

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова

Пријемљено: 16. 4. 1991.			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
03	232/1		

Mr MILADIN I. AVRAMOV

AMORFNA HALKOGENIDNA
POLUPROVODNIČKA STAKLA
SISTEMA $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$

DOKTORSKA DISERTACIJA

NOVI SAD
1991.

Zahvaljujem se dr Dragoslavu Petroviću, profesoru Prirodnno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na dugogodišnjoj saradnji tokom istraživanja u oblasti amorfnih poluprovodnika, na osnovu kojih je proizašla tema ovog rada. Posebno se zahvaljujem na ukazanoj pomoći i korisnim sugestijama, kojima je kao mentor pridoneo realizaciji ovog rada.

Takodje dugujem zahvalnost i profesoru dr Slobodanu Cariću, rukovodilcu Laboratorije za fiziku čvrstog stanja Instituta za fiziku u Novom Sadu, što mi je omogućio da se kao spoljni saradnik Laboratorije bavim naučno istraživačkim radom u ovoj oblasti.

Zahvaljujem se i rukovodiocu Laboratorije za istraživanja amorfnih poluprovodnika iz Užgoroda (SSSR), Vasiliju V. Hmínecu što mi je pružio mogućnost da deo neophodnih istraživanja izvršim u toj laboratoriji.

S A D R Ž A J

I.	UVOD	1
II.	TEORIJA ELEKTRONSKIH STANJA U AMORFnim POLUPROVODNICIMA	7
2.1.	Gustina elektronskih stanja	7
2.2.	Andersenova lokalizacija	9
2.3.	Prelaz Andersona	12
2.4.	Opci modeli stanja u zebrenjenc; zoni	14
2.5.	Lokalizovana stanja u halkogenidnim poluprovod- ničkim staklima	19
III.	PROVODLJIVOST U AMORFnim POLUPROVODNICIMA	25
3.1.	Provodljivost po nelokalizovanim stanjima	25
3.2.	Provodljivost po lokalizovanim stanjima u repu provodne zone	27
3.3.	Prag pokretljivosti	29
3.4.	Provodljivost po lokalizovanim stanjima na Fermi nivou	30
IV.	OPTIČKA SVOJSTVA AMORFNIH POLUPROVODNIKA	33
4.1.	Apsorpcioni spektar amorfnih poluprovodnika	33
4.1.1.	Oblast eksponencijalne apsorpcije i Urbahovo pravilo	34
4.1.2.	Međuzonska apsorpcija	38
4.1.3.	Apsorpcija u oblasti većih energija	39
4.1.4.	Apsorpcija u oblasti malih energija	39
4.1.5.	Optička širina zabranjene zone	40
4.2.	Oscilatorni spektri	42
4.2.1.	Oscilatorni spektri amorfnih halkogena i halkogenida	42
V.	FOTOLIMINESCENCIJA AMORFNIH POLUPROVODNIKA	46
5.1.	Opšte osobine fotoluminescentnih spektara	46
5.2.	Model nanelektrisanih defektnih centara	47

VI. MAGNETNE OSOBINE HALKOGENIDNIH AMORFNIH POLUPROVODNIKA	50
6.1. Dijamagnetizam višeatomskih sistema i metodi izučavanja dijamagnetičnih materijala	60
6.2. Magnetne osobine halkogenidnih amorfnih poluprovodnika	52
VII. SINTEZA	55
7.1. Priprema elementarnih komponenti	55
7.2. Režim sinteze	56
7.3. Kontrola stepena amorfnosti dobijenih uzoraka	60
VIII. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE	63
8.1. Hemijska stabilnost i rastvorljivost uzoraka	63
8.2. Gustina uzoraka	63
8.3. Mikrotvrdoća	67
IX. TERMIČKA KARAKTERIZACIJA	70
9.1. Metodika merenja	70
9.2. Rezultati i diskusija DTA, DDTA, TG i DTG merenja	70
9.3. Temperaturski koeficijent linearног širenja	79
X. OPTIČKE OSOBINE	81
10.1. Metodika merenja	81
10.2. Optička širina zabranjene zone	83
10.3. Indeks prelamanja	90
10.3.1. Disperzija indeksa prelamanja	90
10.3.2. Temperaturska zavisnost indeksa prelamanja	90
10.4. Oscilatori spektri	95
XI. FOTOLUMINESCENCIJA	101
11.1. Metodika merenja	101
11.2. Fotoluminescentni spektri	101
XII. MAGNETNA MERENJA	106
12.1. Metodika merenja	106
12.2. Magnetna svojstva uzoraka	106
XIII. ELEKTRIČNA MERENJA	109
13.1. Metodika merenja	109
13.2. Temperaturska zavisnost provodljivosti u intervalu temperatura od 293 do 900 K	110
13.3. Energija aktivacije elektroprovodljivosti	114
XIV. MOGUĆNOSTI PRIMENE HALKOGENIDNIH STAKALA ISPITIVANOG SISTEMA	118
XV. ZAKLJUČAK	122
XVI. LITERATURA	124

I. U V O D

Povećan interes za istraživanja u oblasti fizike neuređenih sistema poslednjih dvadeset godina pretstavlja važnu karakteristiku razvijanja savremene fizike čvrstog stanja. Ovo je uslovljeno ne samo velikim praznim prostorom u teorijskim istraživanjima, koja su zbog prirode amorfnih materijala veoma složena i dobrom delom još nerešiva, već i zbog ispoljenih određenih aplikativnih prednosti u odnosu na kristale. Široke mogućnosti praktične primene amorfnih materijala su povezane sa velikom različitošću njihovih osobina, jednostavnijim i jeftinijim postupkom dobijanja u odnosu na kristale kao i većom stabilnošću prema spoljašnjim dejstvima.

Osvajanje tehnologije legiranja amorfног hidrogenizovanog silicijuma i dobijanje p-n prelaza za izradu ekonomičnih solarnih baterija, bitno je uticalo na ubrzan razvoj fizike amorfnih poluprovodnika i poluprovodničke elektronike.

Takođe, široke mogućnosti primene amorfnih staklastih poluprovodnika [16, 41] dovele su do naglog interesa za dobijanje novih materijala i njihovog istraživanja. Zbog njihove optičke prozračnosti, hemijske stabilnosti, stabilnosti na radijaciju (dva do tri puta veću u odnosu na monokristale), mehaničke čvrstoće, mogućnosti dobijanja materijala sa zadataim svojstvima, ciljevi istraživanja su usmereni u više pravaca.

Amorfni materijali se karakterišu odsustvom prostorne periodičnosti, tj. daljeg uređenja u rasporedu atoma. Neperiodično uređenje atoma odgovara termodinamički neravnotež-

nom stanju, koje vremenom može preći u stabilnije i energetski povoljnije kristalno stanje. Međutim, u mnogim slučajevima vreme strukturne relaksacije je toliko veliko da se praktično može smatrati beskonačnim. Amorfna poluprovodnička stakla dobijena hlađenjem rastopa se upravo odlikuju visokom stabilnošću ka kristalizaciji u normalnim uslovima. Nepostojanje daljeg uređenja ne znači da su ovi materijali potpuno neuređeni i u atomskim razmerama. Lokalne hemijske veze obezbeđuju skoro strogo fiksiranu dužinu veze i malo odstupanje uglova između veza u bližem okruženju atoma. Upravo je bliže uređenje neposredno odgovorno za poluprovodničke osobine, izražene kroz postojanje zabranjenih zona, analognih i energetski bliskih kao kod kristalnih poluprovodnika.

Amorfna poluprovodnička stakla, osim što su izotropna, krta, imaju školjkast izlom, odlikuju se i veoma širokim intervalom prozračnosti u vidljivom i infracrvenom delu spektra. Transparentni spektar je veoma širok i u zavisnosti od sastava kreće se od 0,5 do 20 μm . U zavisnosti od sastava stakla električna provodljivost se kreće u intervalu od 10^{-3} do $10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ i raste eksponencijalno sa temperaturom. Bitna razlika amorfnih od kristalnih poluprovodnika je nepostojanje primesne provodljivosti i veoma niska pokretljivost nosilaca ($< 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), što se objašnjava visokom koncentracijom defekata, punim zasićenjem valentnih veza u uređenom materijalu i velikoj vrednosti efektivnih masa nosilaca nanelektrisanja.

Mogućnost dobijanja veoma velikog broja, po sastavu različitih amorfnih poluprovodnika, uzimajući u obzir postojanje i nestehiometrijskih jedinjenja i smesa, a time i mogućnost dobijanja materijala sa unapred zadatim osobinama, otvorilo je široke perspektive za primenu ovih materijala.

U nizu slučajeva gde se halkogenidna poluprovodnička stakla koriste kao optički materijali, neophodno je da njihova prozračnost obuhvata vidljiv i blizak infracrveni deo spektra, a posebno talasne dužine CO_2 lasera ($10,6 \mu\text{m}$). Stakla binarnog sistema As-S prozračna su od 0,5 do 12 μm i As-Se od 0,7 do 14 μm [16]. Međutim, termodinamički parametri i uslovi sinteze tih materijala ne omogućuju dobijanje optički

homogenih stakala većih razmara unapred zadatih fizičko-hemij-skih osobina. Zato se u sisteme As-S(Se) u cilju dobijanja povoljnijih tehnoloških osobina, uvode druge komponente, pre svega germanijum i antimon. Ispostavilo se da stakla iz sistema Ge-As-S(Se) imaju veći koeficijent linearog širenja, a Sb-As-S(Se) značajnu tendenciju kristalizacije, što takođe otežava sintezu optički homogenih stakala većih dimenzija. Na osnovu sistematskih ispitivanja procesa formiranja stakla, hemijske interakcije i nastanka strukture u složenim sistemima tipa M - A^V - B^{VI} - C^{VII} (gde je M proizvoljni element iz periodnog sistema; A^V - P, As, Sb, Bi; B^{VI} - S, Se, Te; C^{VII} - Cl, Br, I) izdvojeni su sistemi Ge-As-S-I i Ge-As-Se-I kao najoptimalniji sa fizičko-tehnološke tačke gledišta [93]. U ovim sistemima otkrivena je i ispitana relativno velika oblast staklastog stanja. Dobijena stakla na bazi sumpora su prozračna u delu spektra od 0,52 - 11,5 μm, a na bazi selena od 0,7 - 12,5 μm. Indeks prelamanja se nalazi u intervalu od 1,90 do 2,80 (za S) i od 2,30 do 3,25 (za Se) na 2 μm. Mogućnost dobijanja optički homogenih uzoraka velikih dimenzija pruža optimalne mogućnosti za široku primenu stakala ova dva sistema. Ovo je iniciralo sintezu i istraživanja novog petokomponentnog sistema Ge-As-Se-S-I, iz kojeg je izdvojeno više varijacija sadržaja pojedinih komponenti u sastavu stakla. Predmet sprovedenih istraživanja je bila sinteza i istraživanje fizičko-hemijskih osobina sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ u cilju dobijanja stakala sa novim optičkim parametrima i mogućnošću dobijanja materijala sa zadatim osobinama.

Zbog toga, prvi deo ovog rada sadrži do sada poznate važnije rezultate teorijskih istraživanja, kao i izvestan broj eksperimentalnih činjenica vezanih za halkogenidne staklaste poluprovodnike.

U drugoj glavi je prikazana teorija gustine elektronskih stanja u amorfnim poluprovodnicima. Dat je sažet pregled teorije Andersona (Anderson) o lokalizovanim i delokalizovanim stanjima, kao i pregled opštih modela stanja u zabranjenoj zoni. Time je podvučena osnovna razlika između zonske teorije amorfnih i kristalnih poluprovodnika.

U trećoj glavi su razmotreni različiti mehanizmi pro-

vodljivosti u amorfnim poluprovodnicima. Na osnovu poznatih zonskih modela prikazane su teorijski i eksperimentalno utvrđene zakonitosti za provodljivost po nelokalizovanim i lokализovanim stanjima. Na kraju, prikazana je ukupna provodljivost uračunavajući sve mehanizme provođenja po svim energetskim stanjima.

U četvrtoj glavi prikazana su optička svojstva amorfnih poluprovodnika. Razmotreni su apsorpcioni spektri u čitavom spektru. U oblasti fundamentalne apsorpcije dato je Urbachovo (Urbach) pravilo i teorija koja objašnjava ovaj eksponentijalni zakon apsorpcije. Takođe su prikazane eksperimentalno utvrđene zakonitosti za međuzonsku apsorpciju kao i apsorpciju u oblasti većih i manjih energija u odnosu na fundamentalnu apsorpciju. Dalje, opisane su metode za određivanje optičke širine zabranjene zone. Na kraju, dat je pregled oscilatornih modova i spektara (Ramanovih i infracrvenih u dalekoj oblasti) za nekoliko manje složenih halkogenida, interesantnih za ispitivani petokomponentni sistem.

Peta glava sadrži opšte karakteristike fotoluminescentnih spektara halkogenidnih poluprovodničkih stakala. Na osnovu modela nanelektrisanih defektnih centara dat je prikaz poznate teorije fotoluminescencije u ovim materijalima.

U šestoj glavi je ukratko prikazana teorija polarizacionog paramagnetizma u materijalima koji pokazuju dijamagnetska svojstva. Data je poluempirijska formula Kirkvuda (Kirkwood) za razdvajanje čisto dijamagnetske od paramagnetske komponente susceptibiliteta. Takođe su dati eksperimentalni rezultati ispitivanja magnetskih osobina halkogenidnih poluprovodničkih stakala. Prikazano je diskontinualno ponašanje susceptibiliteta prilikom unošenja manjih koncentracija novog elementa u matricu stakla.

Eksperimentalni rezultati istraživanja petokomponentnog sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ i njihovo tumačenje je izloženo u glavama od VII do XIV.

U sedmoj glavi je data metodika sinteze materijala. Prikazan je predviđeni temperatursko-vremenski dijagram sinteze kao i dijagram snimljen u procesu sinteze jednog od uzoraka sistema. Na kraju, data je eksperimentalna potvrda amorfnosti

sintetisanih uzoraka.

U osmoj glavi su prikazani rezultati izučavanja opštih fizičko-hemijskih osobina. Data je eksperimentalno utvrđena zakonitost rastvorljivosti uzorka u baznim sredinama. Izmerena je gustina uzorka i grafički prikazana u funkciji odnosa koncentracija sumpora u selenu. Zatim, grafički su prikazani rezultati merenja mikrotvrdoće u funkciji opterećenja, kao i zavisnost mikrotvrdoće od sastava stakla pri stalnom opterećenju.

Deveta glava sadrži derivatografska istraživanja. Navedeni su rezultati DTA, DDTA, TG i DTG merenja u atmosferi vazduha, kao i DTA i DDTA u vakumu. Na osnovu ovih krivih dat je mogući sastav složenog ispitivanog sistema. Takođe su određene temperature razmekšavanja, prekristalizacije, temperatura početka dekompozicije i temperaturski intervali u kojima dolazi do izdvajanja pojedinih faza iz sastava stakla. Na osnovu merenja koeficijenta širenja stakla određena je početna temperatura razmekšavanja i poređena sa rezultatima DTA merenja.

U desetoj glavi su dati rezultati optičkih istraživanja. Prikazani su rezultati optičke širine zabranjene zone, određenih iz koeficijenata apsorpcije, sa i bez uračunavanja regularne refleksije. Grafički je prikazana širina zabranjene zone od sastava stakla. Dalje je data disperzija indeksa prelamanja, njegova temperaturska zavisnost i disperzija temperaturne zavisnosti indeksa prelamanja. Infracrveni spektri su snimljeni i interpretirani u bliskoj i dalekoj oblasti. Na osnovu oscilatornih modova Ramanovih spektara i spektara u dalekoj infracrvenoj oblasti određen je strukturni sastav stakla.

U jedanaestoj glavi su prikazani fotoluminescentni spektri ispitivanih materijala. Na osnovu poznatih ekscitacionih i luminescentnih spektara dvo- i trikomponentnih jedinjenja prepostavljeni su najverovatniji defektni centri odgovorni za luminescenciju u ispitivanom sistemu.

Magnetne osobine su date u dvanaestoj glavi. S obzirom da uzorci pokazuju dijamagnetna svojstva, pomoću formule Kirkvuda je razdvojena čisto dijamagnetna komponenta suscepti-

biliteta od paramagnetne, koja potiče od polarizacionog paramagnetizma. Ukažano je na diskontinualno ponašanje susceptibiliteta prilikom zamene atoma selena atomima sumpora.

U trinaestoj glavi je na osnovu izmerenih temperaturskih zavisnosti provodljivosti u širokom temperaturskom intervalu i na osnovu strujno-temperaturske zavisnosti, određena energija aktivacije elektroprovodljivosti. Dobijeni rezultati su poređeni sa optičkom širinom zabranjene zone i komentarisan je tip provodljivosti u ovim materijalima.

U četrnaestoj glavi je dat pregled mogućnosti primene halkogenidnih poluprovodničkih stakala i u okviru njih istaknute su prednosti istraživanog sistema. Na osnovu toga je ukažano na oblast njihove praktične primene.

II. TEORIJA ELEKTRONSKIH STANJA U AMORFnim POLUPROVODNICIMA

2.1. GUSTINA ELEKTRONSKIH STANJA

Talasna funkcija elektrona u idealnom kristalu može biti prikazana u obliku Blohove (Bloch) funkcije:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.1)$$

gde $u_{\vec{k}}$ ima periodičnost rešetke, a energija elektrona pri dnu zone se može napisati kao kvadratna funkcija talasnog vektora (\vec{k})

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.2)$$

U (2.2) m - je efektivna masa slobodnog nosioca nanelektrisanja. Gustina stanja u ovom slučaju ima paraboličan oblik

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}, \quad (2.3)$$

a dužina srednjeg slobodnog puta (ℓ) teži beskonačnosti [40].

U realnim kristalima, uzajamno dejstvo sa poljem rešetke može dovesti do odstupanja od jednačine (2.2), npr. ukoliko energija zavisi od smera \vec{k} , kao i zbog postojanja zabranjenih zona. Usled malih odstupanja od idealne rešetke, koje nastaje usled fonona, primesa ili defekata, srednja dužina slobodnog puta ima konačnu vrednost i dok je ℓ dovoljno veliko ($k\ell \approx 1$),

odstupanje od funkcije gustine stanja oblika (2.3) je malo.

U nekristalnim materijalima, zbog neuređenosti dolazi do umanjenja srednjeg slobodnog puta, a zakonitost za funkciju gustine stanja (2.3) se bitno narušava. U zavisnosti od vrste materijala mogu se javiti sledeće situacije:

1) Rasejanje na svakom atomu je slabo. Talasni vektor \vec{k} se javlja kao dobar kvantni broj i njegova neodređenost Δk ispunjava uslov $\Delta k/k \ll 1$. Ekvipotencijalne površine su i dalje sfere, tj. jednačine (2.2) i (2.3) i dalje važe. Ovakve osobine su karakteristične za većinu tečnih metala u oblasti energija bliskih Fermijevoj.

2) Rasejanje na atomima je veliko, tako da je $\Delta k/k \approx 1$. U ovom slučaju k nije više dobar kvantni broj za opisanje kvantnih stanja. Jof (Иоффе А.Ф.) i Regel (Регель А.Р.) [35] su ukazali da u ovim uslovima srednja dužina slobodnog puta je reda veličine $1/k$ i ne može biti manja od te vrednosti. Kada je $\Delta k/k \approx 1$, gustina stanja može znatno odstupati od (2.3).

3) Kada je interakcija još intenzivnija, javlja se novo svojstvo koje ne postoji u kristalima. Pri datoj energiji E sve talasne funkcije su lokalizovane. Svaka talasna funkcija je lokalizovana u malom prostoru i opada eksponencijalno sa rastojanjem, pri čemu su energetski nivoi kvantovani. Anderson (Anderson P.W.) je [5] prvi razmotrio ovu pojavu i ovakav oblik lokalizacije se naziva Andersonova lokalizacija. Funkcija gustine stanja je neprekidna i odstupa od oblika (2.3), a sva stanja su lokalizovana, iako se talasne funkcije susednih stanja mogu prekrivati. Ako su stanja popunjena sve do Fermijevog nivoa (E_F), koji leži u oblasti gde su stanja lokalizovana, električna provodljivost (σ_E) pada na nulu kad $T \rightarrow 0$. U kristalima, uslov za dielektrično ponašanje je da je $\rho(E) = 0$ pri $E = E_F$. U nekristalnim materijalima dielektrično ponašanje ne isključuje mogućnost konačne vrednosti za $\rho(E_F)$. Ovакви materijali, u kojima su stanja pri E_F lokalizovana, nazivaju se Fermi-staklima. Ako su za datu energiju neka stanja lokalizovana, tada sva stanja sa tom energijom moraju biti lokalizovana, tj. ne mogu postojati, pri jednoj istoj energiji, i lokalizovana i nelokalizovana stanja za datu konfigu-

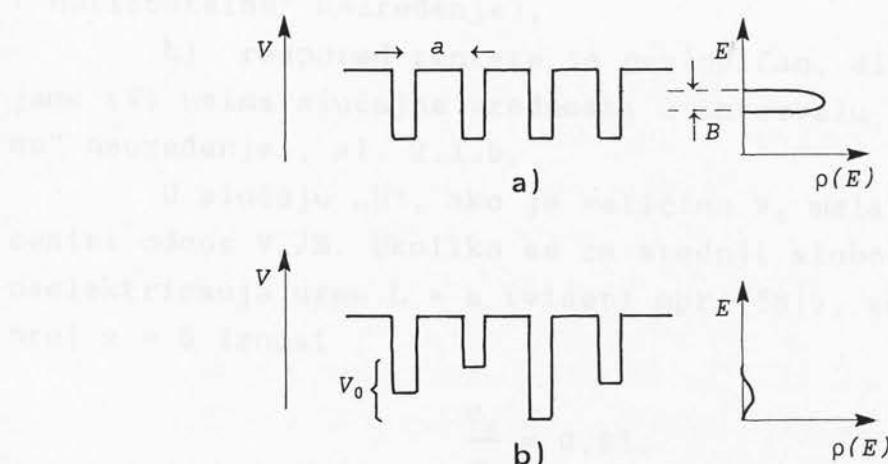
raciju sistema.

2.2. ANDERSONOVA LOKALIZACIJA

Za razliku od slabo vezanih elektrona u atomu, na koje se prilikom obrazovanja kristala, može npr. primeniti metod slabe veze, kod elektrona koji se nalaze na dubljim energetskim nivoima primenljiv je metod jake veze. Tako ovaj metod, za sistem potencijalnih jama pravilno raspoređenih u čvorovima kristalne rešetke, kao rešenje daje usku energetsку zonu [58], sl. 2.1. Ako su potencijalne jame dovoljno daleko jedna od druge, tako da je prekrivanje atomskih funkcija $\Phi_a(\vec{r})$ malo, tada se talasna funkcija elektrona u kristalu može napisati u obliku Blohove sume [98]

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \Phi_a(\vec{r} - \vec{R}_n), \quad (2.9)$$

gde indeks n odgovara n -toj jami, \vec{R}_n - je njena koordinata, a atomska talasna funkcija, $\Phi_a(\vec{r} - \vec{R}_n)$, eksponencijalno opada pri udaljavanju od atoma, gde indeks a označava skup kvantnih brojeva (n, l, m). Rešenje Šredingerove jednačine za slučaj sferno simetričnih atomskih funkcija (s-funkcije) i za prostu



Sl. 2.1.: Potencijalne jame i gustina stanja u kristalnoj rešetki (a) i u Andersenovoj rešetki (b).

kubnu rešetku (period rešetke je a), daje za energiju:

$$E = E_0 + E_k \quad (2.10)$$

gde je E_0 - energija nivoa u izolovanom atomu, a

$$E_k = -2I(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (2.11)$$

U (2.11) I - je integral prekrivanja dat kao

$$I = \int \Phi_a^*(\vec{r} - \vec{R}_n) H \Phi_a(\vec{r} - \vec{R}_{n+1}) d^3x, \quad (2.12)$$

gde je H - odgovarajući hamiltonijan. Širina zone (B), prikazana je na sl. 2.1.a, i u ovom slučaju iznosi

$$B = 2zI, \quad (2.13)$$

gde je z - koordinacioni broj.

Anderson je u svom radu [5], koristeći metod jake veze, prvi dokazao da pri dovoljno velikoj neuređenosti Šredin-gerova jednačina može imati rešenja lokalizovana u prostoru. Takođe je dao i kvantitativni kriterijum za pojavu lokalizacije.

Neperiodični potencijal je moguće dobiti na dva načina:

a) stavljajući svaki centar na slučajno rastojanje ("horizontalno" neuređenje),

b) raspored centara je periodičan, ali potencijal jame (V) uzima slučajne vrednosti u intervalu V_0 ("vertikalno" neuređenje), sl. 2.1.b.

