

Природно-математички факултет

Радна заједница за археолошки послове

ЗИСАД

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Institut za fiziku

Примљено:		10-06-1991	
Орг. јединица:	Споменик	Форма:	Врзданог
03	10/41		

Sulc Karolj

UTICAJ UVODENJA BAKRA
NA NEKE FIZICKE OSOBINE
AMORFNOG SISTEMA As-Se-J

(DIPLOMSKI RAD)

NOVI SAD, 1991.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:

Dr Dragoslavu Petroviću, profesoru Prirodnno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor pomogao pri izboru teme i interpretaciji rezultata;

Mr Svetlani Lukić, asistentu na predmetu Fizika čvrstog stanja, koja mi je pomogla u tehničkoj pripremi i realizaciji ovog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. SISTEM Cu-As-Se-J.....	4
2.1. DOBIJANJE, FAZNI DIJAGRAM.....	4
2.2. STRUKTURNE JEDINICE.....	6
2.3. PRIMENA.....	8
3. UTICAJ UVODENJA Cu U HALKOGENIDNE AMORFNE SISTEME.....	10
3.1. MEHANIČKE OSOBINE	10
3.2. OPTIČKE OSOBINE.....	12
4. OPŠTE OSOBINE ISPITIVANIH UZORAKA.....	17
5. KARAKTERIZACIJA ZAPREMINSKE MASE.....	18
6. MERENJE MIKROTVRDOĆE.....	21
7. ODREDIVANJE APSORPCIONE GRANICE.....	27
8. ZAKLJUČAK	34
9. LITERATURA.....	35

1. UVOD

Poluprovodnici su materijali specifičnih fizičkih osobina, cija je primena veoma široka i raznovrsna. Elektronika, informatika, tehnika mernih uređaja su samo neke oblasti koje su nezamislivi bez primene poluprovodnih materijala.

Iz njihovog naziva se može zaključiti da se u određenim uslovima ponašaju kao izolatori, dok se u drugima ponašaju kao provodnici, odnosno da imaju osobine i jednih i drugih /1/. Dok su kristalni poluprovodnici relativno široko proučeni i za njih postoji definisana teorija koja objašnjava procese električnog provodenja u njima, dotle su amorfni poluprovodnički materijali još uvek nedovoljno izučavani.

Amorfni materijali se odlikuju odsustvom dugodometnog uredenja strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti /1/. Ipak, raspored atoma u takvim telima nije sasvim slučajan, ali može se govoriti samo o kratkodometnom uredenju strukture, odnosno o elementarnoj celiji, kao najmanji uredeni delić čvrstog tela. One postoje i u amorfnom stanju, ali su dezorijentisane, haotično usmerene jedne u odnosu na druge, a dužina atomskih veza i uglovi između njih nisu konstantne veličine, već variraju u izvesnom intervalu vrednosti. Karakteristično je takođe da su hemijske veze u velikoj meri nezasicene /2/.

Naime, amorfno stanje bi se moglo okarakterisati kao agregatno stanje sa prekidima u strukturi i sasvim razvijenom površinom. Ono se nalazi negde između kristalnog i tečnog stanja. Uzajamni raspored najblžih čestica je, u prvoj aproksimaciji, kao kod tečnosti, a sposobnost prema izmeni tog stanja je kao kod kristala /3/.

Amorfne supstance su izotropne u pogledu mehaničkih, električnih, optičkih i drugih osobina, a eventualno odstupanje od toga je posledica delovanja spoljašnjih faktora /4/.

Tema ovog rada je sistem Cu-As-Se-J, koja spada u halogenidne amorfne poluprovodnike (HAP), zato ćemo reci nešto i o toj klasi amorfnih materijala.

Amorfna čvrsta tela se mogu dobijati na dva osnovna načina /1/:

- nanošenjem na podlogu putem raspršivanja,

- hladenjem rastopa

Na prvi način dobijamo tanke filmove, a na drugi masivne uzorke. Ako se materijal može dobiti u amorfnom stanju hladenjem rastopa, onda se po pravilu može dobiti i raspršivanjem. Materijali, dobijeni hladenjem rastopljene mase, nazivaju se staklima. Oni se mogu razvrstati na više načina. Jedan od njih je prema strukturi /1/:

- tetraedarska,
- slojna,
- ikosaedarska,
- lančana.

Drugi način je prema hemijskom sastavu /3/:

- elementarna stakla,
- oksidna stakla,
- halkogenidna stakla,
- halogenidna stakla,
- kombinovana stakla.

Otkrivanje HAP vezano je za 50-tih godina, i za imena N.A. Gorjunove i T. Kolonjiec-a. Od tih dana pa do danas je otkrivena veoma široka paleta halkogenidnih materijala .

HAP su stakla u čiji sastav ulaze sulfidi i selenidi ili teluridi elemenata četvrte i pete grupe periodnog sistema, tj. u binarnom obliku su tipa $A^{IV}-B^{VI}$ ili A^V-B^{VI} sa njima u sastav halkogenidnih stakala mogu ući skoro svi poznati elementi i tako se grade trokomponentni sistemi: $A^V-B^{VI}-C^{VII}$, $M-A^V-B^{VI}$ ili još složenija stakla, takvi su i naši uzorci: $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$,

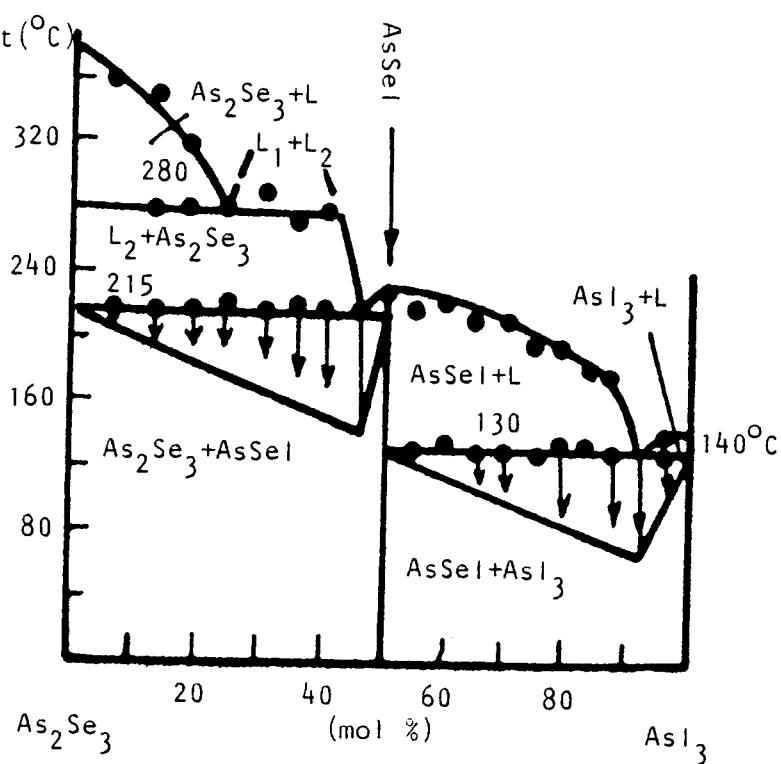
- M - bilo koji element periodnog sistema
 A^{IV} - Si, Ge, Pb
 A^V - P, As, Sb
 B^{VI} - S, Se, Te
 C^{VII} - Cl, Br, J

Kombinovanjem sastavnih komponenti kao i odabiranje rezima sinteze utiče na fizičko-hemiju svojstva stakala i upravo zbog toga su posebno zanimljiva u izradi elektronskih i specijalnih optičkih elemenata /4/.

Naročiti značaj imaju fotoosetljivi halkogenidni staklasti poluprovodnici. Kod njih se javlja promena optičkih ali i drugih osobina pod dejstvom svetlosti, što omogućava njihovo korišćenje u uredajima za optičko holografsko zapisivanje, odnosno obradu

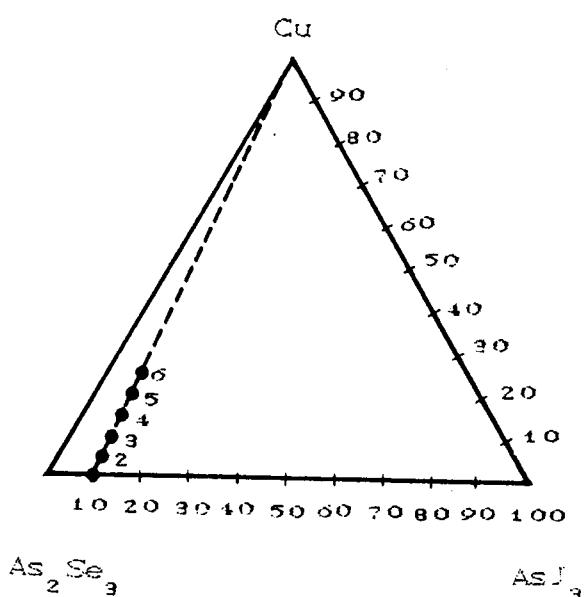
informacija /5/. Sistem Cu-As-Se-J u smislu mogućnosti fotozapisa ima pozitivne karakteristike /6,7/.

Presek As_{38,5}Se₅₄J_{7,5} je odabran kao jedna od eutektičkih tačaka dijagrama stanja tog sistema predstavljenih na slici 1.1.



Slika 1.1. DIJAGRAM STANJA SISTEMA As-Se-J

U toku eksperimentalnog rada pratimo uticaj uvodenja bakra po preseku prikazanoj na slici 1.2.



Slika 1.2. FAZNI DIJAGRAM SISTEMA Cu-As₂Se₃-AsJ₃

2. SISTEM Cu-As-Se-J

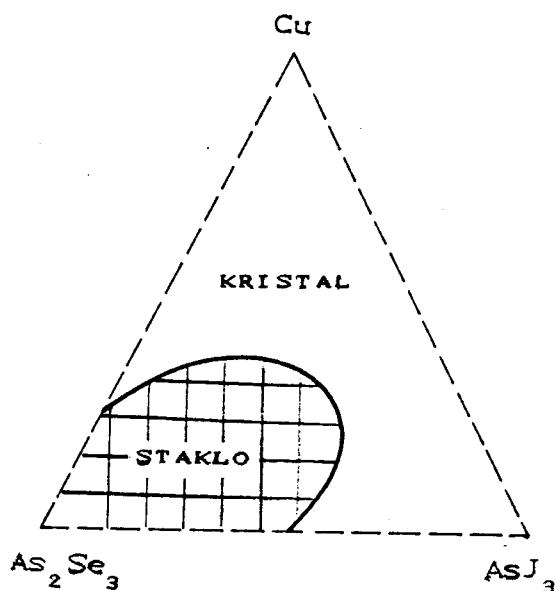
2.1. DOBIJANJE, FAZNI DIJAGRAM

Amorfni poluprovodnici se sintetisu iz osnovnih komponenti visokog i identičnog stepena čistoće.

U ovom diplomskom radu izučavani uzorci spadaju u seriju četvorokomponentnih stakala tipa $Cu_x(As_{38,5}Se_{54}J_{7,5})_{1-x}$ gde je $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$.

Treba naglasiti da se višekomponentna stakla ne mogu dobiti sa bilo kakvim odnosom sastavljenih komponenti, tj. u oblasti neke zadate grupe elemenata obično je nemoguće dobiti stakla svih sastava.

Postoje intervali koncentracija elementarnih supstanci u kojima je moguće varirati sastav smeše, a izvan kojih se dobijaju samo kristalne faze. Međutim, ono što je najinteresantnije i zbog čega su HAP predmet tako intenzivnih istraživanja, je mogućnost i potpuna sloboda narušavanja stehiometrijskih odnosa u formiranju stakla uz proširivanje oblasti obrazovanja stakla određenih sistema /1/.



Slika 2.1.1: Fazni dijagram sistema Cu-As-Se-J /1/

Unutar oblasti obrazovanja stakla uzorci mogu biti dobijeni hladnjem rastopa, a uzorci sastava izvan te oblasti se eventualno

mogu dobijati isparavanjem u vakuumu ili nekom drugom metodom uz specijalne uslove.

