP) îsi modifică poziția la fototransparentizare. La încălzire sub T_g are loc revenirea poziției PMID.

În ceea ce privește inducerea de către lumina polarizată a anizotropiei structurale în As₂S₃, efectele fizice observate sunt însoțite de modificări de volum specifice [3, 6, 8].

Fotoexpansiunea și fotocontracția sunt efecte legate de repoziționarea atomilor în interiorul materialului calcogenic. În continuare vom prezenta modelul propus de noi pentru cele două tipuri de transformările scalare fotoinduse (photodarkening, photobleaching) precum și pentru cele vectoriale (anizotropie, girotropie).

4.3.1. Modelarea proceselor scalare fotoinduse în As₂S₃

În cazul nanofazelor mai dezvoltate (caje lenticulare simple sau îngemănate, nano-tuburi, etc.), interconectarea configurațiilor este modificată cu ajutorul luminii. Aici pot intervini VAP-urile și legăturile homopolare, "incorecte", cunoscute în literatură și sub numele de "wrong bonds".

O idee nouă a stat la baza unui articol al grupului nostru [95]. Această idee constă în modificarea topologiei locale sub acțiunea luminii. Figura 8 arată schematic aceast mecanism: fie o zonă din matricea amorfă de As_2S_3 conținând și unităti As_4S_4 de tip cluster cu care coexistă, ceea ce este chimic posibil la compoziția dată. Legăturile clusterului mic de As_4S_4 pot fi rupte de radiația UV, care imediat ulterior se pot "topi" în matricea amorfă de As_2S_3 . Acest mecanism poate explica și efectul de foto-întunecare (PD) ori de foto-transparentizare (PB), dacă admitem, că sub acțiunea unei alte radiații se petrece procesul în sens invers.



Fig. 8. Înglobarea unui cluster As₄S₄ în straturile a-As₂S₃ sub influența unei radiații

Creșterea energiei libere la trecerea din starea I la P1 este de 3%, în acord cu datele experimentale. De asemenea valoarea abaterii medii pătratice a unghiurilor dintre legături crește de la 8° la 10° în cele două cazuri.

4.3.2. Modelarea proceselor vectoriale fotoinduse în As_2S_3

În acest caz lumina modifică preferențial poziția calcogenilor și generează spirale locale. Acest lucru presupunem că se datorează unor aglomerări mici, de câțiva atomi, care local satisfac condiția de stoichiometrie de la momentul preparării. Aceste aglomerări prezintă atunci o tendință crescută spre cristalizare locală, pe zona de întindere a stoichiometriei. Ele pot fi considerate ca niște "germene" dispersate aleator în masa materialului masiv. Din acest motiv nici nu se pot manifesta, și sunt cu greu decelabili. La iradierea lor cu lumină polarizată și de energie potrivită, acele aglomerări care sunt orientate cu axa cristalină inerent chirală în lungul radiației incidente, vor fi excitate împreună cu vecinii lor de ordinul întâi, și ca urmare a acestei excitări comune, la relaxarea ulterioară se poate favoriza dezvoltarea și îmbunătățirea calității cristaline a germenelui. Imaginându-ne, că pe supratața sau în apropierea suprafeței materialului necristalin un număr destul de mare de asemenea germeni pot fi deja din faza de preparare, atunci pare natural ca ei să se poată dezvolta dacă prin iluminare se crează condiție energetic favorabilă acestui proces.

Observăm că, dacă materialul necristalin este un strat amorf foarte subțire, atunci este foarte probabil, că acțiunea luminii poate cauza chiar cristalizarea completă a probei.



Fig. 9. Anizotropii structurale fotoinduse.

Figura 9 exemplifică schematic posibilitatea de inducere de structură anizotropică, sub influența radiațiilor polarizate liniar, care pot favoriza dezvoltarea structurii după direcțiile de incidență.

Capitolul 5

Concluzii

În scopul determinării structurii unor compuși și aliaje calcogenice au fost utilizate măsurările experimentale ale diagramelor de împrăștiere ale radiației X pe probe masive și pe straturi amorfe. S-au calculat curbele de distribuție radială din care s-au obținut informații asupra sferelor de coordinație atomică din materialele studiate. Pentru stabilirea configurațiilor fundamentale cu ordonare la distanță medie (intermediară) s-a apelat la procedeul modelării structurale pornind de la modele fizice (din plastic) la scară atomică relaxate energetic cu ajutorul calculatorului electronic pe baza metodei Monte Carlo – Metropolis.