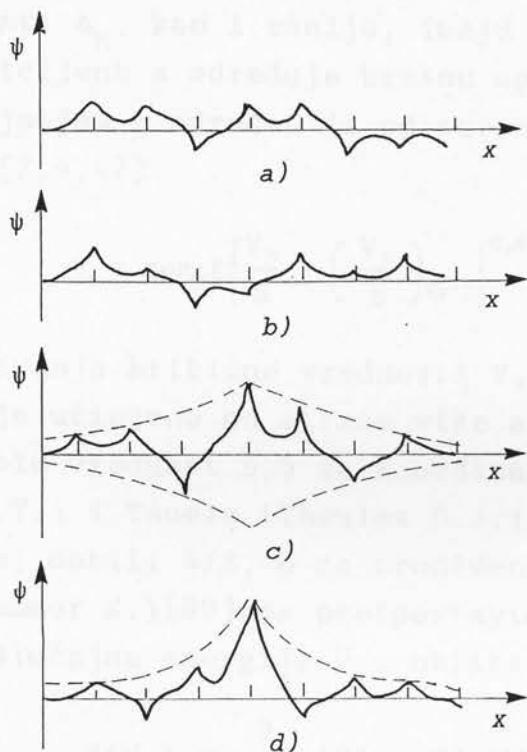
U slučaju "b", ako je veličina V_0 mala moguće je proceniti odnos V_0/B . Ukoliko se za srednji slobodni put nosioca nanelektrisanja uzme $L \approx a$ (videti npr. [58]), za koordinacioni broj $z = 6$ iznosi

$$\frac{V_0}{B} \approx 0,83. \quad (2.14)$$

Tada je talasna funkcija nosilaca data u obliku

$$\sum_n A_n \Phi_a(\vec{r} - \vec{R}_n), \quad (2.15)$$

gde A_n ima slučajnu fazu, sl. 2.2.a. U radu [55] je



Sl. 2.2.: Oblik talasnih funkcija u Andersenovom modelu; a - za $L \sim a$; b - za nelokalizovana stanja u blizini Andersenovog prelaza ($E \geq E_C$); c - za lokalizovana stanja u blizini Andersenovog prelaza ($E \leq E_C$), d - za jaku lokalizaciju [58].

analiziran slučaj kada je V_0/B veće od vrednosti date u (2.14). Tako za beskonačni sistem potencijalnih jama proizilaze slučajne fluktuacije amplitude i faze talasnih funkcija pri prelazu od jame do jame i ove fluktuacije se povećavaju sa rastom V_0/B (sl. 2.2.b). Za slučaj kada je V_0/B veoma veliko, talasne funkcije svake izolovane jame će biti izložene slabom delovanju ostalih jama i eksponencijalno će opadati sa rastojanjem (sl. 2.2.c). Za neku graničnu vrednost V_0/B , sve talasne funkcije elektrona u sistemu će biti oblika kao na slici 2.2.c, opadajući eksponencijalno s rastojanjem r od jame n . Verovatnoća da elektron koji je smešten u jednu od jama pri absolutnoj nuli, prodifunduje na veće rastojanje jednaka je nuli, ako odnos V_0/B premašuje graničnu vrednost.

Talasne funkcije imaju oblik

$$\sum_n A_n \Phi_a(\vec{r} - \vec{R}_n) e^{-\alpha r}, \quad (2.16)$$

gde koeficijenti A_n , kao i ranije, imaju slučajnu fazu i amplitudu. Koeficijent α određuje brzinu opadanja talasne funkcije sa rastojanjem i određen je od strane više autora sledećom formulom [2, 4, 47]

$$\alpha = \text{const} \left[\frac{V_0}{B} - \left(\frac{V_0}{B} \right)_{\text{krit}} \right]^{0,6}. \quad (2.17)$$

Određivanje kritične vrednosti V_0/B za Andersonovu lokalizaciju je učinjeno od strane više autora. Tako je Anderson [3] dobio vrednost 5,5 za koordinacioni broj 6. Edwards (Edwards J.T.) i Tauels (Thouless D.J.) [29] su za dvodimenzionalni slučaj dobili $4/3$, a za trodimenzionalni oko 2. Šenhamer (Schönhammer K.) [80] je pretpostavio da je gustina verovatnoće za slučajne energije V_i , oblika

$$P(V_i) = \frac{2}{\pi B^2} (B^2 - V_i^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

i dobio je $V_0/B = 2,2$. Kukuči (Kukuchi M.) u svom radu [39] izračunao je $V_0/B \approx 4$.

U jednodimenzionalnim sistemima sva stanja su lokalizovana [14] u dvo- i trodimenzionalnim postoji kriterijum lokalizacije, dok u četvorodimenzionalnim sistemima lokalizacija ne postoji [82, 83].

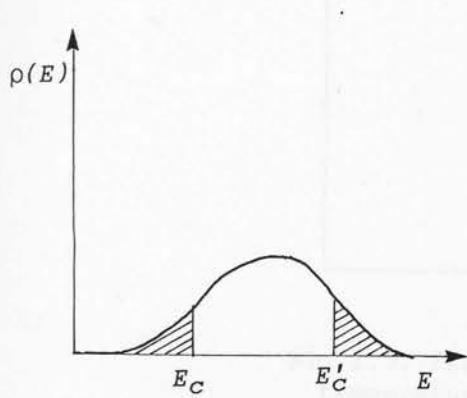
2.3. PRELAZ ANDERSONA

U slučaju kada Andersonov kriterijum nije ispunjen, a elektron se nalazi u polju s potencijalom prikazanim na slici 2.1.b, energetska zona sadrži osim nelokalizovanih i lokalizovana stanja. U tom slučaju električna provodljivost (σ_E), kada $T \rightarrow 0$, pri energiji E ima konačnu vrednost u sredini zone, a nulu u krajevima zone. Kritična energija E_c , koja odva-

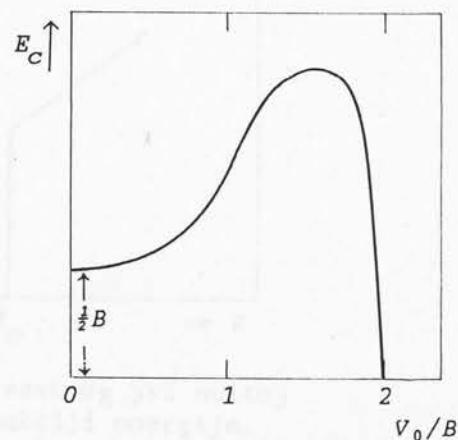
ja lokalizovana stanja od nelokalizovanih, određena je kao:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_E \rangle &= 0, \quad E < E_c \\ \langle \sigma_E \rangle &\neq 0, \quad E > E_c. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Na slici 2.3. je prikazana gustina stanja dobijena za Andersonov potencijal. Energija E'_c deli lokalizovana i nelokalizovana stanja u gornjem delu zone. Nelokalizovana stanja se nalaze u sredini zone, a u repovima zone (za $E'_c < E < E_c$) su lokalizovana stanja. Funkcija gustine stanja, kao i njen izvod, za energije E_c i E'_c nemaju prekid. Na postojanje energije E_c prvi je ukazao Mot (Mott H.F.) u svojim radovima [56, 60]. Veličina E_c se naziva pragom pokretljivosti. Više autora je izučavalo položaj praga pokretljivosti. Npr., u radu [1] je određen položaj praga pokretljivosti uzimajući u obzir kvadratnu funkciju raspodele za V_0 . Na sl. 2.4. je prikazana zavisnost E_c od V_0/B za koordinacioni broj $Z = 4$, dobijena u ovom radu. Kada V_0 raste, širina zone se uvećava i E_c se pomera ka repu zone (računajući E_c od sredine zone). Pri $V_0/B \approx 2$ prag pokretljivosti se smešta u sredinu zone ($E_c = 0$).



S1. 2.3.: Gustina stanja u Andersonovom modelu.



S1. 2.4.: Zavisnost E_c od V_0/B , računata od sredine zone [1].

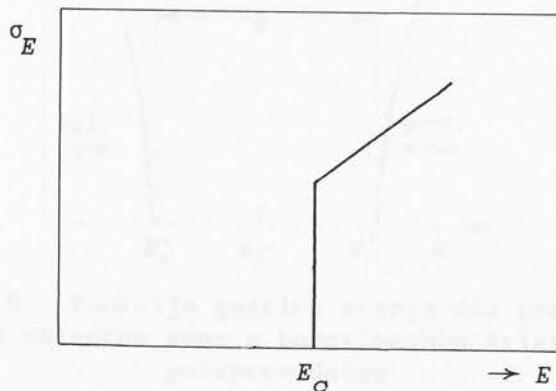
Oblik talasne funkcije za energije bliske E_c sa strane lokalizovanih stanja je kao na slici 2.2.c, a može se pretstaviti u obliku (2.16). Istraživanja [2, 4, 89] koeficijenta α iz (2.16) su pokazala da u blizini praga pokretljivosti se α

menja kao

$$\alpha \approx \alpha_0 \left(\frac{E_c - E}{E_c} \right)^s$$

gde je $s = 0,6$ (ili $2/3$ po [89]). α_0 je vrednost za α dalje od kraja pokretljivosti. Za $E = E_c$, α uzima nultu vrednost, a talasna funkcija (2.15) ima oblik prikazan na slici 2.2.b.

Provodljivost σ_E se može izračunati po Kubo-Grinvudovoj (Kubo R., Greenwood D.A.) formuli (poglavlje 3.1.). Ovako dobijena provodljivost ima nagli skok pri $E = E_c$, što je prikazano na sl. 2.5. Na primer, u sistemima tipa Fermi-stakla, Fermi energija pri nultoj temperaturi (E_F) menja se od vrednosti manjih od E_c , do energija većih od E_c , te se u toj tački javlja nagla promena provodljivosti. Ova promena provodljivosti je nazvana Andersenovim prelazom. Na osnovu toga može se reći da veličina $E_c - E_F$ menja znak, tj. javlja se prelaz od poluprovodničkog ponašanja, pri kojem specifična otpornost (ρ) teži beskonačnosti pri $T \rightarrow 0$, ka metalском ponašanju, kada ρ teži konačnoj veličini. Ovaj prelaz može biti uzrokovani izme-



Sl. 2.5. Provodljivost σ_E pri nultoj temperaturi u funkciji energije.

nom sastava stakla ili nekog drugog parametra (na primer izmenom pritiska ili magnetnog polja).

2.4. OPŠTI MODELI STANJA U ZABRANJENOJ ZONI

U bezprimesnim kristalnim poluprovodnicima gde ener-

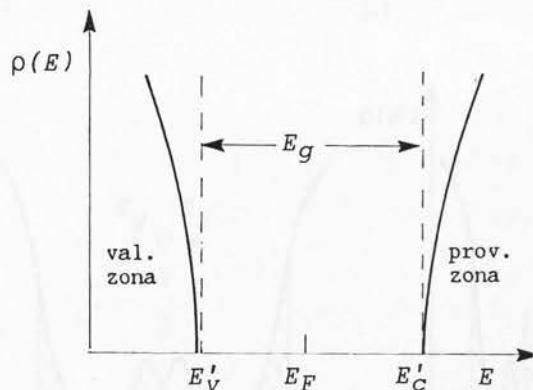
getska zona potiče od interakcije sopstvenih atoma rešetke, ekvienergetske površine pri dnu zone se mogu aproksimirati elipsoidima u $E\text{-}\vec{k}$ prostoru [40]

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right), \quad (2.20)$$

gde su m_x , m_y i m_z - anizotropne efektivne mase slobodnog nosioca nanelektrisanja. Funkcija gustine stanja u ovom slučaju ima paraboličan oblik

$$\rho(E) = \frac{(2m_{gn})^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2} \quad (2.21)$$

gde je m_{gn} - efektivna masa gustine stanja, a energija E se računa od dna provodne zone, ili od vrha valentne zone. Na osnovu (2.21) sledi da se krajevi funkcije gustine stanja u dnu provodne zone i vrha valentne zone oštro završavaju, što odgovara tačno određenoj zabranjenoj zoni E_g , sl. 2.6.

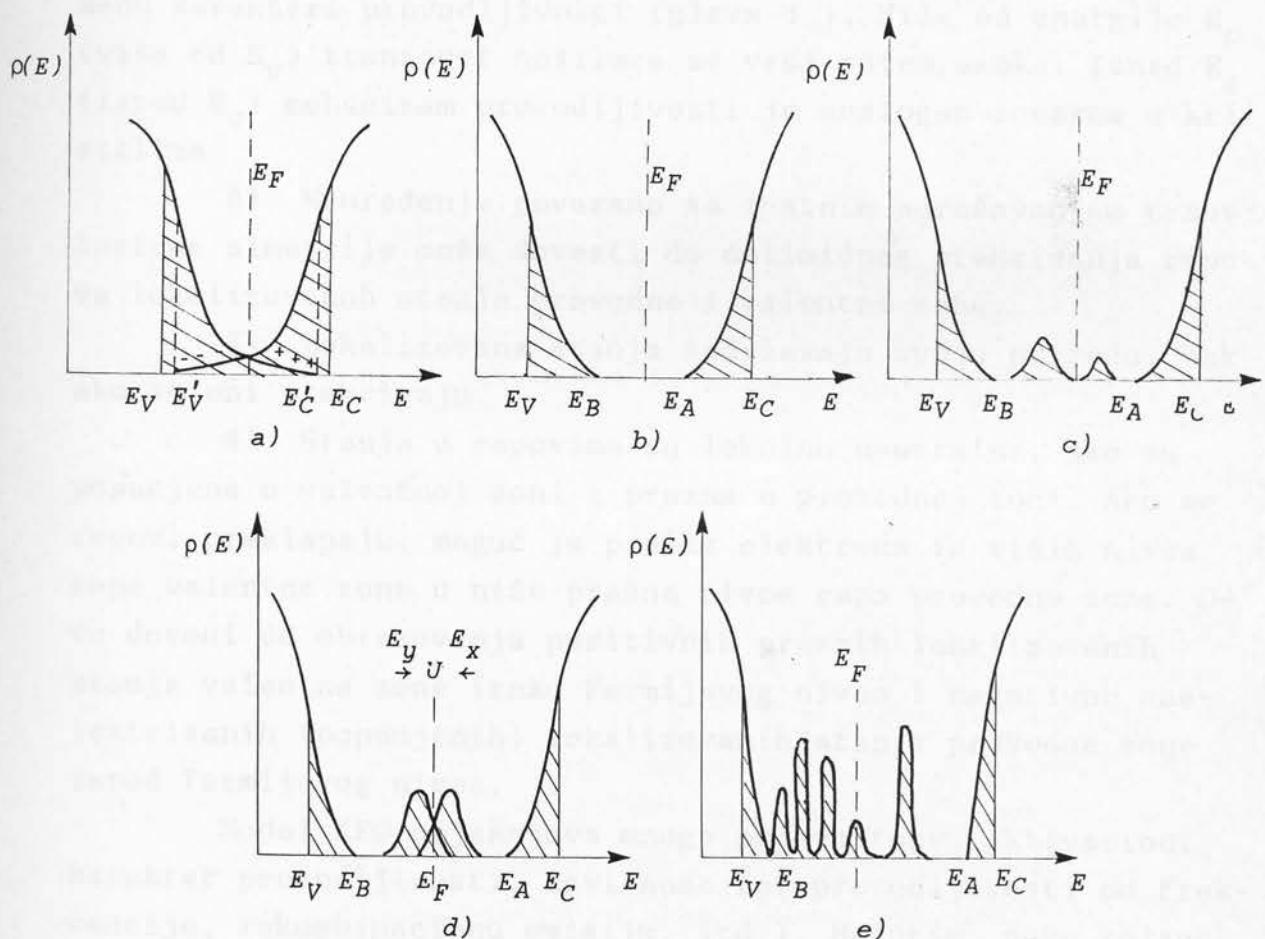


Sl. 2.6.: Funkcija gustine stanja dna provodne i vrha valentne zone u bezprimesnom kristalnom poluprovodniku

Unutar zona elektronska stanja nisu lokalizovana. Specifične osobine zonske strukture su posledica idealnog bližeg i daljeg uređenja u kristalu.

U amorfnom čvrstom telu dalje uređenje je narušeno, dok bliže okruženje, tj. međuatomski rastojanja i uglovi među vezama su neznatno izmenjeni. Po mišljenu Mota i Koena (Cohen M.H.) [58], u uslovima koji vladaju u amorfnom telu, mogu se, takođe, javiti energetske zone. U oblasti manje gustine stanja (mali stepen prekrivanja), u skladu sa Andersonovim krite-

rijumom, proizilazi prelaz ka lokalizovanim stanjima. Predloženo je više modela zonske strukture amorfnih poluprovodnika. Osnovna karakteristika svih modela je pojava repova na krajevima provodne i valentne zone u kojima su energetska stanja lokalizovana. Razlike između modela se javljaju u pogledu veličine ovih repova. Na slici 2.7. šematski su prikazane osnovne osobine različitih modela.



S1. 2.7.: Primeri funkcije gustine stanja za amorfne poluprovodnike; a - model CFO, b - prava slika zabranjene zone koja bi postojala kod neuređeno raspoređenih atoma bez defekata, c - model Devisa i Mota, d - modifikovani model Devisa i Mota, e - "realno" staklo s defektnim stanjima.

Model Koena-Fričea-Ovšinskog (Cohen-Fritzche-Ovshinsky)(CFO) je prikazan na slici 2.7.a. Osnovne postavke na kojima se zasniva ovaj model su [99]:

- 1) Amorfni poluprovodnički materijali se ponašaju

kao sopstveni, tj. sve valentne veze atoma su zasićene.

2) U amorfnim materijalima postoje provodna i valentna zona.

3) Krajevi zona se završavaju repovima lokalizovanih stanja.

4) Između lokalizovanih i delokalizovanih stanja postoje granice E_c i E_v .

5) Granične energije E_c i E_v ukazuju, takođe, na izmenu karaktera provodljivosti (glava 3.). Niže od energije E_c (više od E_v) transport nosilaca se vrši putem skoka. Iznad E_c (ispod E_v) mehanizam provodljivosti je analogan zonskom u kristalima.

6) Neuređenje povezano sa znatnim narušavanjem translacione simetrije može dovesti do delimičnog prekrivanja repova lokalizovanih stanja provodne i valentne zone.

7) Lokalizovana stanja zadržavaju svoju prirodu, čak ako se oni prekrivaju.

8) Stanja u repovima su lokalno neutralna, ako su popunjena u valentnoj zoni i prazna u provodnoj zoni. Ako se repovi preklapaju, moguć je prelaz elektrona iz viših nivoa repa valentne zone u niže prazne nivoe repa provodne zone. Ovo dovodi do obrazovanja pozitivnih praznih lokalizovanih stanja valentne zone iznad Fermijevog nivoa i negativno nailektrisanih (popunjених) lokalizovanih stanja provodne zone ispod Fermijevog nivoa.

Model KFO objašnjava mnoge pojave (npr. aktivacioni karakter provodljivosti, zavisnost fotoprovodljivosti od frekvencije, rekombinacionu emisiju, itd.). Međutim, neke pojave kao što su: velika prozračnost halkogenidnih stakala u optičkom dijapazonu, provodljivost u promenljivom električnom polju i njenu temperaturnu zavisnost, itd., nije moguće interpretirati ovim modelom.

Prema modelu Devisa-Mota (Davis - Mott) repovi lokalizovanih stanja su uzani i zadiru u zabranjenu zonu nekoliko desetina elektron-volti. Osim toga, pretpostavljeno je da postoji zona delimično kompenzovanih nivoa u blizini središta zabranjene zone koji potiču od defekata, tj. od slobodnih veza,

vakancija itd. Šematski prikaz ovog modela je dat na sl. 2.7.c. Dublja akceptorska zona je delimično popunjena elektronima koji potiču od slabije donorske zone, ili, može se javiti i obrnuta slika, kada donori i akceptori izmenjuju uloge. Pretpostavka Mota je [23] da ukoliko ova stanja potiču od defekata, npr. od slobodnih veza, ona se mogu javiti i kao donori (E_y) i kao akceptori (E_x), pri čemu se obrazuju dve zone odvojene odgovarajućom energijom Habarda (U), sl. 2.7.d. U ovom modelu Fermijev nivo E_F mora ležati između ovih dveju zona, ako se one ne prekrivaju, ili je fiksiran unutar ovih zona, ako se one prekrivaju. Interval između energija E_c i E_v ima ulogu pseudo-gepa i naziva se zabranjena zona pokretljivosti.

Poslednjih godina dobijeni su eksperimentalni rezultati (merenja luminescencije, fotoprovodljivosti i driftovske pokretljivosti) koji ukazuju na postojanje različitih lokalizovanih stanja, koja su odvojena od stanja u repovima zona i raspoređena su na usko određenim energetskim nivoima u zabranjenoj zoni. Ova stanja su povezana sa defektima centrima čija priroda nije uvek poznata. Prisustvo različitih vrsta defekata s dovoljnom koncentracijom se može očekivati s obzirom da se većina amorfnih poluprovodnika dobija brzim taloženjem iz gasne faze, ili naglim hlađenjem tečne faze. Danas je sasvim izvesno da gustina stanja u "realnim" amorfnim poluprovodnicima ne opada monotono unutar zabranjene zone (model CFO), već prolazi kroz mnogobrojne maksimume koji su dovoljno odvojeni među sobom, karakteristično za poluprovodnička halkogenidna stakla, sl. 2.7.e. Položaj Fermijevog nivoa je određen raspodelom nanelektrisanja po stanjima u zabranjenoj zoni.

Na osnovu specifičnih defekata i energetskih nivoa u amorfnim poluprovodnicima moguće je govoriti o dve klase materijala [16]: materijali "tipa Ge" i materijali "tipa Se". Razlike između ovih klasa materijala proizilaze iz ova osnovna razloga:

- U skladu sa pravilom 8-N, prvi koordinacioni broj Ge i Se su, kao i u kristalnoj fazi, četiri i dva. Struktura ger-

manijuma je visoke simetrije i veoma čvrsta, što vodi ka vrlo ograničenoj mogućnosti lokalne promene atomske strukture. Međutim, koordinacija sa dva bliža suseda pruža daleko više mogućnosti za realizaciju niskosimetričnih konfiguracija te u amorfnoj fazi omogućava više prilagođavanja.

- Prisutnost i odsutnost "nevezanih" elektrona s visokim energijama. Na primer u selenu, najviša valentna zona se obrazuje od nevezanih stanja p-elektrona (jedinični par - LP¹). U amorfnom stanju ovi elektronski parovi dovode do obrazovanja produženog repa gustine stanja valentne zone. Pri razmatranju prirode mogućih defekata u ovim materijalima, LP-elektroni igraju odlučujuću ulogu.

Materijali koji pripadaju klasi tipa Ge su germanijum, silicijum i jedinjenja A_{III}B_V. U materijale tipa Se spadaju selen, sumpor, telur i višekomponentni sistemi koji u većim proporcijama sadrže halkogene elemente. Tako, na primer, sistem tipa Ge_xSe_{1-x} može pripadati i jednoj i drugoj grupi materijala, a u zavisnosti od veličine x. Amorfni arsen i drugi elementi njegove podgrupe pripadaju prelaznoj grupi materijala.

U većini slučajeva se može odrediti kojoj grupi pripada dati materijal na osnovu njegovih svojstava (npr. magnetska svojstva, luminescencija, mehanizam električne provodljivosti itd.).

2.5. LOKALIZOVANA STANJA U HALKOPENIDNIM POLUPROVODNIČKIM STAKLIMA

Lokalizovana stanja u amorfnim poluprovodnicima mogu biti uslovljena različitim mehanizmima. U materijalima tipa Ge ova stanja zavise od njihove hemijske prirode i postupka dobijanja. Kod halkogenih i halkopenidnih stakala neke specifične osobine formiranja lokalizovanih stanja su određene karakterom hemijske veze među atomima VI grupe periodnog sistema elemen-

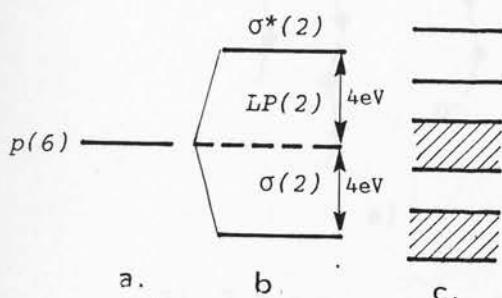
* LP - engl. lone pair

ta, kako između sebe, tako i sa elementima drugih grupa.