Kao polazni elementi za dobijanje četvorokomponentnog stakla po preseku Cu-As₂Se₃-AsJ₃ su bile korišćeni bakar stepena čistoće 99,998 %, arsen, selen i jod čistoće 99,9999 %.

Proces sinteze je izведен po posebno odabranom programu iz razloga što se temperature topljenja polaznih komponenti veoma razlikuju.

Za sintezu se koriste kvarcne ampule, zbog potrebe izdržavanja visokih temperatura i malog koeficijenta toplotnog širenja, mada kvarcno staklo pri visokim temperaturama propušta kiseonik /8/ čije je prisustvo nepoželjno, posebno kod ispitivanja optičkih osobina materijala.

Ampule za sintezu moraju biti čiste, da bi se izbegla ugradnja nepoželjnih nečistota u staklu.

U tu svrhu se ampule drže 24 sata u hrom-sumpornoj kiselini, zatim se Peru destilovanom vodom, ispiraju alkoholom i suše 5-6 sati na temperaturi 700 K.

U tako očišćene ampule se stavljuju unapred odmerene količine elementarnih komponenti, pri čemu treba poštovati sledeći redosled. Prvo se unosi jod, zatim selen pa bakar i na kraju arsen.

Nakon toga se ampula vakuumira do reda 10² Pa i zatapa u kiseonično acetilenskom plamenu .

Sinteza je vršena u poluautomatskim cevastim horizontalnim pećima. Ampula se polaze u šuplji nagnuti metalni cilindar, da bi se umanjile posledice eventualnog prskanja zidova ampule.

Režim zagrevanja je bilo u saglasnosti sa predlogom ekipe istraživaca iz Užgoroda /9, 10/.

Prva etapa programa zahteva da se ampula zagревa brzinom od oko 90-110 °C·h⁻¹ od sobne (oko 293 K) do 620-630 K i na toj temperaturi drži najmanje 3-4 časa, u zavisnosti od sadržaja joda u rastopu zatim se brzinom od 125-145 °C·h⁻¹ zagревa ampula do 900-920 K i održava se na toj temperaturi 4-5 sati. Posle toga se temperatura povećava brzinom 90-110 °Ch⁻¹ do 1120-1170 K. Pri takvim uslovima sistem se održava u toku 11-17 sati /11/.

Režim hladjenja rastopa se bira zavisno od toga da li želimo dobiti staklo ili kristal.

Ovakav režim sinteze sa stepenastim povećanjem temperature

omogucuje da se smanji pritisak para joda i arsena koje reaguju medusobno, a takođe i sa selenom i bakrom. To spričava razaranje ampule u toku sinteze. U cilju homogenizacije uzorka rastop se održava pri maksimalnoj temperaturi što je moguce duže vremena.

Za dobijanje amorfnih uzoraka hlađenje rastopa je ostvarivano postupkom tzv. kaljenja na vazduhu. Pod time se podrazumeva da se ampula sa rastopom brzo vadi iz peći pri maksimalnoj temperaturi sinteze i odmah stavlja u neki termički inertan materijal (kod nas je to bila glinica) koji omogućuje brzo hlađenje rastopa.

Time se obezbeđuje da struktura stakla ostane analogna gradi rastopa na temperaturi sinteze /1/.

Neophodno je još reci nekoliko reči o dobijanju uzorka u obliku tankih filmova, iz prostog razloga što su oni korišćeni u ovom diplomskom radu prilikom određivanja optičke sirine zabranjene zone.

Pošto se radilo o složenim staklima za dobijanje tankih filmova na njihovoj osnovi korišćen je metod termičkog isparavanja u vakuumu u specijalnoj kvarcnoj celiji. Kondenzacija je ostvarivana na očišćene staklene podloge poznatog indeksa prelamanja koje su održavane na sobnoj temperaturi, takozvane "hladne" podloge. Debljina filmova je kontrolisana u procesu naparavanja optičkom metodom na osnovu interferencije reflektovanog laserskog snopa. Temperatura isparavanja nije prelazila 600 K. Brzina kondenzacije je pri tome bila $2 \cdot 10^{-4} \frac{\mu}{s}$ /11/.

2.2. STRUKTURNЕ JEDINICE

U amorfnim sistemima nema izdvojenih, izolovanih molekula, već se komponente stakla - transformisu u atome različite vrste medusobno hemijski vezani.

Mihajlović /12/ je dao predlog da se sastav stakla izražava u vidu strukturnih jedinica koje uključuju, po mogućnosti, tačno određen broj veza.

U kovalentno građenim strukturnim jedinicama halkogenidnih stakala maksimalan broj suseda datog atoma je jednak broju valentnih veza koje on može da formira.

U cilju određivanja tipa strukturnih jedinica koje se pojavljuju u amorfnim poluprovodničkim sistemima sa 3d prelaznim elementima

izvršena su kompletne termijske ispitivanja relativno složenog četvorokomponentnog sistema Cu_xAs_{38,5}Se_{54,7,5}J_{1-x} gde je x=0, 5, 10, 15, 20, 25 uz oslanjanje na odgovarajuće dvo- i trokomponentne sisteme /11/.

Na osnovu dosadašnjih saznanja, u složenim sistemima očekuje se prisustvo kako najelementarnijih strukturnih jedinica na bazi amorfног selena, tako i složenih prostornih struktura. Tako su na primer, strukturne jedinice sledeće:

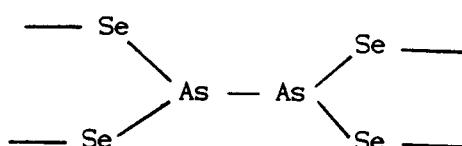
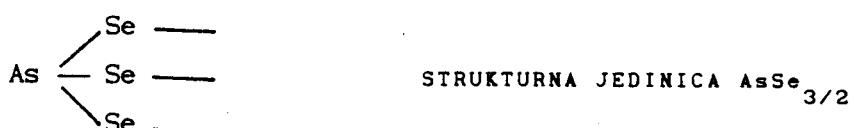
- elementarni selen

Karakteristično je formiranje kovalentnih veza svakog atoma sa po dva suseda, pri čemu se obrazuju lančasti polimeri sa različitim stepenima polimerizacije.

Na račun deformacije valentnog ugla (odstupanja od 180°) postoje mnogobrojne kombinacije strukturnih konfiguracija, kao što su prstenasti molekuli u kojima broj članova takođe nije ograničen.

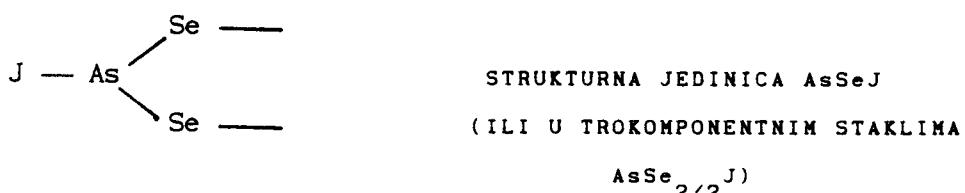


- elementarni arsen

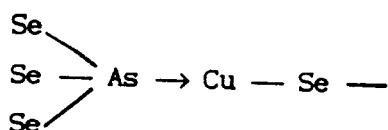


STRUKTURNΑ JEDINICA As₂Se_{4/2}
(ČINE JE ČETIRI VEZE As-Se
I JEDNA As-As)

- trokomponentni sistem As-x-J gde je (x=S, Se, Te)

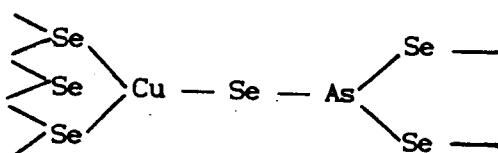


U trokomponentnim staklima sistema Cu-As-Se, zbog karakteristične sposobnosti bakra da formira koordinaciono-valentne veze sa arsenom, obrazuju se strukturne jedinice tipa /13/:



Prema drugim autorima /14/, pretpostavlja se da je atom bakra u ovim staklima vezan preko četiri kovalentne veze sa atomima selena, pri čemu koordinacioni broj Se raste sa 2 na 4 sa povećanjem sadržaja bakra, a koordinacioni broj atoma arsena je 3.

Šema veza u mreži stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Cu}_2\text{Se})_x$ za $x=0,5$ u saglasnosti sa /14/ je:



Uobičajene oznake podrazumevaju da se za "centralni atom" u molekularnoj strukturnoj jedinici halkogenidnog stakla bira atom sa najvećim koordinacionim brojem. Tada je relativna koncentracija atoma sa manjim koordinacionim brojem uvek veći od jedinice.

Trodimenzionalni raspored tih molekularnih strukturnih jedinica u opštem slučaju održava geometriju kovalentne veze centralnih atoma.

2.3. PRIMENA

Fizičko-hemijske osobine halkogenidnih amorfnih (staklastih) poluprovodnika zavise u prvom redu od sastavnih komponenti, ali veoma veliki uticaj ima i odabrani režim sinteze stakala. Ovi materijali, HAP, su zbog toga posebno interesantni u izradi elektronskih i specijalnih optičkih elemenata.

Narociti značaj imaju fotoosetljivi halkogenidni staklasti poluprovodnici, kod kojih se javlja promena optičkih (koeficijent apsorpcije, indeks prelamanja), ali i drugih osobina pod dejstvom svetlosti.

To daje mogućnost za njihovu primenu za optičko holografsko zapisivanje, odnosno obradu informacija /5/. Mogu se postići dobre

razlagajuće sposobnosti i reverzibilnost zapisa. Pod tim se podrazumeva da se, pod određenim uslovima, može brisati optički zapis i ponovo koristiti takva stakla u procesu zapisivanja informacija. Sistem Cu-As-Se upravo u smislu mogućnosti fotozapisa ima pozitivne karakteristike. Međutim neophodno je da materijal koji se želi primenuti ima stabilne fizičko-hemijske osobine. Pošto HAP poseduju i veliku akustooptičku postojanost i relativno mali koeficient prigušenja ultrazvučnih oscilacija, zato se koriste za akustičko moduliranje i skaniranje laserskog zračenja /16/, kao i za izradu talasno-provodnih struktura.

Za svrhu amplitudno-faznog zapisa optičkih informacija koriste se filmovi HAP-a.

3. UTICAJ UVODENJA Cu U HALKOGENIDNE AMORFNE SISTEME

3.2. MEHANIČKE OSOBINE

Pri opisivanju amorfног sistema nezaobilazna su klasična mehanička svojstva, pre svega tvrdoća, krtost, čvrstoća (otpornost) ali i elastičnost i unutrašnje trenje. Najveći broj fizičko-hemijskih osobina pa tako i mehaničke osobine HAP su određeni sastavom stakla, promenom uslova sinteze, a bez promene sastava fizičko-hemijske osobine HAP, to je tzv. efekt tehnološkog modifikovanja.

Elastične osobine materijala se opisuju trima elastičnim modulima (Youngov modul E, modul smicanja G, modul stišljivosti B) i Poissonovom konstantom μ .

S obzirom da su uvek samo dve konstante nezavisne, najčešće se kao karakteristike stakla prikazuju E i μ . One ulaze u iskaze koji izražavaju unutrašnja naprezanja u višeslojnim staklima i u slojevima stakla sa metalima, keramikom ili drugim materijalima.

Jasno je da velike vrednosti za E ograničavaju primenu određenog materijala u sistemima gde se očekuje, na primer deformacija pri istezanju /11/.

Staklo kao i druga tela, ima sposobnost da apsorbuje mehaničke, u suštini, znači i ultrazvučne talase.

Prigušenje oscilacija zavisi od sastava stakla, temperature, frekvencije oscilacija, postojanja naprezanja i nehomogenosti u staklu a objašnjava se unutrašnjim trenjem /17/, odnosno sposobnošću sredine da se suprotstavi prostiranju mehaničkih oscilacija. Ova veličina je značajna pre svega pri korišćenju stakala kao predajne elastične sredine u ultrazvučnoj tehnici.

