



**ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE
FIZICĂ
“ILIE MURGULESCU”**



Rezumatul tezei de doctorat

**Corelația dintre proprietățile optice și
morfo-structurale în compușii calcogenici cu aplicații în
optoelectronică**

Coordonator științific:
Dr. M. Gartner

Doctorand:
Dulgheru (Nedelcu) Nicoleta

2019

Cuprinsul tezei de doctorat

Partea I – Considerente teoretice	4
Capitolul I	5
Introducere	5
1.1 Structura benzilor energetice la Seleniu și Telur	8
1.2 Clasificarea materialelor calcogenice	10
1.3 Aplicații	12
Capitolul II	13
2.1 Generalități privind metodele de obținere a materialelor calcogenice	13
2.2 Obținerea materialelor calcogenice prin evaporare termică în vid	13
Capitolul III	16
3.1 Metode de caracterizare pentru materialele calcogenice	16
3.2 Analiza morfologică și structurală	16
3.2.1 Difrakția de raze X (XRD)	16
3.2.2 Difrakția de neutroni (ND)	18
3.2.3 Microscopia de forță atomică (AFM)	20
3.2.4 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	22
3.3 Studiul proprietăților optice	24
3.3.1 Spectroelipsometria (SE) în domeniu UV-VIS-NIR și IR	25
3.3.2 Teoria mediului efectiv (EMA)	28
3.3.3 Echipamente	29
3.4 Studiul proprietăților chimice	30
3.4.1. Spectroscopia în IR	30
3.4.2 Spectroscopia Raman.....	32
Partea a II-a – Rezultate experimentale	34
Capitolul IV	35
4.1 Filme ternare de GeSbSe	35
4.2 Influența conținutului de Sb în analiza structurală a filmelor de GeSbSe	35
4.2.1 Difrakție de neutroni (ND)	36
4.2.2 Difractie de raze X (XRD)	37
4.2.3 Metoda “Reverse Monte Carlo (RMC)”	38
4.3 Studiul proprietăților optice	43
4.3.1 Măsurători spectroelipsometrice (SE) și de transmisie	43

4.3.2 Măsurători de spectroscopie în infrarosu FT-IR	54
4.3.3 Măsurători de spectroscopie FT- Raman.....	56
4.4 Studii de morfologie.....	58
4.4.1 Măsurători AFM	58
Capitolul V	60
5.1 Filme cuaternare de GeSb(As)STe	60
5.2 Studiul proprietăților optice	61
5.2.1 Măsurători spectroelipsometrice (SE)	61
5.3 Studii de morfologie.....	72
5.3.1 Măsurători de microscopie de forță atomică	72
5.4 Studii de stabilitate a proprietăților optice MIL-C-4849796	77
Concluzii	82
Bibliografie	84

I. Introducere

Calcogenidele sunt combinațiile elementelor din grupa a VI-a a tabelului periodic, în special compușii de sulf, seleniu și telur. Denumirea provine din limba greacă, arătând că ele apar în natură în minereurile cuprului ($\chiαλκοζ$ - cupru, $γενναω$ - a naște și $ειδοζ$ - tip) [1]. Calcogenidele conțin cel puțin un anion de calcogen (S^{2-}) și un element electropozitiv (Cd^{2+} , Zn^{2+}), sunt cunoscute ca materiale amorfe, quasi amorfe și clistaline cu aplicații în mai multe domenii: termoelectric, optică neliniară, medicină, etc.

Obiectivul principal al tezei de doctorat îl constituie studiul obținerii calcogenidelor, ternare (GeSbSe) și quaternare [GeSb(As)STe] pentru aplicații bazate pe transmisia lor în domeniul spectral IR.

Al doilea obiectiv este constituit din **determinarea structurii atomice** pentru calcogenidele binare și ternare utilizând măsurători de difracție de raze X la lungimi de unda mici și difracție de neutroni corelate cu metoda simulării Reverse Monte Carlo.

Al treilea obiectiv este **studiul în domeniu IR (Raman, FTIR și IRSE)** pentru a obține informații despre legăturile chimice, pozițiile benzilor de vibrație și identificarea legăturile chimice aferente.

Ultimul obiectiv a fost stabilirea **influenței durabilității proprietăților optice pentru calcogenidele cuaternare, testate după standardul MIL-C- 48497**. Unul dintre scopurile standardelor de calitate este evaluarea durabilității prin supunerea suprafețelor acoperite la: temperaturi, umiditate și aderență.

Teza este structurată în 5 **Capitole** după cum urmează:

- **Capitolul I** cuprinde informații generale despre materialele calcogenice, clasificarea acestora și aplicații.
- **Capitolul II** face o scurtă trecere în revistă a metodelor de obținere a materialelor calcogenice, insistându-se pe metoda prin care au fost obținute materialele calcogenice din teza de față și anume **metoda evaporării termice în vid**.
- **Capitolul III** prezintă metodele utilizate în teză pentru caracterizarea materialelor calcogenice.
- **Capitolul IV** conține cele mai importante rezultate obținute în cadrul tezei pentru calcogenidele ternare.
- **Capitolul V** este format din rezultatele obținute pentru calcogenidele cuaternare și conține: metode de obținere, metode de caracterizare și **teste de durabilitate**.

Concluziile sunt prezentate la finalul tezei.

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1 Obținerea filmelor binare (GeSe) și ternare (GeSbSe) de calcogenide

S-au obținut filme binare amorfe $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ și ternare $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ sintetizate prin metoda convențională de topire cu $x = 35\%$, 32% , 27% , 20% și $15 \text{ at.}\%$, din elemente de puritate de 99.999% . Cantitățile corespunzătoare din elementele de Ge, Sb, Se au fost sigilate în fiole de cuarț la o presiune de 10^{-3} Pa și au fost tratate termic într-un cuptor rotativ timp de 24 h la o temperatură de 950°C . Fiolele au fost lăsate să se răcească în aer liber. O parte din materialul obținut sub formă de pulbere a fost folosit ca material de bază pentru evaporare. Altă parte a fost folosită pentru măsurători de difracție de neutroni (ND) și difracție de raze X (XRD) [2]. Filmele au fost obținute prin evaporare termică în vid pe suport de cuarț la o presiune reziduală de 10^{-4} Pa în camera de evaporare. Grosimea filmelor ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) a fost controlată în situ cu ajutorul dispozitivul MIKI FFV cu senzor de cuarț.

2.2 GeSbSe - Difracția de neutroni (ND)

Pentru a investiga structura atomică a materialelor amorfe, s-au efectuat măsurători de ND. Din rezultatele experimentale s-au putut evalua factorii de structură $S(Q)$, dar și factorii de ponderare, (w_{ij}) , care se găsesc în componența factorilor de structură parțială, $S_{ij}(Q)$, definiți după [relațiile 1-3](#), iar rezultatele obținute experimental au fost suprapuse cu rezultatele simulării teoretice din modelul Reverse Monte Carlo (RMC). [Fig. 1](#), prezintă spectrele experimentale obținute prin difracția de neutroni împreună cu simularile RMC. Spectrele sunt similare pentru toate probele investigate, iar unele diferențe caracteristice pot fi observate într-un interval de transfer de timp (Q) scăzut datorită creșterii concentrației de Ge odată cu scăderea concentrației de Sb [2].

$$S(Q) = \sum_{i,j}^k w_{ij} S_{ij}(Q), \quad (1)$$

$$w_{ij}^{ND} = \frac{c_i c_j b_i b_j}{\left[\sum_{i,j}^k c_i b_j \right]^2}, \quad (2)$$

$$w_{ij}^{XRD}(Q) = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\left[\sum_{i,j}^k c_i f_i(Q) \right]^2} \quad (3)$$

unde: c_i , c_j sunt fracțiile molare ale componentelor, b_i , b_j neutronii și $f_i(Q)$, $f_j(Q)$ amplitudinile de împrăștiere a razelor X și k este numărul de elemente din probă.

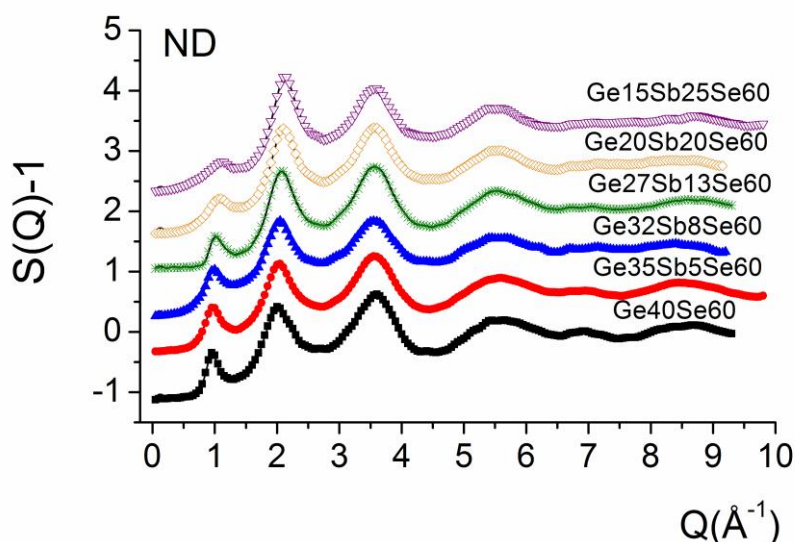


Fig.1 - Factorul de structură obținut prin difracție de neutroni $S(Q)$ pentru sistemele ternare de $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$, și pentru sistemul binar $Ge_{40}Se_{60}$: datele experimentale sunt reprezentate de simbolurile colorate și linia solidă reprezintă rezultatele modelării.

2.3 GeSbSe – Difracția de raze X (XRD)

Din experimentele de difracție cu raze X s-a determinat factorul de structură obținut până la valori de transfer de timp Q ridicate până la 18 \AA^{-1} . **Fig. 2** prezintă datele factorilor de structură $S(Q)$ experimentali obținuți prin XRD pentru toate probele investigate împreună cu rezultatele simulării RMC [2].

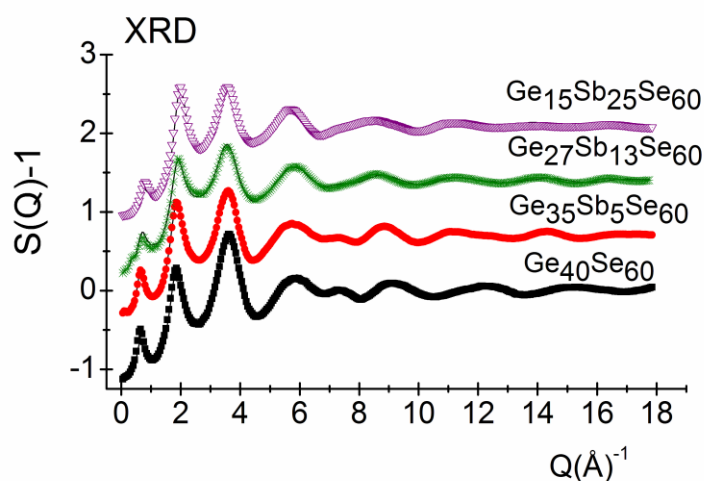


Fig. 2 - Factorul de structură $S(Q)$ – XRD pentru sistemele ternare $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$ și pentru sistemul binar $Ge_{40}Se_{60}$: datele experimentale sunt reprezentate de simbolurile colorate și linia solidă - rezultatele modelării.

Tabelul 1 include valorile factoriilor de ponderare w_{ij} pentru cele două radiații, la un interval de transfer de timp $Q = 1,05 \text{ \AA}^{-1}$ pentru proba de $Ge_{15}Sb_{25}Se_{60}$. Din acest tabel se poate

observa că perechile de atomi Ge-Se, Se-Se au o contribuție semnificativă în experimentul cu neutroni, în timp ce perechilele de atomi Sb-Sb și Sb-Se au o pondere dominantă în experimentul cu raze X (contribuția perechilor de atomi Ge-Ge și Ge-Sb nefiind semnificativă). Luând în considerare toate aceste caracteristici, putem concluziona că cele două metode oferă informații complementare și sunt necesare ambele tipuri de măsurători pentru a obține o structură reală pentru probele investigate.

Tablel 1 - Factorul de pondere XRD comparativ cu ND la un interval de transfer de timp $Q = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$ pentru corelațiile parțiale interatomice în proba de $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}$ [2].