S-au aplicat cele două metode combinate la compușii binari As-S și ternari Ge-As-S. S-a demonstrat că structurile spațiale ale amorfilor calcogenici corespund modelelor în care numărul legăturilor homopolare sunt minimizate, iar tendința de dezvoltare a elementelor configuraționale cu extensie bi-dimensională, numite și straturi dezordonate, este cu atât mai mare, cu cât numărul mediu de coordinație se apropie de valoarea r=3.

În compozițiile cu conținut mare de element tetravalent și trivalent este favorizată o structură tridimensională de tip continuous random network (CRN) cu număr minim de legături homopolare.

Au fost prezentate în detaliu fenomenele fotostructurale în materialele calcogenice necristaline. Aceste fenomene specifice caracteristice / specifice stării necristaline a materialelor calcogenice se manifestă în diagramele de difracție de radiații X.

Pe baza rezultatelor experimentale proprii și ale celor din literatura de specialitate, au fost dezvoltate câteva modele ale transformărilor fotostucturale. Modelele au fost construite fizic și relaxate energetic în condițiile realizării comutării legăturilor dintre atomi, presupuse a induce transformările fotostructurale. Relaxarea energetică a modelelor de dinainte și de după transformarea fotostructurală, a fost efectuată, similar cu cazul modelelor pentru rețelele necristaline, cu ajutorul metodei Monte Carlo – Metropolis, utilizându-se forțe de interacțiune specifice atomilor din compozițiile investigate.

Prin compararea rezultatelor de modelare a proceselor de transformare structurală cu rezultatele experimentale s-au putut trage concluzii importante:

- a) transformările induse de lumină implică ruperea legăturilor interatomice și refacerea lor în configurație diferită;
- b) revenirea structurală poate fi indusă de lumină sau de energia termică prin refacerea tipului de legături inițiale;
- c) fenomenele de fotoanizotropie indusă pot fi explicate prin excitarea direcționată, preferențială a unor legături interatomice în compuşii calcogenici;
- d) fenomenele de fotogirotrope indusă pot fi explicate prin inducerea specifică de către lumina polarizată a unor orientări pe segmentele calcogenice, cu ordonarea unghiurilor diedre de-a lungul lanţurilor calcogenice.

Cercetările efectuate pe materialele calcogenice abordate și rezultatele modelării proceselor fotostructurale demonstrează capacitatea metodei de difracție RX cuplată cu metoda de modelare structurală, de a evidenția particularitățile profunde ale structurii amorfilor și ale dinamicii proceselor fotostructurale [96].

Aceste rezultate sunt importante atât pentru înțelegerea stării dezordonate a materiei solide, cât și pentru optimizarea proprietăților fotoinduse, esențiale pentru alpicațiile în optoelectronică.

Bibliografie

- [1] R.W. Wood, *Phil. Mag.*, **3**, 607 (1902).
- [2] W. Meier, Ann. Phys., **31**, 1017 (1910).
- [3] M.A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000.
- [4] R. Frerichs, Phys. Rev., 78, 643 (1950).
- [5] N.A.Goriunova, B.T. Kolomiets, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 25, 2069 (1955).
- [5a] B.T. Kolomiets, J. Physique 42 (10), C4 887 (1981).
- [6] Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, Ed. A.V. Kolobov, Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2003.
- [7] S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 21, 1450 (1968).
- [8] *Physics and Applications of Disordered Materials*, M. Popescu (Ed), INOE, Bucharest, 2002.
- [8a] R. Grigorovici, *Thin Solid Films*, **12**, 153-166 (1972).
- [8b] R. Grigorovici and R. Mănăilă, Mat. Res. Bull. Vol.3, 25-30 (1968).
- [8c] R. Grigorovici, A. Vancu, L. Ghiță, J. Non-Cryst. Solids, 59&60, 909 (1983).
- [8d] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, phys. stat. sol. 15, 627 (1966).
- [8e] R. Grigorovici, Structure of Amorphous Semiconductors, in .Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. J. Tauc, Plenum Press, London-New York, 1974
- [9] T. Ohta, in [6].
- [10] J.A. Rowlands, S.O. Kasap, Physics Today, Nov. 1997, p. 24.
- [11] R. Symanczyk, M. Balakrishnan, C. Gopalan, T. Happ, M. Kozicki, M. Kund, T. Mikoljaick, M. Mitkova, M. Park, C.-U. Pinnow, J. Robertson, K.-D. Ufert, *Proceedings of the Fourth Annual Non-Volatile Memory Sympozium 2003*, San Diego, California, 13-15 November, 2003
- [12] J. Teteris, T. Jaaskelainen, J. Turunen, K. Jefimov, Functional Materials, 6 (3), 580 (1999).