Može se konstatovati za HAP da poseduju veliku akustooptičku postojanost i relativno mali koeficijent prigušenja ultrazvučnih oscilacija. Zato se koriste za akustičko moduliranje i skaniranje laserskog zračenja /14/, kao i za izradu talasno-provodnih struktura.

Usložnjavanje stakla elementima iz VII grupe periodnog sistema (Cl, Br, J) ili pak bilo kojim elementima omogućava da se kombinacijom komponenata vrši podešavanje izvesnih osobina prema konkretnim

potrebama.

Suprostavljanje čvrstih tela, pa prema tome i stakala mehaničkim deformacijama podrazumeva otpornost na kidanje, na sabijanje, na savijanje, uvijanje, udar.

Specifična otpornost stakla mnogo više zavisi od dimenzija preseka uzorka, od stanja površine i režima termičke obrade (odgrev, kaljenje, termička konzervacija) nego od sastava /11/.

Kao poseban tip mehaničke otpornosti materijala se izdvaja tvrdoca. Kod stakala se najčešće meri mikrotvrdoca.

Ovaj parametar se odreduje iz traga koji pri utiskivanju u staklo ostavlja dijamantska piramida ili kuglica.

Ukoliko je indentor kvadratna piramida sa uglom između pljosni od 136° , proračun mikrotvrdote se vrši pomoću formule

$$\frac{H}{P} = \frac{1854 \cdot P}{L^2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \right]$$

P-opterecenje u gramima

L-dužina dijagonale u mikronima.

Ovako dobijene brojne vrednosti mikrokristalne tvrdoće zavise i od kvaliteta pripremljene povrsine i od dužine vremenskog intervala pri utiskivanju /11/.

Generalno se može reći da mikrotvrdota za većinu stakala slabo zavisi od sastava i da se praktično, u graničnom slučaju menja najviše za faktor dva /18/.

Istovremeno sa mikrotvrdocom se često odreduje i mikrokrstost, koju opisuje najmanje opterecenje na indentor pri kome se javljaju prve pukotine oko otiska /11/.

Viskoznost η je mehanička karakteristika materijala i vezana je sa trenutnim modulom smicanja G i vremenom relaksacije τ preko Maxwell-ove jednačine /2/

$$\eta = G \cdot \tau$$

Trenutni modul smicanja se neznatno menja sa temperaturom pa se može smatrati da pri promeni viskoznosti vreme relaksacije povećava ili smanjuje na isti način.

Poznato je da iz rastopa lako kristališu supstance koje u tečnom stanju imaju malu viskoznost, a koja se hladnjem rastopa povećava relativno sporo sve do momenta kristalizacije.

Viskozni rastopi pri hladnjenu pod određenim i strogo

kontrolisanim uslovima formiraju staklo. Za te supstance viskoznost je složena funkcija temperature.

Pri podhlađenju rastopa staklo se dobija samo iz onih tečnosti čija viskoznost brzo i neprekidno raste za nekoliko redova veličine (od nekoliko do 10^{14} Pz). Velike vrednosti viskoznosti u intervalu temperature kristalizacije su osnovni, mada ne i jedini faktor koji odreduje sklonost rastopa da formira staklo /19/.

Visoka viskoznost tečnosti koje formiraju stakla povezuje se sa prirodom međuatomskih interakcija.

Veličina energije aktivizacije viskoznog strujanja odražava silu interakcije između atoma i odredena je radom koji treba da utroši atom da bi prešao iz jednog položaja u drugi. To znači da ukoliko su slabije sile međuatomske interakcije tada je viskoznost materijala manja.

Kod tečnosti sa izrazito usmerenim međuatomskim silama prelazak atoma iz jednog položaja u drugi je znatno otežan, što uslovljava visoke vrednosti viskoziteta. Zbog toga ovakve tečnosti pokazuju tendenciju ka formiranju stakla pri njihovom pothladivanju. Energijska treba za prelazak atoma iz jednog položaja u drugi je slobodna energija aktivizacije E_η . Ova veličina se smanjuje sa porastom temperature što je sasvim logična posledica obzirom da - sa povećanjem temperature raste intenzitet oscilovanja atoma, a time se povećava slobodna zapremina neophodna za premeštanje atoma i E_η opada.

Neophodno je napomenuti da promena odnosa komponenti u sastavu stakla dovodi do promene njegove grade, a kako je viskoznost osobina zavisna od strukture to uslovljava da ona bude nelinearna funkcija sastava koji daju staklo.

Površinski napon karakteriše intenzitet površinskih međumolekularnih sila u rastopu. Izmene sastava površinskog sloja se jasno odražavaju na promene površinskog napona /11/.

3.2. OPTIČKE OSOBINE

Za primenu amorfnih materijala, a posebno halkogenidnih stakala kao optičkih elemenata, od velikog je značaja poznavanje njihovih osnovnih optičkih parametara - apsorpcionog koeficijenta α , koeficijenta

refleksije R i indeksa prelamanja n.

Eksperimentalni rezultati su ukazali na visoku transparenciju u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra i relativno lako dobijanje optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije /2/.

Zbog visoke refleksione moci, jedan deo njih (HAP) je sa visokim sjajem /2/.

Dugotalasnu granicu intervala optičke propustljivosti izaziva apsorpcija vezana za kombinovanje i složene oscilacije (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja. Pri daljem povećanju talasnih dužina počinje kontinualni spektar fononske apsorpcije kao posledica neuredene strukture stakla (odsustvo daljeg uređenja).

U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentnog u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva se i apsorpcionom granicom (apsorpcioni kraj ili ivica) i odgovara optičkoj širini zabranjene zone /2/, koja kod HAP iznosi od 0,2-3,0 eV /22/.

Ukoliko upotrebimo klasična oksidna i halkogenidna stakla, na osnovu literaturnih podataka, uočićemo pomeranje intervala optičke propustljivosti ka infracrvenoj oblasti spektara kod HAP, odgovarajuće smanjenje širine zabranjene zone i povećanje elektroprovodnosti /2/.

Ozračivanje halkogenidnih stakala svetlošću čija talasna dužina odgovara apsorpcionoj granici može da izazove različite efekte - fotoprovodnost, fotoluminescenciju (posledica postojanja lokalizovanih nivoa defekata u zabranjenoj zoni), fotohemijske reakcije, fotostruktурne transformacije i slično /11/.

Na prostiranje elektromagnetskog zračenja kroz poluprovodnik utiču temperatura i pritisak, kao i električno i magnetno polje.

Merenje tih efekata u kristalnim poluprovodnicima daju informaciju o zonskoj strukturi i energetskim nivoima. Međutim, osnovne formule za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnosi između koeficiente refleksije i transparencije, mogu se uz eventualne korekcije, primenjivati i u amorfnim sistemima /11/.

- Apsorpciona granica

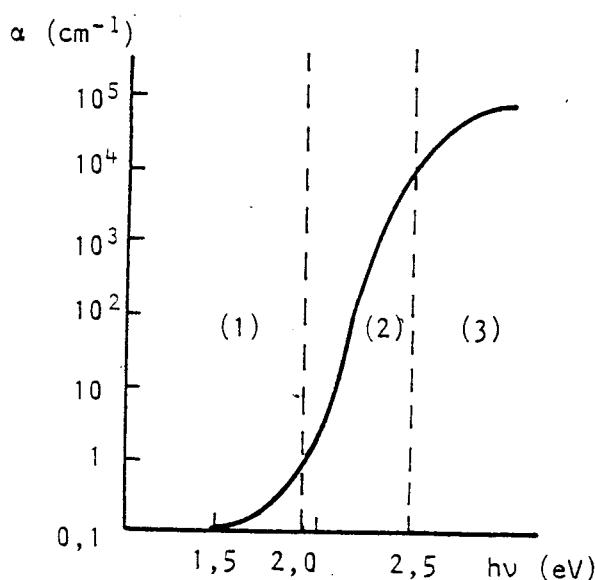
Transparentne osobine amorfnih poluprovodnika u razlicitim oblastima spektra, uslovljene su razlicitim mehanizmima i interakcijama unutar

materijala.

Tako pojava apsorpcije u dalekoj ic-oblasti (400 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}) nastaje usled slabih interakcija amorfnih strukturnih jedinica. Identifikacija pojedinih apsorpcionih traka u ovom intervalu omogućuje da se stvore određeni zaključci o tipu i dominantnosti nekog struktturnog motiva.

Ukoliko se medutim apsorpcija javlja u bliskoj ic-oblasti ona više nije posledica interakcije osnovnih komponenata amorfног sistema nego je uslovljena postojanjem raznih nečistoca u ispitivanom uzorku /11/.

U vidljivom delu spektra kriva apsorpcije za mnoge amorfne poluprovodnike ima tok kao na slici 3.2.a.



Slika 3.2.a. ZAVISNOST KOEFICIENTA APSORPCIJE OD ENERGIJE FOTONA
ZA STAKLO As_2Se_3 /25/

Ovakav spektar se može uslovno podeliti na tri oblasti. Prva, za naš rad najznačajnija oblast (na slici označena sa 1) predstavlja kraj apsorpcije (apsorpcionu granicu) ili dugotalasni rep, a ponaša se po Urbahovom (F. Urbach) pravilu /26/. Ovaj empirijski zakon daje sledeću vezu između apsorpcionog koeficiente α i energije fotona.

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \frac{\gamma'(E_0 - h\nu)}{KT} \right]$$

γ' - konstanta za dati sistem

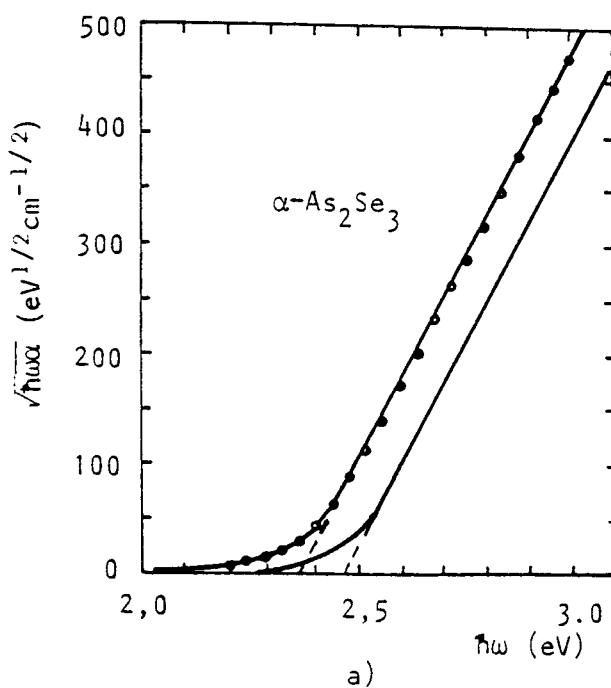
α_0 - odgovara koeficientu apsorpcije pri $h\nu=E_0$

E - širina zabranjene zone

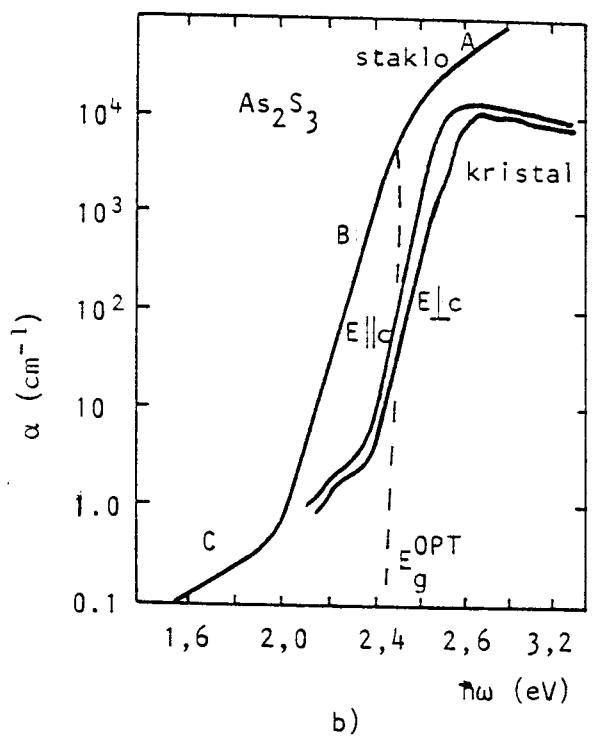
Jedan od načina određivanja optičke širine zabranjene zone E_g^0 je ekstrapolacija linearog dela krive prikazane na slici 3.2.b., to je grub pristup i vrednosti E_g^0 tako dobijeni su manje od širine procepa po pokretljivosti.