$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}$					
Ge-Ge	Ge-Sb	Ge-Se	Sb-Sb	Sb-Se	Se-Se
ND factor de pondere (%)					
2.75	6.24	21.43	3.54	24.30	41.74
XRD factor de pondere (%) at $Q=1.05 \text{ \AA}^{-1}$					
1.59	8.49	13.56	11.32	36.16	28.88

2.4 Influența conținutului de Sb în GeSbSe din analiza structurală

Rezultatele prezentate din difracție de raze X și difracție de neutroni corelate cu metoda Reverse Monte Carlo în filmele binare și ternare au indicat că atomii de Sb încorporați în $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ sunt legați covalent la Se și formează unități trigonale de SbSe_3 (fig. 3). Atomii de Se sunt conectați la Ge formând unități structurale tetraedrice GeSe_4 (fig. 4) [3].

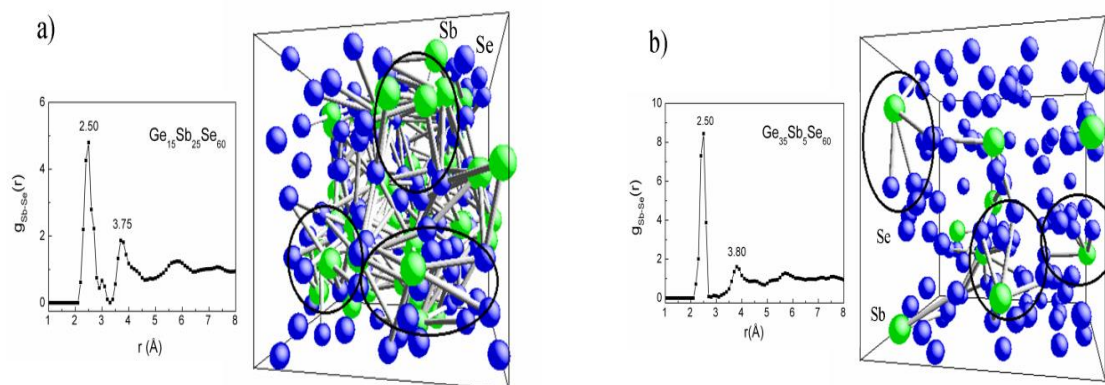


Fig. 3. - Funcțiile de distribuție a perechilor Sb-Se și legăturile lor 3D pentru: (a)- $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}$ și (b)- $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_5\text{Se}_{60}$. Culoarea reprezintă tipul de atomi: Sb-verde și Se-albastru.

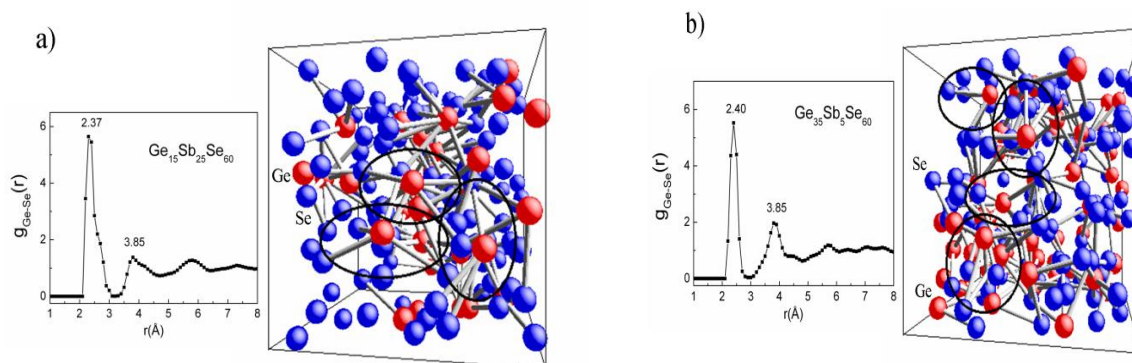


Fig. 4 - Funcțiile de distribuție pentru perechile de Ge-Se și legăturile lor 3D pentru: (a)- $Ge_{15}Sb_{25}Se_{60}$ și (b)- $Ge_{35}Sb_5Se_{60}$. Culoarea reprezintă tipul de atomi: Ge-roșu și Se-albastru.

Din funcțiile parțiale de distribuție s-au calculat numărul de atomi vecini pentru atomii de Ge, Sb și Se. Din literatură, s-au cunoscut numerele de coordinare pentru Ge (CN=4), Sb (CN=3) și Se (CN =2), astfel pentru a obține mai multe informații despre structura atomică, s-au efectuat simulări, în care atomii de Ge și Sb au fost forțați să aibă patru și respectiv trei vecini, rezultatele sunt prezentate în [tabelul 2](#).

Tabelul 2 - Numerele medii de coordinare, CN_{ij} calculate cu simularea RMC. Eroarea este de ~ 5% pentru Ge-Se, Sb-Se și Se-Ge și ~ 10% pentru Ge-Sb, Sb-Ge, Se-Sb, Ge-Ge, Sb-Sb, Se-Se. [2].

Perechi de atomi	Numar de coordinare, CN_{ij}					
	$Ge_{40}Se_{60}$	$Ge_{35}Sb_5Se_{60}$	$Ge_{32}Sb_8Se_{60}$	$Ge_{27}Sb_{13}Se_{60}$	$Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$	$Ge_{15}Sb_{25}Se_{60}$
Ge-Se	2.97	3.10	3.22	3.45	3.63	3.84
Ge-Sb	-	0.05	0.02	0.03	0.05	0.07
Sb-Se	-	2.97	2.80	2.78	2.64	2.59
Sb-Ge	-	0.03	0.05	0.04	0.09	0.11
Se-Ge	1.98	1.81	1.72	1.55	1.21	0.96
Se-Sb	-	0.21	0.31	0.58	0.88	1.08
Ge-Ge	0.74	0.55	0.52	0.40	0.23	0.05
Se-Sb	-	0.21	0.31	0.58	0.88	1.08
Ge-Ge	0.74	0.55	0.52	0.40	0.23	0.05

Din rezultatele tabelate, numărul de coordinare este sub numărul așteptat, dar prezintă o dependență bună față de raportul Ge / Sb. Rezultatele sugerează prezența a două unități structurale de bază, (unități tetraedrice $GeSe_4$ și piramidale $SbSe_3$) cu un atom de Sb cu număr de coordinare 3. Se poate observa că numărul mediu de coordinare este aproape de 4 așa cum s-a propus prin formarea de unități tetraedrice în rețea, totuși, cu creșterea conținutului de Sb numărul de coordinare, CN_{Ge-Se} crește ușor de la 3.10 până la 3.84 [2].

Utilizând configurația atomică finală a algoritmului RMC s-au calculat distribuțiile unghiurilor de legătură. Reprezentarea din [fig. 5](#) prezintă distribuțiile unghiurilor pentru Se-Ge-Se și Se-Sb-Se în funcție atât de $\cos(\Theta)$ cât și de Θ (Θ -unghiul de legătură).

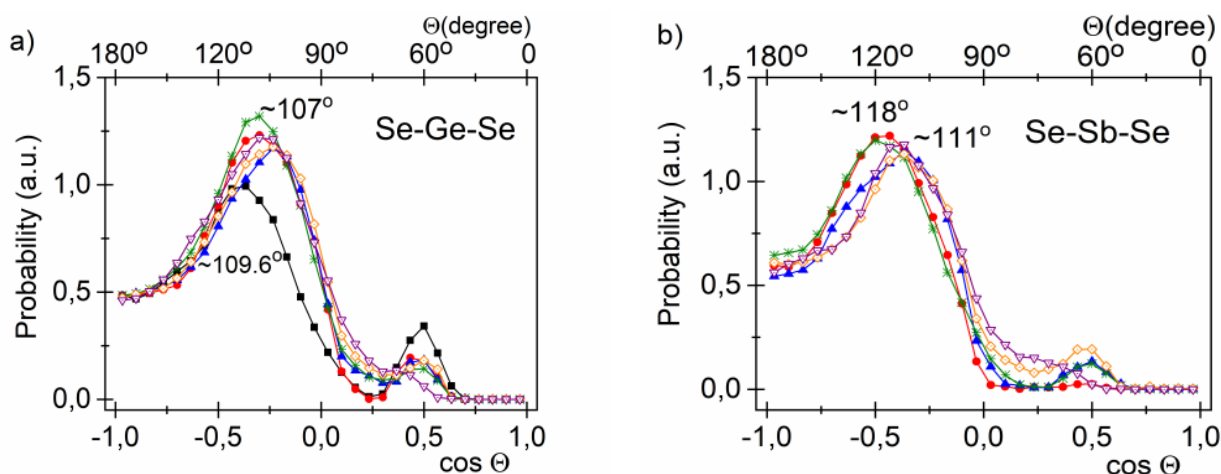


Fig. 5 - Distribuțiile unghiului de legătură: a) Se-Ge-Se, b) Se-Sb-Se
 $Ge_{40}Se_{60}$ (negru), $Ge_{35}Sb_5Se_{60}$ (roșu), $Ge_{32}Sb_8Se_{60}$ (albastru), $Ge_{27}Sb_{13}Se_{60}$ (verde), $Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$ (orange) și $Ge_{15}Sb_{25}Se_{60}$ (magenta).

Distribuțiile unghiurilor de legătură pentru Se-Ge-Se prezintă maxime la $107 \pm 3^\circ$ pentru filmele ternare și la $109.6 \pm 2^\circ$ pentru filmul binar. Valorile sunt foarte apropiate de unghiul tetraedric ($109,47^\circ$). Se poate observa că distribuția este asimetrică și foarte asemănătoare pentru toate probele studiate. O deplasare apare odată cu creșterea concentrației de Sb, sugerând distrugerea rețelei tetraedrice. Distribuțiile unghiurilor de legătură pentru Se-Sb-Se prezintă caracteristici similare pentru toate probele, maximele fiind la $118 \pm 3^\circ$ și $111 \pm 5^\circ$. Odată cu creșterea concentrației de Sb apare o deplasare ceea ce implică distorsiuni considerabile în geometria plană a rețelei piramidale.

3 GeSbSe - Studiul proprietăților optice

3.1 Măsurători spectroelipsometrice (SE) și de transmisie

Influența compoziției și a constantelor optice pentru aceste materiale a fost studiată prin măsurători elipsometrice în domeniul spectral 193 -1000 nm la unghiurile de incidență 60° , 65° și 70° . Din analiza datelor de elipsometrie, se determină constantele optice (n și k), energia benzii interzise (E_g) și grosimea filmului. Modelul conține 2 straturi pe substratul de sticlă și anume: strat de rugozitate/strat calcogenic/substrat. Stratul cu filmul calcogenic a fost simulat prin metoda Oscilatorului General cu ajutorul oscilatoarelor Gauss și Lorentz și s-au obținut fitări bune ale spectrelor Ψ și Δ ([fig. 6](#)), cu o eroarea medie patrată (MSE) sub 10.

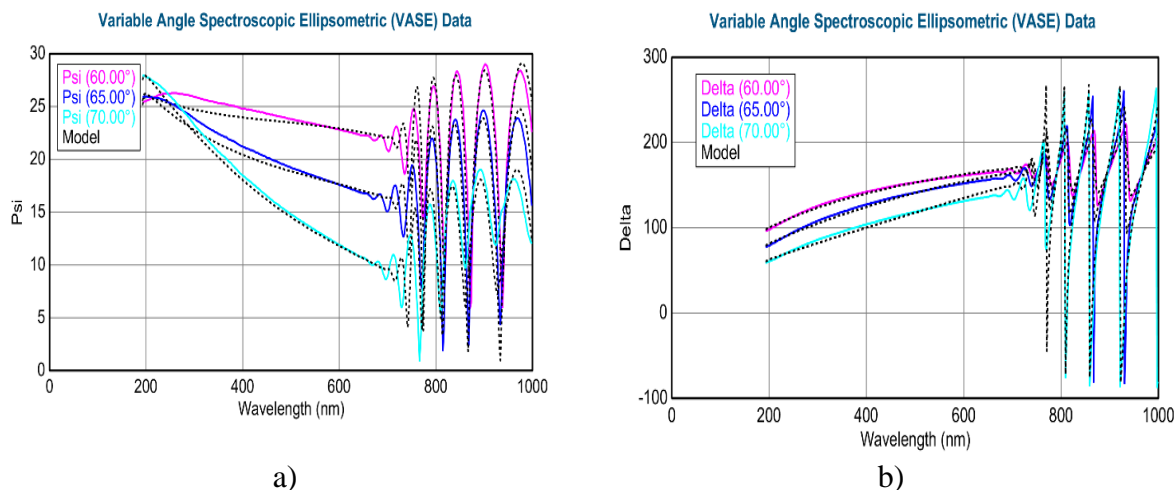


Fig. 6 - Spectrele Ψ : (a) și Δ : (b) obținute din datele experimentale împreună cu cele simulate pentru sistemul ternar $Ge_{35}Sb_5Se_{60}$.