Po strukturi daljeg i bližeg uređenja i elektronskoj građi, tri halkogenika (S, Se, Te) se bitno razlikuju od ostalih elemenata VIA grupe periodnog sistema, kao i od elementarnih poluprovodnika drugih grupa. U osnovi to je uslovljeno prirodom i veličinom međuatomskih interakcija, a takođe i elektronskom strukturom valentnih ljudskih. Na primer selen, koji se nekada naziva neorganskim visokopolimerom, u različitim kristalnim i amorfnim fazama sadrži kombinacije molekulskih lanaca i prstenova. Pri normalnim uslovima sve modifikacije sumpora, selen i telura imaju molekularnu prirodu s različitim stepenom međulančane reakcije. Uzajamno dejstvo unutar lanaca ima jako izražen kovalentni karakter, dok su slabe međulančane veze Vande-Valsovog tipa.

Problem proračuna energetskih nivoa u selenu [75] može se aproksimirati ne uzimajući u obzir valentna stanja s-tipa ($4s^2$), s pretpostavkom da ona daju nivoe znatno niže od p-nivoa ($4p^4$), te na obrazovanje gornjih nivoa nemaju uticaja. Po ovako uprošćenom modelu, iz šestostruko degenerisanog atomskog p-nivoa selena, sl. 2.8.a, nastaju tri dvostruko degenerisana nivoa molekula (σ^* , σ , LP), slika 2.8.b., koji se šire u zonu kod čvrstog selen, slika 2.8.c.

Najviši popunjeni valentni pojas je obrazovan stanjima "slobodne, izmenljive" veze, popunjjen sa po dva "nevezana" elektrona. U odnosu na ovaj pojas, simetrično na rastojanju približno 4eV, raspoređeni su pojasevi iz vezanih (σ) i nevezanih (σ^*) orbitala. Može se smatrati da se sistem sastoji iz dve uzajamno dejstvujuće konfiguracija: jedna (σ -elektro- ni) - kovalentno povezan matrični sistem atoma, koji obezbeđuje strukturu konfiguraciju materijala; druga (LP-elektroni) - čije su veze usmerene od atoma jednog lanca ka atomu drugog lanca

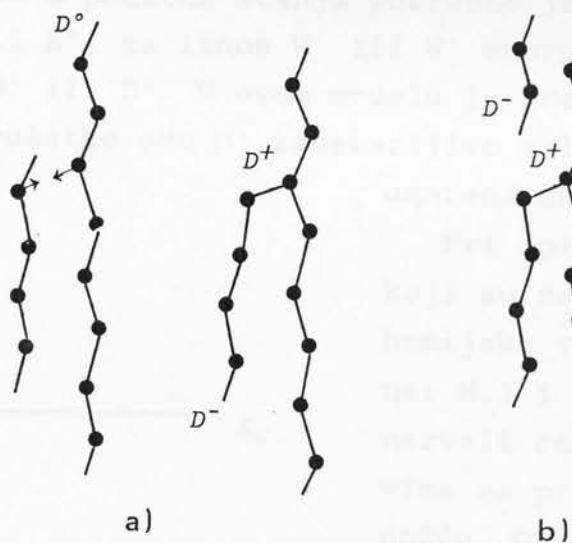


Sl. 2.8.: Šema formiranja energetskih zona za halkogenidne poluprovodnike na primeru Se [41].

ji iz dve uzajamno dejstvujuće konfiguracije: jedna (σ -elektro- ni) - kovalentno povezan matrični sistem atoma, koji obezbeđuje strukturu konfiguraciju materijala; druga (LP-elektroni) - čije su veze usmerene od atoma jednog lanca ka atomu drugog lanca

i čine međulančanu interakciju. Ukoliko se LP-stanja i njihovo okruženje mogu razlikovati po kompozicionom i struktURNOM neuređenju, u energetskom spektru materijala se javljaju lokalizovana stanja, dva puta zauzeta i pripadaju repu valentne zone.

Model nanelektrisanih defektnih centara. Model Mota, Devisa i Strita (Streat R.A.) [57, 77] razmatra uzajamno dejstvo slučajnih unutrašnjih električnih polja sa tačkastim defektima - izmenljivim vezama, što kao rezultat daje pojavu nanelektrisanih centara. Pretpostavlja se da izmenljiva veza može biti popunjena sa 0, 1 ili 2 elektrona (D^+ , D^0 , D^-) i javlja se na kraju molekulskog lanca, sl. 2.9. Kada prekinuta veza sadrži jedan elektron, defekat je neutralan i označava se sa D^0 , a egzistira samo pri pobuđenju D^+ i D^- . Negativno nanelektrisan def-



Sl. 2.9.: a - centri D^+ i D^- obrazovani iz dva D^0 centra na krajevima lanca Se; b - bliski parovi atoma s promenljivom valentnošću [59].

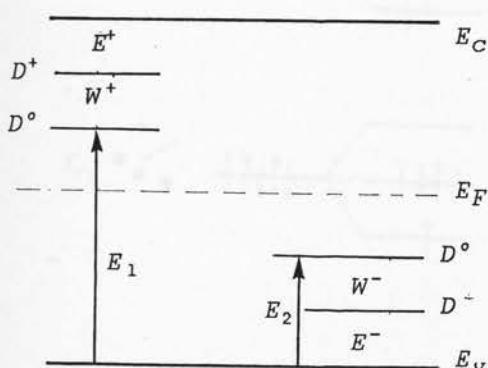
kt D^- predstavlja slobodnu vezu na atomu koji ima niži koordinacioni broj od ostalih atoma iste vrste. To može biti, na primer, šestovalentni selen povezan sa jednim atomom, ili petovalentni arsen povezan sa dva atoma. Pozitivno nanelektrisan defekt D^+ se obrazuje dopunskom vezom sa susednim lancem. Na primer atom selena na D^+ defektu je povezan sa tri druga atoma. Pred-

ložena reakcija

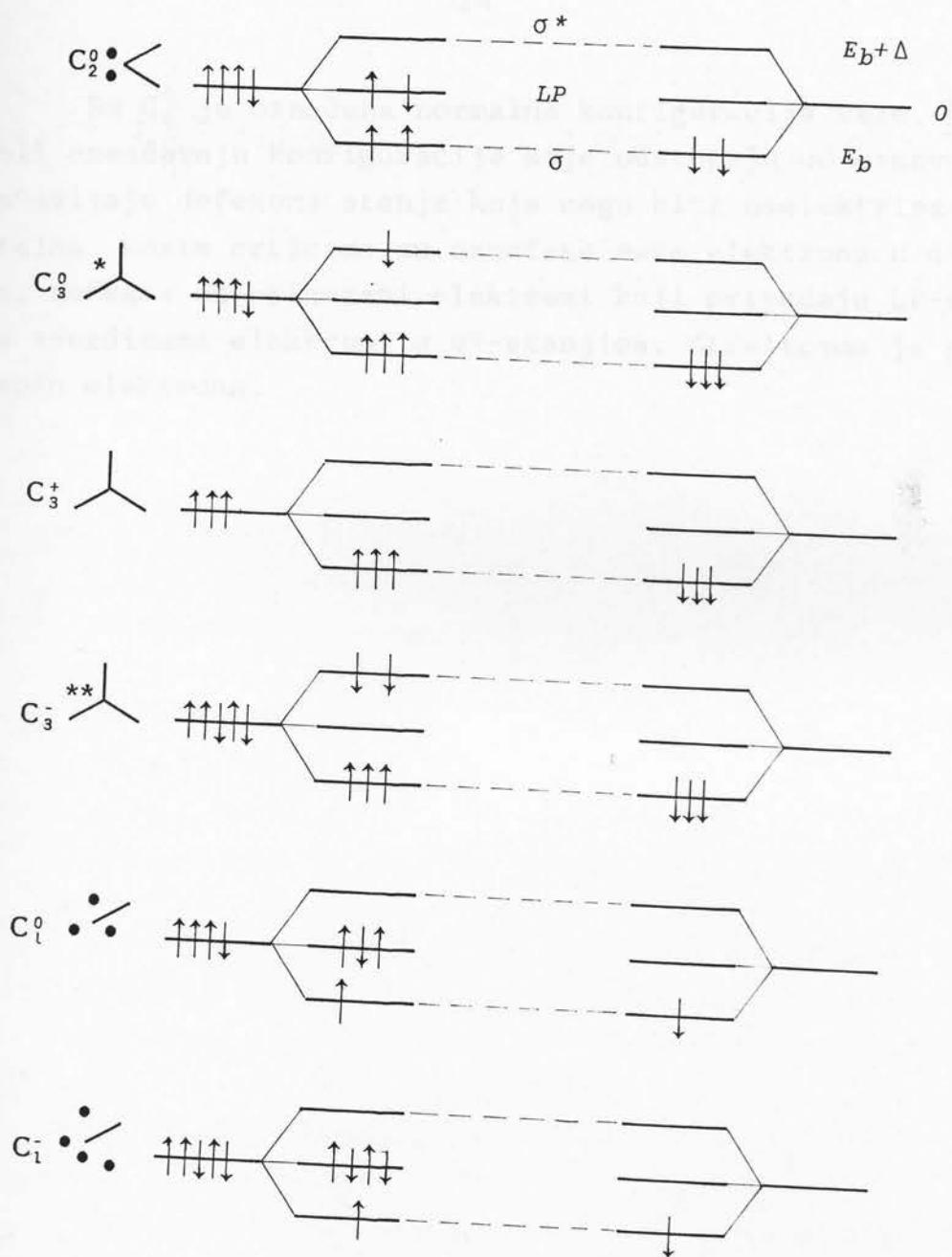


se smatra egzotermnom, tj. da je opšta energija (elektroni + rešetka) vezana za par defekata D^- i D^+ (oba bez spina), manja od energija dvaju neutralnih defekata D^0 (oba sa spinom). Neophodno sniženje energije se javlja na račun lokalne deformacije rešetke. Šematski prikaz lokalizovanih nivoa defekata D^+ , D^- i D^0 je prikazan na slici 2.10. Položaj dva elektrona defekta D^- se nalazi energetski bliže paru LP elektrona u normalno formiranoj konfiguraciji. Nivo D^- može zahvatiti šupljinu iz valentne zone. Defekt D^+ poseduje malu energiju, leži bliže provodnoj zoni i može zahvatiti elektron. Prilikom zahvata šupljine od strane D^- ili elektrona od D^+ , obrazuju se nivoi D^0 . Za ponovno vraćanje u početna stanja potrebno je utrošiti energiju veću od E^- ili E^+ , za iznos W^- ili W^+ energije deformacije D^0 u odnosu na D^- ili D^+ . U ovom modelu je pretpostavljeno da je deformacija rešetke oko D^- zanemarljivo mala, znatna oko D^+ i umerena oko D^0 .

Pri opisu ovih defekata, koji su zasnovani na teoriji hemijske veze, Kastner (Kastner M.) i saradnici [38] su nazvali centre D^+ i D^- parovima sa promenljivom valentnošću. Oni atome halkogena označavaju sa C, elemente glavne podgrupe V grupe sa P i elemente IV grupe sa T. Koordinacioni broj je upisan u indeksu, a naelektrisanje (+, -, 0) desno gore. Na primer, za strukturu tipa selena je na slici 2.11. predložena šema mogućih vezanih stanja. Energija Δ je uslovljena asimetričnim cepanjem p-nivoa.



S1. 2.10.: Lokalizovana stanja D^+ , D^- , D^0 u zabranjenoj zoni



S1. 2.11.: Struktura različitih defektnih konfiguracija u materijalu sa osnovnom koordinacijom dva [38]

Sa C_2^0 je označena normalna konfiguracija veze. Ostali simboli označavaju konfiguracije koje odstupaju od osnovne i predstavljaju defektna stanja koja mogu biti nanelektrisana i neutralna. Kosim crticama su označene veze elektrona u σ -stanjima, tačkama su prikazani elektroni koji pripadaju LP-stanjima, a zvezdicama elektroni u σ^* -stanjima. Strelicama je prikazan spin elektrona.

III. PROVODLJIVOST U AMORFNIM POLUPROVODNICIMA

Na osnovu datog pregleda zonskih modela u glavi II, moguće je razmotriti različite mehanizme provodljivosti u amorfnim poluprovodnicima. Elektronski energetski spektar trodimenzionalnog neuređenog sistema sastoji se iz pojaseva delokalizovanih i lokalizovanih stanja, koji se po analogiji sa energetskim spektrom kristala nazivaju: dozvoljena i zabranjena (pseudozabranjena) zona. U modelu Mota i Devisa za zonsku strukturu amorfnih poluprovodnika je predloženo postojanje uskih repova lokalizovanih stanja na krajevima valentne i provodne zone, a takođe i zone lokalizovanih nivoa u blizini sredine zabranjene zone. Ovo dovodi do tri bitno različita mehanizma provođenja:

- prenos naelektrisanja po delokalizovanim stanjima u provodnoj zoni ($E > E_c$) i u valentnoj zoni ($E < E_v$),
- preskok nosilaca među lokalizovanim stanjima u repovima zona ($E_c - E_A$) i ($E_B - E_v$), i
- preskok nosilaca među lokalizovanim stanjima koja leže u zonama blizu Fermijevog nivoa.

3.1. PROVODLJIVOST PO NELOKALIZOVANIM STANJIMA

Standardna teorija transportnih procesa u kristalnim poluprovodnicima proizilazi iz razmatranja kvazislobodnih nosilaca naelektrisanja uzimajući u obzir rasejavajuće procese i

zasnovana je na Boltzmanovoj kinetičkoj jednačini [6] čiji je uslov za primenljivost

$$\lambda \ll \ell. \quad (3.1)$$

Ovde je $\lambda = \hbar/p$ - De Brogljeva talasna dužina nosioca nanelektrisanja, $\ell = v \cdot \tau$ - srednji slobodni put nosioca, τ - vreme relaksacije impulsa, a p i v - impuls i brzina čestice.

U amorfnim poluprovodnicima uzajamno dejstvo elektrona sa slučajnim električnim poljem se ne može smatrati slabim, a ono može dovesti do bitne izmene karaktera elektronskih stanja. Mnoge kinetičke karakteristike amorfnih poluprovodnika se određuju prelazima među lokalizovanim stanjima i za njihovo određivanje se ne može više koristiti Boltzmanova jednačina [33]. Može se samo očekivati da će mehanizam prenosa podsećati na Boltzmanovski u oblasti viših delokalizovanih stanja, dok u blizini praga lokalizacije, uslov (3.1) se nesumnjivo narušava. Analogan problem se javlja i prilikom izračunavanja provodljivosti σ_E u centru zone, kada je potencijal V_0 jednak kritičnoj veličini lokalizacije (poglavlje 2.3.). U Oba slučaja govori se o "minimalnoj metalkoj provodljivosti", σ_{\min} , delokalizovanih elektrona u uslovima kada je dužina srednjeg slobodnog puta (ℓ) uporediva sa međatomskim rastojanjem (a). Za izračunavanje provodljivosti σ_E (pri delovanju stalnog električnog polja), može se primeniti Kubo-Grinudova formula [22, 43]:

$$\sigma_E = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D_E|_{sr}^2 \{\rho(E)\}^2, \quad (3.2)$$

gde je

$$D_E = \int \psi_E^*, \frac{\partial \psi_E}{\partial x} d^3x.$$

U slučaju slabog rasejanja i veće dužine srednjeg slobodnog puta ℓ ($k\ell \gg 1$) formula (3.2) daje isti rezultat za provodljivost kao i Boltzmanova jednačina. Za Andersonov potencijal (sl. 2.1.b) u [62] je izvedena formula za σ_{\min} (pri $E = E_C$) kada je potencijal V_0 mnogo veći od širine zone u kristalu (B):

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a} \left(\frac{B}{V_0} \right)^2 k_{\text{krit}} \quad (3.3)$$

gde je a - međuatomsko rastojanje, a z - koordinacioni broj.

Eksperimentalno je ustanovljeno da [58] da se provodljivost povećava sa temperaturom po sledećem zakonu

$$\sigma = \sigma_{\min} \cdot e^{-E\sigma/kT} \quad (3.4)$$

gde je k - Boltzmanova konstanta, T - absolutna temperatura i $E_\sigma = E_c - E_F$ (ili $E_F - E_v$) - energija aktivacije. Zavisnost aktivacione energije od temperature je određena empirijski

$$E_\sigma = E_a - \gamma T, \quad (3.5)$$

gde je E_a - aktivaciona energija pri $T = 0$ K, γ - je temperaturski koeficijent aktivacione energije.

Izraz (3.4) se tako svodi na

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}, \quad (3.6)$$

gde je $\sigma_0 = \sigma_{\min} \cdot e^{\gamma/k}$. Zavisnost $\ln \sigma$ od $1/T$ ima linearni karakter, a odsečak na ordinati odgovara veličini σ_0 .

Ovaj vid provodljivosti dominira pri višim temperaturama i pri malim vrednostima E_a .

3.2. PROVODLJIVOST PO LOKALIZOVANIM STANJIMA U REPU PROVODNE ZONE

U amorfnim poluprovodnicima Fermijev nivo često leži duboko u oblasti lokalizovanih stanja i skoro se ne pomera dopiranjem ili promenom temperature. Pri fiksiranom položaju Fermijevog nivoa koncentracija delokalizovanih nosilaca nanelektrisanja eksponencijalno opada sa sniženjem temperature što dovodi do aktivacione zavisnosti provodljivosti (3.6). U materijalima u kojima je gustina lokalizovanih stanja velika, pri niskim temperaturama, koncentracija delokalizovanih nosilaca može postati toliko mala da osnovnu ulogu igraju prelazi između lokalizovanih stanja. Provodljivost uslovljena takvim prelazima se naziva skokovitom (provodljivost putem skoka).

Za provodljivost putem skoka ključnu ulogu ima elektron-fononska interakcija. U odsustvu neelastične interakcije s fononima kretanje elektrona putem izoenergetskog tunelovanja među lokalizovanim stanjima je nemoguće i provodljivost pada na nulu. Provodljivost različita od nule, prilikom delovanja stalnog električnog polja, se javlja u slučaju kada se mogu dogoditi prelazi među lokalizovanim stanjima s različitim energijama, čime se zadovoljava zakon o održanju energije. U Boltzmanovoj teoriji, u oblasti nelokalizovanih stanja, elektron-fononsko rasejanje dovodi do pada provodljivosti, dok je u oblasti lokalizovanih stanja ispoljena suprotna zavisnost, karakteristična za provodljivost putem skoka pomoću fonona.

Ako se pretpostavi da je gustina lokalizovanih stanja u repu zone proporcionalna energiji E na neki stepen s

$$\rho_{\text{lok}}(E) = \frac{\rho(E_c)}{(\Delta E)^s} (E - E_A)^s, \quad (3.7)$$

gde je $\Delta E = E_c - E_A$, provodljivost putem skoka σ_1 ima oblik [16]

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \left(\frac{kT}{\Delta E} \right)^s \cdot C \cdot e^{-(E_A - E_F + W_1)/kT} \quad (3.8)$$

U (3.8) W_1 - je aktivaciona energija skoka, a σ_{01} i C su dati kao

$$\sigma_{01} = \frac{1}{6} v_{\text{fon}} e^2 R^2 \rho(E_c),$$

$$C = s! - \left(\frac{\Delta E}{T} \right)^s \cdot e^{-\Delta E/kT} \left[1 + s \left(\frac{kT}{\Delta E} \right) + s(s-1) \left(\frac{kT}{\Delta E} \right)^2 + \dots \right]$$

gde je v_{fon} - fononska frekvencija, a R - dužina skoka.

Ako osnovni doprinos temperaturskoj zavisnosti provodljivosti daje eksponencijalni deo u (3.8), tada logaritam od

$$\sigma_1 = \sigma'_{01} \cdot e^{-(E_A - E_F + W_1)/kT} \quad (3.9)$$

sledi linearnu zavisnost od $1/T$. U (3.9) sa σ'_{01} je označen

predeksponencijalni množilac, slabo zavisani od temperature. U slučaju linearne zavisnosti gustine stanja od energije ($s = 1$), C je dato kao

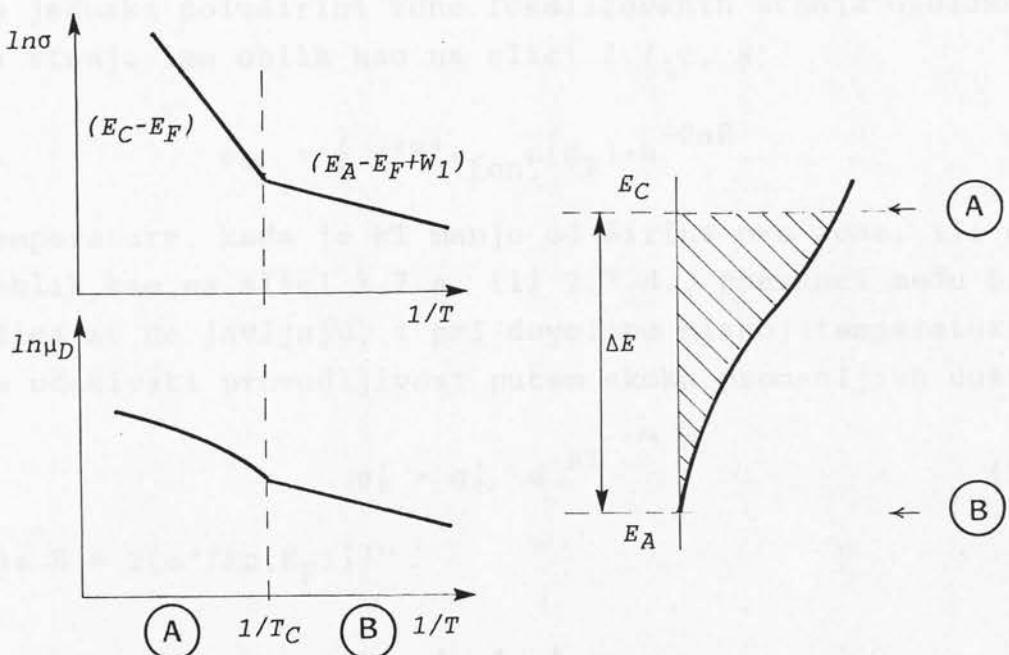
$$C = 1 - e^{-\Delta E/kT} \left(1 + \frac{\Delta E}{kT} \right).$$

3.3. PRAG POKRETLJIVOSTI

Prag pokretljivosti, koji deli lokalizovana stanja od nelokalizovanih, je karakterističan za sve zonske modele, prikazane na slici 2.7. Postojanje praga pokretljivosti je dokazano [58, 59] mnogim eksperimentima, zasnovanim na merenjima provodljivosti, termoelektromske sile, Holovog efekta i driftovske pokretljivosti.

Izračunavanja provodljivosti iznad (po delokalizovanim stanjima) i ispod praga pokretljivosti (po lokalizovanim stanjima) pokazuju [16] da pokretljivost pada za nekoliko redova veličine pri energiji koja deli lokalizovana od nelokalizovanih stanja, sl. 3.3.b.

Na slici 3.1. prikazana je vrednost logaritma provo-



S1. 3.1.: Šematski prikaz zavisnosti provodljivosti i driftovske pokretljivosti od temperature u zoni koja sadrži prag pokretljivosti [58].

dljivosti ($\ln\sigma$) i logaritma driftovske pokretljivosti ($\ln\mu_D$) u funkciji $1/T$. Pretpostavljeno je da u oblasti A energija aktivacije ne zavisi od temperature, tj. relativan položaj E_c , E_A i E_F se ne menja. Pri temperaturama iznad T_c preovladava provodljivost sa nosiocima iznad praga pokretljivosti (E_c), a pri nižim temperaturama od T_c - sa nosiocima s energijom E_A .

3.4. PROVODLJIVOST PO LOKALIZOVANIM STANJIMA NA FERMI NIVOУ

Ako gustina stanja na Fermi nivou ima konačnu vrednost, kako to predviđa model Mota i Devisa, nosioci nanelektrisanja se mogu kretati putem skoka, stimulisani fononima. Ovaj mehanizam je analogan sa primesnom provodljivošću u jako dopiranim i kompenzovanim poluprovodnicima pri niskim temperaturama. Ocenu temperaturske zavisnosti provodljivosti putem skoka na Fermijevom nivou je dao Mot [61]

$$\sigma_2 = \sigma_{02} \cdot e^{-W_2/kT}, \quad (3.10)$$

gde je W_2 - aktivaciona energija skoka, čija je veličina približno jednaka poluširini zone lokalizovanih stanja ukoliko gustina stanja ima oblik kao na slici 2.7.c, a

$$\sigma_{02} = \frac{1}{6} e^2 R^2 v_{\text{fon}} \rho(E_F) \cdot e^{-2\alpha R}.$$

Za temperature, kada je kT manje od širine ove zone, ili $\rho(E_F)$ ima oblik kao na slici 2.7.a. ili 2.7.d., preskoci među bližim susedima se ne javljaju, i pri dovoljno niskoj temperaturi može se očekivati provodljivost putem skoka promenljive dužine

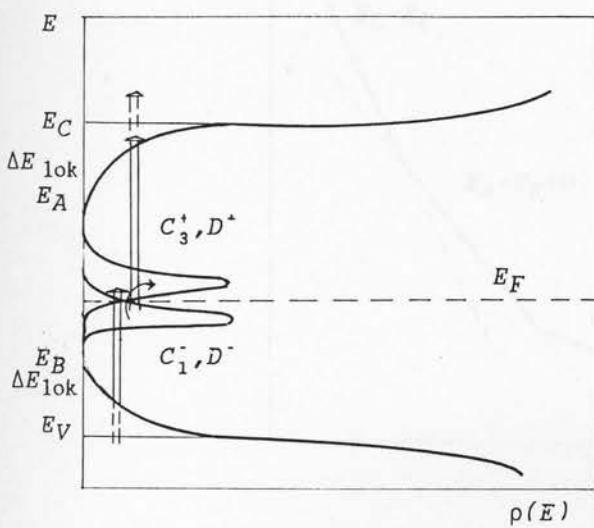
$$\sigma'_2 = \sigma'_{02} \cdot e^{-BT^{-1/4}} \quad (3.11)$$

gde je $B = 2[\alpha^3/k\rho(E_F)]^{1/4}$.