S druge strane, na osnovu činjenica da kod mnogih amorfnih poluprovodnika, zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficient optičke apsorpcije reda 10^4 cm^{-1} slika 3.2.c. i ova vrednost se uzima kao karakteristična za određivanje E_g^0 /27/.

Pri tome se zabranjena zona po pokretljivosti određuje kao dvostruka vrednost energije aktivacije elektroprovodnosti.



Slika 3.2.b. ZAVISNOST $\sqrt{\hbar\omega\alpha}$ OD ENERGIJE FOTONA ZA $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ IZ KOJE SE ODREDUJE E_g^0 /25, 28/



Slika 3.2.c. APSORPCIONA GRANICA AMORFNOG I KRISTALNOG As_2S_3
U KOORDINATAMA KOJE ODGOVARAJU URBAHOVOM PRAVILU /28/

Napomenujemo da se kraj fundamentalne apsorpcije za veci deo amorfnih poluprovodnika odgovara eksperimentalnoj zavisnosti, tj.
 $\ln \alpha \sim h\nu$.

Eksperimentalne teškoće se javljaju zbog toga, što se za merenja kada je α reda veličine 10^4 cm^{-1} moraju koristi uzorci debljine $\sim 1 \mu$ /2/, a eksperimentalna zavisnost se očuvava za masivna stakla dobijena iz rastopa. U slučaju da se radi o tankim filmovima neophodno je korigovati zaključke /11/.

4. OPŠTE OSOBINE ISPITIVANIH UZORAKA

Cilj ovog diplomskog rada je bio određivanje nekih fizičkih osobina uzoraka iz serije četvorokomponentnih stakala tipa $Cu_x(As_{38,5}Se_{54}J_{7,5})_{1-x}$ gde je $x=0,5,10,15,20$ i 25 . Ovi su uzorci dobijeni sintezom iz polaznih komponenti bakra stepena čistoće $99,998\%$, arsena, seleni, joda čistoće $99,9999\%$.

Smeša polaznih komponenti je bio zatopljen i vakuumiran u kvarcnu ampulu. Sinteza je vršena u poluautomatskim cevastim horizontalnim pecima.

Sama priprema smeše komponenata i režim sinteze detaljno je opisan u delu 2.1.. Režim hlađenja je prilagoden zahtevu za dobijanje staklastog uzorka. Zajednička karakteristika svih ispitivanih masivnih uzoraka je njihova tamno siva boja i metalni sjaj.

Filmovi debljine oko $2\ \mu$ napareni iz ovih stakala su tamnocrvene boje, što ukazuje na to da šlifovanjem stakala do ploćice $\sim 50\ \mu$ možemo dobiti uzorce pogodne za merenje transparencije.

U slučaju snimanja transparentnog spektra uzorak je bio veličine $8-10 \times 15-25\ mm$, da bi u celosti pokrio otvor na nosaču uzorka.

Ispitivani halkogenidni amorfni poluprovodnici i odgovarajući tanki filmovi su stabilni na vazduhu, nisu higroskopni i poseduju visoku hemijsku stabilnost u odnosu na većinu agresivnih sredina. Ne interaguju sa vecinom kiselina, a u rastvoru azotne kiseline rastvaraju se veoma sporo. Manje su stabilni u odnosu na bazne rastvore i neke organske rastvarače aminog niza.

Nadeno je da hemijska stabilnost kako masivnih tako i filmova sistema Cu-As-Se-J zavisi od njihovog sastava, tipa i koncentracije rastvarača, temperatura. Povećanje koncentracije rastvarača i njegove temperature povećava brzinu rastvaranja.

5. KARAKTERIZACIJA ZAPREMINSKЕ MASE

Zapreminska masa naših uzoraka se može odrediti analogno kao za kristale, iz razloga što su HAP hemijski postojani na vodu (i na najveći deo rastvarača) koji se primenjuju u standardnim metodama merenja.

Zapreminska masa se definiše kako je to uobičajeno, kao masa jedinice zapremine

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right].$$

U sústini se određivanje zapreminske mase svodi na direktno ili indirektno određivanje mase zapremine uzorka, na osnovu čega se može izračunati ρ , ili na određivanje ρ tečnosti koja je identična sa ρ uzorka (komparativna metoda).

Metode merenja se uglavnom podešavaju i odabiraju prema veličini uzorka čija se gustina određuje. Ukoliko su uzorci čiju gustinu želimo odrediti, reda veličine 1 cm ili veće onda je moguće primeniti dve metode /30/:

- masa uzorka se izmeri analitičkim ili santigram terazijama a zapremina se određuje tako što se u menzuru naspe tečnost u kojoj se kristal ne rastvara do odredene zapremine V_0 , a zatim se kristal ubaci u menzuru i pročita za koliko je povećana zapremina $\Delta V = V_1 - V_0$, tj. za koliko se nivo tečnosti popeo u menzuri. Preciznost ovakvog merenja zavisi od finoće skale na menzuri, i osetljivosti terazije.

- nešto preciznije može se odrediti gustina velikog uzorka hidrostatickim terazijama. Taj metod je korišćen za određivanje zapreminske mase naših uzoraka, amorfnih poluprovodnika sistema $Cu_x(As_{38,5}Se_{54,7,5})_{1-x}$ gde je $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$, jer su oni bili dovoljno veliki da zadovolje uslove koje ova metoda zahteva hemijski su stabilni i ne rastvaraju se u vodi.

Za merenje mase uzorka m , korišćena je analitička terazija tipa "METTLER B-6", koja omogućuje merenje mase sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g.

Sam postupak merenja se odvija na sledeći način. Prvo se izmeri masa uzorka m , a nakon toga se uzorak podveže tankom niti (u našem

slučaju je korišćen nehigroskopna nit kose) obesi se o jedan tas i terazije se uravnoteže. Pod uzorak se podmetne posuda sa tečnošću poznate gustine ρ_0 , posuda se podigne tako da se uzorak uroni u tečnost, a terazije se ponovo uravnoteže dodavanjem tegova Δm . Masa uzorka je odmeravana u vazduhu i u demineralizovanoj vodi na temperature 20 °C. Zapreminska masa izračunavana pomoću izraza

$$\rho = \frac{m}{\Delta m} \cdot \left[\rho_0 - \rho_v \right] + \rho_v$$

m - masa uzorka u vazduhu

Δm - razlika vrednosti masa odmerenih u vazduhu i vodi

ρ_0 - gustina vode čija je temperatura 20 °C

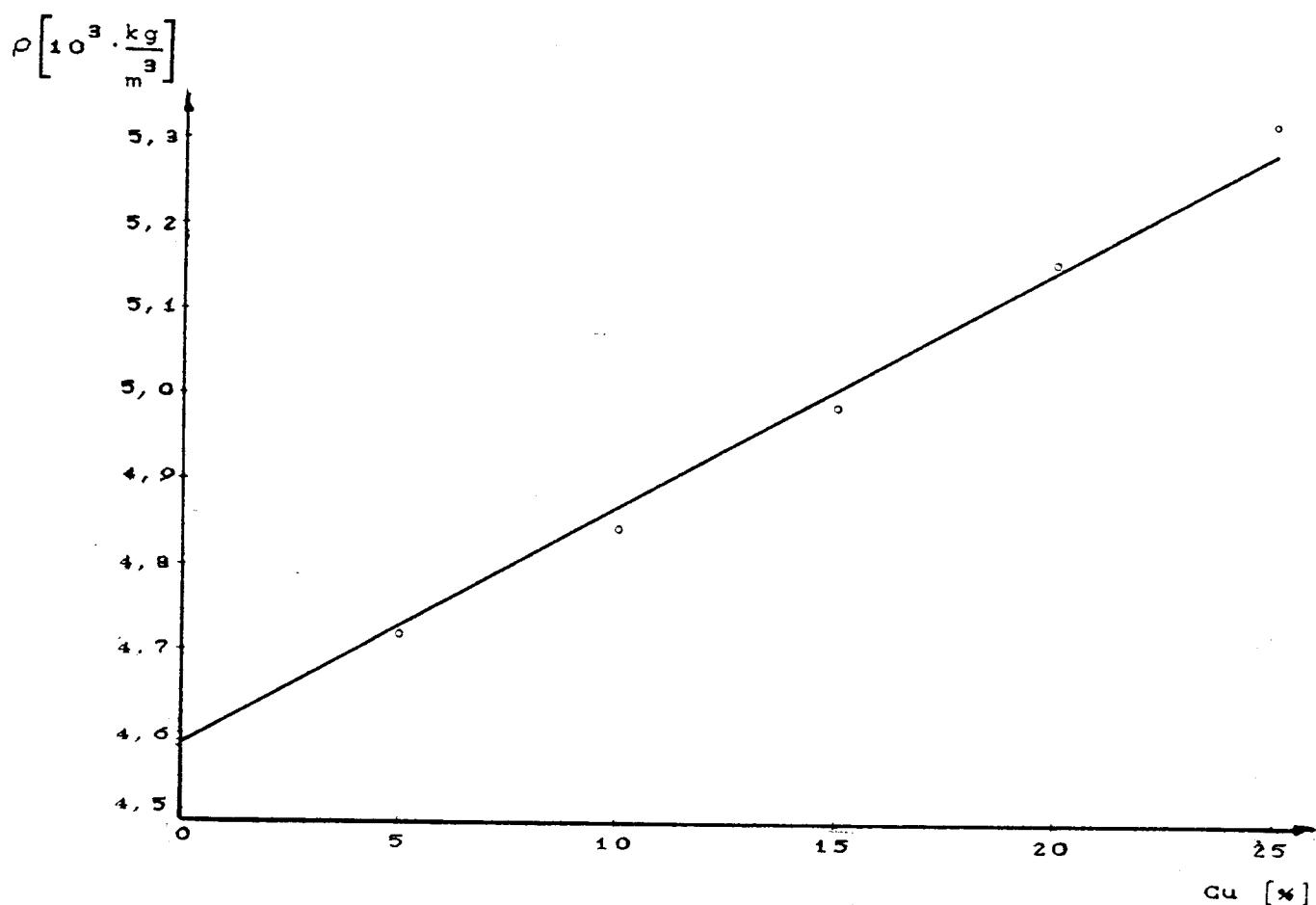
ρ_v - gustina vazduha na 20 ° C.

Prilikom određivanja gustine uračunat je uticaj potiska vazduha.

Rezultati su prikazani tabelarno (5.1.a) i graficki (slika 5.1.b.). Masa je merena na 5 decimala ali smo zaokružili rezultate na 3, obzirom da metoda u principu ne zahteva toliko veliku tačnost.

UZORAK	$\rho [10^3 \cdot \text{kg/m}^3]$
As _{38,5} Se _{54,7,5} J	4,591 ± 0,003
Cu ₅ (As _{38,5} Se _{54,7,5} J ₉₅)	4,717 ± 0,004
Cu ₁₀ (As _{38,5} Se _{54,7,5} J ₉₀)	4,845 ± 0,004
Cu ₁₅ (As _{38,5} Se _{54,7,5} J ₈₅)	4,990 ± 0,006
Cu ₂₀ (As _{38,5} Se _{54,7,5} J ₈₀)	5,160 ± 0,005
Cu ₂₅ (As _{38,5} Se _{54,7,5} J ₇₅)	5,323 ± 0,003

TABELA 5.1.a: Zapreminska masa datih uzoraka



Slika 5.1.b. ZAPREMINSKA MASA DATIH UZORAKA

Na slici 5.1.b. je ilustrovana promena gustine sa uvodenjem bakra. Zapaža se linearna zavisnost.