Din cel mai bun fit s-au determinat constantele optice și dielectrice (Fig.7).

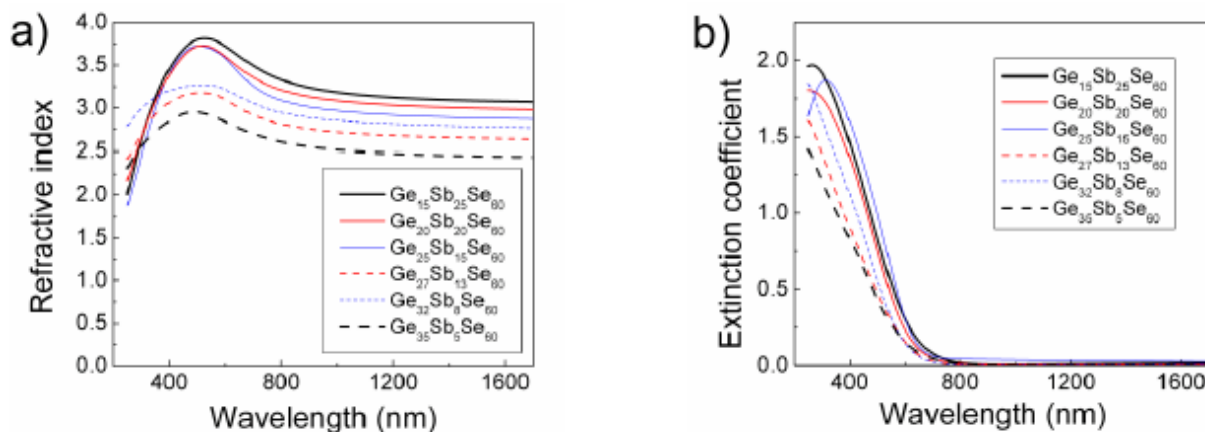


Fig. 7 - Curbele de dispersie: n (a) și k (b) pentru filmele de $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$.

Constantele optice (n și k) prezintă o tendință de scădere odată cu creșterea conținutului de Ge și respectiv cu scăderea conținutului de Sb.

Valoarea lui E_g a fost determinată cu expresia lui Tauc [4] pentru tranziții indirecte de electroni. Fig. 8 indică valoarea lui E_g în funcție de: conținutul de Ge și de numărul de coordinare Z a unui film subțire în comparație cu “bulk-ul”. Numarul de coordinare (Z) (Tabel 3) este calculat după formula:

$$Z = [4X + 3(40-X) + 2x60] / 100 \quad (4)$$

Tabel 3 - Calculul numărului mediu de coordonate al legăturilor covalente în funcție de conținutul de Ge (X).

X (%)	Z
15	2.55
20	2.6
25	2.65
27	2.67
32	2.72
35	2.75

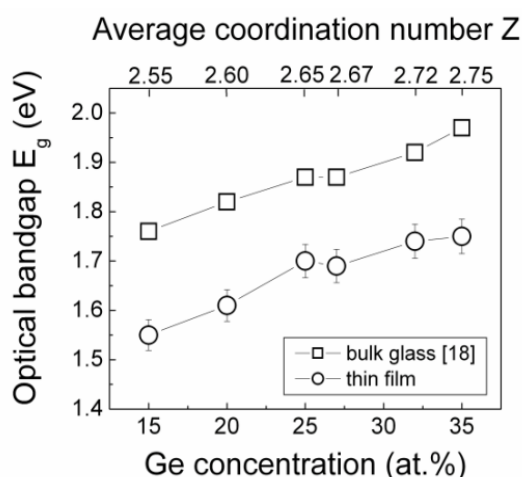


Fig. 8 - Valoarea lui E_g în funcție de numărul de coordonare Z și de conținutul de Ge.

Măsurătorile spectroelipsometrice Mid-IR (IRSE) au fost efectuate în intervalul spectral 250-4000 cm^{-1} la un unghiuri de incidență de 50-70° și rezoluție de 16 cm^{-1} .

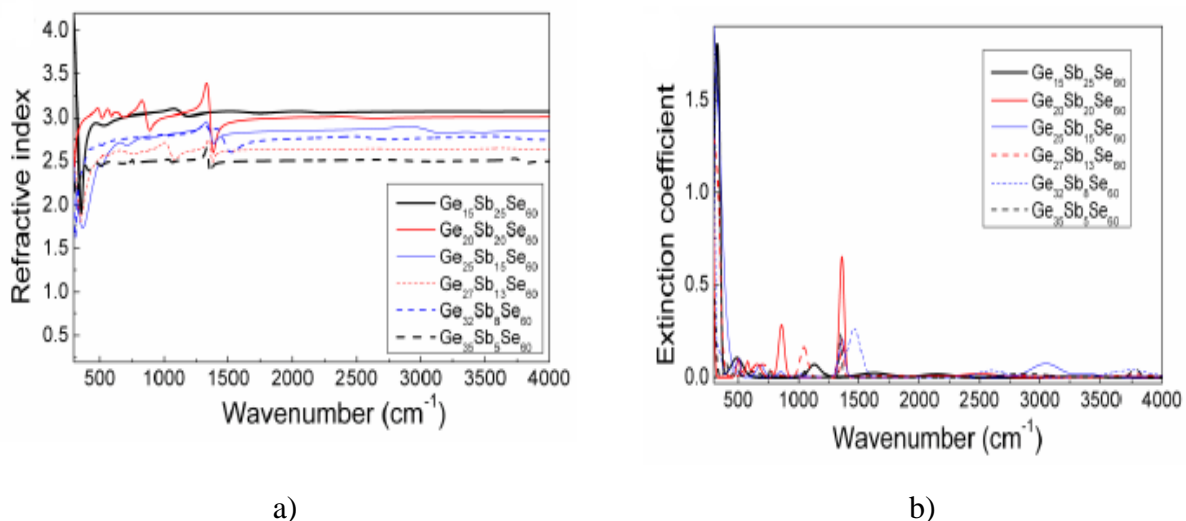


Fig. 9 - Curbele de dispersie pentru sistemele ternare de chalcogenide $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ cu compoziție ($x = 35, 32, 27, 20$ și 15%) a) indicele de refracție n , b) coeficientul de extincție k .

Modelarea straturilor a fost aceeași ca și pentru domeniul UV-VIS-NIR. Constantele optice obținute prezintă o tendință de scădere (Fig. 9), odată cu creșterea conținutului de Ge și respectiv cu scăderea conținutului de Sb.

Măsurătorile de transmisie înregistrate pe domeniul 0.5-5 μm prezentate în **fig. 10** arată că în domeniu UV (200-400nm) filmele sunt opace și în jurul valori de 700 nm filmele devin transparente. Valorile de transmisie sunt cuprinse între 40-85%, iar odată cu creșterea concentrației de Ge transmisia din regiunea IR este deplasată spre numere de undă mari.

Reflectanța a fost calculată utilizând următoarea relație:

$$A = \alpha d / 2.303 \quad (5)$$

$$A + T + R = 1 \quad (6)$$

unde: d este grosimea filmului, R - reflexia. În **fig. 10b** sunt exemplificate spectrele de reflexie pentru filmele ternare cu compozițiile $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ și $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_5\text{Se}_{60}$. [2].

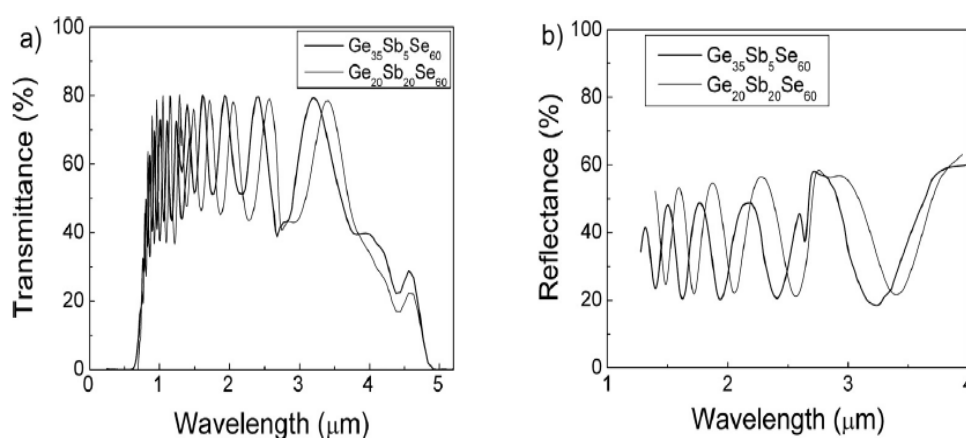


Fig. 10 - Spectrele SE de transmisie (a) și spectre de reflexie (b), pentru filmele $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ și $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_5\text{Se}_{60}$.

Fig. 10 prezintă valorile lungimii de undă $\lambda_{T50\%}$ pentru care transmisia crește la 50% în funcție de conținutul de Ge. Prin adăugarea conținutului de Ge până la 32% valoarea lui $\lambda_{T50\%}$ scade ușor, adică se deplasează spre lungimi de undă scurte, în timp ce la conținutul maxim de Ge (35%), $\lambda_{T50\%}$ se deplasează înapoi spre lungimi de undă mari. Astfel, prin creșterea concentrației de Ge, respectiv scăderea concentrației de Sb, în regiunea spectrală (0,72-3,65) μm , transmisia este mai mare de 50%. *Această zonă spectrală este foarte importantă pentru fabricarea unor lentile cu transmitere în IR cu posibile aplicații pentru senzorii de imagine.*

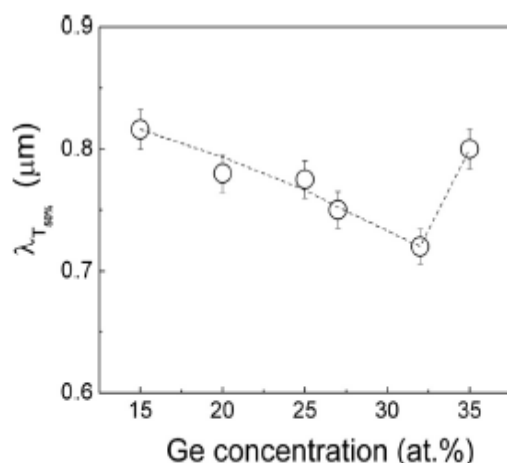


Fig. 11 – Valoarea lungimii de undă ($\lambda_{T50\%}$) pentru $T = 50\%$ în funcție de conținutul de Ge

Dispersia constantei dielectrice a fost folosită în continuare pentru a aloca modurile fononice, **fig. 12** și **fig. 13**. Valorile asignate împreună cu datele din literatură sunt prezente în **Tabelul 4**.

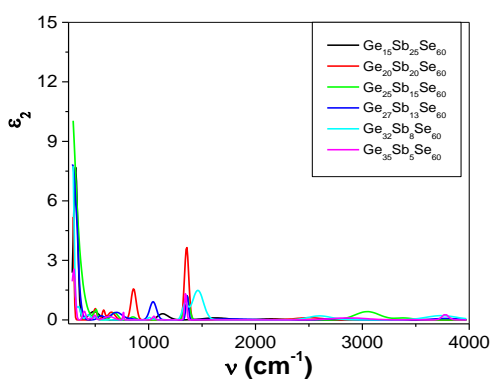


Fig. 12 - Dependența spectrală IR-SE pentru funcțiile dielectrice: partea imaginară ϵ_2 (a) pentru tot sistemul ternar $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$ cu compoziție ($x = 35, 32, 27, 20$ și 15 at.%).