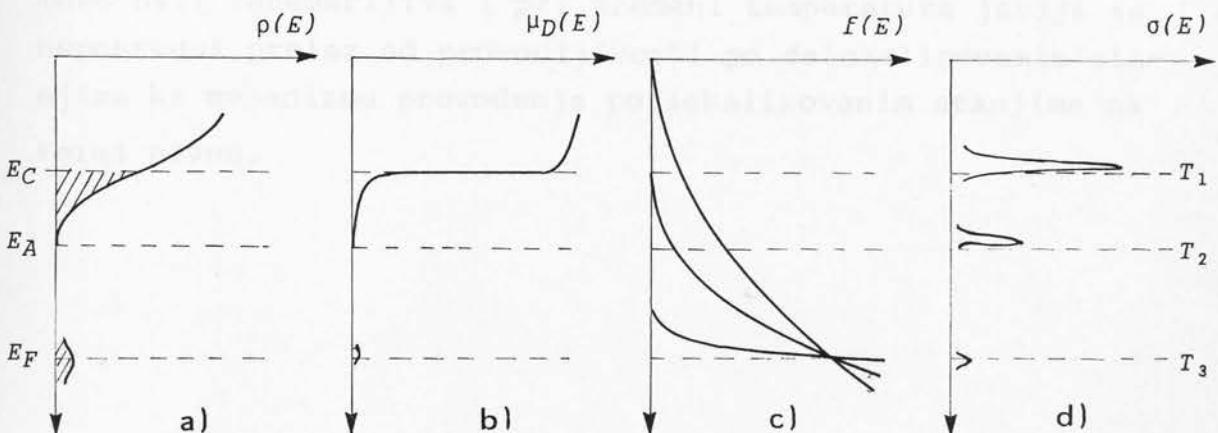
Ukupna provodljivost, uračunavajući sve mehanizme provođenja, može se predstaviti kao integral po svim energetskim stanjima. Na slici 3.2. je prikazana funkcija gustine

stanja u poluprovodničkom staklu sa elektronskim prelazima odgovornim za pojedine mehanizme prenosa, dok je na slici 3.3. šematski prikazana zavisnost $\rho(E)$, $\mu_D(E)$, $f(E)$ - Fermi-Dirakova funkcija raspodele, i $\sigma(E)$ za tri karakteristične temperature. Pri višim temperaturama (T_1) dominira provodljivost po nelokalizovanim stanjima, tj. pri dovoljno visokoj temperaturi dolazi do aktivacije nosilaca u provodnu zonu, tako da je provodljivost po lokalizovanim stanjima zanemarljiva. Za niže temperature (T_2 i T_3), kada nema nosilaca u provodnoj zoni ($f(E) = 0$), dolazi do izražaja skokoviti mehanizam provođenja po lokali-

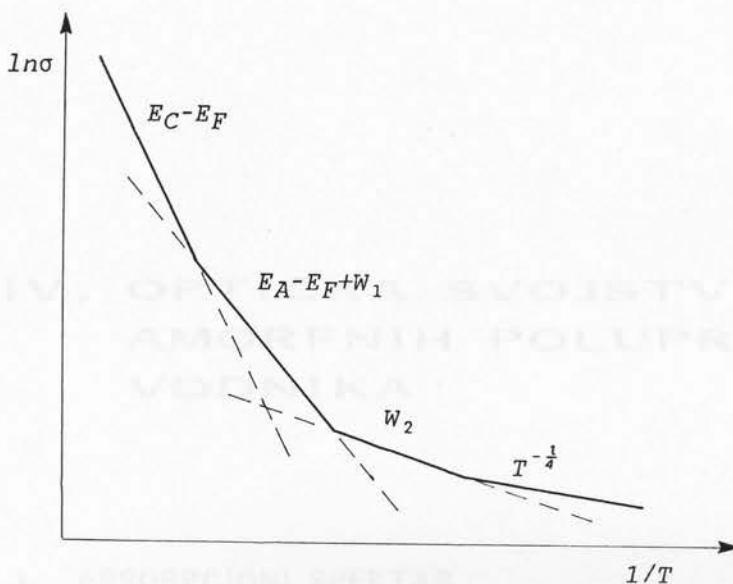


S1. 3.2.: Šema gustine stanja u poluprovodničkom staklu s nepolarnim i slabo polarnim vezama, sa odgovarajućim elektronskim prelazima [87].

ture (T_2 i T_3), kada nema nosilaca u provodnoj zoni ($f(E) = 0$), dolazi do izražaja skokoviti mehanizam provođenja po lokali-



S1. 3.3.: Ilustracija uticaja temperature na karakter provodljivosti: $T_1 > T_2 > T_3$ [58].



S1. 3.4.: Temperaturska zavisnost provodljivosti na osnovu modela na slici 3.3. Naznačene su aktivacione energije za odgovarajuće mehanizme prenosa [58].

zovanim stanjima repa provodne zone (T_2) i lokalizovanim stanjima oko Fermijevog nivoa (T_3).

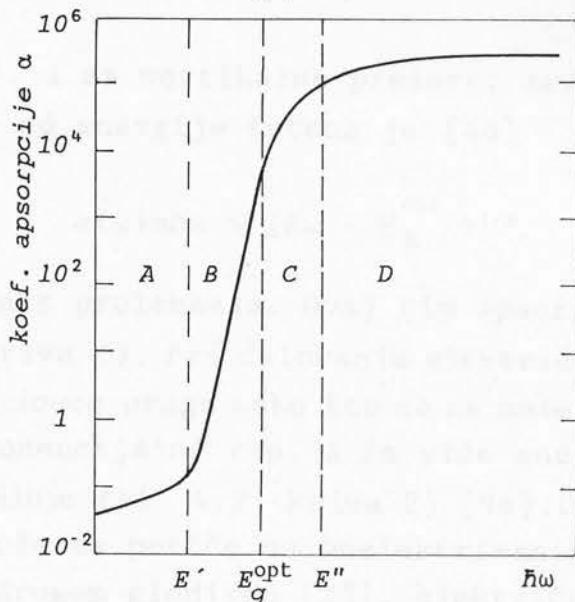
Na slici 3.4. prikazan je grafik zavisnosti $\ln\sigma$ od $1/T$. Ako je gustina stanja na Fermi nivou velika, tada provodljivost po lokalizovanim stanjima u repu provodne zone može biti zanemarljiva i pri promeni temperature javlja se neposredni prelaz od provodljivosti po delokalizovanim stanjima ka mehanizmu provođenja po lokalizovanim stanjima na Fermi nivou.

IV. OPTIČKA SVOJSTVA AMORFNIH POLUPRO- VODNIKA

4.1. APSORPCIONI SPEKTAR AMORFNIH POLUPROVODNIKA

U amorfnim poluprovodnicima neuređena struktura, kao i postojanje defekata dovodi do izmene gustine elektronskih stanja u odnosu na kristalne materijale, te samim tim i do njihovog različitog apsorpcionog spektra. Transparencija u oblasti većih talasnih dužina se smanjuje usled fononske apsorpcije i pri uvećanju talasne dužine počinje neprekidan spektar fononske apsorpcije uslovljen strukturnom neuređenošću materijala. Transparentnost u oblasti kratkih talasnih dužina je ograničena sopstvenom apsorpcijom usled elektronskih prelaza iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparentnosti se naziva apsorpcioni prag i odgovara optičkoj širini zabranjene zone.

Za oblast optičke apsorpcije amorfnih poluprovodnika karakteristična su tri dela (videti npr. [12]) (sl. 4.1.): A - niskoenergetski deo optičkog repa, uslovljen defektnim stanjima, B - eksponencijalni optički rep i C - deo pri višim energijama, koji se menja po zakonu E^N , slika 4.1.



Sl. 4.1.: Opšti oblik apsorpcionog spektra amorfног poluprovodnika u oblasti apsorpcionog praga (prema [16]).

4.1.1. Oblast eksponencijalne apsorpcije i Urbahovo pravilo

Kod većine amorfnih poluprovodnika, za apsorpcioni prag u oblasti energija fotona $E' < \hbar\omega < E_g^{\text{opt}}$, je eksperimentalno utvrđena [84] eksponencijalna zavisnost koeficijenta apsorpcije α od energije fotona $\hbar\omega$, oblika

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \cdot e^{-\gamma'(E_g^{\text{opt}} - \hbar\omega)/kT} \quad (4.1)$$

gde je γ' - konstanta i E_g^{opt} - optička širina zabranjene zone. Konstanta α_0 odgovara koeficijentu apsorpcije pri $\hbar\omega = E_g^{\text{opt}}$. Ovakav oblik eksponencijalne zavisnosti apsorpcionog praga je najpre uočen u kristalima halogenida alkalnih metala, CdS i u trigonalnom selenu [58]. Ovo je tzv. apsorpcioni prag Urbaha (Urbach), a formula (4.1) pretstavlja Urbahovo pravilo.

Predloženi su različiti fizički modeli za objašnjenje Urbahovog praga u kristalima, a koji se mogu na odgovarajući način primeniti i na amorfne poluprovodničke materijale:

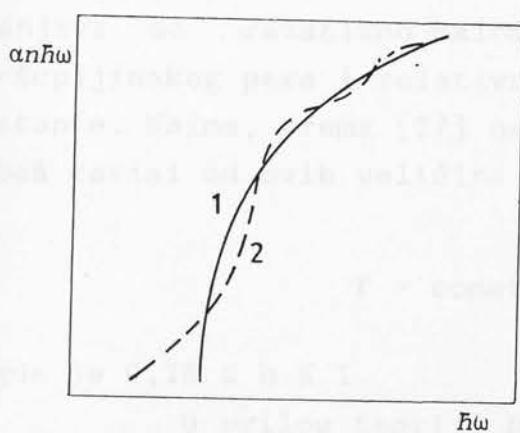
- za parabolične zone, gde je gustina stanja data

kao $\rho(E) \sim E^{1/2}$, i za vertikalne prelaze, zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona je [40]

$$\alpha(\omega)n\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g^{\text{opt}})^{1/2}, \quad (4.2)$$

gde je n - indeks prelamanja. Ovaj tip apsorpcije je prikazan na sl. 4.2. (kriva 1). Pri delovanju električnog polja dolazi do promene apsorpcionog praga tako što se za male energije javlja približno eksponencijalni rep, a za više energije koeficijent apsorpcije osciluje (sl. 4.2, kriva 2) [96]. U principu, električno polje može da potiče od nanelektrisanih primesnih centra, ili prema drugom gledištu [25], električno polje se javlja usled oscilovanja atoma, čime se implicitno uvodi i zavisnost nagiba apsorpcionog praga od temperature. Veličina ovog efekta zavisi od elektron-fononske interakcije koja je naročito izražena baš u piezoelektričnim kristalima tipa CdS i trigonalnom selenu.

Dou (Dow) i Ridfield (Redfield) [27] su teorijski izučavali oblik apsorpcionog praga i predložili su model širenja eksitonske linije pri interakciji sa električnim poljem. Za vertikalne eksitonske prelaze u homogenom električnom polju oni su pokazali da je promena apsorpcionog praga u zavisnosti od energije fotona eksponencijalnog oblika. Na slici 4.3. su prikazani rezultati proračuna α za različite jačine električnog polja K , koje je izraženo preko parametra f kao

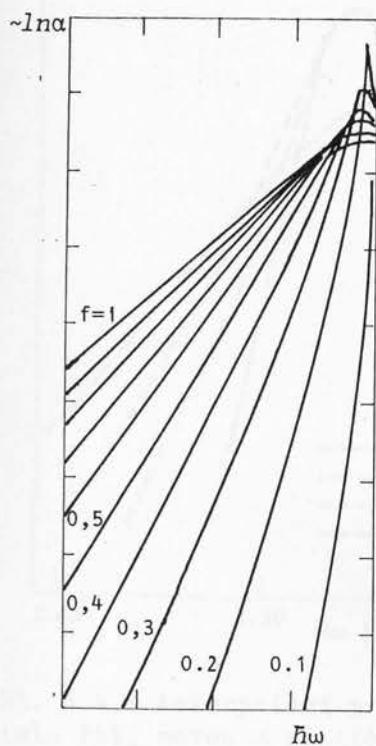


Sl. 4.2.: Šematski prikaz apsorpcionog praga pri vertikalnom dozvoljenom prelazu: 1 - bez prisustva el. polja; 2 - pri delovanju el. polja [96].

$$f = 3,89 \cdot 10^{-10} \frac{m}{m^* \epsilon^3 K}, \quad (4.3)$$

gde je m^* - redukovana masa elektron-pozitronskog para, m - masa slobodnog elektrona, ϵ - dielektrična konstanta i K - jačina električnog polja (u V/cm).

Eksperimentalna potvrda teorijskih istraživanja [27] data je u radu [65] gde su prikazani rezultati gašenja oštре eksiton-ske linije i stvaranje eksponen-



Sl. 4.3.: Rezultati izračunavanja Dou i Ridfilda [27] za prag optičke apsorpcije kada je primenjeno električno polje.

Odstupanje od Urbahovog pravila kod a-Ge, bez obzira na postojanje eksitona i unutrašnjih električnih polja, objašnjava se relativno malom vrednošću efektivne mase elektron-supljinskog para i relativno većom vrednošću dielektrične konstante. Naime, prema [27] nagib Γ funkcije $\ln a$ na slici 4.3, baš zavisi od ovih veličina

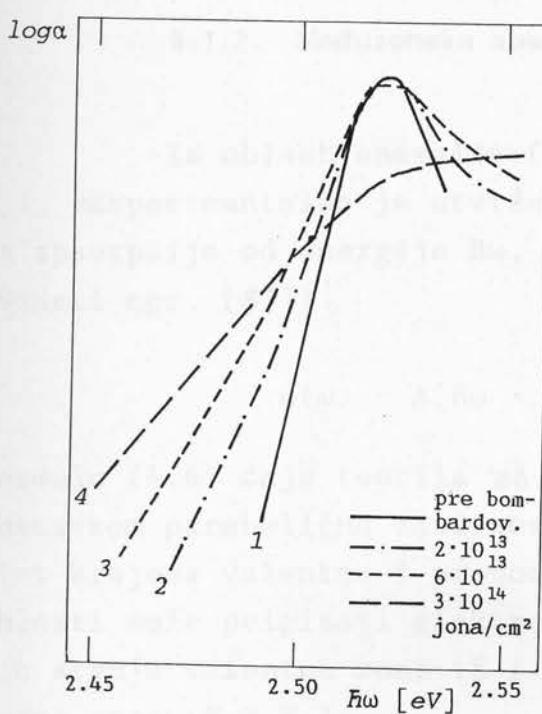
$$\Gamma = \text{const} \left[\frac{(m^*)^{2b-1}}{\epsilon^{3-2b}} \right] K^{-b}, \quad (4.4)$$

gde je $0,18 \leq b \leq 1$.

U prilog teoriji Dou i Ridfilda ide i uočena veza [58] između nagiba Urbahovog praga i valentnosti N elementarnih materijala, sl. 4.5.. Materijali sa većom valentnošću (sa malim prvim koordinacionim brojem) lakše obrazuju "idealne" amorfne strukture, od onih sa većim koordinacionim brojem, te se

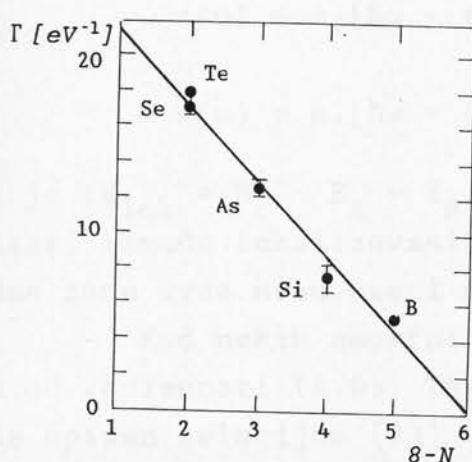
cijalnog apsorpcionog praga (sl. 4.4) u kristalu PbI_2 , bombardovanjem jošima He.

Smatrajući da u amorfnim poluprovodnicima postoje statičke prostorne fluktuacije potencijala, kao i postojanje nanelektrisanih defektnih centara u amorfnim halkogenidima, može se govoriti o jakim unutrašnjim električnim poljima u ovim materijalima. Dou i Ridfield su pokazali da se usrednjjenjem slučajnih električnih polja dobija ista eksponencijalna zavisnost apsorpcionog praga od energije fotona, kao i pri delovanju homogenog električnog polja, te s obzirom na postojanje eksitonskih stanja u halkogenidima i a-Si, prema [27, 58] ovaj model je veoma privlačan za tumačenje zakona apsorpcije oblika (4.1).



S1. 4.4.: Apsorpcioni prag kristala PbI_2 meren u različitim stadijumima bombardovanja jonima He pri 23 K [65].

$\approx \Gamma(T)[\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}(T)]$ i slabe temperaturske zavisnosti $\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_1(T)$ i $E_g^{\text{opt}}(T) = E_0 + E_1(T)$, dobili su



S1. 4.5.: Nagib Urbahovog praga (Γ) elementarnih materijala [58]. (N - valentnost).

$+ \Gamma_1(T)[\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}(T)]$ - koji je odgovoran za temperatursku zavisnost apsorpcionog praga.

oni razlikuju po količini defekata i, verovatno, različitim otklonima valentnih uglova i dužine valentnih veza od optimalnih vrednosti. Time je i broj slučajnih mikroskopskih polja manji u materijalima sa većom valentnošću.

Polazeći od činjenice da je položaj i nagib apsorpcionog praga zavisan od strukturne neuređenosti halkogenidnog poluprovodničkog stakla i temperature uzorka, Ždanov (Ždanov) i saradnici [30] su dobili aproksimativne izraze za strukturni i fononski doprinos u izrazu za koeficijent apsorpcije. Polazeći od aproksimativnog izraza $\log \alpha \approx$

$$\begin{aligned} \log \alpha &\sim \Gamma_0[\hbar\omega - E_0] - \\ &- \Gamma_0 E_1(T) + \\ &+ \Gamma_1(T)[\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}(T)] = \\ &= D_{\text{str}} + D_{\text{fon}}(T) = D \quad (4.5) \end{aligned}$$

Time se vrednost D za neku temperaturu T može razdvojiti na dva člana: strukturni

$D_{\text{str}} = \Gamma_0[\hbar\omega - E_0]$ - koji odgovara apsorpciji pri $T = 0$,

i fononski $D_{\text{fon}} = -\Gamma_0 E_1(T) +$

4.1.2. Međuzonska apsorpcija

Za oblast energija fotona označenom sa "C" na sl. 4.1, eksperimentalno je utvrđena sledeća zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije $\hbar\omega$, u većini amorfnih poluprovodnika (videti npr. [87]):

$$\alpha(\omega) = A[\hbar\omega - (E_C - E_V)]^2/\hbar\omega. \quad (4.6)$$

Formulu (4.6) daje teorija za međuzonske prelaze pod pretpostavkom parabolične zavisnosti funkcije gustine stanja u blizini krajeva valentne i provodne zone, te se apsorpcija u ovoj oblasti može pripisati elektronskim prelazima iz delokalizovanih stanja valentne zone ($E \leq E_V$) u delokalizovana stanja provodne zone ($E \geq E_C$).

Devis i Mot [23] su, pretpostavljajući linearu zavisnost funkcije gustine stanja od energije u repovima provodne i valentne zone, dobili za prelaze iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone ($E \geq E_C$) i iz delokalizovanih stanja valentne zone ($E \leq E_V$) u lokalizovana stanja repa provodne zone, sledeće izraze, analogne sa (4.6):

$$\alpha(\omega) = \alpha_0[\hbar\omega - (E_A - E_V)]^2/(\hbar\omega\Delta E_{\text{lok}}) \quad (4.7)$$

$$\alpha(\omega) = \alpha_0[\hbar\omega - (E_C - E_B)]^2/(\hbar\omega\Delta E_{\text{lok}})$$

gde je $\Delta E_{\text{lok}} = E_C - E_A = E_B - E_V$ (videti sl. 2.7). Elektronski prelazi između lokalizovanih stanja u repovima valentne i provodne zone ovde nisu uzeti u obzir.

Kod nekih amorfnih poluprovodnika uočeno je odstupanje od zavisnosti (4.6). Tako je koeficijent apsorpcije za a-Se opisan relacijom [23]

$$\alpha(\omega) = \text{const}[\hbar\omega - (E_C - E_V)]/\hbar\omega, \quad (4.8)$$

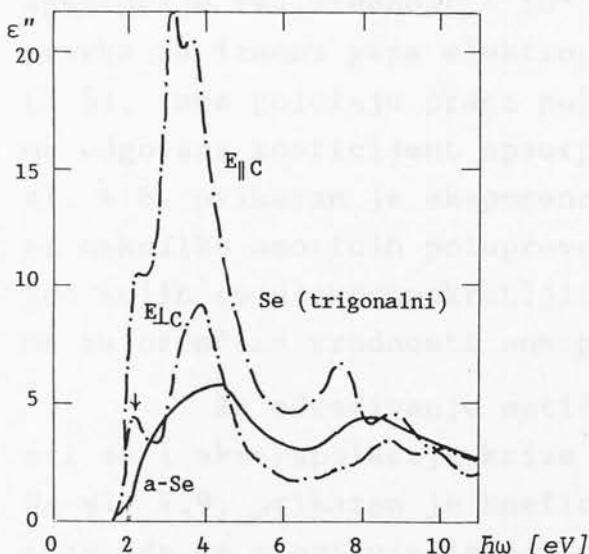
dok je za neke višekomponentne materijale eksperimentalno utvrđena sledeća zakonitost [58]:

$$\alpha(\omega) = \text{const}[\hbar\omega - (E_A - E_B)]^3/\hbar\omega \quad (4.9)$$

4.1.3. Apsorpcija u oblasti većih energija

Pri energijama fotona znatno većim od optičke širine zabranjene zone, amorfni poluprovodnici isto kao i kristalni, produžavaju snažno da apsorbuju. Karakteristika međuzonske apsorpcije u ovoj oblasti energija (sl. 4.1, oblast D) u kristalnim poluprovodnicima je pojava pikova koji odražavaju strukturu gustine stanja kako u valentnoj, tako i u provodnoj zoni. Spektri amorfnih poluprovodnika su znatno jednostavniji u odnosu na kristalne analoge pri manjim energijama, dok za veoma velike energije, kada se elektroni pobuđuju iz dubokih nivoa, apsorpcioni spekatar je isti u kristalnoj i amorfnoj fazi [16].

Ilustracije radi, na slici 4.6 prikazani su spektri [79] za kristalni i amorfni selen, gde je data zavisnost imaginarnog dela dielektrične konstante ϵ'' ($\epsilon'' = n\alpha/\omega$) u funkciji energije fotona. Za a-Se uočljiv je slabiji intenzitet apsorpcije u oblasti manjih energija, kao i širenje apsorpcionog pika, iako se osnovna forma kristalnog spektra očuvava. Takođe, može se uočiti otsustvo pika kod a-Se pri 2 eV, koji se pripisuje međulančanoj interakciji u kristalnom Se, dok je u amorfnoj fazi ova veza znatno oslabljena [84].



Sl. 4.6.: Imaginarni deo dielektrične konstante amorfognog i kristalnog selena [79].