Ovakva karakteristika se redovno zapaža u sistemima koji predstavljaju čvrst rastvor. Međutim ovde treba imati u vidu da je relativna atomska masa bakra manja od relativne atomske mase atoma koje supstituiše. Takva tendencija povećavanja gustine sa porastom koncentracije bakra je najverovatnije posledica učvršćivanja strukture stakla preko trokomponentnih strukturnih jedinica tipa Cu_3AsSe_4 i CuAsSe_2 /33/.

6. MERENJE MIKROTVRDOĆE

Merenje mikrotvrdoće je vršeno na uredaju firme "REICHERTT" (WIEN), metodom utiskivanja.

Za merenja su korišćeni uzorci približnih dimenzija 5x8 mm, izglačanih površina i zaliveni u protetičku masu. Način dobijanja takvih uzoraka ćemo sad opisati.

Prvo se od masivnog uzorka odvoji manji komad, čije dimenzije treba da su nešto veće nego dimenzije gotovog uzorka. Zatim se šlifovanjem po staklu obrade ivice, tako da medusobno budu približno normalne. Za šlifovanje se koristi prah karborunduma različite granulacije zrna. Najkrupnjim abrazivom se uklanjuju sve veće neravnine na površini, a zatim se obrada nastavlja korišćenjem abraziva sve sitnijeg zrna. Proces se prekida kada se dobije relativno glatka površina. Ova je površina međutim još uvek mat, a da bi se dobila sjajna površina, glaćanje se nastavlja na kružnoj ploči, prekrivenim baršunom. Tako možemo dobiti uzorak sa sjajem, ali takva površina pod mikroskopom, još uvek pokazuje prisustvo ogrebotina i velikog broja rupica, koje onemogućavaju nesmetano očitavanje dimenzije otiska pri merenju. Zato se pristupa, nakon ove faze, poliranju uzorka. Kao sredstvo za poliranje služi nam prah Al_2O_3 finoće $0,3 \mu$, koja se nanosi na svilu razapetu na kružnu ploču, uz dodatak nekoliko kapi vode. Poliranje traje dok ne dobijemo ogledalski sjaj površine uzorka, vremenski od 5-15 minuta. Uzorak se ispere u vodi, a zatim u alkoholu.

Poslednja faza pripreme uzorka je njeno zalivanje u protetičku masu. U tu svrhu se uzorak stavlja, sa poliranom stranom obrnutom na dole, na glatkou i čistu staklenu ploču. Na tu ploču se postavlja cilindrični kalup, tako da uzorak bude približno u centru kalupa. Priprema protetičke mase se vrši u staklenoj posudi i to tako da se prvo sipa tečna komponenta i njoj se dodaje druga komponenta koja je u prahu, a zatim se ta masa promeša i podesi se njena gustina dodavanjem potrebne komponente, tako da bude približno slična gustini meda.

Ta smeša se sipa prvo na uzorak, da se on ne bi odigao od staklene površine, a zatim se ispunjava kalup.

Kalup se posle 5-10 minuta može skinuti i uzorak je spreman.

Aparatura kojom smo vršili merenje mikrotvrdoće je višenamenska.

Za našu potrebu se montira na sto dodatak za utiskivanje i okular sa aparatom za očitavanje dimenzije otiska. Ovaj aparat omogućuje određivanje Ludwik-Vickers-ove tvrdoće kod koje se utiskuje dijamant oblika piramide sa uglom između pljosni od 136° . Dimenzija plašta otiska zavisi od primjenjene sile na utiskivani dijamant. Zato se prvo vrši provera krive linearnosti za silu utiskivanja. Naime, utiskivanje se vrši dijamantom koga potiskuje jedna elastična opruga.

Na dodatku za utiskivanje postoji preklopnik koji omogućuje dva režima rada:

- prvi omogućuje posmatranje površine uzorka
- drugi dovodi dijamant u položaj za utiskivanje.

Utiskivanje se vrši okretanjem doboša koji diže dijamant preko opruge. Tada se u vidnom polju vidi skala sa podeocima po kojoj se pri utiskivanju pomera krst končanica. Tako se očitava sila utiskivanja u podeocima.

Baždarenje, odnosno provera sile utiskivanja od broja podeoka se vrši na sledeći način. Na specijalan otvor adaptera se montira nosač tegova. U vidnom polju se doveđe skala sa podeocima. Dodavanjem raznih opterećenja od 5, 15, 25, 45 i 95 g na nosač i očitavanjem podeoka za odgovarajuće opterećenje se proverava dati grafik zavisnost i broja podeoka od opterećenja.

Dodatak na okularu raspolaze noniusom, a u vidnom polju je krst končanisa koje omogućavaju određivanje dimenzije otiska. Pošto očitana vrednost zavisi od povećanja objektiva, vrši se određivanje koeficijenta za pretvaranje podeoka u mikrometre pri datom kompletu sociva, i to na sledeći način.

Na sto mikroskopa se postavi staklena pločica sa urezanom skalom. To je standard na kome jedan podeok iznosi 0,01 mm. Mi pomoću krsta končanisa obuhvatamo jedan opseg koji sadrži u našem slučaju 8 intervala od 0,01 mm i očitamo kolika je to vrednost na noniusu u podeocima.

PODEOK	515	511	511	514	513
SREDNJA VREDNOST	512,8				

$$1 \text{ podeok} = 0,08 \text{ mm} : 512,8 \text{ pod} = 0,156 \frac{\mu\text{m}}{\text{pod}}$$

Znači vrednost jednog podeoka za očitavanje na noniusu je $0,156 \mu\text{m}$.

Nakon toga pomoću držača pričvršćujemo uzorak na stolčić mikroskopa. Podesimo položaj uzorka da on stalno bude u vidnom polju i izoštimo sliku. Zatim dovodimo dijamant u položaj za utiskivanje i izvršimo utiskivanje, nakon toga spuštamo dijamant da prilikom sklanjanja ne zapara uzorak i preklopimo ručicu. Tada možemo opet posmatrati uzorak i otisak. Otisak dovedemo pomoću pomeranja stolčica mikroskopa u takav položaj da bude uokviren pomoću končanisa i očitamo podeoke na noniusu. To je dijagonala (d) osnove piramide.

Računanje mikrotvrdće se vrši po formuli /31/

$$MH = 1854,4 \cdot \frac{p}{d^2} \left[\frac{g}{\text{mm}^2} \right]$$

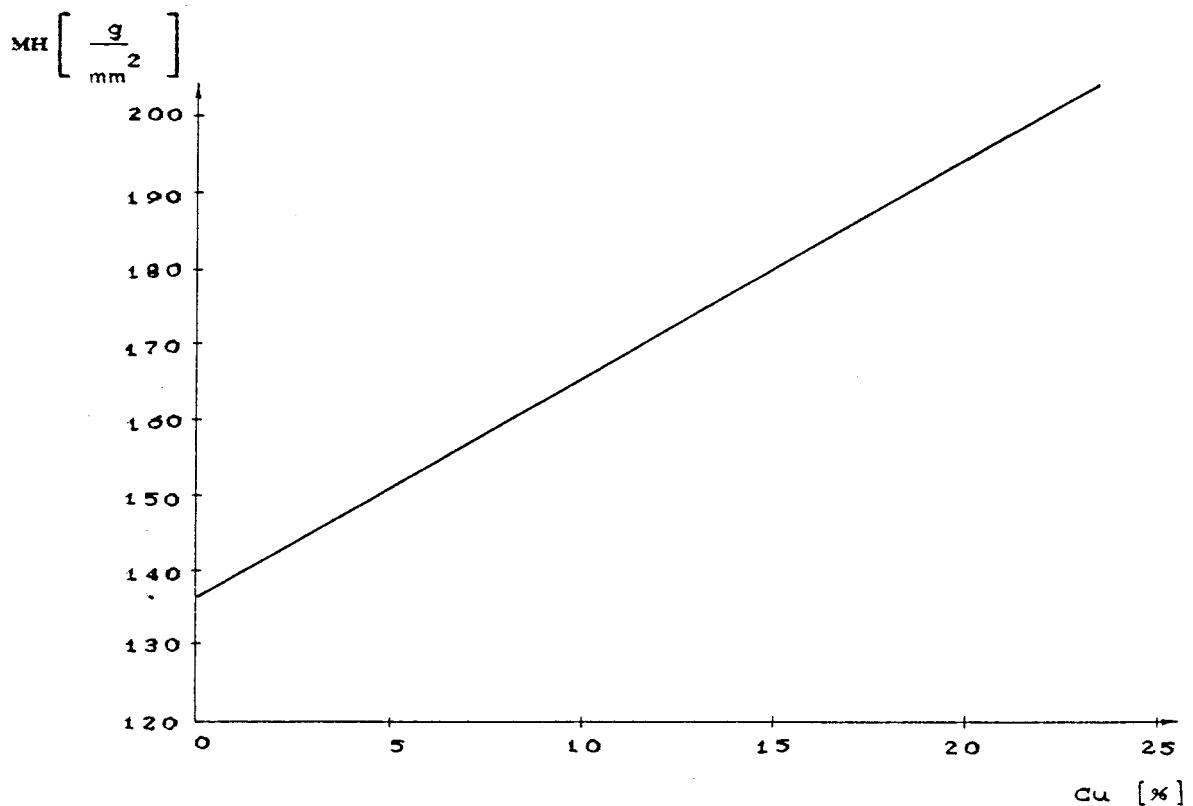
p-opterećenje u gramima

d-dijagonala osnove u mikrometrima.

Dobijeni rezultati su prikazani tabelarno (6.1.a,b,c) i grafički (slike 6.1.1., 6.1.2.)

Cu [%]	p [g]	d [μm]	MH	σ
0	30	20,876	127,64	1,640
5	30	18,973	154,53	1,952
10	30	17,926	173,10	1,331
15	30	17,308	185,70	2,070
20	30	17,031	191,79	1,980
25	30	16,498	204,36	2,581