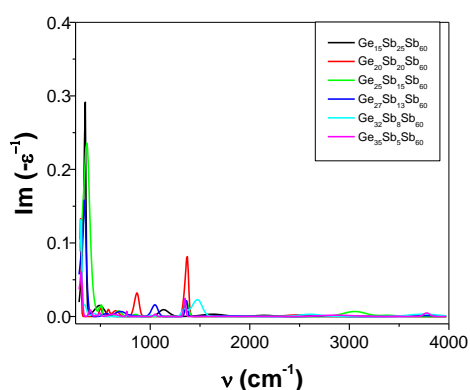


Fig.13 - $Im(-1/\epsilon)$ pentru tot sistemul ternar $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$ cu compoziție ($x = 35, 32, 27, 20$ și 15 at.%).

Tabelul 4 - Valorile benzilor de vibrație pentru filmele de calcogenide ternare corelate cu literatura.

Legăturile chimice asignate	$Ge_{15}Sb_{25}Se_{60}$	$Ge_{20}Sb_{20}Se_{60}$	$Ge_{25}Sb_{15}Se_{60}$	$Ge_{27}Sb_{13}Se_{60}$	$Ge_{32}Sb_8Se_{60}$	$Ge_{35}Sb_5Se_{60}$	Literatura
Se-Se	486	500	510		506	495	[6]
Ge-O		580		550			[7]
Ge-O		650				630	[7]
NO ₂			679	700		760	[8]
NO ₂		860	855				[8]
Ge-O			1053	1040	1060	1048	[6]
Ge-O	1130						[6]
NO ₂		1357	1360	1355	1344	1345	[8]
C-H						2853	[8]
C-H			3044				[6]
O-H			3412		3718	3773	[6]

3.2 GeSbSe – Măsuratori de spectroscopie în infrarosu FT-IR (Infrared Fourier Transform Spectroscopy)

Spectrele au fost măsurate în intervalul spectral 400-4000 cm^{-1} , cu o rezoluție de 4 cm^{-1} și 64 de scanări. Transformarea Kubelka Munk a fost aplicată pentru a converti spectrul de reflexie în unitățile de absorbție. Spectrele IR (FTIR (fig. 14a) și IRSE (fig. 14b) ale filmelor ternare de GeSbSe au scos în evidență modurile vibraționale și au subliniat prezența legăturilor metal-oxigen și a impurităților, precum și a legăturilor de apă de pe suprafața filmelor. Atribuirea pozițiilor benzilor vibraționale ale legăturilor chimice cu datele din literatură sunt prezentate în Tabelul 5.

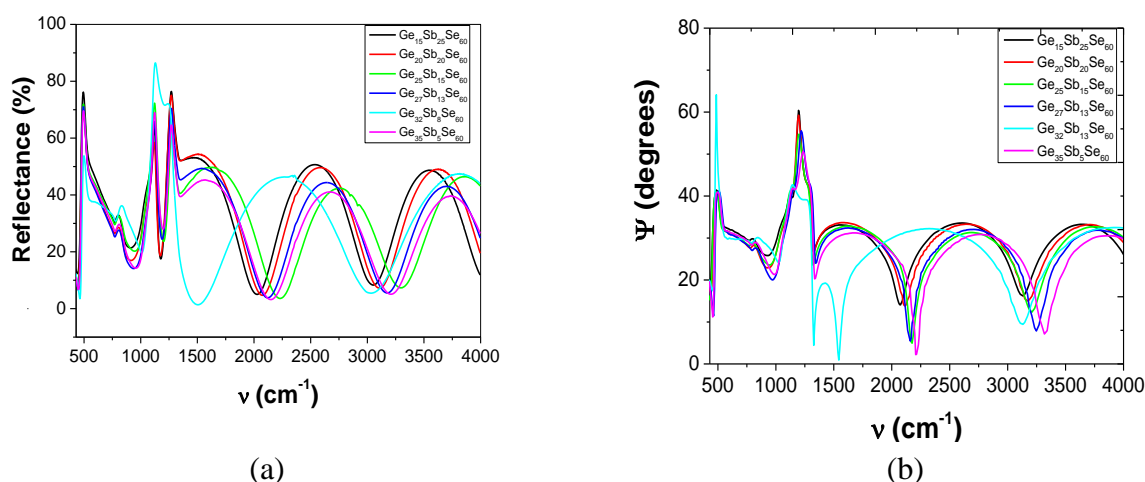


Fig. 14 - Compararea celor două metode: FTIR și IRSE (a) Spectrele FTIR pentru $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$; (b) Spectrele IRSE pentru $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$.

Tabelul 5 - Benzilor vibraționale FTIR în funcție de concentrația de Ge.

Ge ₁₅	Ge ₂₀	Ge ₂₅	Ge ₂₇	Ge ₃₂	Ge ₃₅	ν (cm^{-1})	Lit.
491.73	492.90	493.92	493.92	497.41	494.74	Se-Se	485-490[5]
807.03	808.27	810.88	808.38	830.77	810.78	Ge-O	700-800[8-9]
1034.73	1030.79	1036.27	1050.88	1069.37	1067.58	Ge-O	1048[9]
1120.56	1119.79	1122.20	1122.84	1128.45	1122.97	Ge-O	1118 [5]
1270.72	1269.76	1272.43	1270.47	1257.58	1270.68	Se-H -S-O-	1280 [5] 1270-1315 [11]
1547.91	1563.33	1661.05	1639.66	-	1634.79	-OH,-S-O-	1597 [10] 1639[9]
2546.24	2587.40	2678.36	2628.82	2280.96	2668.87	Se-H,S-H, H ₂ O	2439 [5]
3538.04	3634.76	3858.97	3708.33	3831.36	3755.50	-OH	3737[11]

3.3 GeSbSe – Măsuratori de spectroscopie FT-Raman (Fourier Transform Raman Spectroscopy)

Spectrele FT-Raman au fost înregistrate între 50-3500 cm^{-1} cu o viteză de scanare de 512, rezoluție de 4 cm^{-1} . Deoarece prin spectroscopie Raman se poate măsura intervalul spectral 50-350 cm^{-1} (fig. 15), s-au putut determina modurile de vibrație ale Sb-ului care se găsesc în această regiune.

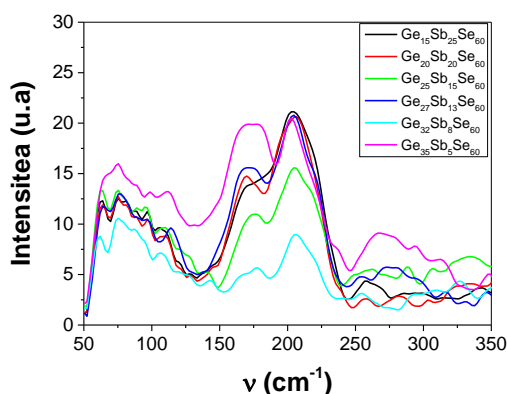


Fig. 15 - Spectrele Raman pentru probele de $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$

Filmele prezintă benzi caracteristice ale legăturilor Se-Se la 85 cm^{-1} . Benzile de la 64, 75, 95 și 110 cm^{-1} sunt legate de vibrația atomilor de Sb în unitățile piramidale Sb-Se. Intensitatea lor scade odată cu scăderea concentrației de Sb din filme [12]. Banda de la 121 cm^{-1} poate fi asociată cu vibrația legăturii Sb-Se, iar cea de la 170 cm^{-1} cu legătura Ge-Ge din unitățile $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$. Alte benzi au fost observate în regiunea spectrală 250-350 cm^{-1} și pot fi atribuite vibrațiilor legături Se-Se, Ge-Ge, Ge-Sb din unitatea structurală GeSe_4 . Absența benzii de la 150 cm^{-1} indică absența legăturilor Sb-Sb în unitățile structurale $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$ [13], ceea ce este în concordanță cu concentrația de Sb foarte scăzută din filmele investigate.

3.4 Studii topografice - Măsuratori AFM

Morfologia suprafeței și rugozitatea filmelor GeSbSe, a fost studiată prin măsuratori AFM în modul non-contact la temperatura camerei. Fig.16 indică o suprafață acoperită cu granule nanometrice și în funcție de compoziție, s-au observat unele particularități în ceea ce privește distribuția spațială a granulelor. Filmul cu compoziție $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}$ are structura granulelor superficiale cea mai uniformă. Prin creșterea conținutului de Ge la 20 at.%, particulele de pe suprafață devin mai mici și vizibile ca niște puncte neregulate sau insule. La un conținut de Ge de 25 at.%, particulele au tendința de a se aglomera, creând formațiuni cu aspect de tip

“conopidă”. Pentru filmele cu 27 at.% și 32 at.% conținut de Ge, suprafața acestora devine puțin dezordonată [3].

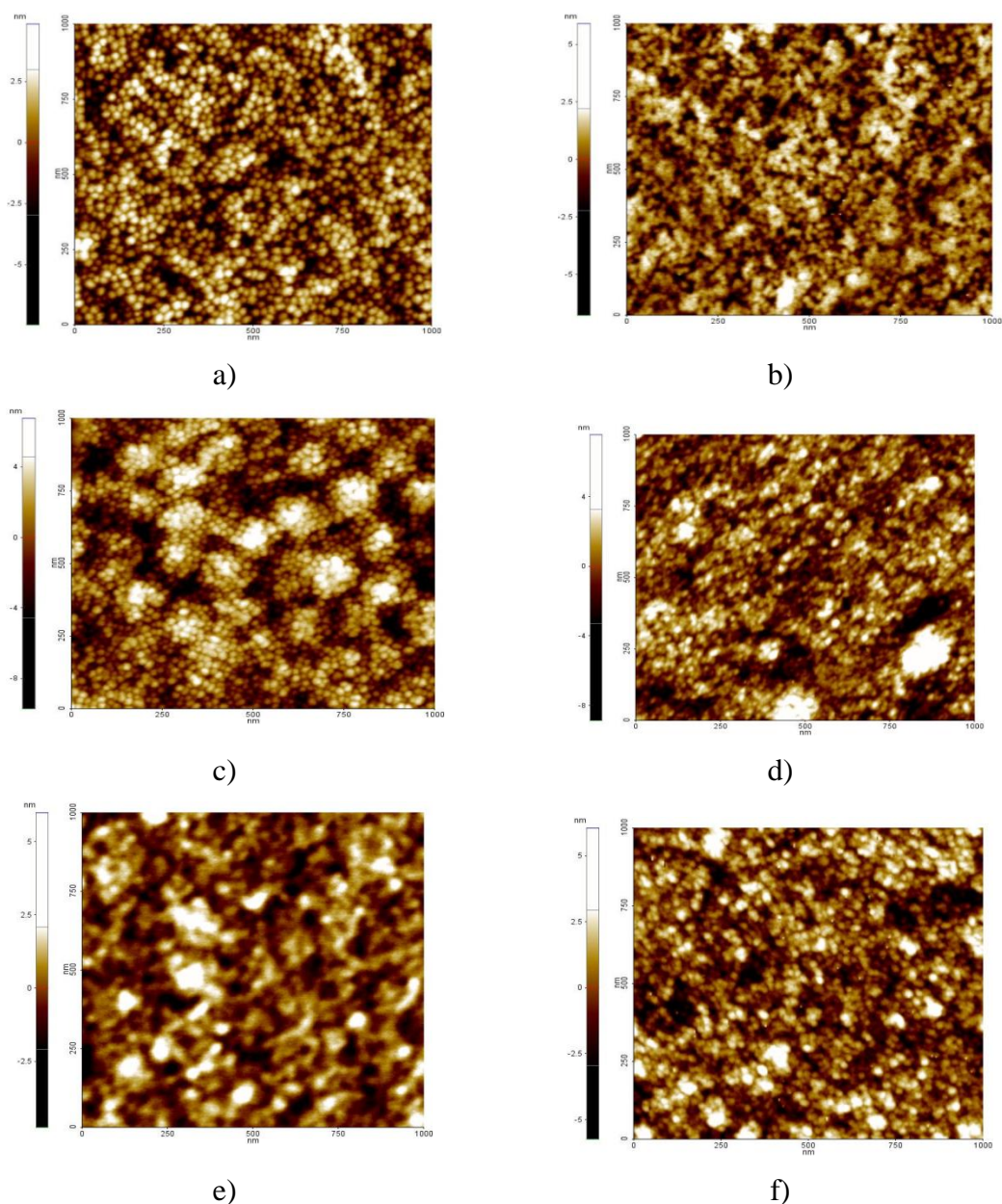


Fig. 16 - Imaginile topografice 2D la scală $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ pentru filmele $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ cu compoziție: (a)- $x=15\text{at.}\%$, (b) - $x=20\text{at.}\%$, (c)- $x=25\text{at.}\%$, (d) - $x=27\text{at.}\%$, (e) - $x=32\text{at.}\%$ și (f) - $x=35\text{at.}\%$.