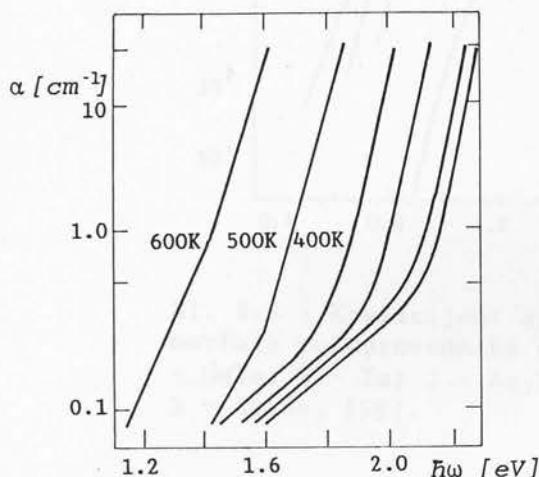
4.1.4. Apsorpcija u oblasti malih energija

Optička apsorpcija u oblasti energija do urbahovskog praga (oblast A na sl. 4.1) u amorfnim poluprovodnicima pokrava se, takođe, eksponencijalnom zakonu [87] oblika

$$\alpha(\omega) = C \cdot e^{-\hbar\omega/E_t}, \quad (4.10)$$

gde je $E_t > kT/\gamma'$. Eksperimentalno utvrđena zavisnost (4.10) prikazana kao linearna funkcija $\ln\alpha$ od $\hbar\omega$ ima manji nagib od urbahovskog praga, a prelom od većeg ka manjem nagibu se javlja u oblasti veoma malih vrednosti koeficijenta apsorpcije ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$), sl. 4.7. Umanjenje nagiba trebalo bi, prema [81], da izražava postepeno umanjenje gustine stanja u repovima zona.

Za veoma čiste i optički homogene uzorke utvrđeno je da se prelom javlja na veoma malim vrednostima α (npr. autori [18] su za ovaj prelaz u selenu dobili vrednost $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).



Sl. 4.7.: Temperaturska zavisnost apsorpcionog praga amorfognog As_2S_3 u oblasti malih energija [81].

vosti odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent optičke apsorpcije ima vrednost $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Međutim, ako se unese pravka za izmenu gepa elektropokretljivosti sa temperaturom (3.5), tada položaju praga pokretljivosti u mnogim materijalima odgovara koeficijent apsorpcije reda veličine 10^3 cm^{-1} . Na sl. 4.8. prikazan je eksponencijalni oblik apsorpcionog praga za nekoliko amorfnih poluprovodnika pri sobnoj temperaturi, kod kojih se elektropokretljivost menja prema (3.4). Strelicama su označene vrednosti energije $2E_\sigma$.

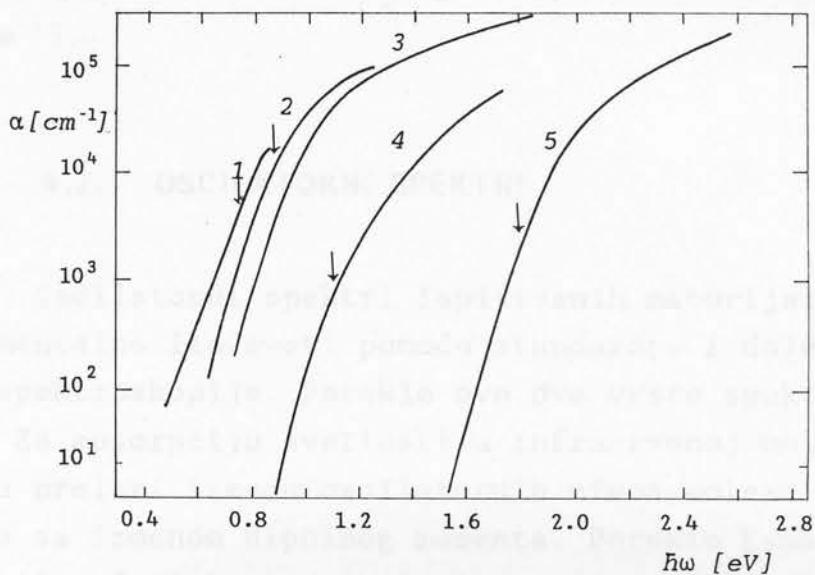
Za određivanje optičke širine zabranjene zone koristi se i ekstrapolacija krive iznad eksponencijalnog praga. Na sl. 4.9., prikazan je koeficijent apsorpcije u oblasti energija gde se α opisuje jednačinom (4.6). Ekstrapolacija linearne delatnosti krive do preseka sa apscisnom osom ($\hbar\omega = E_c - E_v$) često se koristi za ocenu optičke širine zabranjene zone [23, 42].

4.1.5. Optička širina zabranjene zone

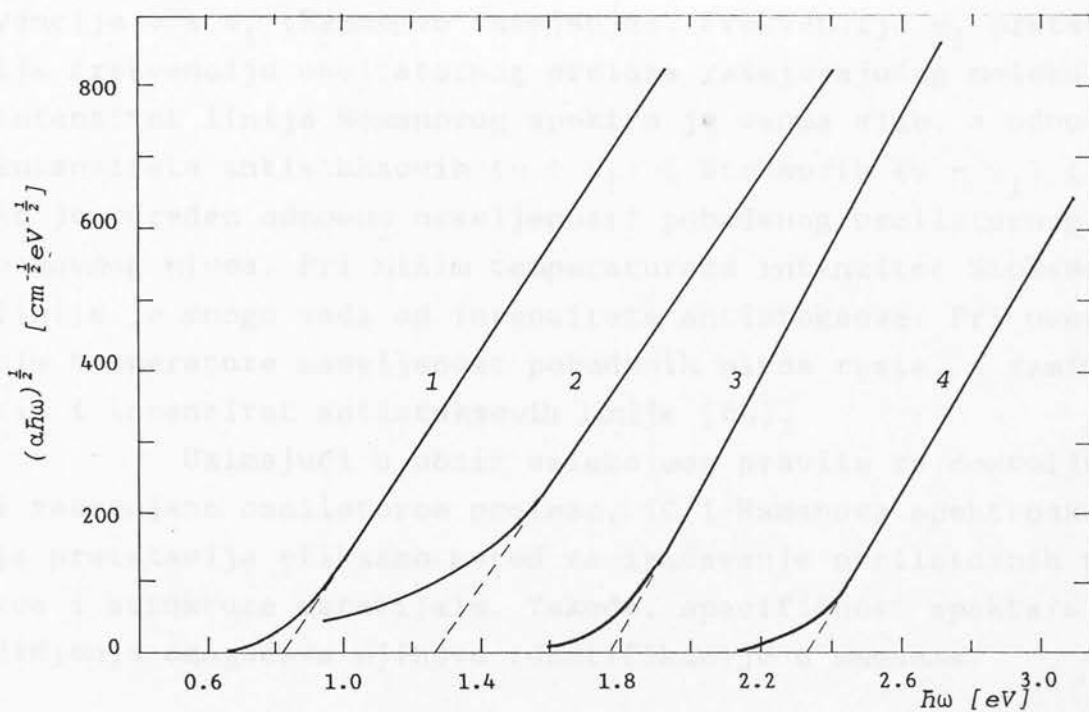
U praksi se najčešće koriste dva prilaza za određivanje optičke širine zabranjene zone.

Prema Štukeu (Stuke) [79] u mnogim amorfnim poluprovodnicima zabranjena zona elektropokretljivosti odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent optičke apsorpcije ima vrednost $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Međutim, ako se unese pravka za izmenu gepa elektropokretljivosti sa temperaturom (3.5), tada položaju praga pokretljivosti u mnogim materijalima odgovara koeficijent apsorpcije reda veličine 10^3 cm^{-1} . Na sl. 4.8. prikazan je eksponencijalni oblik apsorpcionog praga za nekoliko amorfnih poluprovodnika pri sobnoj temperaturi, kod kojih se elektropokretljivost menja prema (3.4). Strelicama su označene vrednosti energije $2E_\sigma$.

Za određivanje optičke širine zabranjene zone koristi se i ekstrapolacija krive iznad eksponencijalnog praga. Na sl. 4.9., prikazan je koeficijent apsorpcije u oblasti energija gde se α opisuje jednačinom (4.6). Ekstrapolacija linearne delatnosti krive do preseka sa apscisnom osom ($\hbar\omega = E_c - E_v$) često se koristi za ocenu optičke širine zabranjene zone [23, 42].



S1. 4.8.: Koeficijent apsorpcije za nekoliko amorfnih poluprovodnika na sobnoj temperaturi: 1 - GeTe; 2 - Te; 3 - As₂Te₃; 4 - Ge₁₆As₃₅Te₂₈S₂₁; 5 - As₂Se₃ [58].



S1. 4.9.: Apsorpcioni prag amorfnih poluprovodnika određen ekstrapolacijom funkcije $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ date sa (4.6); 1 - As₂Te₃; 2 - Si; 3 - As₂Se₃; 4 - As₂S₃, [58].

Veličine E_g^{opt} , određene na ovaj način, po pravilu su za 0,1 do 0,2 eV manje od vrednosti dobijenih po metodu Štukea (za $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-4}$).

4.2. OSCILATORNI SPEKTRI

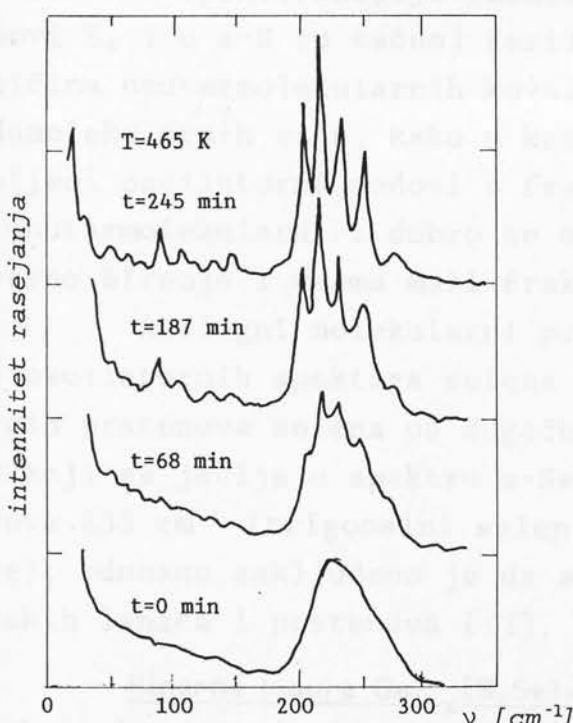
Oscilatorni spektri ispitivanih materijala se mogu eksperimentalno izučavati pomoću standardne i daleke IC i Ramanove spektroskopije. Poreklo ove dve vrste spektara je različito. Za apsorpciju svetlosti u infracrvenoj oblasti odgovorni su prelazi između oscilatornih nivoa molekula, što je povezano sa izmenom dipolnog momenta. Poreklo Ramanovih spektara potiče od elektronske polarizacije prouzrokovane upotrebom vidljivom ili ultraljubičastom svetlošću. Ukoliko je molekul osvetljen monohromatskom svetlošću frekvencije v , tada osim emisije svetlosti iste frekvencije v , zbog indukovane elektronske polarizacije dolazi i do emisije svetlosti frekvencije $v \pm v_i$ (Ramanovo rasejanje). Frekvencija v_i predstavlja frekvenciju oscilatornog prelaza rasejavajućeg molekula. Intenzitet linija Ramanovog spektra je veoma slab, a odnos intenziteta antistoksova ($v + v_i$) i Stoksova ($v - v_i$) linija je određen odnosom naseljenosti pobuđenog oscilatornog i osnovnog nivoa. Pri nižim temperaturama intenzitet Stoksove linije je mnogo veći od intenziteta antistoksove. Pri uvećanju temperature naseljenost pobuđenih nivoa raste, a samim tim i intenzitet antistoksova linija [64].

Uzimajući u obzir selekciona pravila za dozvoljene i zabranjene oscilatorne prelaze, IC i Ramanova spektroskopska pretstavlja efikasan metod za izučavanje oscilatornih nivoa i strukture materijala. Takođe, specifičnost spektara jedinjenja omogućava njihovu identifikaciju u smesama.

4.2.1. Oscilatorni spektri amorfnih halkogena i halkogenida

Pojava modova u IC i Ramanovim spektrima kod kris-

talnih materijala je određena pravilima izbora izvedenim na osnovu teorije grupa. Na osnovu njih, samo mali broj talasnih dužina u obliku diskretnih linija se javlja u navedenim spektima. Nasuprot kristalima, u amorfnim telima mogu biti optički aktivni svi oscilatorni modovi, što je posledica narušavanja selekcionih pravila, uslovljena neuređenošću materijala. Uopšte govoreći, u amorfnoj fazi otsustvuje struktura spektra karakteristična za kristalne materijale [48]. Na slici 4.10 prikazani su Ramanovi spektri amorfног i kristalnog As_2Se_3 . Takođe je prikazan i prelaz između ova dva stanja. Može se zapaziti da pikovi, karakteristični za kristalnu fazu, otsustvuju u amorfnoj fazi. Međutim, osnovni oblik spektra pri maksimumu od $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ je očuvan i u amorfnoj fazi.



S1. 4.10.: Izmena Ramanovog spektra As_2Se_3 u procesu kristalizacije [48].

turnim jedinicama proizašlim iz preklapanja orbitala sp^3 hibridizacije, te je veza čvršća nego u prvom slučaju. U slučaju

Oscilatorni modovi koji se javljaju u čitavom IC spektru mogu se posmatrati u tri različite oblasti: niskofrekventni akustični modovi, srednjefrekventni modovi uslovljeni izgibom unutarnjimolekularnih veza i visokofrekventni modovi uslovljeni istezanjem veza. Na primer, molekularne strukturne jedinice koje obrazuju matricu stakla GeO_2 , GeS_2 i GeSe_2 imaju jednaku strukturu u obliku tetraedara $\text{GeX}_{4/2}$ ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Međutim, uglovi veze za dvokoordinirane atome O, S, Se primetno se razlikuju.

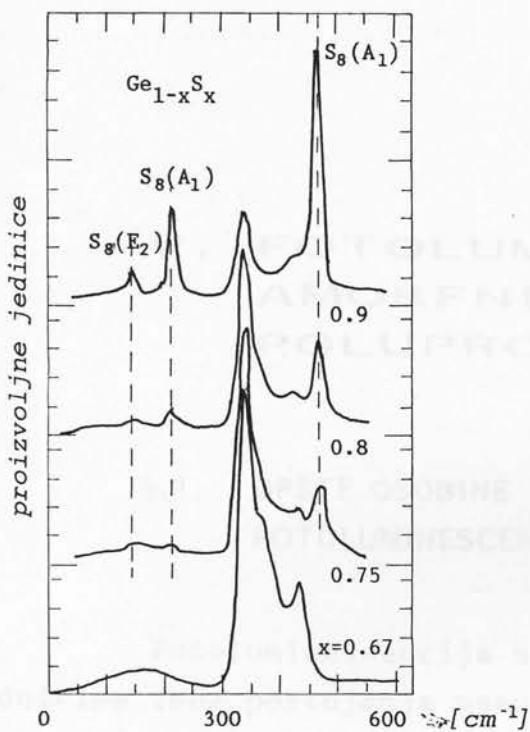
U a- GeS_2 uglovi vezivanja su $95^\circ - 100^\circ$, a kod GeO_2 $\sim 125^\circ$. Verovatno se u drugom slučaju radi o struk-

slabih veza među molekularnim jedinicama opšta forma spektra se dobro opisuje unutrašnjim modovima tetraedra $\text{GeX}_{4/2}$. Zato, bez obzira na veoma sličnu lokalnu atomsku strukturu, karakter povezanosti strukturne matrice bitno određuje formu IC i Ramanovih spektara [37]. Zbog toga se oscilatorni spektri amorfnih tela sa slabo povezanim molekulima mogu interpretirati s molekulske tačke gledišta. Suprotno ovome, u slučaju nemolekularnih materijala (na primer a-Si, u kojem su atomi povezani na isti način kao i centralni atom), ili onih gde su veze među molekulima jake, spektri odražavaju opštu formu raspodele fononske gustine oscilatornih stanja.

Amorfni sumpor i selen. Sumpor se u kristalnom stanju javlja u više alotropskih formi, a najizučenija je rombična [37]. Rombični sumpor se sastoji iz povezanih osmoatomskih prstenova (S_8) koji pretstavlju molekularne jedinice. Pomoću Ramanove spektroskopije identifikovani su molekulski prstenovi S_8 i u a-S (u tečnoj fazi). Ovo govori da je relativna veličina unutarmolekularnih kovalentnih sila mnogo veća od međumolekularnih sila, kako u kristalnoj tako i u tečnoj fazi. Dobijeni oscilatorni modovi s frekvencijama višim od 75 cm^{-1} su unutarmolekularni i dobro se očuvavaju u tečnoj fazi, uz izvesno širenje i veoma mali frekventni pomak [21].

Analogni molekularni prilaz primjenjen je za tumačenje oscilatornih spektara selenia u cilju razlikovanja molekularnih prstenova selenia od dugačkih helikoidnih lanaca selenia. Pik koji se javlja u spektru a-Se identifikovan je kao smesa pikova 235 cm^{-1} (trigonalni selen) i 255 cm^{-1} (monoklinični a-Se), odnosno zaključeno je da a-Se pretstavlja smesu molekulskih lanaca i prstenova [51].

Binarne legure $\text{Ge}_{1-x}(S,\text{Se})_x$. Na osnovu analize različitih spektara ovih legura utvrđeno je da u oblasti $0,9 < x < 0,57$ za Ge-S i $1,00 < x < 0,57$ za Ge-Se, preovladuju veze tipa Ge-(S,Se). U Ramanovom spektru stakla GeS_2 ($x = 0,67$) postoji veoma izražen pik pri 342 cm^{-1} , koji zajedno sa maksimumom 367 cm^{-1} u IC spektru karakteriše tetraedarske molekulske jedinice $\text{GeS}_{4/2}$. Maksimum na 342 cm^{-1} je zapažen i u spektrima stakala sa drugim vrednostima x. Tako je on prisutan u svim staklima sa većim sadržajem sumpora ($x > 0,67$). U slučaju ve-



S1. 4.11.: Ramanovi spektri amorfognog $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ za sastave bogate sumporom, upoređeni sa spektrom GeS_2 ($x = 0,67$) [48].

čeg sadržaja sumpora, javljuju se maksimumi karakteristični za prstenove S_8 [48], sl. 4.11.

Binarne legure $\text{As}_{1-x}(\text{S},\text{Se})_x$.

U staklima sa većom vrednošću procenta sumpora, takođe su identifikovani molekulski prstenovi S_8 [72]. Za sastave stakala sa većim procentom arsena (do $x = 0,4$, tj. 60% As, dokle ide oblast formiranja stakla) u IC i Ramanskim spektrima ne postoje oštretre karakteristike koje bi mogle biti objašnjene specifičnim molekulskim okruženjem [72]. U slučaju stehiometrije ($x = 0,6$) modovi u IC i Ramanovim spektrima se interpretiraju na osnovu oscilacija molekulskih strukturnih grupa $\text{AsB}_{3/2}$ ($\text{B} = \text{S}, \text{Se}$) [49,53].

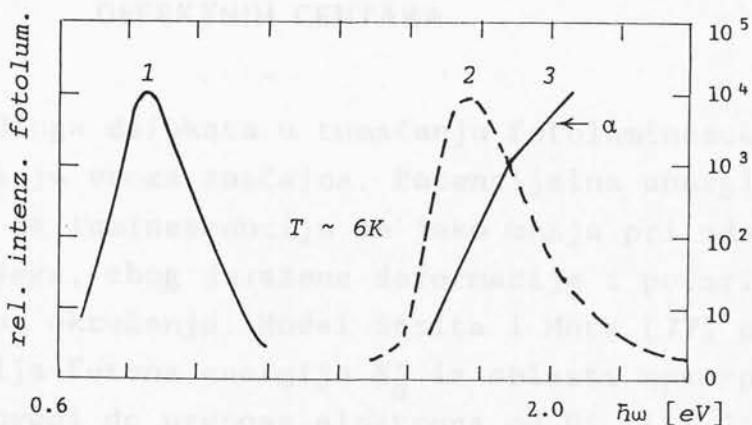
luminacije gde obrazuju apolika spektre, u kojima se razlikuju po intenzitetu prelazeći preko jednej veličine, ali i prelazeći tri prebrojno polovini. Uz to, ukratko, ova spektala su izgledom slični pojedini.

Na sl. 5.1. prikazan je primjer. Nejedan kvantitativni odnos između emisije i eksitimacije fotona. Riga energije je u obliku stepenice, a eksitimacija je u obliku visečeg kota. Dovoljno je da eksitimacija bude dovoljno velika da se emisija ne može izbegnuti.

V. FOTOLUMINESCENCIJA AMORFNIH POLUPROVODNIKA

5.1. OPŠTE OSOBINE FOTOLUMINESCENTNIH SPEKTARA

Fotoluminescencija se ne može uvek uočiti u poluprovodnicima zbog postojanja neemisionih rekombinacionih mehanizama. Međutim, na nižim temperaturama ona je zapažena u halkogenidnim staklima i u amorfnom silicijumu. Neke od karakterističnih osobina fotoluminescencije halkogenidnih poluprovodničkih stakala, mogu se uočiti na sl. 5.1., gde je prikazan spektar fotoluminescencije amorfognog As_2Se_3 , a to su [59]:



Sl. 5.1.: 1 - Spektar fotoluminescencije; 2 - eksitimacioni spektar fotoluminescencije; 3 - apsorpcioni prag amorfognog As_2Se_3 , [10].

Luminescentni spektar je u obliku široke apsorpcione trake (nekoliko desetina eV), nema finu strukturu i leži u ob-

lasti energija gde otsustvuje optička apsorpcija. Njegov maksimum je pri energiji približno jednakoj aktivacionoj energiji provodljivosti, tj. približno polovini širine zabranjene zone (javlja se izražen Stoksov pomeraj).

Najveći kvantni izlaz luminescencije se ostvaruje pri pobuđenju fotonima čija energija je u oblasti repa apsorpcionog praga, najčešće pri koeficijentu apsorpcije od $10-100 \text{ cm}^{-1}$.

Ostale opšte karakteristike fotoluminescencije su:

Zavisnost intenziteta luminescencije od temperature je veoma izražena. Povećanje intenziteta, pri promeni temperature od sobne do temperature tečnog helijuma, iznosi do nekoliko redova veličine.

Posle isključenja ekscitacionog zračenja, dolazi do relativno brzog slabljenja intenziteta luminescencije. Umanjenje od 95% obično sledi posle $\sim 1 \text{ ms}$.

Ukoliko je ekscitaciono zračenje kontinualno, dolazi do slabljenja intenziteta luminescencije, tj. javlja se tzv. "zamor" luminescencije.

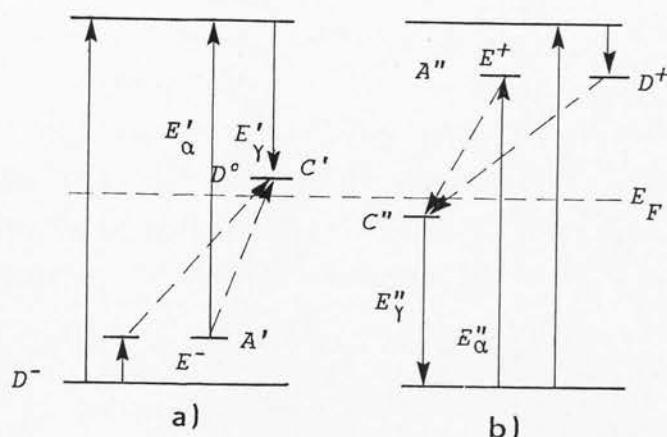
5.2. MODEL NAELEKTRISANIH DEFEKTNIH CENTARA

Uloga defekata u tumačenju fotoluminescencije kod halkogenida je veoma značajna. Potencijalna energija defekta odgovornog za luminescenciju se jako menja pri udaljenju elektrona sa njega, zbog izražene deformacije i polarizacije blizeg atomskog okruženja. Model Strita i Mota [77] pretpostavlja da apsorpcija fotona energije E'_α iz oblasti apsorpcionog praga sl. 5.2, dovodi do prenosa elektrona od D^- (ili C^-) centra u provodnu zonu, što uzrokuje nastajanje neutralnog defekta D^0 (ili C_3^0). Prilikom stvaranja defekta D^0 , u interakciji sa njegovim okruženjem, dolazi do pomeranja nivoa defekta iz položaja A' u položaj C' - blizu polovine zabranjene zone. Do istog rezultata dovodi i pobuđenje elektrona iz valentne zone u

provodnu zonu, sa zahvatom generisane šupljine iz valentne zone, D^+ centrom. Prilikom vraćanja elektrona iz provodne zone na nivo defekta dolazi do emisione rekombinacije (fotoluminescencija), a izračena energija u poređenju sa ekscitacionom, ima manju vrednost ($E'_\gamma < E'_\alpha$) za iznos energije deformacije (prelaz $A' \rightarrow C'$). Do pojave luminescencije može doći i pobudeњem šupljine (energija prelaza E''_α na sl. 5.2.b), kada elektron vrši prelaz iz valentne zone na D^+ centar, ili provodnu zonu, nakon čega biva zahvaćen na D^+ centru. U oba slučaja dolazi do stvaranja defekta D^0 i njegove stabilizacije uz pomeranje nivoa $A'' \rightarrow C''$. Sa nivoa C'' , elektron putem emisione rekombinacije ispušta foton energije E''_γ i vraća se u valentnu zonu. Model Mota i Strita je dopunjeno od strane Kastnera i saradnika [38] u smislu konkretizacije prirode defekata. Oni su postulirali obrazovanje parova defekata sa promenljivom valentnošću, pretpostavljajući da su oni prisutni i u kristalnim halkogenidima, s obzirom da je za njihovo nastajanje potrebna veoma mala energija. Ovom hipotezom bi se mogla objasniti uočena sličnost između luminescentnih spektara amorfnih i kristalnih halkogenida [16].