TABELA 6.1.a: Mikrotvrdoca merena za konstantno opterećenje



Slika 6.1.1. MIKROTVRDOĆA MERENA ZA KONSTANTNO OPTEREĆENJE

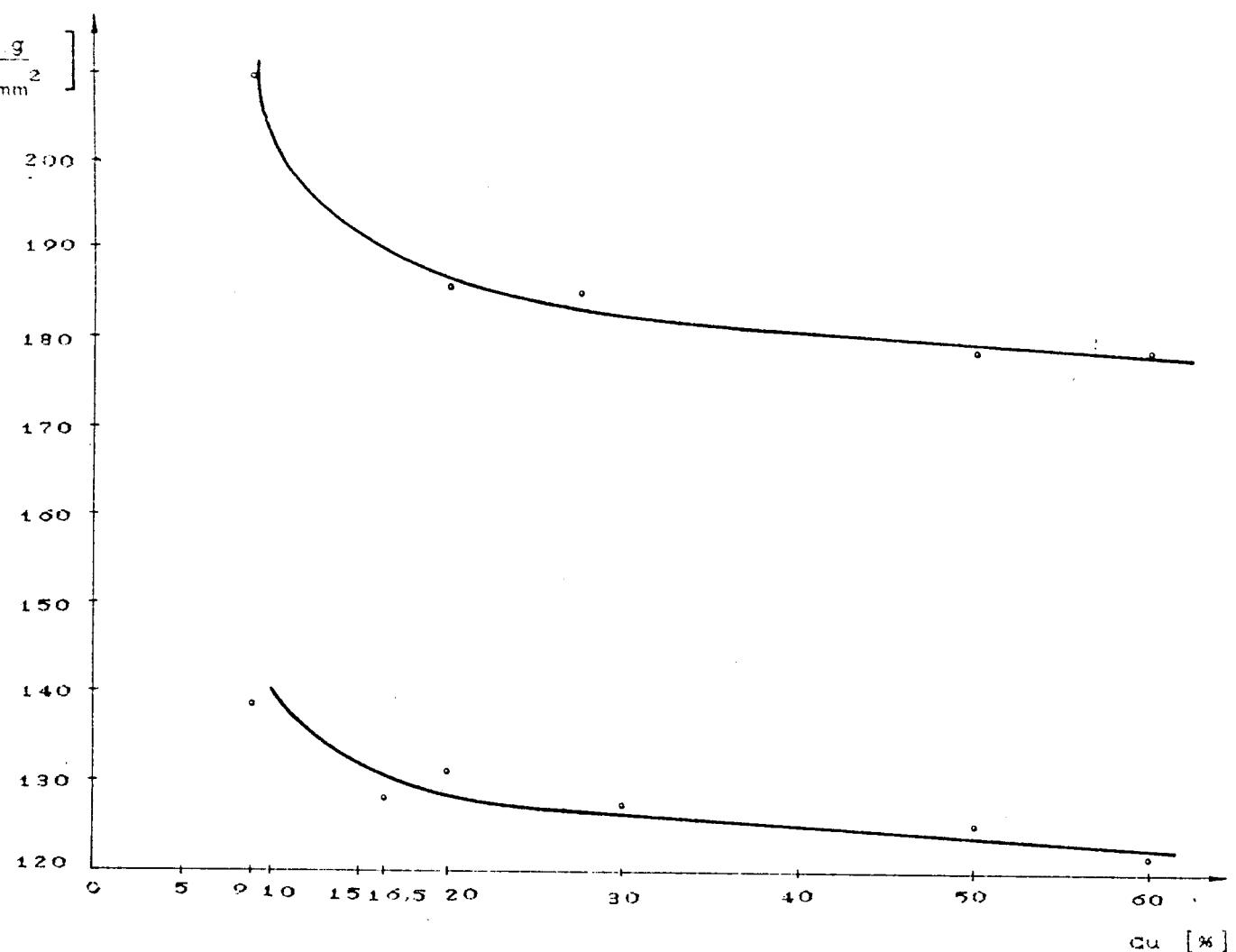
Kao što se vidi na slici 6.1.1. promena mikrotvrdoće sa koncentracijom bakra je linearna, što se moglo i očekivati, na osnovu promena drugih fizičkih karakteristika ovog sistema (slika 5.1.b.)

p [g]	d [μm]	MH	σ
9	10,972	138,63	4,794
16,5	15,447	128,22	1,778
20	16,801	131,38	2,267
30	20,876	127,64	1,640
50	27,177	125,52	3,741
60	30,223	121,80	3,286

TABELA 6.1.b: Mikrotvrdoča uzorka $\text{As}_{38,5} \text{Se}_{54} \text{J}_{7,5}$
u zavisnosti od opterećenja

p [g]	d [μm]	MH	σ
9	8,913	210,07	1,971
20	14,110	186,28	1,422
30	17,308	185,70	2,070
50	22,723	179,55	1,697
60	24,870	179,87	3,599

TABELA 6.1.c: Mikrotvrdoča uzorka $\text{Cu}_{15} (\text{As}_{38,5} \text{Se}_{54} \text{J}_{7,5})_{85}$
u zavisnosti od opterećenja



Slika 6.1.2. MIKROTVRDOĆA SNIMANA U ZAVISNOSTI OD OPTEREĆENJA

ZA UZORKE $\text{As}_{38,5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7,5}$ I $\text{Cu}_{15}(\text{As}_{38,5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7,5})_{85}$

Na slici 6.1.2. je ilustrovana promena mikrotvrdoće sa opterećenjem, prikazana zavisnost je tipično za najveći deo materijala ovog tipa /34/. Ni svojom veličinom ni funkcionalnim ponašanjem ovi rezultati ne odstupaju od očekivanih. Uočava se (slika 6.1.2.) da u najvećem delu mikrotvrdoća blago opada sa opterećenjem, a da se pri malim opterećenjima (p-manje od 20 g) linearost ne održava. Ovi efekti se mogu objasniti uticajem mikronaponskih efekata na povešini materijala /32/.

7. ODREDIVANJE APSORPCIONE GRANICE

Transpareni spektar stakala je snimljen na spektrofotometru "SPM 2" (ZEISS, JENA) u oblasti od 400 do 1000 nm. Za odredivanje apsorpcionog koeficijenta α , koristi se relacija, koje opisuje slabljenje zračenja pri prolasku kroz materijalnu sredinu debljine (d) /2/:

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-\alpha d)$$

I_t - intenzitet propuštenog zračenja

I_0 - intenzitet upadnog zračenja

α - apsorpcioni koeficient

Kako je

$$\frac{I_t}{I_0} = T$$

sledi

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{1}{T}$$

Pošto su naši uzorci bili iz serije $Cu_x(As_{38,5}Se_{54}J_{7,5})_{1-x}$ gde je $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$, u obliku tankog filma i dobijeni naparavanjem u vakuumu, njihova debljina je različita od uzorka do uzorka, a vrednosti su dati u tabeli 7.1. /11/

Cu [%]	d [μm]
0	1,08
5	1,22
10	0,55
15	0,70
20	1,00
25	1,06

TABELA 7.1.: Debljina uzorka

Korigovana vrednost koeficijenta apsorpcije zbog uticaja refleksije sa uzorka je data izrazom /20/

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R_1) \cdot (1-R_2) \cdot (1-R_3)}{T}$$

Gde je

$$R_1 = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2; \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2; \quad R_3 = \left(\frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2$$

$n_1 \equiv 1$ indeks prelamanja vazduha

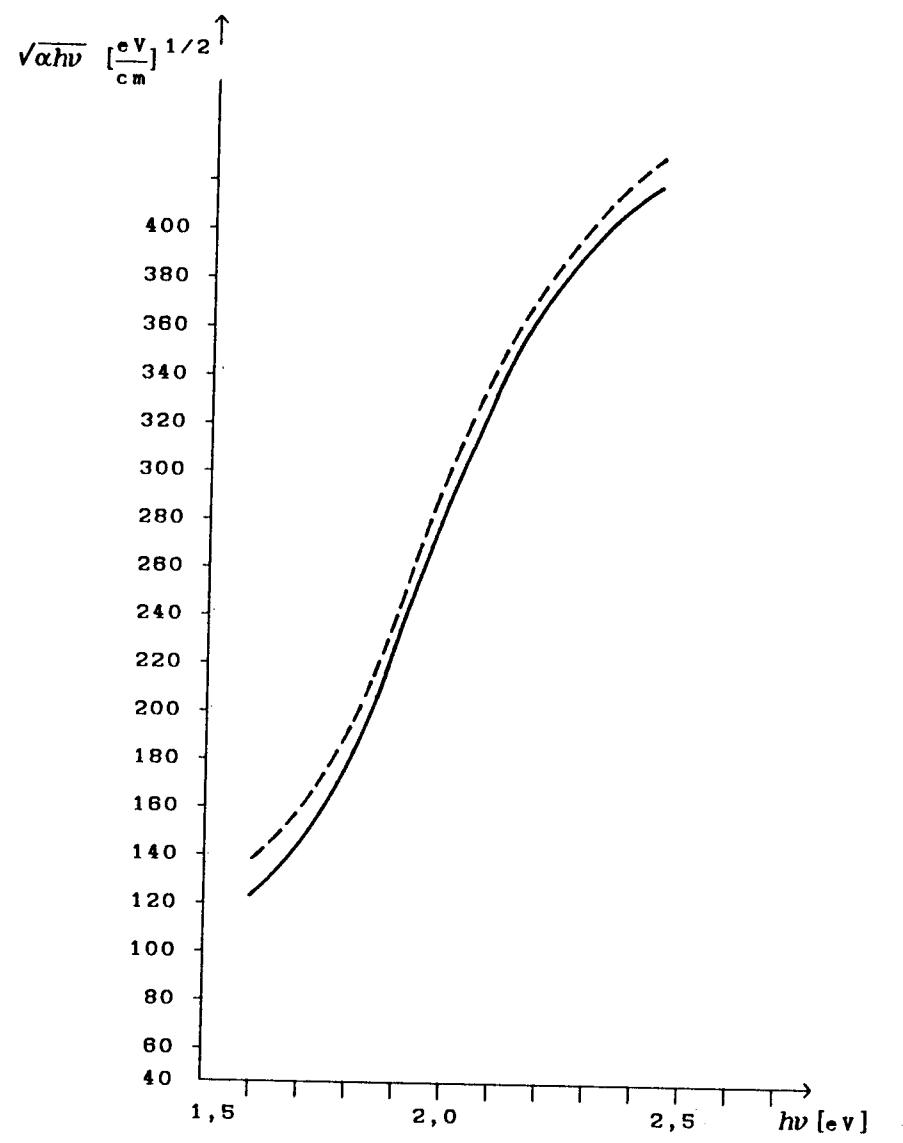
$n_2 \equiv n$ indeks prelamanja uzorka

$n_3 = 1,516$ indeks prelamanja staklene podloge

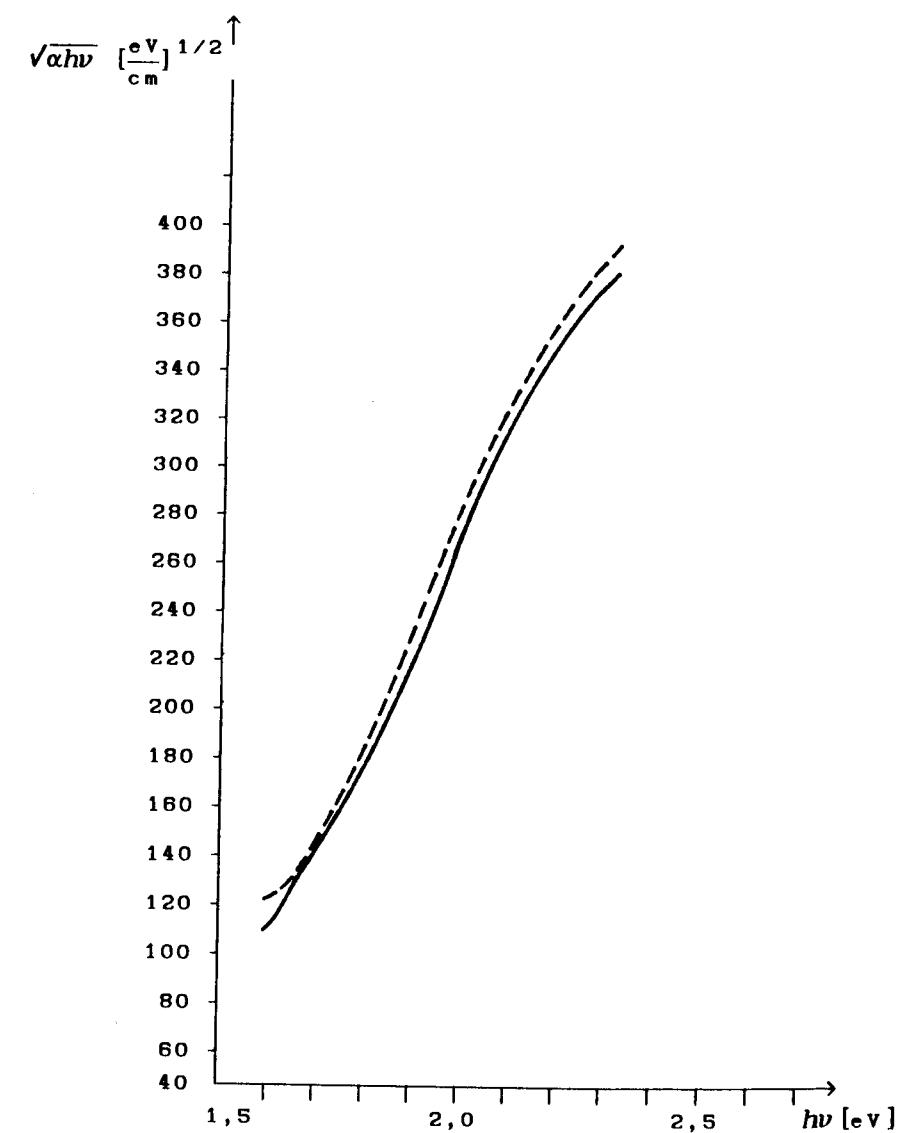
Cu [%]	n
0	2,37
5	2,42
10	2,40
15	2,49
20	2,45
25	2,50