Dependența rugozității în funcție de conținutul de Ge pentru calcogenidele ternare (fig. 17) a arătat că la o concentrație de 25 at.% conținut de Ge, există o creștere abruptă a rugozității, care se datorează distribuției spațiale a particulelor de pe suprafață. La concentrațiile de 27 at.% și 32 at.% Ge, granulele devin mai puțin pronunțate și determină o descreștere a rugozității superficiale, în timp ce la o concentrație de 35 at.% Ge, granulele superficiale de pe suprafață devin din nou separate, cu o ușoară creștere a rugozității [3].

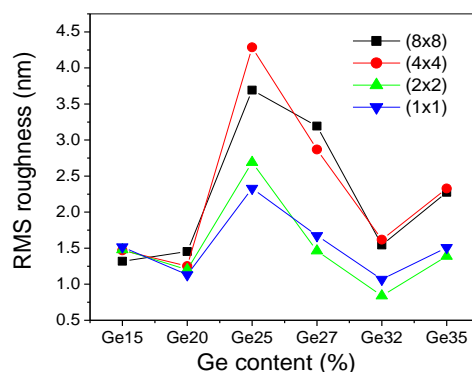


Fig. 17 - Dependența rugozității (RMS) în funcție de conținutul de Ge pentru $Ge_xSb_{40-x}Se_{60}$ pentru: $1 \times 1 \mu m^2$, $2 \times 2 \mu m^2$, $4 \times 4 \mu m^2$, $8 \times 8 \mu m^2$ [3].

4 Filme cuaternare de GeSb(As)STe

Filmele cuaternare de GeAs(Sb)STe s-au obținut în aceleași condiții ca și filmele ternare și anume prin sinteza elementelor de puritate 5N utilizând metoda evaporării termice în vid.

4.1 Studiul proprietăților optice

4.1.2 Măsurători spectroelipsometrice (SE)

Filmele cuaternare de $Ge_xSb(As)_{40-x}S_{50}Te_{10}$ cu $x = 10, 20, 27$ at.% au fost măsurate în domeniul spectral NIR, cu o rezoluție de 2 nm, la un unghi de incidență de 50° . Modelul utilizat pentru simularea datelor experimentale a fost același ca la filmele ternare. S-au obținut valorile constantelor optice (n și k – fig. 18). În ambele sisteme calcogenice, valorile lui n și k scad odată cu creșterea concentrației de Ge, după 700 nm, toate filmele sunt complet transparente ($k = 0$) [14].

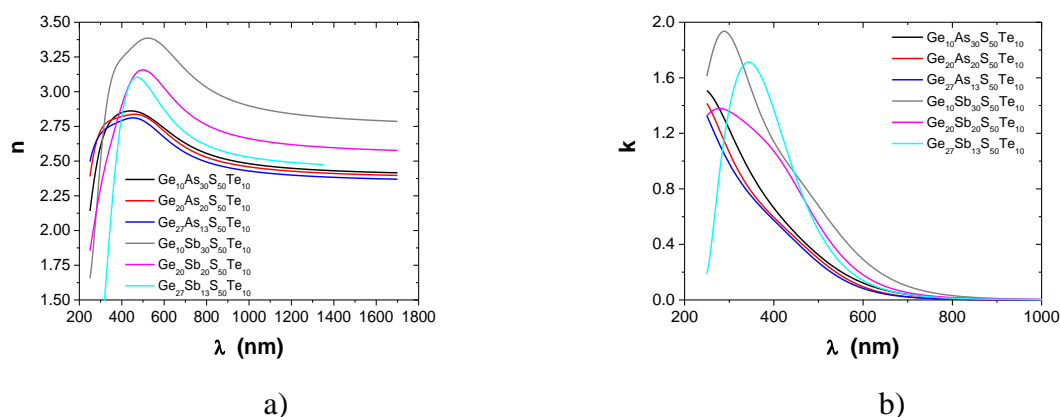


Fig. 18 - Curbele de dispersie pentru valorile n (a) și k (b) ale sistemelor $Ge_xSb(As)_{40-x}S_{50}Te_{10}$ cu compoziție ($x=10, 20$ și 27 at.%).

Valoarea lui E_g (fig. 19a) a fost determinată cu expresia lui Tauc [4], analizând valorile lui E_g putem să observăm că valoarea lui E_g crește odată cu creșterea conținutului de Ge (fig. 19b).

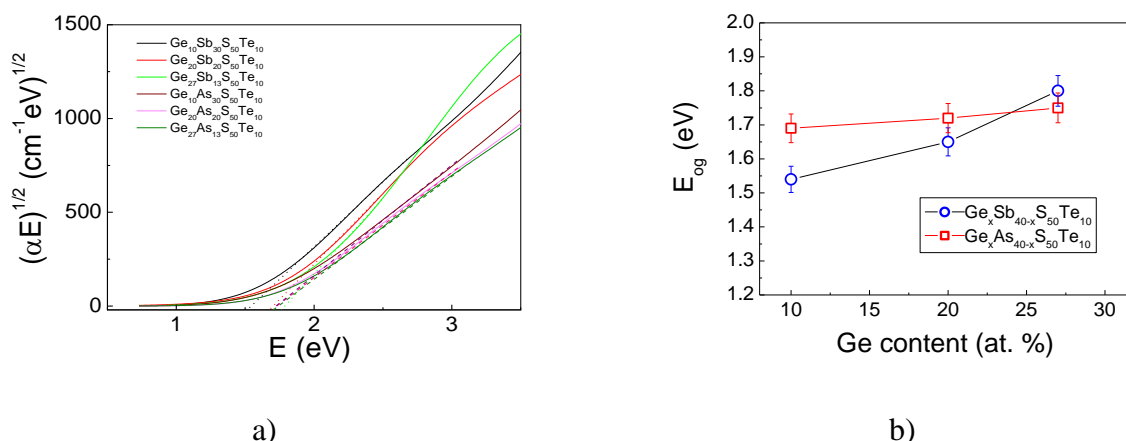


Fig.19 - E_g determinată de formula lui Tauc pentru sistemele quaternare de calcogenide $\text{Ge}_x(\text{Sb})\text{As}_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ cu compoziție ($x = 10, 20$ și 27 at.%) (a) și în funcție de conținutul de Ge (b).

Măsurătorile spectroelipsometrice Mid-IR (IRSE) au fost efectuate în intervalul spectral $280\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 35.000 - 5.000 \text{ nm}$) cu o rezoluție de 16 cm^{-1} la un unghi de incidență de $50\text{-}70^\circ$. Din cel mai bun fit în domeniul spectral de $300\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ (ținându-se cont de zona de absorbție a filmelor), s-a obținut dispersia constantelor dielectrice a filmelor fig. 20.

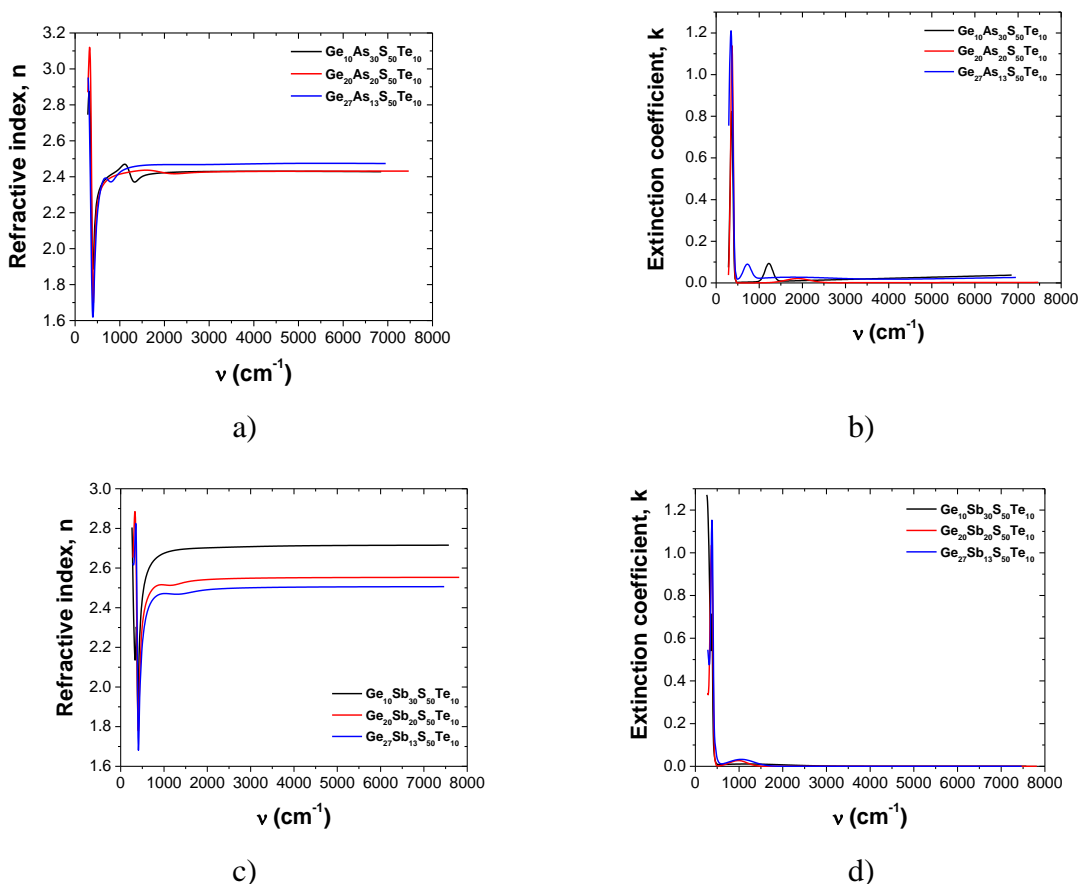


Fig. 20 - Curbele de dispersie pentru indicele de refracție, n (a & c) și coeficientul de extincție k (b & d) pentru filmele cu compoziție $\text{Ge}_x(\text{As})\text{Sb}_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ ($x=10, 20, 27$ at.%).

Valorile n și k au tendința de a scădea odată cu creșterea conținutul de Ge.

Măsurătorile de transmisie sunt prezentate în [fig. 21](#) și au arătat că filmele sunt complet opace în regiunea UV și abia în jurul valorii de 700 nm, filmele devin transparente. Fiecare sistem devine mai transparent cu creșterea conținutului de Ge sau cu scăderea concentrației de As și Sb. Valorile de transmisie sunt cuprinse între 40% și 85%. Prin creșterea conținutului de Ge, transmisia din regiunea IR este deplasată spre numere de undă scurte. [14,16].