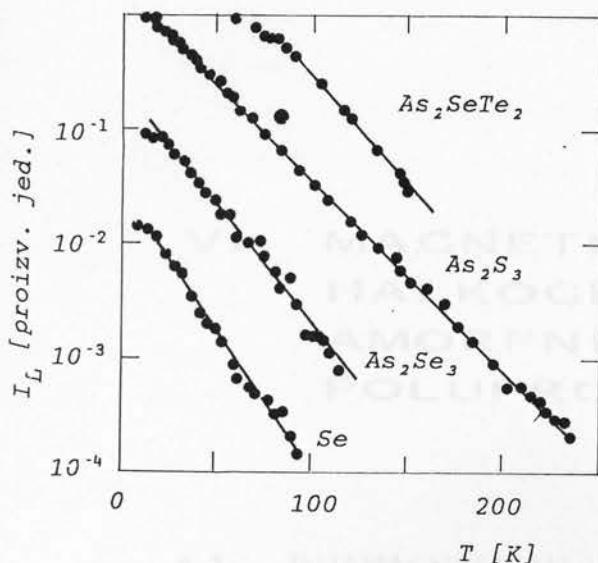
Zavisnost intenziteta luminescencije oštro opada sa porastom temperature i sledi empirijski zakon [76,78]:

$$I_L = I_{L,0} e^{-T/T_0} \quad (5.1)$$



Sl. 5.2.: Šema energetskih nivoa nanelektrisanih i neutralnih defekata, sa odgovarajućim prelazima [87].

gde je T_0 - karakteristična temperatura materijala i menja se u granicama od 20 do 40 K. Na sl. 5.3 [76], radi ilustracije, prikazan je pad intenziteta luminescencije sa temperaturom za četiri halkogenidna stakla.



Sl. 5.3.: Zavisnost intenziteta luminescencije od temperature kod halkogenidnih stakala [76].

prikazan je pad intenziteta luminescencije sa temperaturom za četiri halkogenidna stakla. Uvećanje intenziteta fotoluminescencije sa opadanjem temperature se može objasniti [16] umanjnjem verovatnoće odlaska pobuđenih elektrona (ili šupljina) sa D⁰ centra usled smanjene elektron-fononske interakcije, zbog čega raste verovatnoća emisione rekombinacije.

VI. MAGNETNE OSOBINE HALKOGENIDNIH AMORFNIH POLUPROVODNIKA

6.1. DIJAMAGNETIZAM VIŠEATOMSKIH SISTEMA I METODI IZUČAVANJA DIJAMAGNETNIH MATERIJALA

Magnetni molarni susceptibilitet (χ) dijamagnetsnih atoma, odnosno sistema sa sfernom ili osnom simetrijom (ukoliko se osa poklapa sa smerom magnetnog polja \vec{H}) ima oblik [34]

$$\chi = - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2, \quad (6.1)$$

gde je N_A - Avogadrov broj, c - brzina svetlosti u vakuumu, e i m nanelektrisanje i masa elektrona i \bar{r}_i - rastojanje i-tog elektrona od jezgra atoma.

Za višeatomske sisteme koji ne poseduju sopstveni elektronski magnetni moment (M), Van-Flek (J.H. Van-Vleck) je kvantno-mehaničkim pristupom, metodom teorije perturbacije, došao do sledećeg izraza za susceptibilitet [26]

$$\begin{aligned} \chi = & - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_i \langle k | r_i^2 | k \rangle + \\ & + \frac{2}{3} N_A \sum_{\ell \neq k} \frac{\left| \langle k | \sum_i \frac{e}{2mc} M_i | \ell \rangle \right|^2}{E_{\ell}^{(0)} - E_k^{(0)}}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

gde je $E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)}$ - razlika energija između osnovnog stanja k i odgovarajućeg pobuđenog stanja ℓ , neperturbovanog molekula. Stanje k je opisano talasnom funkcijom $\psi_k^{(0)}$ i stanje ℓ sa $\psi_\ell^{(0)}$.

Prvi član u (6.2) određuje čist dijamagnetizam molekula koji odgovara Larmorovoj precesiji elektrona molekula. Drugi član karakteriše kvantno-mehanički efekat deformacije elektronskih oblaka, nastale pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja. S obzirom da je drugi član suprotnog znaka od prvog (čisto dijamagnetcog (χ_d)), on nosi paramagnetni karakter i označava se sa χ_p . Na osnovu toga može se govoriti o "otežavanju" Larmorove precesije paramagnetcim članom. Paramagnetizam, pripisan drugom članu, ne zavisi od temperature i naziva se polarizacioni ili Van-Flekov paramagnetizam. Prema tome, u opštem slučaju može se napisati [26]

$$\chi = \chi_d + \chi_p. \quad (6.3)$$

Za elektronske oblake sa sfernom simetrijom, ili sa osnom simetrijom u odnosu na polje \vec{H} , paramagnetna komponenta (χ_p) je jednaka nuli [26].

Ne postoji direktni metod razdvajanja eksperimentalno određenog susceptibiliteta χ na χ_d i χ_p . Obe ove komponente ne zavise od temperature ili polja, te ih je nemoguće razdvojiti eksperimentalnim putem.

Jedan od načina razdvajanja χ na χ_d i χ_p je čisto teorijski, korišćenjem kvantnomehaničkog pristupa opisanog u [26]. Međutim, osim veoma komplikovanog proračuna čak i za veoma proste molekule, nedostatak ovog metoda je i tačnost određene vrednosti χ_d koja je u granicama $\pm 10\%$. Samim tim, izračunavanje χ_p iz χ i χ_d je veoma grubo, s obzirom da χ_p može biti relativno mala veličina.

Drugi način je poluempirijski i zasnovan je na posrednom određivanju χ_d iz eksperimentalno izmerene vrednosti polarizabilnosti α . Za vezu između ove dve veličine Kirkvud (J. G. Kirkwood) je dobio sledeću relaciju [26]

$$\chi_d = - \frac{N_A e^2 \sqrt{a_0}}{4mc^2} \sqrt{k\alpha} = - 3,11 \cdot 10^{-6} \sqrt{k\alpha} \quad (6.4)$$

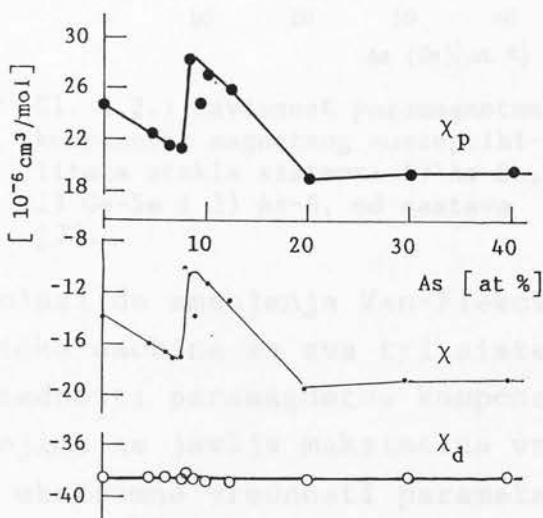
gde je $a_0 = \hbar^2/mc^2$ - Borov radijus. Formula (6.4) je izvedena za centralno simetrične sisteme i smatra se da je primenljiva isključivo na atome. Međutim, ako se višeatomski sistemi posmatraju kao više zasebnih celina, formula (6.4) je primenljiva i u takvima slučajevima.

6.2. MAGNETNE OSOBINE HALKOGENIDNIH AMORFNIH POLUPROVODNIKA

Za razliku od amorfnih poluprovodnika tipa germanijuma, koji pokazuju paramagnetska svojstva, selen i halkogenidna stakla ne sadrže paramagnetske centre, ili je njihova gustina veoma mala, te su oni dijamagneti. Izuzetak čine halkogenidi filmovi dobijeni naparivanjem na podlogu niske temperature.

L. A. Bajdakov (Л.А. Байдаков) je prvi primenio metod Dorfmana (Я.Г. Дорфман) [8] za istraživanje dijamagnetskih svojstava amorfnih halkogenida. Na slici 6.1. prikazani su molarni susceptibiliteti χ , χ_d i χ_p za binarni sistem As-Se [74]. Susceptibilitet arsena iznosi $-5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ i selena $-13,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, te bi se mogla očekivati monotona promena susceptibiliteta pri porastu koncentracije arsena u sastavu $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$.

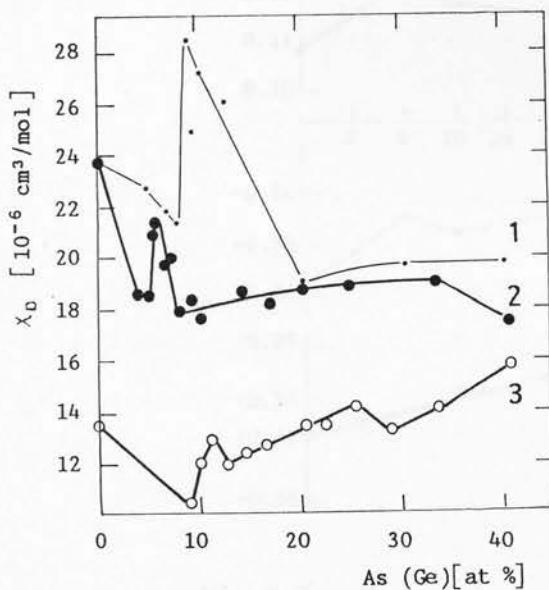
Međutim, na oko 8 atomskih procenata As utvrđena je diskontinualna promena χ od sastava. Karakter promene eksperimentalno određenog susceptibiliteta i izračunate vrednosti njegove paramagnetske komponente ukazuje na izmenu u strukturi stakla prilikom menjanja odnosa As/Se. Kod Lanževenovog dijamagnetizma nema rezona za bitnu promenu u zavisnosti od sastava stakla. Dakle, izmena susceptibiliteta χ se dešava zbog izmenе Van-Fleksovog paramagnetiz-



S1. 6.1.: Zavisnost molarnog magnetnog susceptibiliteta halogenidnog stakla sistema As-Se od sastava [74].

ma [13].

Naglo povećanje susceptibiliteta pri 8 atomskih procenata As povezano je sa promenom stepena deformacije valentnih elektronskih oblaka u hemijskim vezama As-Se i Se-Se. Ta kva promena može biti uslovljena statističkom raspodelom trodimenzionalnih strukturnih jedinica $\text{AsSe}_{3/2}$ u strukturnim lancima amorfognog Se. Sa povećanjem koncentracije strukturnih jedinica $\text{AsSe}_{3/2}$ stepen deformacije valentnih orbita raste i do stiže maksimum pri 8 do 10 atomskih procenata As. Daljnji porast koncentracije As dovodi do oštrog pada paramagnetskog člana, a minimalna vrednost χ_p se javlja za stehiometrijski sastav As_2Se_3 .



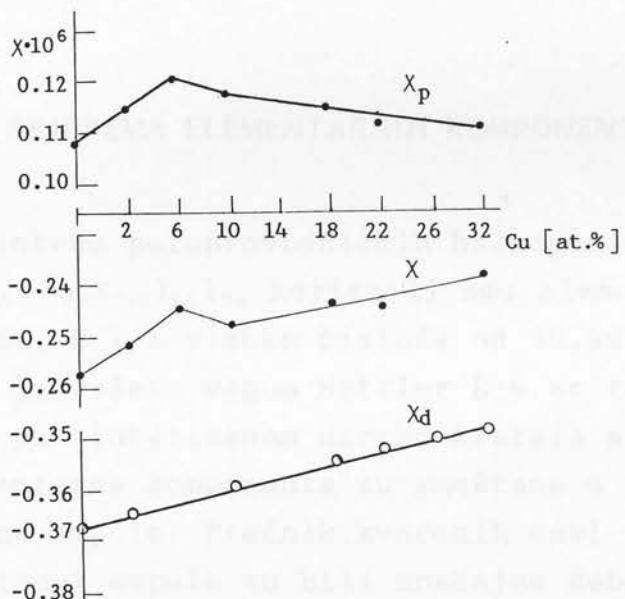
S1. 6.2.: Zavisnost paramagnetske komponente magnetnog susceptibiliteta stakla sistema: 1) As-Se, 2) Ge-Se i 3) As-S, od sastava [7].

Na slici 6.2. uporedno su prikazani rezultati polarizacionog paramagnetizma χ_p za tri različita sistema: As-Se, Ge-Se i As-S. Za male koncentracije As(Ge) zapaženo je najpre sniženje χ_p , što je uslovljeno umanjenjem broja nesparenih elektrona na krajevima molekularnih lanaca selena i sumpora usled obrazovanja veza ovih elektrona sa arsenom i germanijumom. Usled umanjenja perturbacionog dejstva nesparenih elektrona na susedne zasićene veze,

dolazi do smanjenja Van-Flekovog paramagnetizma [7]. Zajednička osobina za sva tri sistema je postojanje maksimalne vrednosti paramagnetske komponente χ_p . Za sastave stakala pri kojima se javlja maksimalna vrednost χ_p dobijene su, takođe, i ekstremne vrednosti parametara elektroprovodljivosti, kao i drugih fizičkih veličina (na primer gustine, mikrotvrdoće i dr.) [13]. Stakla sistema As-Se sa ~ 9 atomskih procenata As imaju najmanji stepen uređenosti strukturnih jedinica. Stakla ovih sastava su najbliža stanju idealne staklaste forme i po-

sedaju najmanju sposobnost kristalizacije [7].

Odstupanje od monotonog toka susceptibiliteta pri dodavanju novih komponenti u sastav stakla, uočeno je i kod višekomponentnih sistema [70, 94, 95]. Tako, na primer, uvođenje bakra u staklo $As_{50}Te_{50}$ uzrokuje porast susceptibiliteta (do 6 atomskih procenata bakra) (slika 6.3.). Povećanje polarnizacionog paramagnetizma pri malim koncentracijama bakra u staklima $Cu_x(As_{50}Te_{50})_{1-x}$ se objašnjava pojavom dipolnih strukturnih jedinica $Cu^+Te^-AsTe_{2/3}$, [94].



S1. 6.3.: Magnetni susceptibilitet stakla sistema $Cu_x(As_{50}Te_{50})_{1-x}$ [94].

VII. SINTEZA

VII. SINTEZA

7.1. PRIPREMA ELEMENTARNIH KOMPONENTI

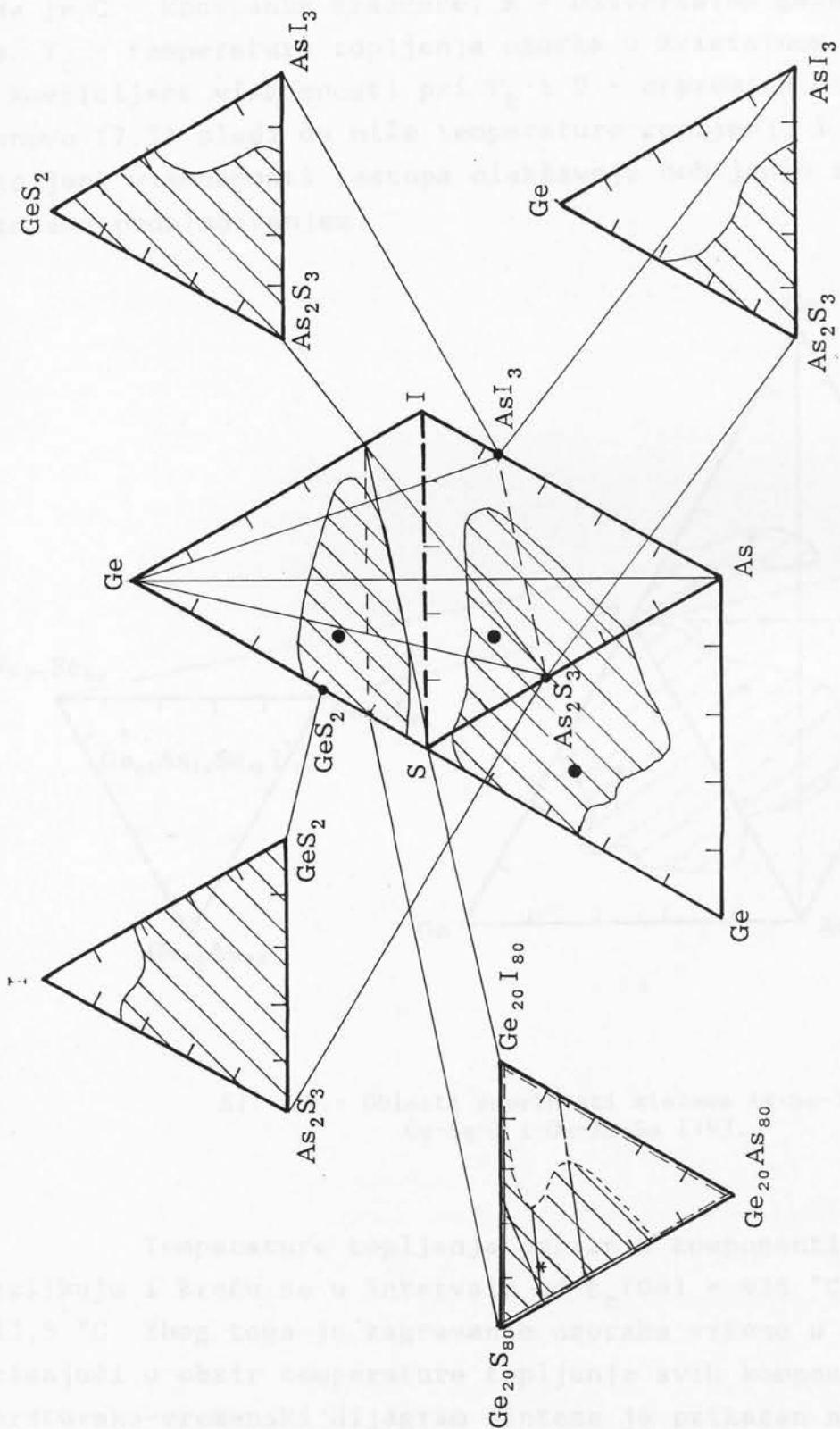
Za sintezu poluprovodničkih halkogenidnih stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ koristili smo elementarne komponente Ge, As, Se, S i I visoke čistoće od 99,9999%. Merenje mase elemenata je vršeno vagom Mettler B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g. Ukupna masa po sintetisanom uzorku kretala se od 15 do 20 g.

Elementarne komponente su smeštane u prethodno pripremljene kvarcne ampule. Prečnik kvarcnih cevi je približno iznosio 15 mm. Zidovi ampule su bili značajne debljine ($\approx 1-2$ mm), kako bi se izbeglo pucanje usled visokih pritisaka koji vladaju u ampuli prilikom sinteze. Ampule su najpre prane azotnom kiselinom, a zatim ispirane destilovanom vodom i alkoholom. S obzirom da oksidne primese značajno smanjuju transparentna svojstva halkogenidnih stakala, neophodno je osim visoke čistoće polaznih komponenti voditi računa i o čistoći kvarcnih ampula. Usled tehnološkog postupka dobijanja kvarcnog stakla moguće je prisustvo OH-grupa u njegovom sastavu. Takođe, moguća je i difuzija kiseonika u kvarcno staklo [87] što predstavlja osnovni razlog za termičku obradu ampula. Ampule su tretirane na temperaturi od 700 K u toku vremena od 5-6 časova. Nakon toga su punjene polaznim komponentama, vakuumirane do 10^{-2} Pa i zatapane u acetilen-kiseoničnom plamenu.

7.2. REŽIM SINTEZE

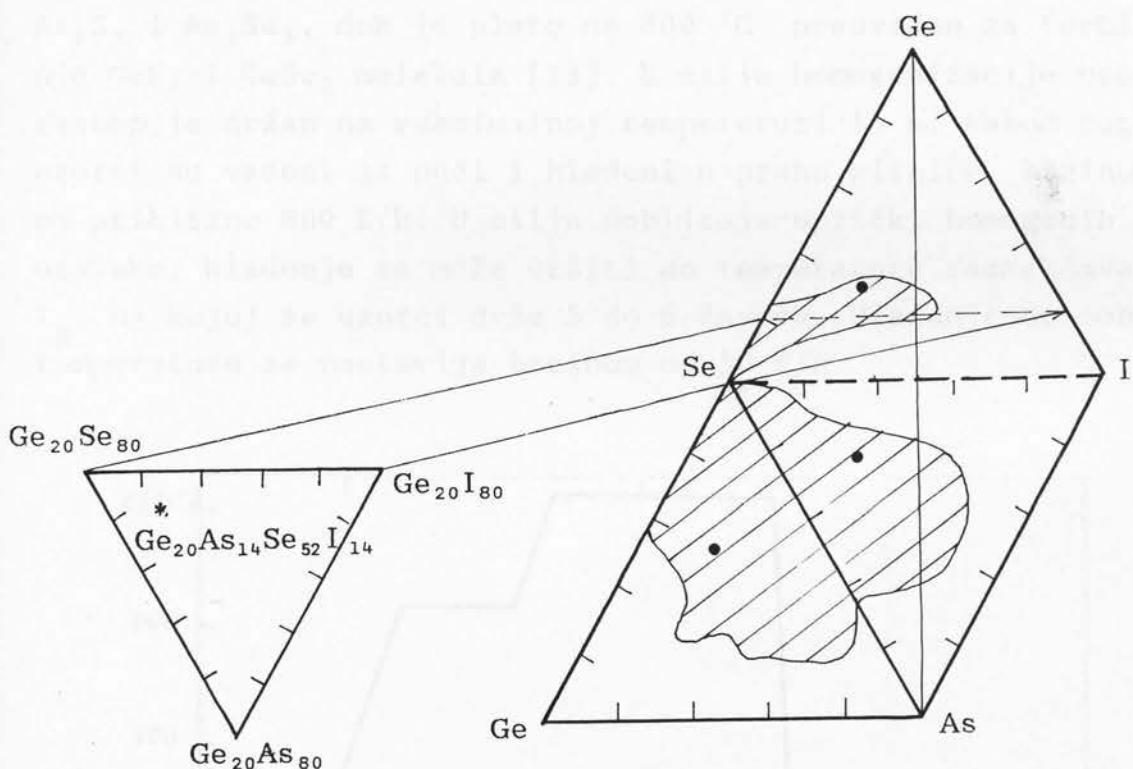
U cilju dobijanja amorfnih uzoraka, prilikom izbora sastava stakla vodilo se računa o oblastima amorfnosti ispitivanih četvorokomponentnih sastava Ge-As-S-I i Ge-As-Se-I. Kako se vidi sa slike 7.1. oblast amorfnosti u tetraedru Ge-As-S-I [93] zauzima relativno velik prostor i izlazi na bočne strane ispitivanih trokomponentnih sistema As-S-I, Ge-As-S i Ge-S-I [12, 93]. Na slici 7.1. zvedicom je označen sastav stakla $Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$, koji se nalazi u ravni trougla ($Ge_{20}As_{80}$, $Ge_{20}S_{80}$, $Ge_{20}I_{80}$) i pripada oblasti amorfnih stanja. Projekcija ove tačke na bočne strane tetraedra padaju u oblasti amorfog stanja odgovarajućih trokomponentnih sastava. Ovo ukazuje da se ispitani sastav nalazi u oblasti amorfog stanja, udaljen od granične površine kristal-staklo. Slično, u sistemu Ge-As-Se-I takođe postoji relativno velika oblast stabilnog amorfog stanja [12] koja izlazi na bočne strane As-Se-I, Ge-As-Se i Ge-Se-I [19], slika 7.2. S obzirom da postoje veoma slične oblasti amorfnosti ova dva sistema, i da oba granična sastava ($Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$ i $Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$) sistema $Ge_{20}As_{14} \cdot (Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ pripadaju ovim oblastima, pretpostavljeno je i da će svaka kombinacija sumpora i selena u novom sistemu takođe dati amorfno stanje. Uopšte, mala tendencija ka kristalizaciji ovog sistema ispoljava se zbog nastajanja više dvo-komponentnih i trokomponentnih jedinjenja ($AsXI$, GeX_2 , As_2X_3 , gde je $X = S, Se$) različitih struktura i niskih temperatura topljenja. Osim toga, u sistemu $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ se mogu očekivati i nevezani atomi S ili Se zbog nestehiometrijskog sastava stakla. Poluempirijsko pravilo [73] za ocenu kritične brzine hlađenja (v_k), pod kojom se podrazumeva minimalna brzina hlađenja pri kojoj još uvek dolazi do obrazovanja stakla, ima oblik:

$$v_k = C R T_t^2 / \eta V, \quad (7.1)$$



S1.7.1.: Oblasti amorfnosti u sistemu Ge-As-S-I. Šrafirane površine predstavljaju oblasti amorfnosti. U ravni trougla ($\text{Ge}_{20}\text{As}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{I}_{80}$) punim linijama su povućeni pravci duž kojih je utvrđen amorfni karakter, a duž isprekidanih, kristalni karakter uzorka, [93].

gde je C - konstanta srazmere, R - univerzalna gasna konstanta, T_t - temperatura topljenja uzorka u kristalnom stanju, η - koeficijent viskoznosti pri T_t i V - zapremina uzorka. Na osnovu (7.1) sledi da niže temperature topljenja i veći koefficijent viskoznosti rastopa olakšavaju dobijanje amorfnih uzoraka podhlađivanjem.