TABELA 7.2.: Tabela indeksa prelamanja uzorka /11/

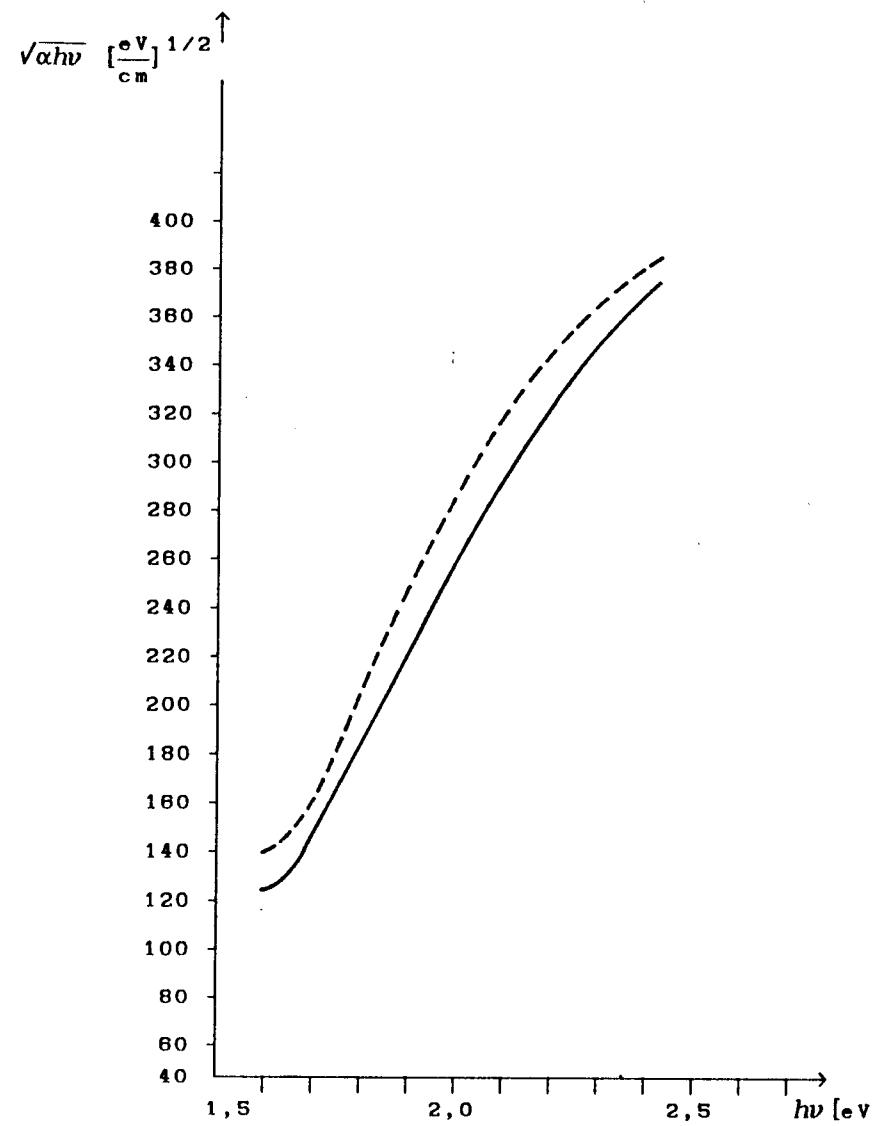
Uzorci su bili veličine približno 10x10-20 mm, što omogućuje da se u potpunosti prekriju otvor $\phi 5$ mm na nosaču uzorka. Rezultati merenja su predstavljeni grafički na slikama 7.3.a,b,c,d,e i f (kriva 1-prikazuje slučaj kada je korekcija zbog refleksije uzeta u obzir; kriva 2-nije vršena korekcija zbog refleksije).



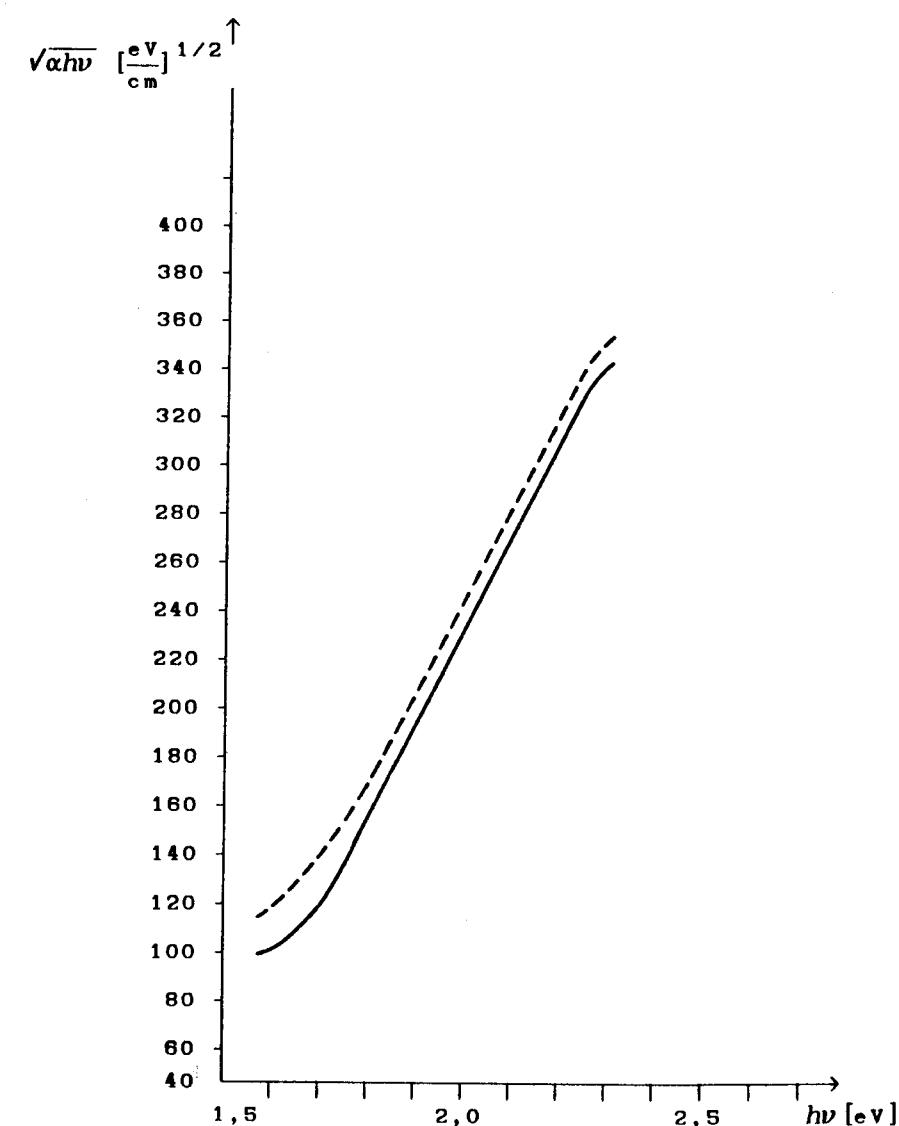
Slika 7.3.a. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $As_{38,5}Se_{54}J_{7,5}$



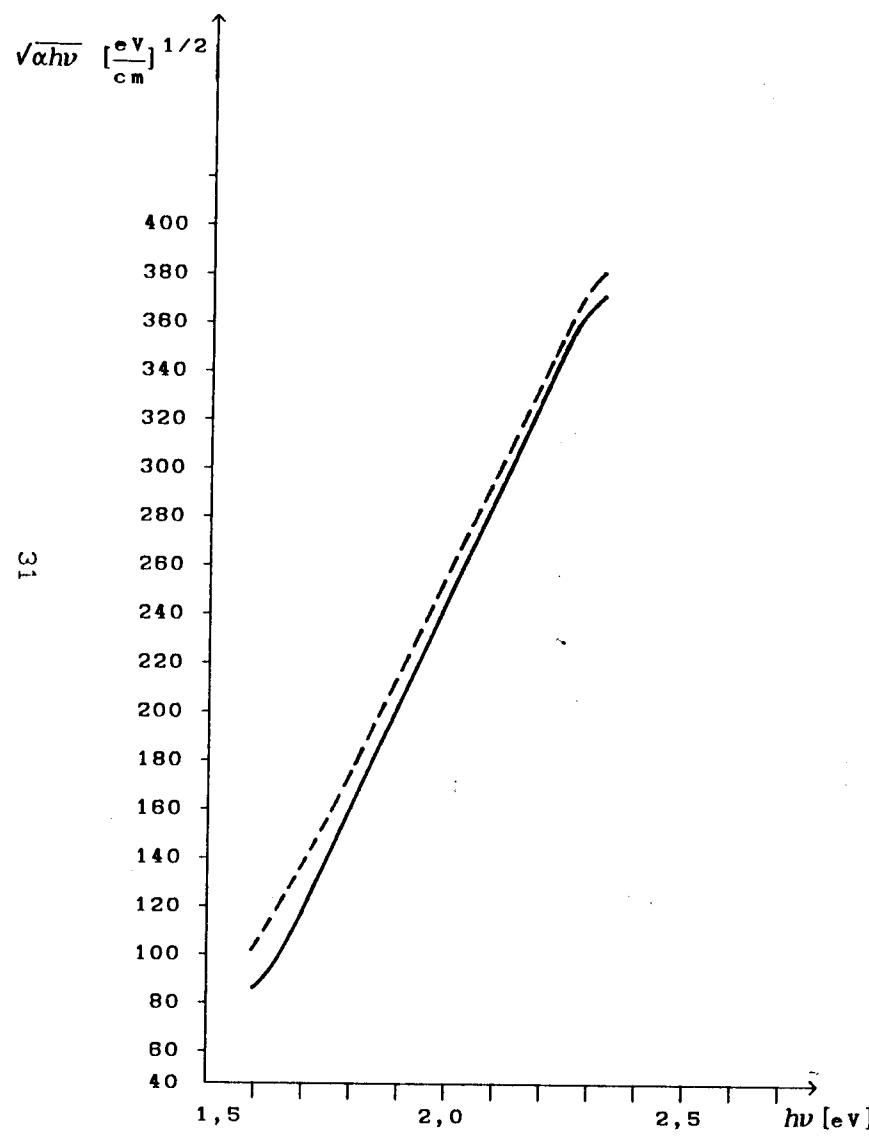
Slika 7.3.b. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $Cu_5(As_{38,5}Se_{54}J_{7,5})_{95}$