- [13] S.R. Ovshinsky, in *Optoelectronic materials and devices*, Eds. G. Lukovsky & M. Popescu, INOE, Bucharest, 2004.
- [14] I. Licea, Curs Fizica stării solide, Partea I, Universitatea București, 1990.
- [15] M.R. Hoare, Ann. N.Y. Acad. Sci., 279, 186 (1976).
- [16] J.M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids, 6, 307 (1971).
- [17] M. Popescu, Proc. Intern. Conf. "Amorphous Semiconductors '78" Pardubice, Czechoslovakia, Vol.1, p. 203 (1978).
- [18] J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids, 34, 153 (1978).
- [19] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London, 1990.
- [19a] R. Grigorovici, A. Vancu, J. Physique 10, C4 391 (1981).
- [19b] A.F. Ioffe, A.R Regel, Progress in Semiconductors, London, 4, 237 (1960).
- [20] M. Popescu, Curs Fizica stării necristaline, București, 2003 (nepublicat).
- [21] A. Lőrinczi, Thin Solid Films, 408, p. 282-285 (2002).
- [22] R. Prieto-Alcón, E. Márquez, J.M. González-Leal, J. Optoel. Adv. Mat., 2 (2), p.139 (2000).
- [23] L.S. Zevin, Powder Diffraction, Vol.3, No.1, p. 25 (1988).
- [24] S. Collard and W. Hoyer, J. Phys. IV France 8, Pr. 5, 241 (1998).
- [25] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, p. 152, The Kynoch Press, Birmingham, England (1962).
- [26] M. Popescu, A. Andrieş, V. Ciumaş, M. Iovu, S. Şutov, D. Ţiuleanu, Fizica sticlelor calcogenice, Ed. Ştiințifică Bucureşti – Î. E. P. Chişinău, 1996
- [27] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 35&36, 1023 (1980).
- [28] V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov, J. Non-Cryst. Solids, 135, 37 (1991).
- [29] K. Tanaka, Solid State Comm., 34, 201 (1980).
- [30] B. Feinleib, U.S.A. Patent No. 3636526
- [31] M. Janai, P.S. Rudman, Proc. 5th Intern. Conf. on Liq. and Amorph. Semicond., Eds. J. Stuke and W. Baring, Taylor and Francis, London, 1974, p.425.
- [32] J. Dresner, G.B. Stringfellow, J. Phys. Chem. Solids, 29, 303 (1968).
- [33] P. Chaudhari et al., J. Non-Cryst. Solids, 8&10, 900 (1972).
- [34] Bhanwar Singh, S. Rajagopalan, P.K. Bhat, D.K. Phandhya, K.L. Chopra, J. Non-Cryst. Solids, 35&36, 1053 (1980).
- [35] M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, E. Skordeva, P.-J. Koch, H. Bradaczek, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 719 (1998).
- [36] J.S. Berkes, S.W. Isig, W.J. Hillegas, J. Appl. Phys., 42, 4908 (1971).
- [37] L. Tichý, A. Tríska, H. Tichá, M. Frumar, Phil. Mag., B54 (3) 219 (1986).