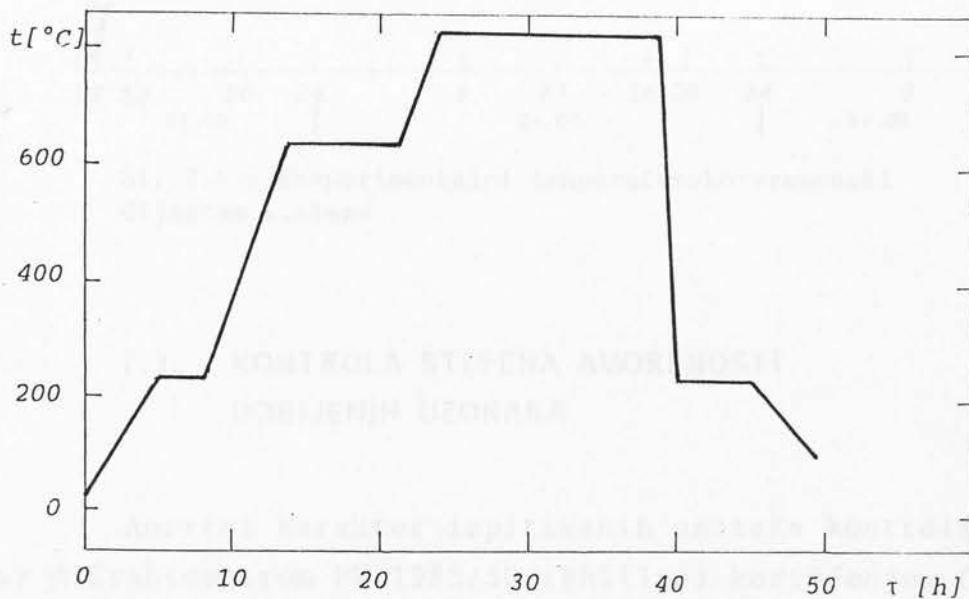


S1. 7.2.: Oblasti amorfnosti sistema As-Se-I, Ge-Se-I i Ge-As-Se [19].

Temperature topljenja polaznih komponenti se bitno razlikuju i kreću se u intervalu od $t_t(\text{Ge}) = 938 \text{ }^\circ\text{C}$ do $t_t(\text{I}) = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Zbog toga je zagrevanje uzorka vršeno u više etapa, uzimajući u obzir temperature topljenja svih komponenti. Temperatursko-vremenski dijagram sinteze je prikazan na slici 7.3.

Početno podizanje temperature dovodi do topljenja i isparavanja joda ($t_t(\text{I}) = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$) i sumpora ($t_t(\text{S}) = 119 \text{ }^\circ\text{C}$),

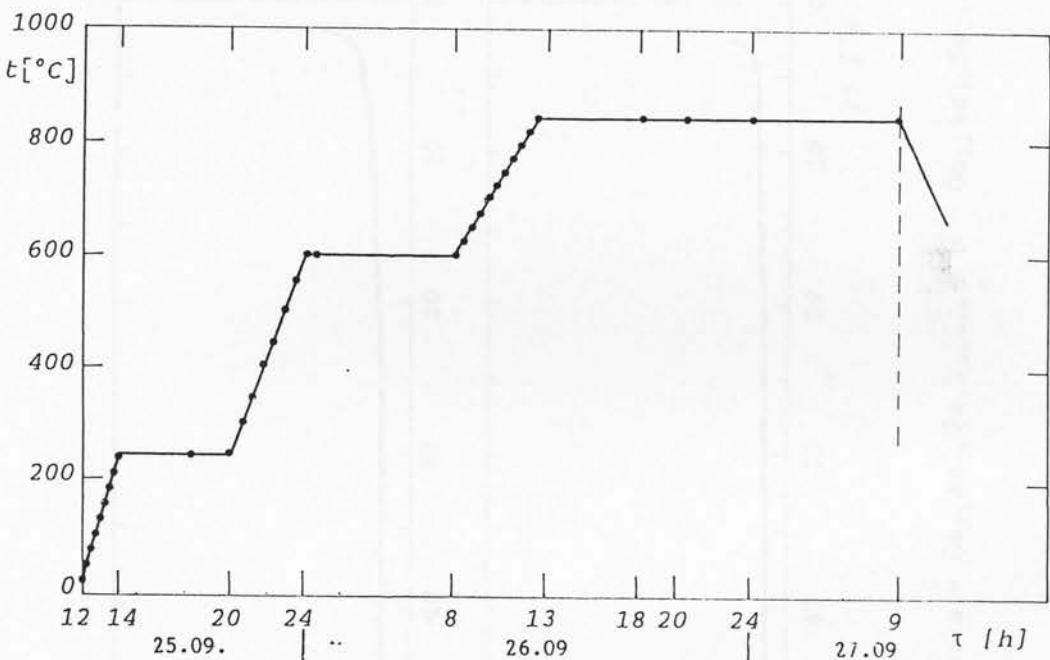
što proizvodi veoma visok pritisak u ampuli. Međutim, primenjen stepenasti način zagrevanja omogućava smanjenje pritiska para joda i sumpora, koji za vreme održavanja konstantne temperature stupaju u reakciju sa drugim komponentama. Prvi temperaturski plato na 250 °C omogućava početno stupanje u reakciju joda i sumpora sa drugim komponentama [13]. Sledeći temperaturski plato na 650 °C omogućava obrazovanje molekula As_2S_3 i As_2Se_3 , dok je plato na 800 °C predviđen za formiranje GeS_2 i GeSe_2 molekula [13]. U cilju homogenizacije uzorka, rastop je držan na maksimalnoj temperaturi 15 h. Nakon toga, uzorci su vađeni iz peći i hlađeni u prahu glinice, brzinom od približno 800 K/h. U cilju dobijanja optički homogenih uzoraka, hlađenje se može vršiti do temperature razmekšavanja T_g , na kojoj se uzorci drže 5 do 6 časova. Hlađenje do sobne temperature se nastavlja brzinom od 50 K/h.



S1. 7.3.: Predviđeni temperatursko-vremenski dijagram sinteze uzorka $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{SexS}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

Na slici 7.4. prikazana je eksperimentalna kriva temperatursko-vremenske zavisnosti, snimljena u toku sinteze. Sa dijagraama se vidi da izmerene vrednosti temperature veoma

dobro prate predviđenu krivu tehnološkog postupka sinteze (prikazanu punom linijom).

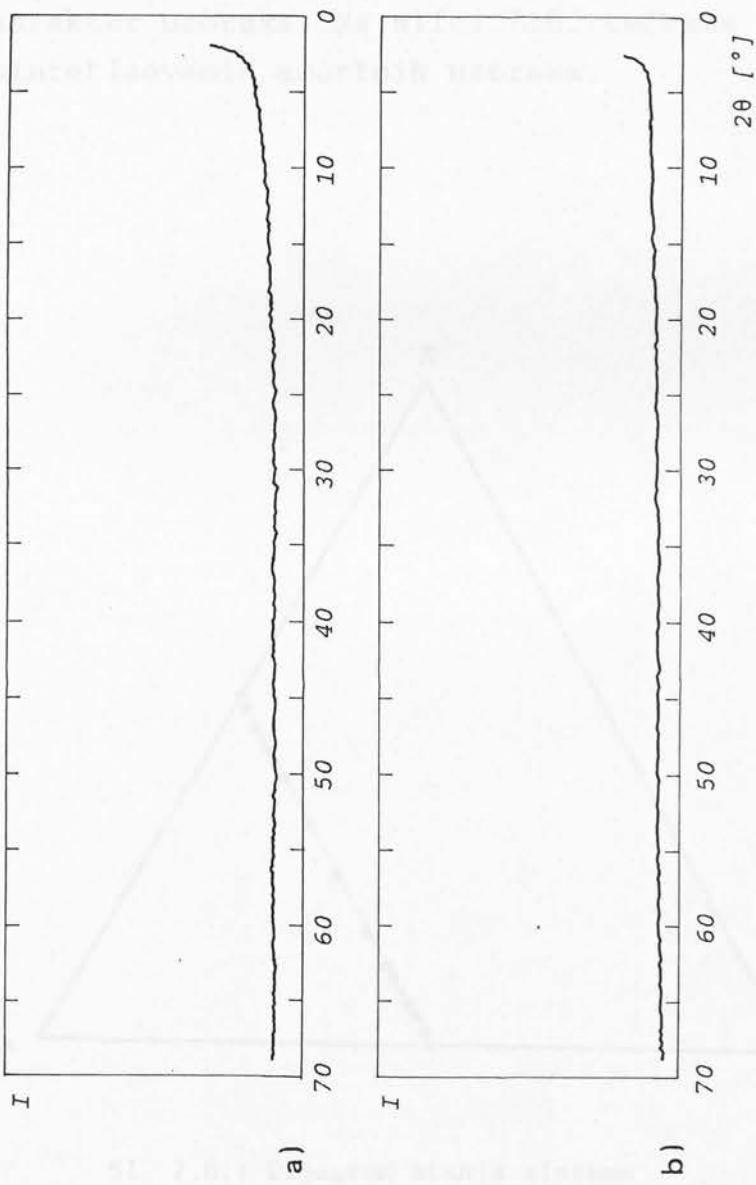


S1. 7.4.: Eksperimentalni temperatursko-vremenski dijagram sinteze

7.3. KONTROLA STEPENA AMORFNOSTI DOBIJENIH UZORAKA

Amorfni karakter ispitivanih uzoraka kontrolisan je X-ray difraktometrom PW 1965/50 (Philips) korišćenjem CuK_α radijacije. Na slici 7.5. prikazan je intenzitet difraktovanog zračenja u zavisnosti od upadnog ugla zračenja na uzorak. Nepostojanje karakterističnih pikova za kristalnu fazu jasno govori o visokom stepenu amorfnosti dobijenih uzoraka.

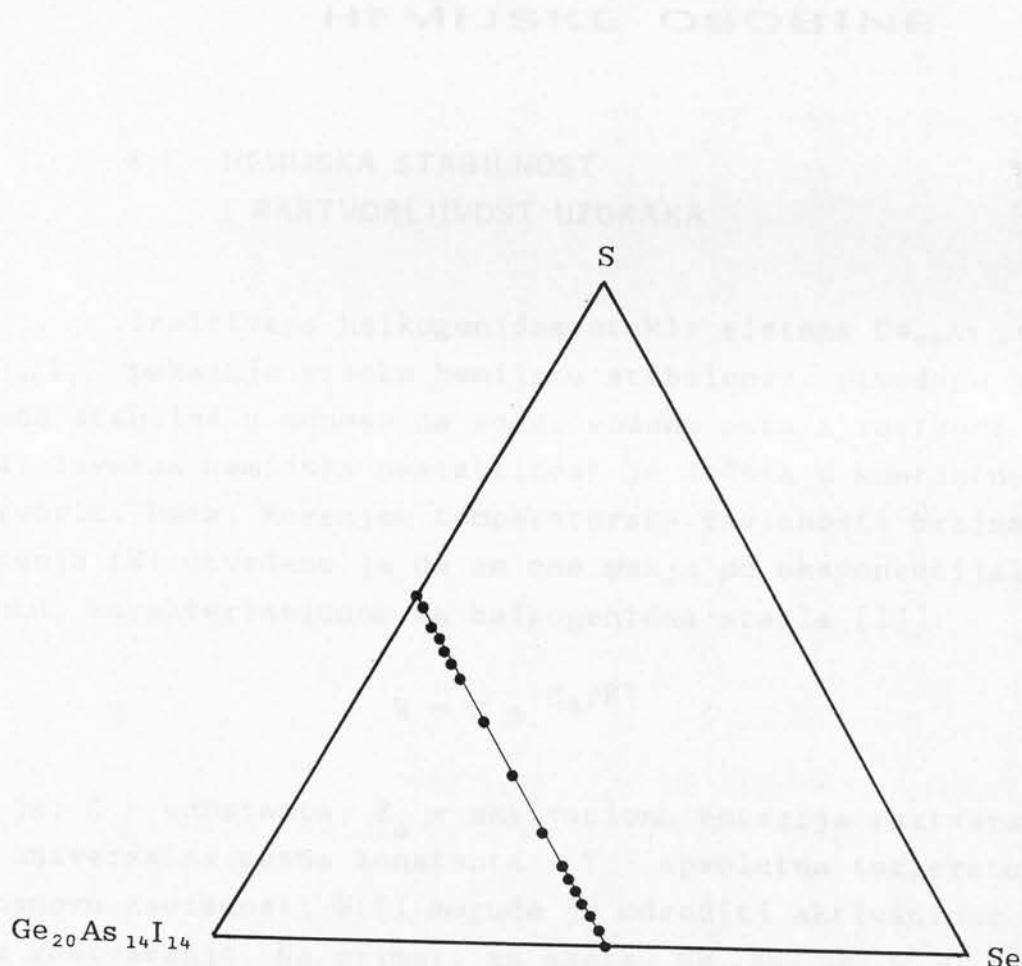
Uzorci su, takođe, posmatrani i pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8. Prilikom obrtanja uzorka pri normalno ukrštenim polaroidima vidno polje je ostajalo tamno, što takođe ukazuje na izotropiju dobijenog materijala, odnosno odsust-



S1. 7.5.: Difraktogrami uzoraka: a - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_4\text{S}_{48}\text{I}_{14}$ i b - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$.

vo kristalnih centara. Analiza u polarizovanoj svetlosti ukazuje na homogenu strukturu stakla, kao i na nepostojanje unutrašnjih mehaničkih napona stakla.

Za svih 17 sintetisanih uzoraka ispitivanog sistema, sa različitim odnosom koncentracija selena i sumpora, utvrđen je amorfni karakter uzorka. Na slici 7.6. tačkama su označeni sastavi sintetizovanih amorfnih uzoraka.



S1. 7.6.: Dijagram stanja sistema
 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$

VIII. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE

8.1. HEMIJSKA STABILNOST I RASTVORLJIVOST UZORAKA

Ispitivana halkogenidna stakla sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x \cdot \text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ pokazuju visoku hemijsku stabilnost. Utvrđeno je da su ona stabilna u odnosu na vodu, vodenu paru i rastvore kiseline. Izvesna hemijska nestabilnost je uočena u kontaktu sa rastvorima baza. Merenjem temperaturske zavisnosti brzine rastvaranja (W) utvrđeno je da se ona menja po eksponencijalnom zakonu, karakterističnom za halkogenidna stakla [13]:

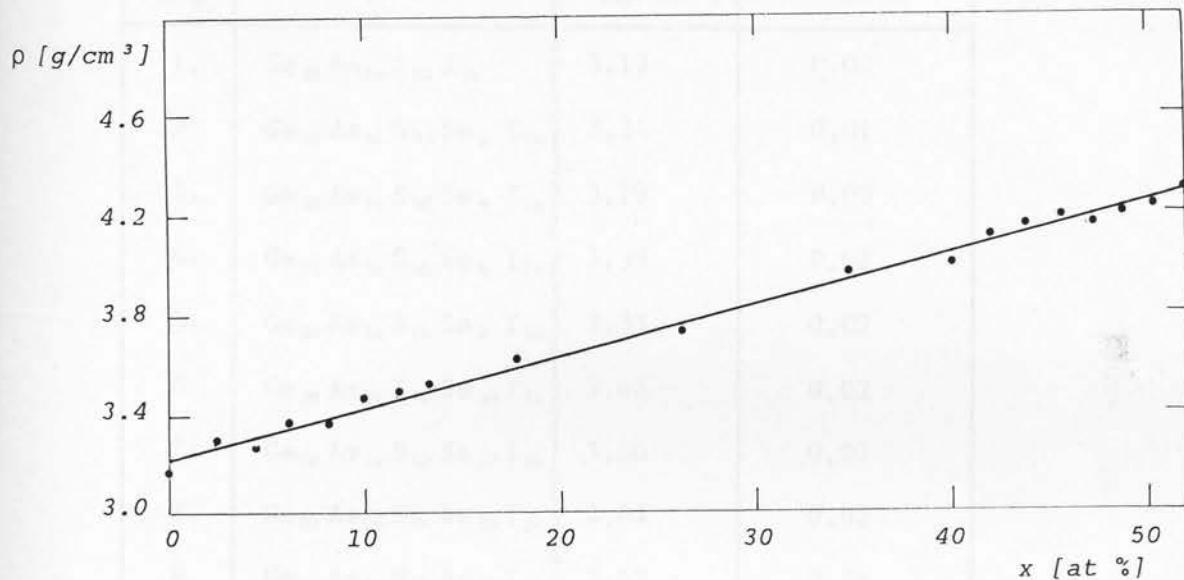
$$W = C e^{-E_a/RT} \quad (8.1)$$

gde je: C - konstanta, E_a - aktivaciona energija rastvaranja, R - univerzalna gasna konstanta i T - apsolutna temperatura. Na osnovu zavisnosti $W(T)$ moguće je odrediti aktivacionu energiju rastvaranja. Na primer, za sastav $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$ brzina rastvaranja na sobnoj temperaturi iznosi $W = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, a aktivaciona energija rastvaranja $E_a = 62,8 \text{ kJ/mol}$ u vodenom 3N-rastvoru NaOH.

8.2. GUSTINA UZORAKA

Gustina uzoraka određena je metodom piknometra i menjala se u intervalu od $3,13 \text{ g/cm}^3$ za uzorak sa najvećim procentom sumpora, do $4,26 \text{ g/cm}^3$ za uzorak sa najvećim procentom se-

lena. Promena gustine pri zameni sumpora selenom se menja linearno, sl. 8.1.



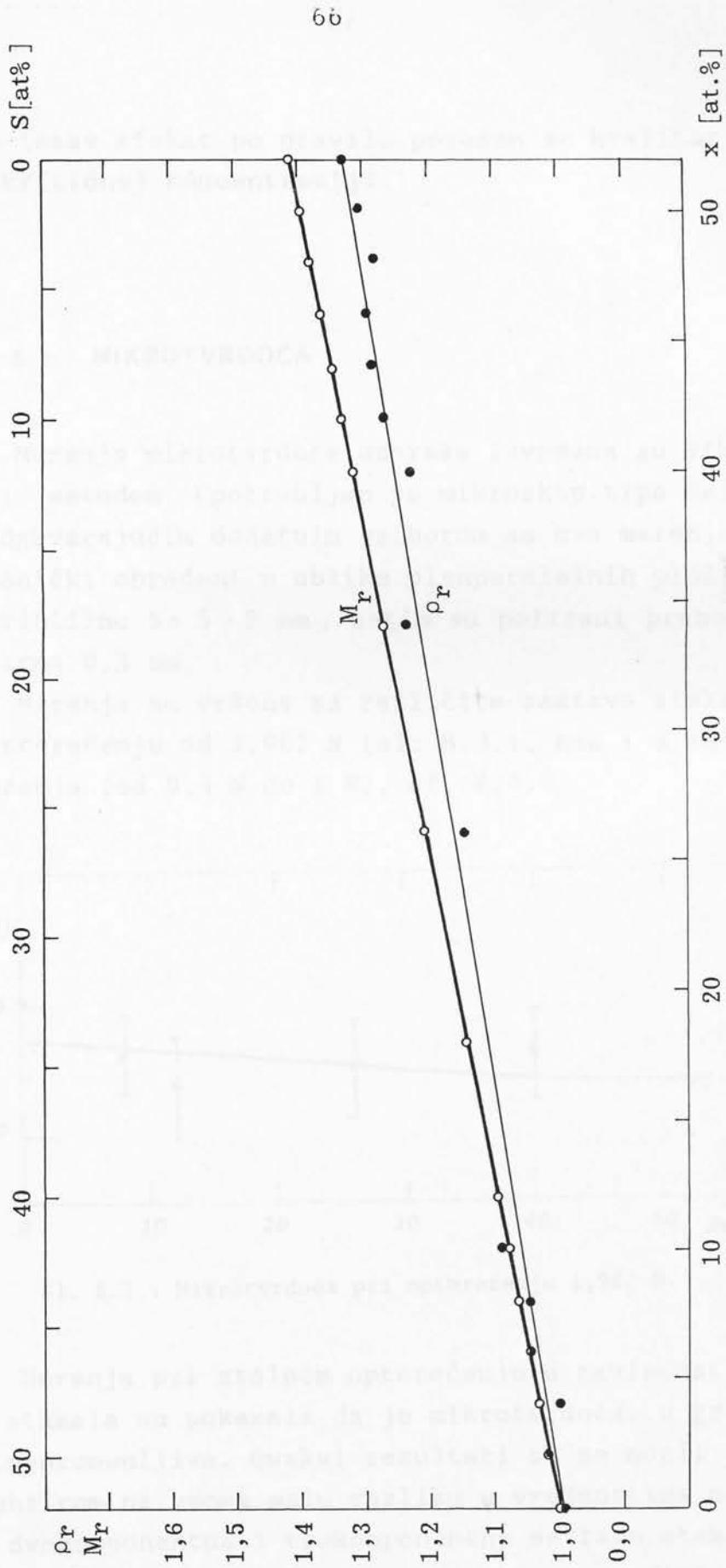
Sl. 8.1.: Gustina halkogenidnih poluprovodničkih stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_x\text{S}_{52-x}\text{I}_{14}$.

U tabeli VIII-1 dati su rezultati merenja gustine uzoraka sa greškom merenja.

Na slici 8.2. grafički je prikazana relativna gustina uzoraka $\rho_r(x) = \rho(\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_x\text{S}_{52-x}\text{I}_{14})/\rho(\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14})$ u zavisnosti od koncentracije selenia, x. Uporedo sa ovom krivom data je i kriva promene relativne molarne mase stakla, $M_r(x) = M(\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_x\text{S}_{52-x}\text{I}_{14})/M(\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14})$. Uočava se da i $\rho_r(x)$ i $M_r(x)$ imaju linearnu zavisnost, s tim što je prava $M_r(x)$ nešto većeg nagiba od $\rho_r(x)$, odnosno porast molarne mase veći od porasta gustine uzoraka. Različit nagib $M_r(x)$ i $\rho_r(x)$ je razumljiv, jer sa zamenom lakših atoma sumpora težim atomima selenia dolazi ne samo do promene molarne mase već i do promene molarne zapremine uzoraka. Linearna promena gustine i molarne mase ukazuje da je i promena zapremine linearna. Promena gustine zaostaje za 8% u odnosu na promenu molarne mase. S obzirom da je približno za toliko veći jonski radijus selenia u odnosu na sumpor to se moglo i očekivati. Sve ovo ukazuje da porast koncentracije selenia ne dovodi do pojave novih strukturnih jedini-

TABELA VIII-1

Red. broj	Uzorak	ρ [g/cm ³]	$ \Delta\rho $ [g/cm ³]
1.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₅₂ I ₁₄	3,13	0,02
2.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₅₀ Se ₂ I ₁₄	3,24	0,01
3.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄₈ Se ₄ I ₁₄	3,19	0,03
4.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄₆ Se ₆ I ₁₄	3,33	0,02
5.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄₄ Se ₈ I ₁₄	3,33	0,02
6.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄₂ Se ₁₀ I ₁₄	3,48	0,02
7.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄₀ Se ₁₂ I ₁₄	3,50	0,02
8.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₃₄ Se ₁₈ I ₁₄	3,64	0,02
9.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₂₆ Se ₂₆ I ₁₄	3,65	0,01
10.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₁₈ Se ₃₄ I ₁₄	3,94	0,02
11.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₁₂ Se ₄₀ I ₁₄	3,92	0,04
12.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₁₀ Se ₄₂ I ₁₄	4,06	0,03
13.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₈ Se ₄₄ I ₁₄	4,11	0,02
14.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₆ Se ₄₆ I ₁₄	4,14	0,04
15.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₄ Se ₄₈ I ₁₄	4,09	0,04
16.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₂ Se ₅₀ I ₁₄	4,17	0,03
17.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₅₂ I ₁₄	4,26	0,04



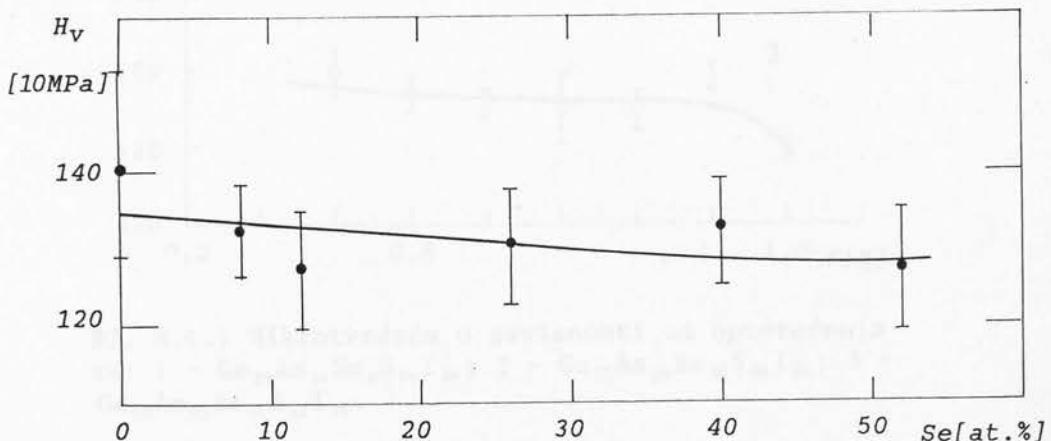
S1. 8.2.: Promena relativne gustine i relativne molarne mase uzorka $Ge_{20}As_{14}Se_xS_{52-x}I_{14}$ u zavisnosti od koncentracije selena (X)

ca, jer je takav efekat po pravilu povezan sa kvalitativnim skokom na kritičnoj koncentraciji.