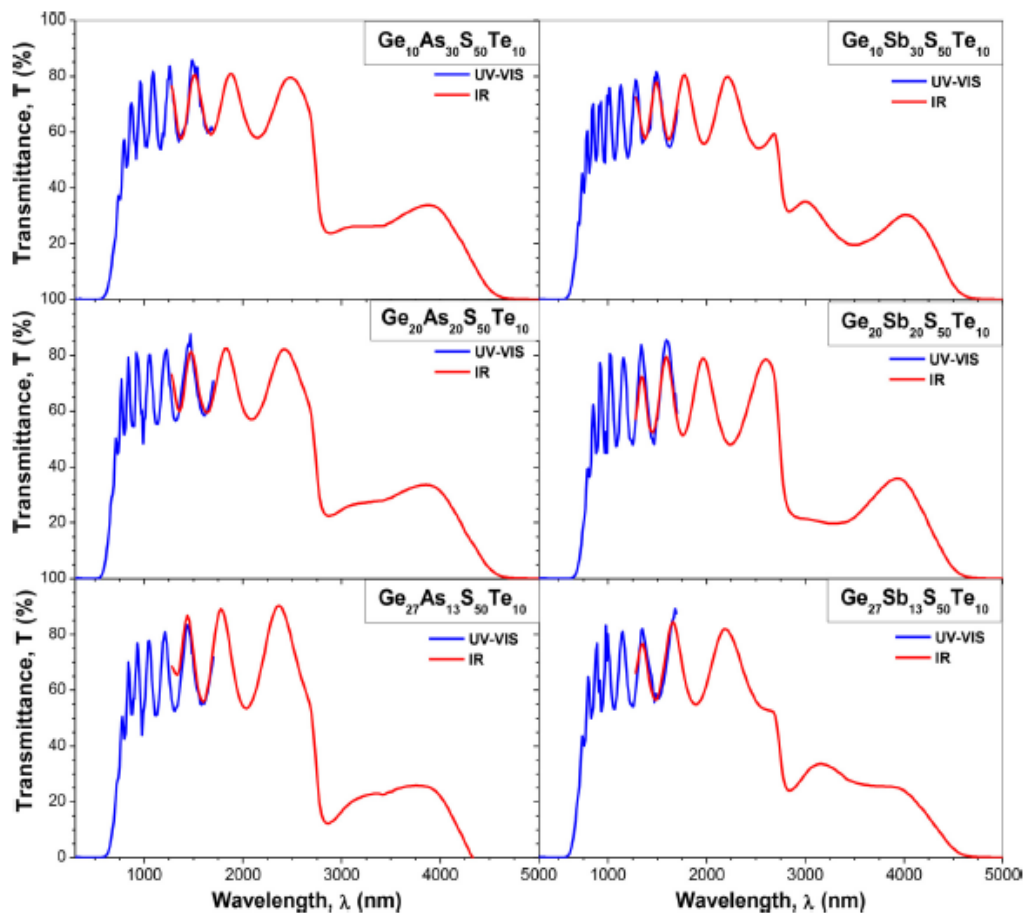
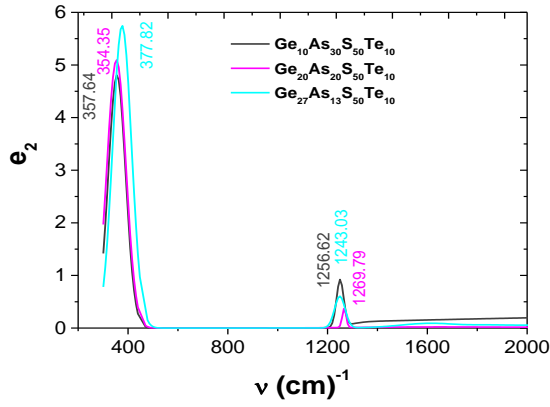
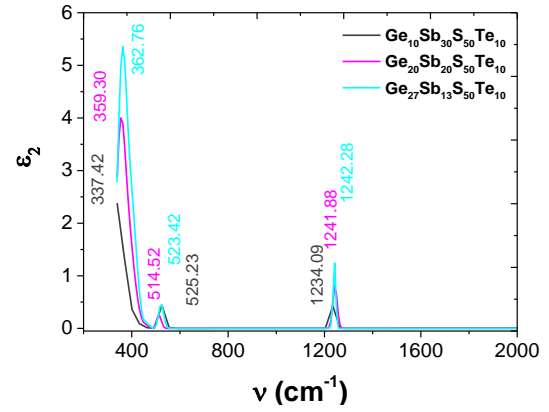


Fig. 21 - Spectrele de transmisie pentru filmele de $\text{Ge}_x\text{Sb}/\text{As}_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$

Dependența spectrală a părții reale ϵ_1 și a părții imaginare ϵ_2 pentru funcțiile dielectrice în domeniul IR a fost determinată din cel mai bun fit, majoritatea benzilor vibraționale legate de legăturile chimice de bază sunt sub limita de măsurare de 300 cm^{-1} , prin urmare ele nu pot fi detectate. Particularitățile observate sunt legate de modurile vibraționale ale atomilor de impuritate sau complexe din filme. Lipsa maximelor caracteristice legate de modurile de vibrație ale speciilor legate de hidrogen în domeniul spectral de peste 1400 cm^{-1} indică faptul că filmele evaporate nu conțin impurități legate de apă [16].



a)



b)

Fig.22 - Dependența spectrală IR-SE pentru funcțiile dielectrice: partea imaginară ϵ_2 : (a) pentru $Ge_xAs_{40-x}S_{50}Te_{10}$ ($x=10, 20, 27$ at.%), (b) pentru $Ge_xSb_{40-x}S_{50}Te_{10}$ ($x=10, 20, 27$ at.%).

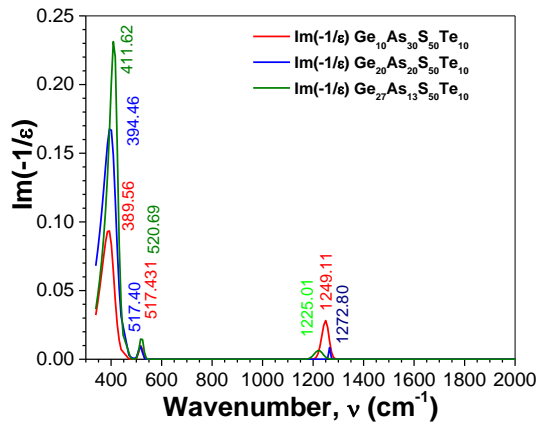


Fig. 23 - $Im(-1/\epsilon)$ pentru $Ge_xAs_{40-x}S_{50}Te_{10}$ cu compoziție ($x=10, 20, 27$ at.%).

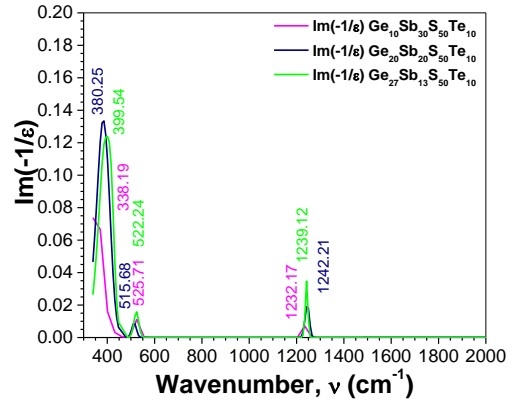


Fig. 24 - $Im(-1/\epsilon)$ pentru $Ge_xSb_{40-x}S_{50}Te_{10}$ cu compoziție ($x=10, 20, 27$ at.%).

Valorile corespunzătoare frecvenței transversale $\omega_{(TO)}$ și longitudinale $\omega_{(LO)}$ a modurilor de vibrație pentru $Ge_xAs_{40-x}S_{50}Te_{10}$ și $Ge_xSb_{40-x}S_{50}Te_{10}$ sunt prezentate în tabelul 7 și 8 [16].

Tabel 7 - Valorile pozițiilor modurilor de vibrație date de frecvența transversală $\omega_{(TO)}$ pentru $Ge_xAs_{40-x}S_{50}Te_{10}$ și $Ge_xSb_{40-x}S_{50}Te_{10}$.

Probă	Modurile vibrationalle $\omega_{(TO)}$ (cm^{-1})		
	V GeS4/2	V Ge-O OR V Te-O	V S-O-
Ge₁₀As₃₀S₅₀Te₁₀	357.64	-	1256.62
Ge₂₀As₂₀S₅₀Te₁₀	354.35	-	1269.79
Ge₂₇As₁₃S₅₀Te₁₀	377.82	-	1243.03
Ge₁₀Sb₃₀S₅₀Te₁₀	337.42	525.23	1234.09
Ge₂₀Sb₂₀S₅₀Te₁₀	359.30	514.52	1241.88
Ge₂₇Sb₁₃S₅₀Te₁₀	362.76	523.42	1242.28
Literatură	377 [7], 361-397 [10].	529 [10]	1270-1315[6,9],

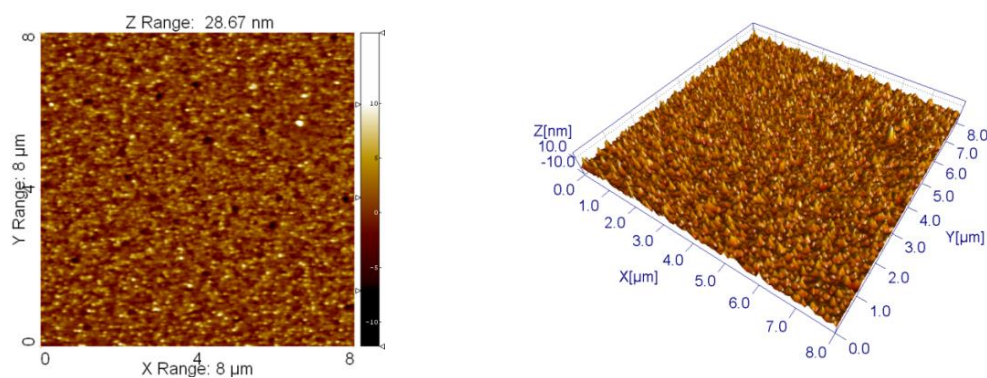
Tabel 8 - Valorile pozițiilor modurilor de vibrație date de frecvența longitudinală $\omega_{(LO)}$ pentru $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ și $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$.

Probă	Modurile de vibrație $\omega_{(LO)}$ (cm^{-1})		
	V GeS4/2	V Ge-O or V Te-O	V S-O-
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	389.56	517.43	1249.11
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	394.46	517.40	1272.80
$\text{Ge}_{27}\text{As}_{13}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	411.62	520.69	1225.01
$\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{30}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	338.19	525.71	1232.17
$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	380.25	515.68	1242.21
$\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{13}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$	399.54	522.24	1239.12
Literatură	415 [7], 361-397 [10].	529 [10]	1270-1315 [6,7],

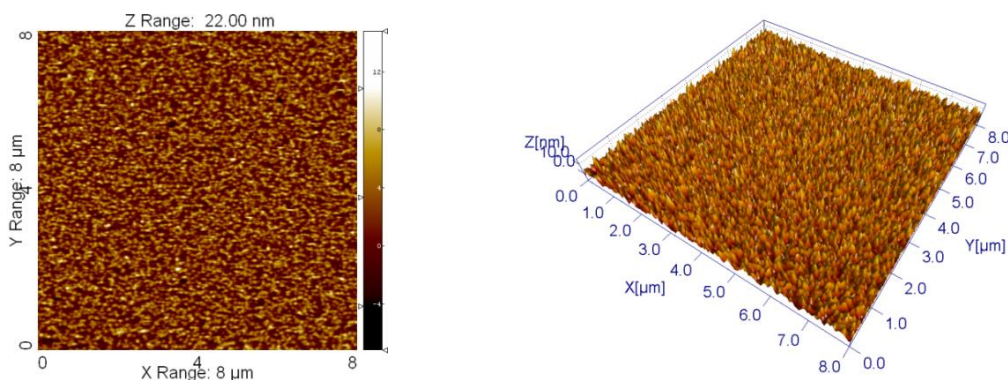
4.3 Studii topografice

4.3.1 Măsuratori de microscopie de forță atomică (AFM)

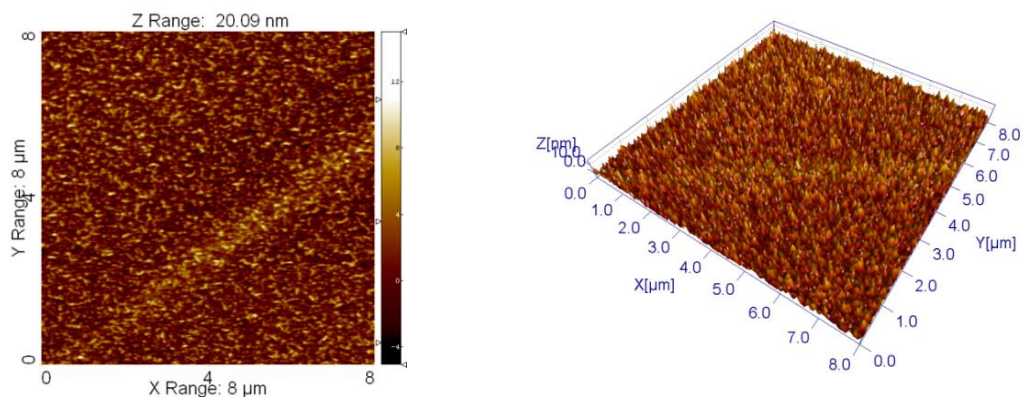
Morfologia de suprafață a filmelor a fost studiată prin analiza AFM utilizând modul contact intermitent (folosind un aparat Easy Scan2 de la Nanosurf) cu vârf ascuțit de tip NCLR, cu o rază de curbură mai mică de 10 nm (de obicei 7 nm). În [fig. 25](#) și [fig. 26](#) sunt imaginile topografice AFM **2D** și **3D** ale probelor $\text{Ge}_x\text{Sb}(\text{As})_{40-x}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ ($x=10, 20, 27$ at.%), la scală de $8\mu\text{m}^2$ [14].