- [38] G. Kluge, phys. stat. sol. (a), 101, 105 (1987).
- [39] M. Kokado, I. Shimizu, E. Inoue, J. Non-Cryst. Solids, 20, 131 (1976).
- [40] J.P. de Neufville, in Optical Properties of Solids New Developments, Ed. B.O. Seraphin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 437.
- [41] K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 25, 779 (1986).
- [42] R.A. Street, Solid State Communications, 24, 363 (1977).
- [43] I.L. Likholit, V.M. Lyubin, V.F. Masterov, V.A. Fedorov, *Fizika Tverdogo Tela*, 26, 172 (1984).
- [44] A.V. Kolobov, in [8], p.191.
- [45] E. Mitilineou, P.C. Taylor, E.A. Davis, Solid State Comm. 35, 497 (1980), J. Non-Cryst. Solids, 189, 297 (1995).
- [46] S.R. Ovshinsky, K. Sapru, Proc. 5-th Intern. Conf. Amorph. Liq. Semicond., Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1974.
- [46a] T. Boțilă, M.L. Aldea, J. Non-Cryst. Solids, 35&36, 1079-1083 (1980).
- [47] A.E. Owen, A.P. Firth, P.J.S. Ewan, Phil. Mag. 52 (3), 347 (1985).
- [48] M. Popescu, W. Hoyer, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4 (4), 867 (2002).
- [49] C.F. Bohren, D.R. Hauffman, Absorption and scattering of light by small particles, Ed. Wiley-Interscience, 1983, p.306.
- [50] M. Popescu, M. Iovu, W. Hoyer, O. Shpotyuk, F. Sava, A. Lőrinczi, J. Optoelectron. Adv. Mater. 3 (2), 303 (2001).
- [51] S. Krishnaswami, H. Jain, A. C. Miller, J. Optoelectron. Adv. Mater. 3 (3), 695 (2001).
- [52] S.A. Keneman, J. Bordogna, J.N. Zemel, J. Opt. Soc. Am., 68, 32 (1978).
- [53] M. Frumar, A.P.Firth, A.E. Owen, *Phil. Mag.* B 50, 463 (1984).
- [54] C.Y. Yang, M.A. Paessler, D.E. Sayers, *Phys. Rev.* B 36, 9160 (1987).
- [55] M. Frumar, Z. Černosek, J. Jedelski, B. Frumarova, T. Wagner, J. Optoelectron. Adv. Mater., 3 (2), 177 (2001).
- [56] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, V. Boris, J. Optoelectron. Adv. Mater., 3 (2), 553 (2001).
- [57] K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, A. Kuzukawa, J. Singh, *Phil. Mag. Lett.*, 77, 153 (1998).
- [58] Ke. Tanaka, J. Optoelectron. Adv. Mater., 3 (2), 189 (2001).
- [59] M. Popescu, Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78", Pardubice, Czechoslovakia, Vol. 1, p. 203, (1978).
- [59a] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Dévényi, phys. stat. sol 23, 627 (1967).