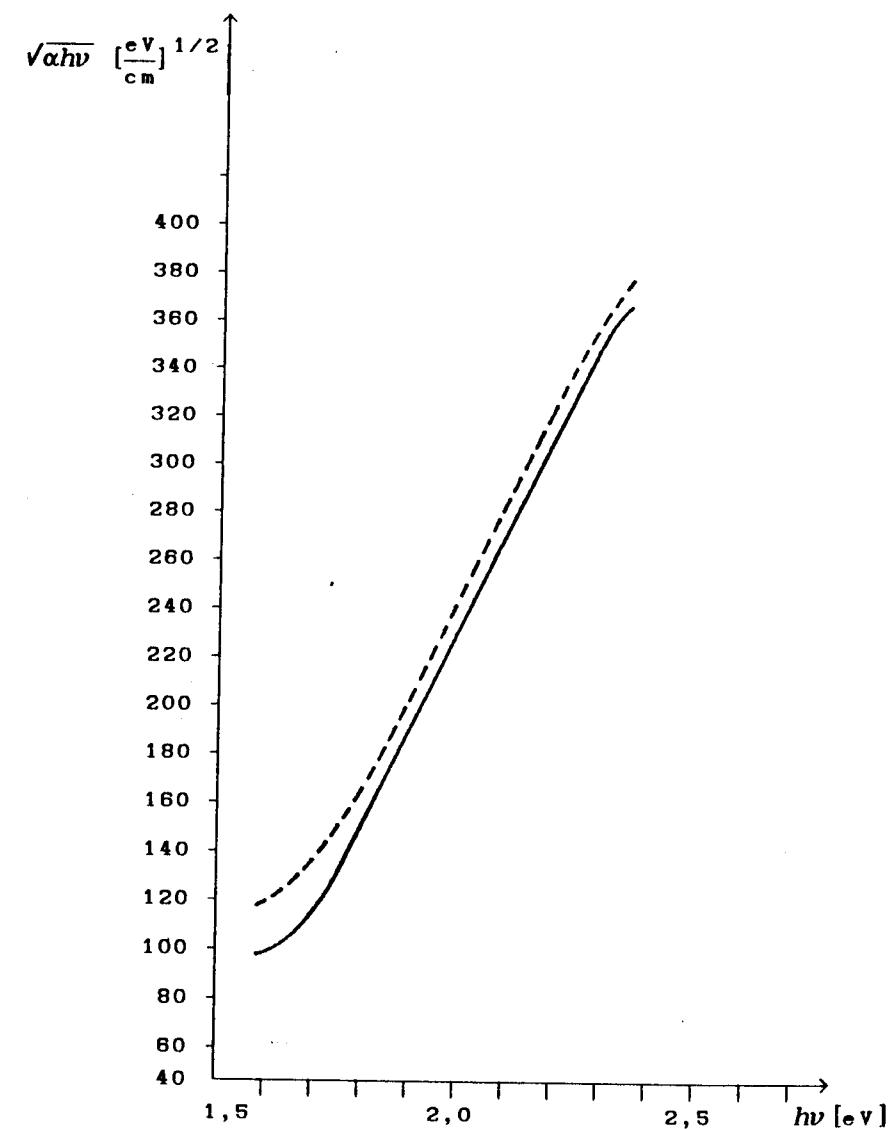
Slika 7.3.c. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $Cu_{10}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{80}$



Slika 7.3.d. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $Cu_{15}(As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{85}$



Slika 7.3.e. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $\text{Cu}_{20}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{80}$



Slika 7.3.f. APSORPCIONI SPEKTAR UZORKA $\text{Cu}_{25}(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{J}_{7.5})_{75}$

U grafickoj interpretaciji prikazana je vrednost $\sqrt{\alpha h\nu}$ (R) [eV/cm]^{1/2} u zavisnosti od $h\nu$ [eV]. Ekstrapolacijom krive na $h\nu$ osu se dobija vrednost optičke širine zabranjene zone, pri čemu je korišćen metod najmanjih kvadrata. Postupak je bio sledeći. Sa grafika se odreduje onaj deo krive koji je približno linearan i na tačke unutar nje se primeni metod najmanjeg kvadrata za linearizaciju krive, odnosno prave.

Rezultati su prikazani u tabeli 7.4., gde prva kolona ukazuje na sadržaj bakra uzorka u procentima, druga kolona daje vrednost optičke širine zabranjene zone u elektronvoltima, pri čemu je uračunata korekcija na refleksiju i merena debljina uzorka.

No.	Cu [%]	$h\nu=f(R, d)$ [eV]
1	0	1,77
2	5	1,75
3	10	1,62
4	15	1,79
5	20	1,77
6	25	1,80

TABELA 7.4.: Vrednosti optičke širine zabranjene zone

Dobijeni rezultati optičke širine zabranjene zone prikazani u tabeli ukazuju da nije došlo do promene ove veličine kao što bi se moglo očekivati.

Naime izmene koncentracije i to do 25% ovog elementa po pravilu dovode do promene energetskog GEP-a i do 0,5 eV /29/.

Ova pojava se može tumačiti na dva načina:

- unošenje bakra u trokomponentni sistem As-Se-J daje samo pozitivan doprinos na prosečnu pokretljivost nosioca nanelektrisanja, što doprinosi povećanju specifične provodnosti, odnosno σ_0 , a ne bitnije na širinu zabranjene zone. Tako se u samom merenju jačine

struje ne vidi ništa indikativno što bi ukazalo na vrednost energetskog procepa, nego bi tome moglo doprineti merenje promene σ_0 sa temperaturom

- pouzdanost merenja debljine tankih filmova se može dovesti u pitanje. Obzirom da debljina bitno utiče na odgovarajuću funkciju pri određivanju α , to je moglo da unese gresku takvog reda veličine da analiza ovog efekta nije moguća.

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu je razmatran uticaj uvođenja bakra na neke fizičke osobine amorfognog sistema As-Se-J.

Na osnovu merenja zapreminske mase i mikrotvrdoće kod uzoraka sa različitom koncentracijom bakra našli smo da je zavisnost ovih veličina od sadržaja Cu linearна. Povećanje gustine uzoraka zbog uvođenja bakra čija je relativna atomska masa manja od relativne atomske mase atoma koje on supstituiše nije baš uobičajeno.

Objašnjenje ovakve tendencije povećavanja gustine sa porastom koncentracija bakra je najverovatnije posledica učvršćivanja strukture stakla preko trokomponentnih strukturnih jedinica tipa Cu_3AsSe_4 i $CuAsSe_2$ /33/. Takođe su merenja promene mikrotvrdoće sa opterećenjem dala rezultate u saglasnosti sa očekivanim. Njihovo funkcionalno ponašanje ne odstupa od ostalih rezultata, a koji su karakteristični za najveći deo materijala ovog tipa /34/. Uočava se (slika 6.1.2.) da je linearost pri malim opterećenjima (p manji od 20 g) narušena. Ovakvo ponašanje mikrotvrdoće se može objasniti uticajem mikronaponskih efekata na površini materijala /32/.

Razmatrajući rezultate dobijene prilikom merenja optičke širine zabranjene zone dolazimo do zaključka da se ne može jednoznačno definisati funkcionalna zavisnost ove veličine od količine uvedenog bakra u sistem $As_{38,5}Se_{54}J_{7,5}$. Razlog tome je najverovatnije nedovoljna pouzdanost određivanja debljine uzoraka, što prouzrokuje grešku takvog reda veličine koja eliminiše mogućnost registrovanja efekta uvođenja bakra, ili uvođenje bakra u ispitivani sistem i ne unosi efekte koji bi uticali na izmenu širine zone, nego samo daje pozitivan doprinos na prosečnu pokretljivost nosioca nanelektrisanja, što doprinosi povećanju specifične provodnosti, odnosno σ_0 .

LITERATURA

1. Мотт Н. Девис. Е. Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва, "Мир" 1974. с. 198-207.
2. Feltz A. "Amorphe und glasartige anorganische festkörper". Akademie-Verlag, Berlin, 1983
3. Костилев Г.А., Шкут В.А., электронное переключение в аморфных полупроводников, Киев, "Науковар думка" 1978, с. 5-25.
4. Скришевски А. Ф., Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Москва, "Высшая школа", 1980. с. 302.
5. Brandes R.G., Laming F.P., Pearson A.P., Glass Appl. Opt., 1970, 9, No 7, pp 1712-1714.
6. Lukić S. R., Petrović D.M., Turyanitsa I. I., Khiminets O.V. Characteristics of optical recording on thin films of quaternary glasses Cu-As-Se-J, J. Mat. Sci. (U Štampi)
7. Lukić S. R., Petrović A. F., Petrović D. M., Thermal stability and photorecording in amorphous $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$ system, Fizika, vol. 21, 1989 s. 211-215.
8. Королев Б.И. "основы вакуумной техники", "Енергия", Москва-Ленинград, 1964, с. 1949. И.Д. Туряница, Д.И. Семак, А.А. Кикинеши, В.В. Химинец И.И. Туряница, ЖВХО им. Д.И. Менделеева, Т. 20, № 5 (1975) 592-593
10. Химинец В. В. "Особенности стеклообразования" Свойства стекол в четверных халькогалогенидных системах $M^I-AS-B^{IV}-J$, Сб: "Сложные полуоривидники", Ужгород, 1981, с. 107-120.
11. Lukić S.R. Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu-As-Se-J doktorska teza (u Štampi), Novi Sad
12. Мюллер П.Л. "Химия твердого тела и стеклообразное состояние", - "Химия твердого тела", Ленинград (1965), 9-63
13. Гутенев М.С. ФХЦ, Т.14, № 6 (1988) 874-877
14. Lademan S. Bienenstock A., Liang K.S. Solar Energy Mater., vol. 8, N 1-3 (1982) 15-22
15. Brodsky M.H., Carlsson D., Connell G.A.N., Davis E.A., Fischer R. Hayes T.M., Kramer B., Le Comber P.G., Lukovsky G., Nagels P., Solomon J., Spear W.E., Weaire D.L., Wronski C.R.,

- "Amorphous Semiconductors", Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1979.
16. Баладис Ю.Н., Акустооптическое сканирование позерного излучения, Изд. ЦНИИ электроника, 1972.
 17. Бокин П.Я. "Механические свойства силикатов стекол", Наука", Москва, 197018. 184. А.А. Аппен, "Химия стекла", "Химия", Ленинград, 1970
 19. Kauzmann W. Chem. Rev., 43 (1948) 219
 20. Уханов Ю.И. "Оптические свойства полупроводников", Наука; Москва, (1977)21. З.У. Борисова, "Халькогенидные полупроводниковые стекла", изд. ЛУ, Ленинград
 22. Губанов А.И., Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, М-Л, Изд. ан СССР, 1963, с. 250
 23. Химинец В.В. Квантовая электроника, 23. (1982) 64-80
 24. Savage J.A., Nielsen S. Phys. Chem. Glasses, 6, № 1 (1965), 90-94
 25. Košek F., Tanc J. Czech. J. Phys. B20, 94, 1970
 26. Urbach F. Phys. Rev., 92 (1953) 1324
 27. Stuke J., J. non-cryst. Sol., 4 (1970) 1
 28. Tanc J. "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, 1974
 29. Lukic S.R., Petrović D.M., Zolotum N.Y., Turyanitsa, I.I. Khiminets V.V.; 11 th Gen. Con. C.M.D. -EPS, EXETER 1991.
 30. Dr Slobodan Carić Uvod u fiziku čvrstog stanja, II deo PRAKTIKUM, PMF Novi Sad, (1977)
 31. Die Mikrohärte, C. REICHERTT optische werke AG, Wien
 32. Дережавин Н., Иванов А.В., Касымова С.С., Мильков Е.М. Микрорверность хрупких оптических материалов, >ФАН<, Ташкент (1983).
 - 33 Liang K.S., Bienenstock A., Bates C.W., Phys. Rev. B, 10, 4 (1974) 1528-1538

ISPRAVKE

3. strana, 4. red : na slici 1.1. = na slici 1.1. /11/.
4. strana, 7. red : sastavljenih komponenti = komponenti
8. strana, 6. red : broj Se = broj Cu
8. strana, 2. Šema: Se-Cu- = Se-Cu -
10. strana, 2. red : 3.2. = 3.1.
13. strana, 9. red : kombinovanje = kombinovane
13. strana, 19. red : upotrebimo = uporedimo
14. strana, zadnji red : $E_1 = E_0$
16. strana, 7. red : koristi = koristiti
16. strana, 8. red : očuvava = održava
17. strana, zadnji red : dopisuje se "/11/"
18. strana, 8. red : $\frac{g}{cm^3} = \frac{kg}{m^3}$
23. strana, 12. red : g = kg (u formuli)
24. strana, Y -osa grafika : g = kg
26. strana, X -osa grafika : Cu (%) = p (g)
26. strana, Y -osa grafika : g = kg
28. strana, 8. red : kriva 1 = kriva izvučena punom linijom
28. strana, 10. red : kriva 2 = kriva izvučena isprekidanom linijom
26. strana, 7. red : površini = površini