(a) 30 at.% conținut de Sb, imagine 2D și 3D.

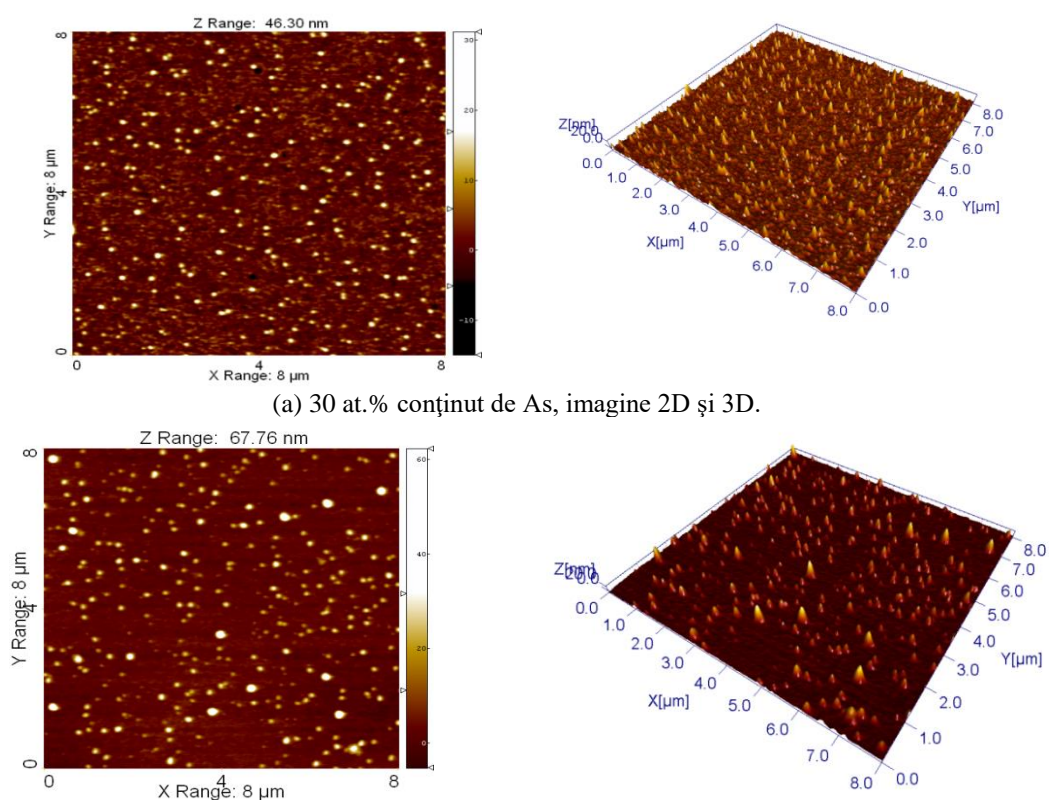


(b) 20 at.% conținut de Sb, imagine 2D și 3D.

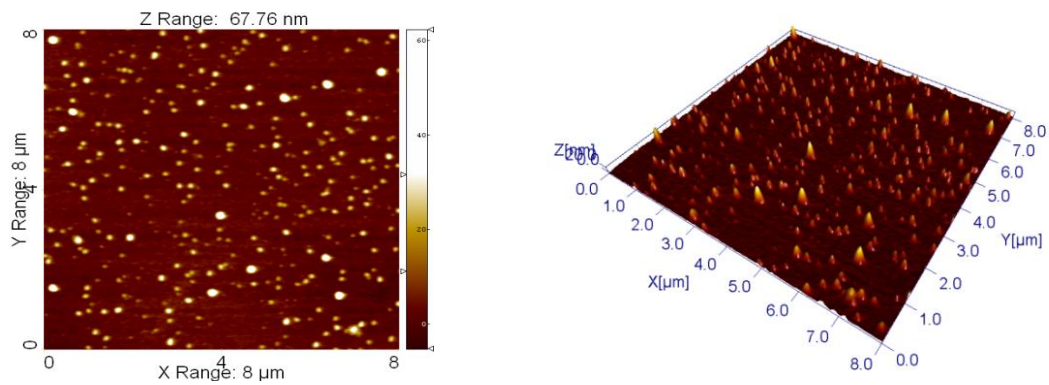


(c) 13 at.% conținut de Sb, imagine 2D și 3D.

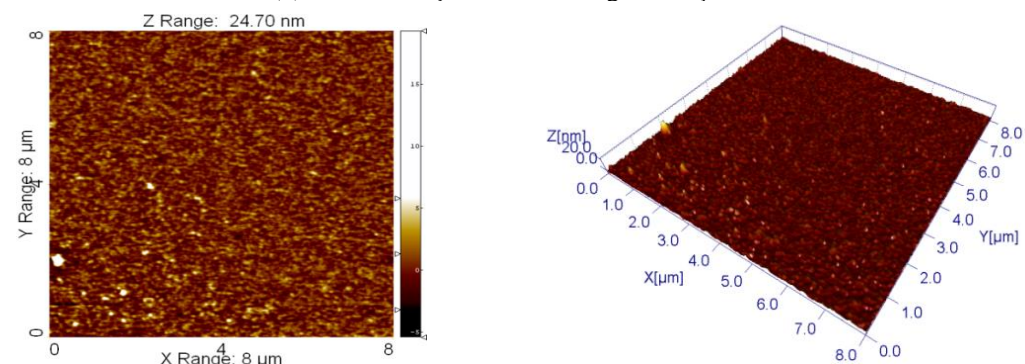
Fig 25 - Imaginile AFM 2D și 3D ale probelor $Ge_x Sb_{1-x} S_{50} Te_{10}$ cu 10% Ge (a), 20% Ge (b) și 27% Ge (c), la scală de $8\mu m \times 8\mu m$.



(a) 30 at.% conținut de As, imagine 2D și 3D.



(b) 20 at.% conținut de As, imagine 2D și 3D.



(c) 13% conținut de As, imagine 2D și 3D.

Fig 26 - Imaginile AFM 2D (stanga) și 3D (dreapta) ale probelor $Ge_x As_{1-x} S_{50} Te_{10}$ cu 10at.% conținut de Ge (a), 20at.% conținut de Ge (b) și 27at.% conținut de Ge Fig (c), la scală de $8\mu m \times 8\mu m$.

Suprafețele tuturor probelor (Fig. 24 și Fig. 26) sunt fără fisuri, fără exfolieri. Filmele cu conținut de Sb sunt acoperite complet cu o distribuție uniformă de granule provenite din structura filmului influențată de condițiile de depunere (faza de evaporare a materialului), iar pentru filmele cu conținut de As, substratul este acoperit complet cu o structură neuniformă de grăunți, formând o distribuție bimodală a particulelor superficiale mari și mici [14].

4.4 Studii de stabilitate a proprietăților optice MIL-C- 48497

În concordanță cu Standardul MIL-C- 48497 [15] pentru acoperiri optice, calcogenidele cuaternare au fost testate la:

Umiditate: ambele sisteme chalcogenice au fost expuse în atmosferă de + 49 ° C și umiditate relativă - 95-100% timp de 24 ore.

Temperatură: toate filmele au fost expuse la temperaturi de -62 ° C + 72 ° C timp de 2 ore, viteza de creștere a temperaturii fiind de 1°C pe minut.

Aderența: O bandă adezivă (tip scotch) este presată ferm pe suprafața acoperită și îndepărtată rapid față de suprafață.

Probele au fost șterse cu acetonă și inspectate cu o lupă și s-a observat că nu prezintă urme de exfoliere. După efectuarea testului “standardului de calitate” toate filmele au fost măsurate și caracterizate prin elipsometrie în aceleași condiții experimentale ca cele de dinaintea testului [16]. În urma testelor de calitate asupra calcogenidelor cuaternare, s-a observat o scăderea a grosimii filmului și o puternică afectare a rugozității suprafeței. Pentru filmele cu conținut de Sb, rugozitatea suprafeței crește; iar pentru filmele cu conținut de As, rugozitatea suprafeței scade. Indicii de refracție ai filmelor prezintă un comportament diferit în funcție de compoziție. Astfel, pentru filmele cu conținut de As, indicii de refracție nu sunt influențați de testele efectuate și nici de conținutul de Ge; pentru filmele cu conținut de Sb, indicii de refracție cresc după “testul de calitate”.

S-au efectuat analize AFM și SEM pentru investigarea topologiei suprafeței, exemplificate pentru filmul $\text{Ge}_{27}\text{Sb}_{13}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ (fig. 27) și pentru filmul $\text{Ge}_{27}\text{As}_{13}\text{S}_{50}\text{Te}_{10}$ (fig. 28).

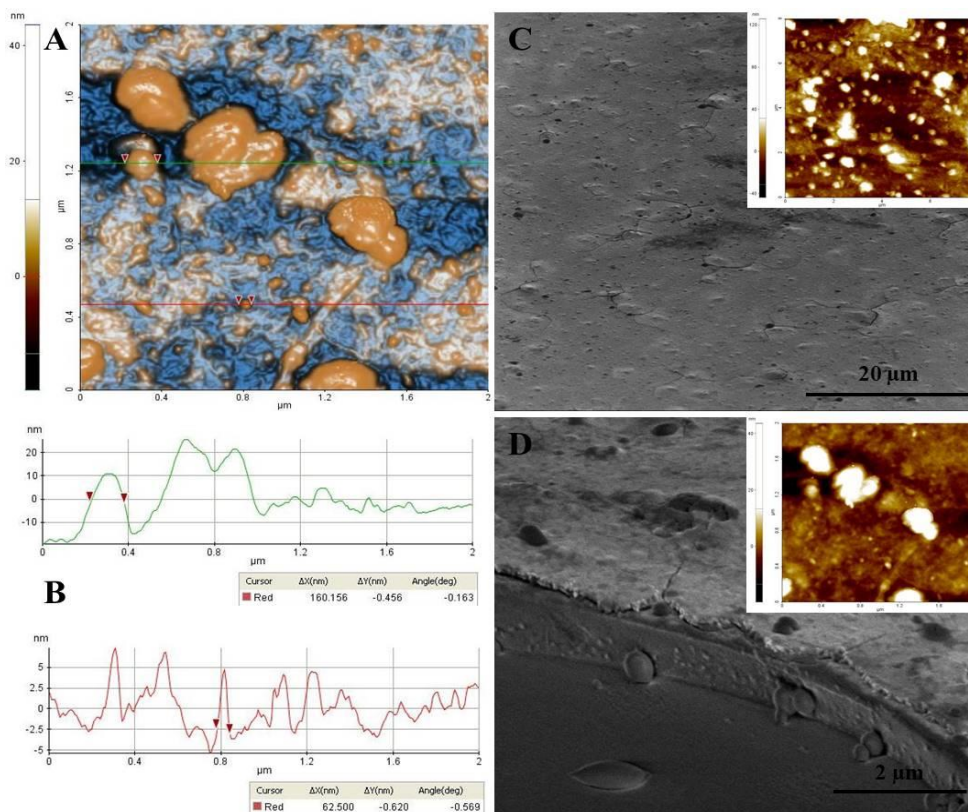


Fig. 27- Morfologia de suprafață pentru $Ge_{27}Sb_{13}S_{50}Te_{10}$ înainte de efectuarea testelor standardului de calitate investigate prin AFM și SEM: (A) - imaginea AFM la o scală de $(2 \times 2 \mu m^2)$; (B)- identificarea dimensiunii particulelor; (C)- Suprafața filmului la o scală de $20 \mu m$; (D)-suprafața filmului la o scală de $2 \mu m$.