- [59b]R. Grigorovici, N. Croitoru, A. Dévényi and E. Teleman, 7th Conf. Phys. of Semic., p. 423, Paris, 1964
- [60] Ke. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 35&36, 1023 (1980).
- [61] M. Popescu, J. Non-Cryst. Solids, **326&327**, 385 (2003).
- [62] Meherun-Nessa, K. Shimakawa, A. Ganjoo, J. Singh, J. Optoelectron. Adv. Mater., 2 (2), 133 (2000).
- [63] I. Igo, Y. Toyoshima, J. Jap. Soc. Appl. Phys., 43, 106 (1974).
- [64] V.M. Lyubin, în *Physics of Disordered Materials*, Plenum Press, 1985, p.673, Eds. D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky.
- [65] O. Matsuda, H. Oe, K. Inoue, K. Murase, J. Non-Cryst. Solids, 192&193, 524 (1995).
- [66] M. Vlcek, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids, 97&98, 1223 (1987).
- [67] Ia.I. Teteris, F.V. Filipov, V.Ia. Pashkevici, *Proc.Int.Conf. "Amorph. Semic.'82"*, Bucharest, Romania, 1982, CIP-AP, Vol.3, p.181.
- [68] Y. Kuzakawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 715 (1998).
- [69] A.V. Kolobov, J.Optoelectron.Adv. Mater., 4 (3), 679 (2002).
- [70] V.G. Zhdanov, V.K. Malinovskii, Sov. Phys. Tech., Phys. Lett. 3, 387 (1977).
- [71] V.G. Zhdanov, B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin, V.K. Malinovskii, *phys. stat. sol. (a)* 52, 621 (1979).
- [72] A.V. Kolobov, V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov, Phil. Mag. Lett. 65, 67 (1992).
- [73] K. Ishida, K. Tanaka, *Phys. Rev.* B 56, 206 (1997).
- [74] P. Krecmer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson, T. Rayment, M.E. Weeland, S.R. Elliott, Science, 277, 199 (1997).
- [75] G.J. Adrianssens, V.K. Tikhomirov, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 688 (1998).
- [76] V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov, J. Non-Cryst. Solids, 114, 133 (1989).
- [77] V.M. Lyubin, M.L. Klebanov, J.Optoelectron. Adv. Mater., 4(3), 649 (2002).
- [78] V.K Tikhomirov, S.R. Elliott, *Phys. Rev.* B 51 (8), 5538 (1995).
- [79] S.R. Elliott, *Nature*, **354**, 445 (1991).
- [80] Ke. Tanaka, K. Ishida, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 673 (1998).
- [81] V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov, Soviet Phys. Solid State 32, 1069 (1990).
- [82] J.M. Lee, M.A. Paessler, J. Non-Cryst. Solids, 164-166, 1169 (1993).
- [83] H. Frietzsche, J. Non-Cryst. Solids, 164-166, 1169 (1993).
- [84] A.V. Kolobov, V.M. Lyubin, Ka. Tanaka, Phys. Rev. B 55 (14), 8788 (1997).
- [85] B. Mednikarov, Solid State Technol., 5, 177 (1984)

- [86] D. Arsova, E. Vateva, M. Nikiforova, E. Skordeva, E. Savova in *Electronic and Optoelectonic Materials for the 21st Century*, J.M. Marshall, N. Kirov, A. Vavrek (Eds.), World Scientific, 1993, p. 267.
- [87] E.G. Barash, A.Iu. Kabin, V.M. Lyubin, R.P. Seysian, J. Techn. Phys. (Russ.) 62 (3), 106 (1992).
- [88] Z.U. Borisova, Chalcogenide semiconducting glasses, Leningrad University Press, 1983, p. 185.
- [89] E. Skordeva, D. Arsova, J. Noncryst. Solids, 192-193, 665 (1995).
- [90] S. Rajagopalan, K.S. Harshavardhan, L.K. Malhotra, K.L. Chopra, J. Non-Cryst. Solids, 50, 29 (1982)
- [91] Semiconducting Chalcogenide Glass I, R. Fairman and B. Ushkov (Eds.), Elsevier Academic Press, 2004.
- [91a] R. Grigorovici, J. Non-Cryst. Solids, 4, 27-28 (1970).
- [91b] R. Grigorovici, Mat. Res. Bull. Vol.3, 13-24 (1968).
- [92] C.J. Brabec, *Phys. Rev.*, **B 44** (24), 13332 (1991).
- [93] F. Hulliger, Structural Chemistry of Layer-Type Phases, F. Lévy (Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1976.
- [94] G. Lukovsky, Richard M. Martin, J. Non-Cryst. Solids, 8-9, 185 (1972).
- [94a] S. Mamedov, D.G. Georgiev, Tao Qu and P. Boolchand, J. Phys.: Condens. Matter 15, S2397-S2411 (2003).
- [94b] P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman, J. Optoelectron. Adv. Mater. 3, 703 (2001).
- [94c] J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 88, 216401 (2002).
- [94d] P. Boolchand, D.G. Georgiev, M. Micoulaut, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4, 823 (2002).
- [94e] P. Boolchand, W.J. Bresser, Phil. Mag. B 80, 1757 (2000).
- [94f] Fei Wang, P. Boolchand, in Non-Crystalline Materials for Optoelectronics, pp.15 43, Eds.: G. Lucovsky and M. Popescu, INOE Publishing House, Bucharest 2004.
- [95] M. Popescu, A. Lőrinczi, F. Sava, J. Phys. IV France 8, Pr.5, 9-14 (1998).
- [96] A. Lőrinczi, M. Popescu, F. Sava, J. Optoelectron. Adv. Mater., 6 (2), 489-492 (2004).