Imaginea AFM la scală de $(2 \times 2) \mu m^2$ din [fig. 27\(A\)](#) a arătat prezența atât a particulelor mari (mai mari de 160 nm), cât și a particulelor mici (aproximativ 60 nm) iar analiza SEM a evidențiat formarea unui strat superficial cu multe protuberanțe, iar în jurul lor au apărut fisuri [fig. 27 \(C\)](#), care în unele locuri duc la desprinderea unor părți ale filmului. [16]. Morfologia de suprafață a filmului cu conținut de As înainte de "testul de calitate" analizat prin SEM a evidențiat un film compact, continuu și policristalin, cu grosimea de aproximativ $1 \mu m$. Datorită tehnicii de depunere utilizate, stropii proveniți din materialul de evaporare formează protuberanțe semisferice cu aceeași compoziție ca materialul depus care acoperă suprafața filmului ([fig. 28A](#)). Majoritatea semi-sferelor de pe suprafață au diametre mai mici decât grosimea peliculei și nu prezintă fisuri, iar în jurul celor mai mari protuberanțe s-au observat crăpături circulare de suprafață cu diametrul de aproximativ de 2-3 μm . Imaginea AFM ([fig. 28 B](#)) pentru filmul cu conținut de As înainte de "testele de calitate" a arătat prezența particulelor mari (mai mari de 100 nm) și este în concordanță cu rezultatele SEM, iar după „testele de calitate” a evidențiat prezența unei suprafețe fine cu granule distribuite uniform.

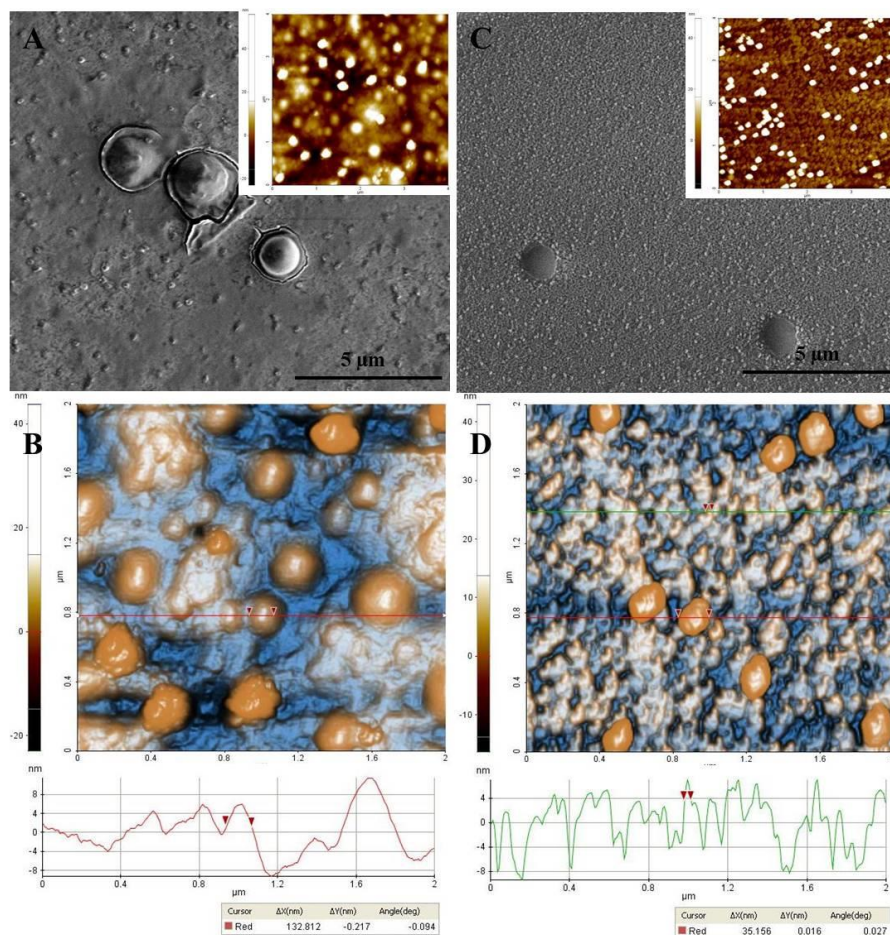


Fig. 28 - Morfologia de suprafață pentru $Ge_{27}As_{13}S_{50}Te_{10}$ înainte și după testele standardului de calitate investigate prin AFM și SEM; (A)- suprafața filmului la o scală de $5 \mu m$ înainte de testul standardului de calitate; (C)- după testul standardului de calitate; (B) - Imaginea AFM înainte de testul de calitate; (D) - după testul de calitate la o scală de $(2 \times 2 \mu m^2)$ și identificarea dimensiunii particulelor.

După “testul de calitate” în filmul cu conținut de As, au dispărut protuberanțele de pe suprafață și au apărut în multe zone pelicule ondulate (fig. 28C). Analiza AFM a arătat existența unei structuri granulare fine pe suprafață, astfel cele două analize SEM și AFM efectuate după “testul de calitate” a indicat caracteristici mai bune, iar acest lucru poate fi cauzat de îndepărtarea impurităților (praf etc.) de pe suprafața filmului [16].

Concluzii

Sistemele calcogenice ternare și cuaternare au fost sintetizate din elemente de puritate de 99,999% prin metoda convențională de topire. Filmele cu aceeași compoziție studiate în teză au fost obținute utilizând metoda evaporării termice în vid la temperatura camerei, cu depunere pe suport de cuarț.

Proprietățile structurale ale filmelor *ternare* au fost investigate prin măsurători de difracție (XRD și ND) cuplate cu proceduri de simulare (RMC). S-a constatat că adăugarea

atomului de Sb, inițial nu modifică unitățile structurale de bază ale Ge-tetraedric, dar cu creșterea concentrației de Sb apar sau se formează unități de Sb-piramidale bine definite.

Simulările RMC au arătat că odată cu creșterea concentrației de Ge distanțele interatomice în legăturile Ge-Se cresc, în timp ce distanțele interatomice în legăturile Sb-Se rămân nemodificate; astfel la o valoare mai mare a concentrației de 25 at. % Ge s-a stabilit legarea încrucișată a atomilor de Ge în lanțurile legăturii Ge-Se ceea ce a condus la o rearanjare structurală în filme. *Filmele trec printr-o tranziție de fază topologică în jurul numărului mediu de coordinare $Z \sim 2,67$ unde, structura bidimensională (2D) se transformă într-o rețea tridimensională (3D) ceea ce contribuie la schimbările tuturor proprietăților (chimice, morfologice, structurale și optice) sistemelor studiate.*

Proprietățile optice ale sistemelor ternare și cuaternare au fost analizate prin elipsometrie în domeniul UV-VIS-NIR. Grosimea obținută este în concordanță cu grosimea dorită ($\sim 1,5 \mu\text{m}$), iar valorile constantelor optice (n și k) prezintă o tendință de scădere odată cu creșterea conținutului de Ge pentru toate materialele calcogenice. Din constantele optice obținute s-a determinat valoarea benzii interzise, E_g , care crește odată cu conținutul de Ge.

Studiul elipsometric în domeniul IR a fost efectuat pentru a obține informații despre legăturile chimice; astfel au fost stabilite pozițiile benzilor de vibrație și au fost identificate legăturile chimice aferente, confirmându-se faptul că filmele evaporate nu conțin apă. Cu toate acestea, defectele legate de apariția legăturilor de oxigen (Ge-O și Te-O) au fost prezente în filme, cel mai probabil datorită oxidării în timp a suprafeței. Toate cele trei analize spectrale (Raman, FTIR și IRSE) investigate pe filmele ternare au arătat existența impurităților organice după 1100 cm^{-1} . Analiza Raman a subliniat modurile de vibrație ale Sb în domeniul spectral $50\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$. Absența benzii de la 150 cm^{-1} indică absența legăturilor Sb-Sb în unitățile structurale $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$, ceea ce este în concordanță cu scăderea concentrației de Sb din filmele investigate.

Măsurătorile de transmisie pentru calcogenidele ternare și quaternare au arătat că filmele sunt transparente începând de la 700 nm până în jurul valorii de 3000 nm .

Imaginile AFM pentru toate sistemele calcogenice au scos la iveală o suprafață complet acoperită cu granule uniform distribuite având o structură ce depinde de compoziția filmului. În general rugozitatea filmelor evaporate nu depășește 5 nm .

Testele standard (MIL-C-48497) privind proprietățile de durabilitate pentru sistemele cuaternare au arătat că: grosimea filmului scade ușor după testele de calitate, în timp ce rugozitatea suprafeței este puternic afectată de teste, un efect mai vizibil observându-se pe filmele cu conținut de Sb. Indicii de refracție ai filmelor au un comportament diferit, în funcție de compoziție, astfel, indicii de refracție ai filmelor cu conținut de As, nu sunt influențați de

testele efectuate și nici de conținutul de Ge, în schimb pentru filmele cu conținut de Sb, indicele de refracție crește în urma testelor de calitate.

Analizele morfologice ale probelor înainte și după testele de calitate au evidențiat stabilitatea filmelor cuaternare cu conținut de As, în timp ce filmele cuaternare cu conținut de Sb sunt mai puțin rezistente. În plus, testele de calitate au condus la suprafețe mai bine reliefate, datorită îndepărtării unui strat superficial (incluzând și contaminanții de suprafață).

Bibliografie

- [1] M.A. Popescu, Non-Crystalline Calcogenides, Chap 4, pg 293, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, (2000).
- [2] M. Fabian, N. Dulgheru, K. Antonova, A. Szekeres, M. Gartner, Advances in Condensed Matter Physics
- [3] N. Dulgheru, M. Gartner, M. Anastasescu, M. Stoica, M. Nicolescu, H. Stroescu, I. Atkinson, V. Bratan, I. Stanculescu, A. Szekeres, P. Terziyska, M. Fabian, Infrared Physics and Technology 93 (2018) 260–270.
- [4] R. Grigorovici, Amorphous and Liquid Semiconductors, pg 45-99, Ed. J. Tauc, Plenum Press, London-New York, (1974).
- [5] M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, V. S. Shiryayev, M. V. Sukhanov, T.V. Kotereva, L. A. Koroleva, V.G. Plotinchenko, V. V. Koltashev, A. M. Kutylin, A. D. Plekhovich, Journal of Non-Crystalline Solids 377 (2013) 12-15.
- [6] S. Henderson, D.R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 468-474.
- [7] N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley, New York, (1994) 110-215.
- [8] T.S. Kavetstyy, A.P. Kavalskiy, V.D. Pamukchieva, O.I. Shpotyuk, Infrared Physics and Technology 41 (2000) 41-45.
- [9] V Pamukchieva, K Todorova, O. C. Mocioiu, M Zaharescu, A Szekeres, M Gartner, Journal of Physics Conference Series 356 (2012) 012047.
- [10] L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M, Couzi, V. Rodriguez, K. C. Richardson, Materials Chemistry and Physics 97, (2006), 64–70.
- [11] C. Smith, J. Jackson, L. Petit, C. Rivero-Baleine, K. Richardson, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 1891–1899.

- [12] S. Sharda, N. Sharma, P. Sharma, V. Sharma, *Journal of Non-Crystalline Solids* 362 (2013) 136–139.
- [13] A. Stronski, E. Achimova, A. Paiuk, V. Abaskin, A. Meshalkin, A. Prisacar, G. Triduh, O. Lytvyn, *Journal of Non-Crystalline Solids* 409, (2015), 43–48.
- [14] N Dulgheru (Nedelcu), M. Anastasescu, M. Nicolescu, M. Stoica, M. Gartner, V. Pamukchieva, A. Szekeres, K. Todorova, *Journal of Physics: Conference Series* 356 (2012) 012019.
- [15] Military Specification. Coating, Single or Multilayer, Interference: Durability Requirements; MIL-C-48497 Revision A, (1980), pg. 1–14.
- [16] N Dulgheru, M. Stoica, J.M. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, M. Nicolescu, H. Stroescu, I. Atkinson, I. Stanculescu, A. Szekeres M. Gartner, *Material Research Bulletin* 106 (2018) 234–242.