8.3. MIKROTVRDOĆA

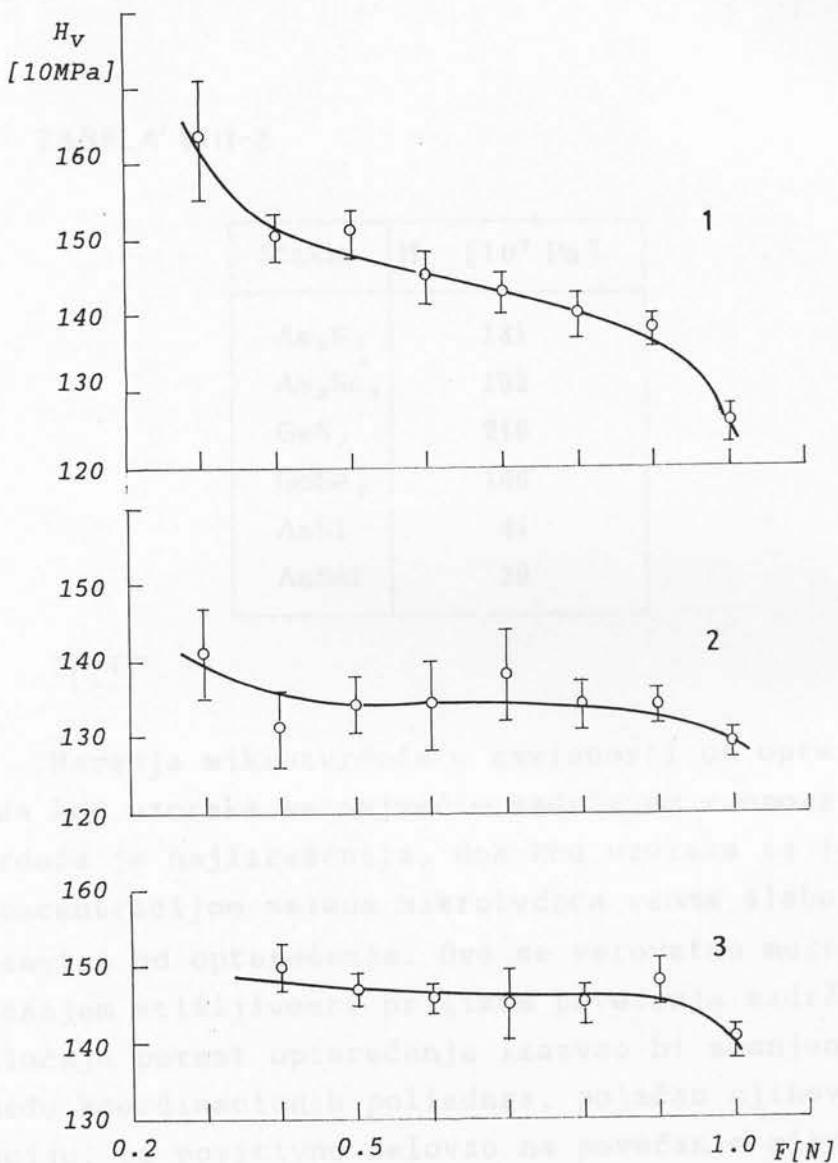
Merenja mikrotvrdoće uzoraka izvršena su Vickersovom (Vickersh) metodom. Upotrebljen je mikroskop tipa Reichert MeF2 sa odgovarajućim dodatnim priborom za ova merenja. Uzorci su mehanički obrađeni u obliku planparalelnih pločica, dimenzija približno $5 \times 5 \times 2$ mm, zatim su polirani prahom Al_2O_3 , veličine zrna 0,3 μm .

Merenja su vršena za različite sastave stakala pri stalnom opterećenju od 1,962 N (sl. 8.3.), kao i u zavisnosti od opterećenja (od 0,3 N do 1 N), sl. 8.4.



Sl. 8.3.: Mikrotvrdoća pri opterećenju 1,962 N.

Merenja pri stalnom opterećenju u zavisnosti od sastava stakala su pokazala da je mikrotvrdoća, u granicama greške, nepromenljiva. Ovakvi rezultati su se mogli i očekivati s obzirom na veoma malu razliku u vrednostima mikrotvrdoće za dvokomponentne i trokomponentne sastave stakala koja sadrže sumpor ili selen i čije su strukturne jedinice utvrđene



S1. 8.4.: Mikrotvrdoća u zavisnosti od opterećenja za: 1 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_8\text{S}_{44}\text{I}_{14}$; 2 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$; 3 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{40}\text{S}_{12}\text{I}_{14}$.

ne u ispitivanom petokomponentnom sistemu. U tabeli VIII-2 date su vrednosti mikrotvrdoće odgovarajućih dvokomponentnih i trokomponentnih stakala. Na osnovu ovih vrednosti se može zaključiti da uvođenje germanijuma u matricu složenih halogenidnih stakala dovodi do obrazovanja strukturnih jedinica GeS_2 i GeSe_2 , te svojim većim vrednostima mikrotvrdoće kompenzuju manje vrednosti koje potiču od strukturnih jedinica AsSI i AsSeI .

TABELA VIII-2

Staklo	$H_v [10^7 \text{ Pa}]$
As_2S_3	131
As_2Se_3	152
GeS_2	216
GeSe_2	186
AsSI	47
AsSeI	39

[12]

Merenja mikrotvrdće u zavisnosti od opterećenja pokazuju da kod uzoraka sa najvećim sadržajem sumpora promena mikrotvrdće je najizraženija, dok kod uzoraka sa jednakom ili većom koncentracijom selena mikrotvrdća veoma slabo, ili uopšte ne zavisi od opterećenja. Ovo se verovatno može povezati sa povećanjem stišljivosti prilikom povećanja sadržaja selena. U tom slučaju porast opterećenja izazvao bi smanjenje rastojanja između koordinacionih poliedara, pojačao njihovu međusobnu interakciju, te pozitivno delovao na povećanje mikrotvrdće. Ovaj efekat bi mogao da kompenzuje uobičajeno smanjenje mikrotvrdće sa opterećenjem, kako se i zapaža iz eksperimentalnih merenja.

9.7. REZULTATI I DISKUSIJA DTA, DOTA, TO I OTG MERENJA

Na slikci 9-1. su prikazani rezultati merenja tvrdće u zavisnosti od opterećenja, u mreži 100×100 m, u polju srednje veličine temperature, od nule do 1273 K (1). Prikazani rezultati su odnosni na uzorek sastavljen

IX. TERMIČKA KARAKTERIZACIJA

9.1. METODIKA MERENJA

Metodama diferencijalno-termičke analize (DTA), derivacione diferencijalno-termičke analize (DDTA), termogravimetrije (TG) i derivacione termogravimetrije (DTG) izvršena je termička karakterizacija ispitivanog amorfognog poluprovodničkog sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14} (\text{Se}_x \text{S}_{1-x})_{52} \text{I}_{14}$.

DTA i termogravimetrijska merenja su vršena derivatografom Paulik-Paulik-Erdey. Analiza je rađena u otkrivenim keramičkim tiglima i u vazdušnoj atmosferi. Kao standard je korišćen Al_2O_3 . Brzina grejanja je iznosila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Takođe su izvršena i merenja DTA i DDTA bez prisustva atmosfere. Uzorci u obliku praha su smeštani u male kvarcne ampule, koje su nakon punjenja vakumirane do $1,33 \cdot 10^{-5}$ kPa i zatapane u acetilen-kiseoničnom plamenu. Za ova merenja upotrebljena je aparatura laboratorijske izrade (Užgorod - SSSR).

Temperaturski koeficijent linearog širenja je meren rezonantnom metodom pomoću kapacitivnog dilatometra laboratorijske izrade (Užgorod, SSSR). Promena dužine uzorka određivana je sa tačnošću od $0,5 \mu\text{m}$, a temperatura sa $\pm 0,5 \text{ K}$. Brzina promene temperature iznosila je $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

9.2. REZULTATI I DISKUSIJA DTA, DDTA, TG I DTG MERENJA

Na slici 9.1. su prikazani rezultati derivatografske analize pomoću Paulik-Paulik-Erdey aparature. Merenja su izvršena u širokom temperaturskom intervalu, od sobne temperature do 1273 K [3]. Prikazani rezultati se odnose na uzorak sasta-

va $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$, s tim što i ostali uzorci ovog sistema imaju analogno ponašanje uz samo kvantitativne razlike za pojedine efekte.

Sve tri krive na sl. 9.1. je moguće razmatrati odvojeno u dva temperaturska intervala, od sobne temperature do temperature početka dekompozicije i od temperature početka dekompozicije do temperature potpune dekompozicije materijala.

Prvi interval je obuhvaćen temperaturama od 20 °C do 580 °C, gde na TG i DTG krivama nema nikakvih promena. Na DTA krivoj je moguće zapaziti pet karakterističnih temperatura koje odgovaraju sledećim procesima:

1.. početak razmekšavanja stakla nastaje pri temperaturi $t_g' = 160$ °C,

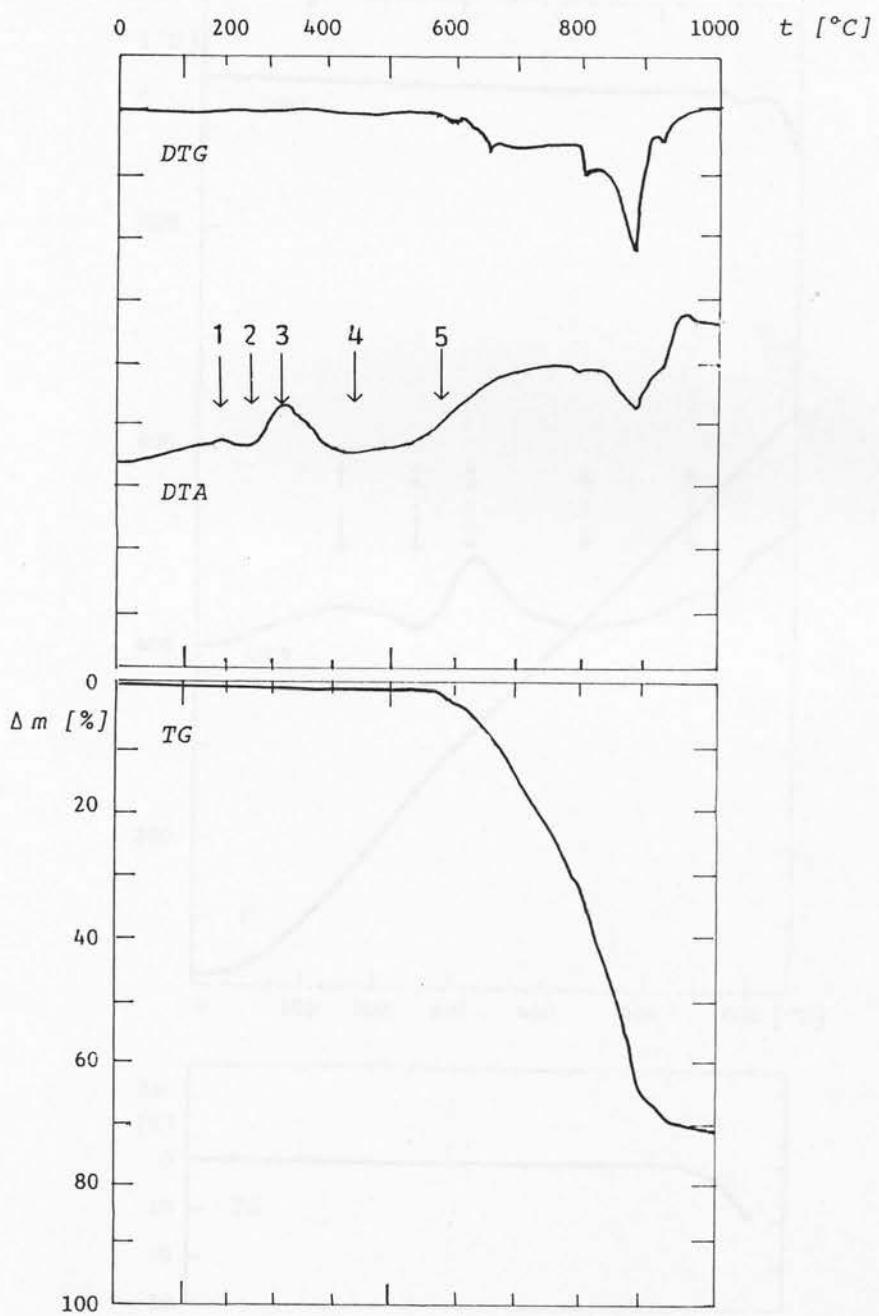
2. oblast razmekšavanja do početka delimične kristalizacije se karakteriše temperaturom razmekšavanja $t_g = 250$ °C, određene na osnovu položaja endoternog minimuma DTA krive u ovoj oblasti,

3. oblast delimične kristalizacije uzorka je okarakterisana temperaturom kristalizacije $t_k = 320$ °C, određene na osnovu položaja egzoternog maksimuma DTA krive,

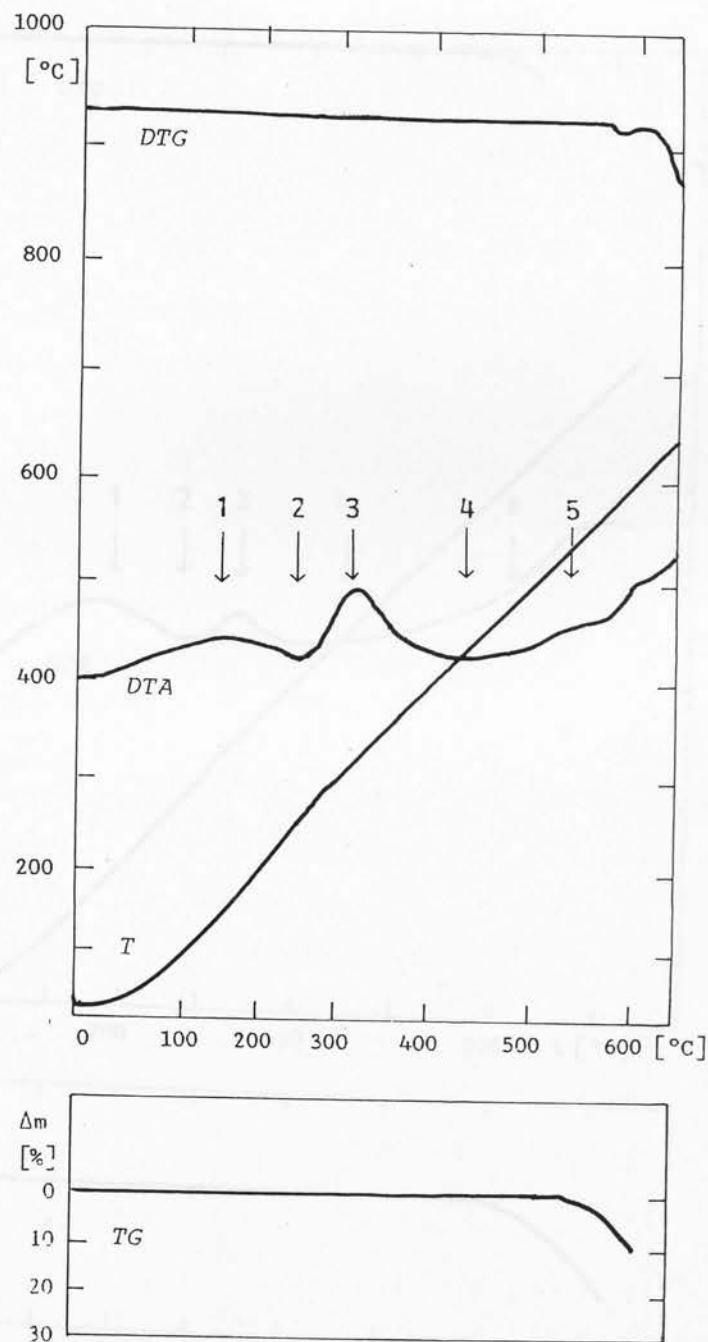
4. nakon delimične kristalizacije sledi oblast daljeg razmekšavanja amorfne faze koja pokriva i tačke topljenja nastalih kristalnih produkata, i

5. poslednji efekat u ovom intervalu predstavlja granicu termičke stabilnosti sistema; početak termičke dekompozicije nastaje pri temperaturi $t_d = 580$ °C i jasno je izražen na TG krivoj.

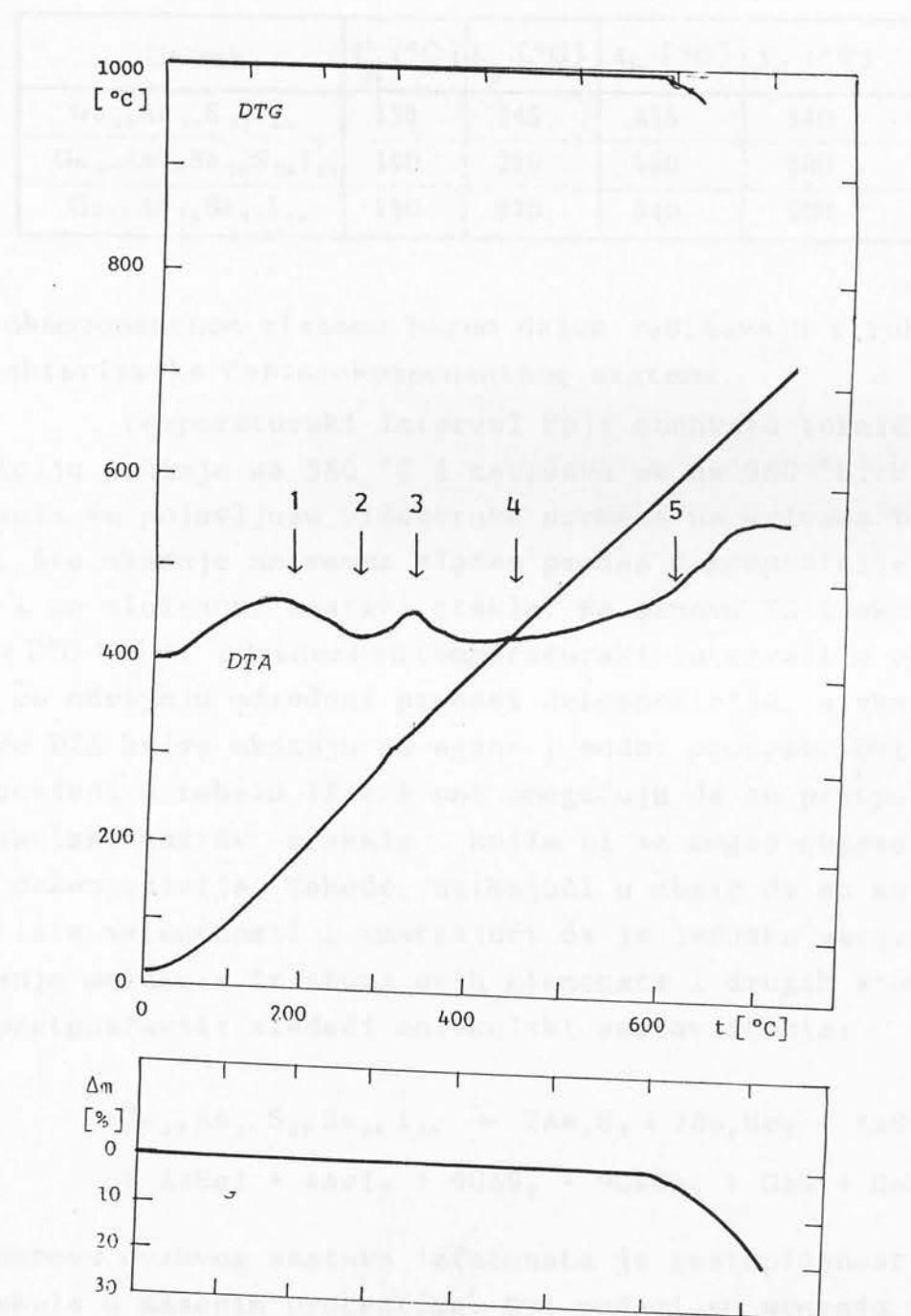
Na slikama 9.2. i 9.3. su prikazane DTA, TG i DTG krive za četvorokomponentne sastave $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14} \cdot \text{Se}_{52}\text{I}_{14}$. Ova merenja su izvršena samo do temperature dekompozicije uzorka, a karakteristične temperature su označene strelicama. U tabeli IX-1 su date ove temperature za sva tri uzorka. Iz tabele se zapaža da karakteristične tačke petokomponentnog sistema, koje karakterišu početke pojedinih faznih procesa, u okviru greške poklapaju se sa odgovarajućim temperaturama onog četvorokomponentnog sistema u kojem se taj proces javlja na nižoj temperaturi. To ukazuje da se u



S1. 9.1.: DTA, TG i DTG krive za $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$.



S1. 9.2.: DTA, TG i DTG krive za $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ do početka dekompozicije



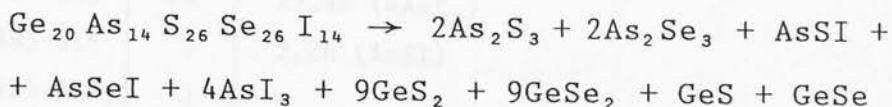
S1. 9.3.: DTA, TG i DTG krive za $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$ do početka dekompozicije

TABELA IX-1

Uzorak	t'_g [°C]	t_g [°C]	t_k [°C]	t_d [°C]
$Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$	155	245	315	540
$Ge_{20}As_{14}Se_{26}S_{26}I_{14}$	160	250	320	580
$Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$	180	270	340	600

petokomponentnom sistemu barem delom zadržavaju strukturne karakteristike četvorokomponentnog sistema.

Temperaturski interval koji obuhvata termičku dekompoziciju počinje na 580 °C i završava se na 980 °C. U ovom intervalu se pojavljuju višestruke promene na krivama TG, DTG i DTA, što ukazuje na veoma složen proces dekompozicije, a samim tim i na složenost sastava stakla. Na osnovu TG i eksternih tačaka DTG krive određeni su temperaturski intervali u okviru kojih se odvijaju određeni procesi dekompozicije, a ekstremne tačke DTA krive ukazuju na egzo- i endo- procese. Ovi podaci su unešeni u tabelu IX-2 i oni omogućuju da se prepostavi molekulski sastav stakala kojim bi se mogao objasniti proces dekompozicije. Takođe, uzimajući u obzir da su selen i sumpor iste valentnosti i smatrajući da je jednako verovatno formiranje molekula iz atoma ovih elemenata i drugih atoma, moguće je prepostaviti sledeći molekulski sastav stakla:



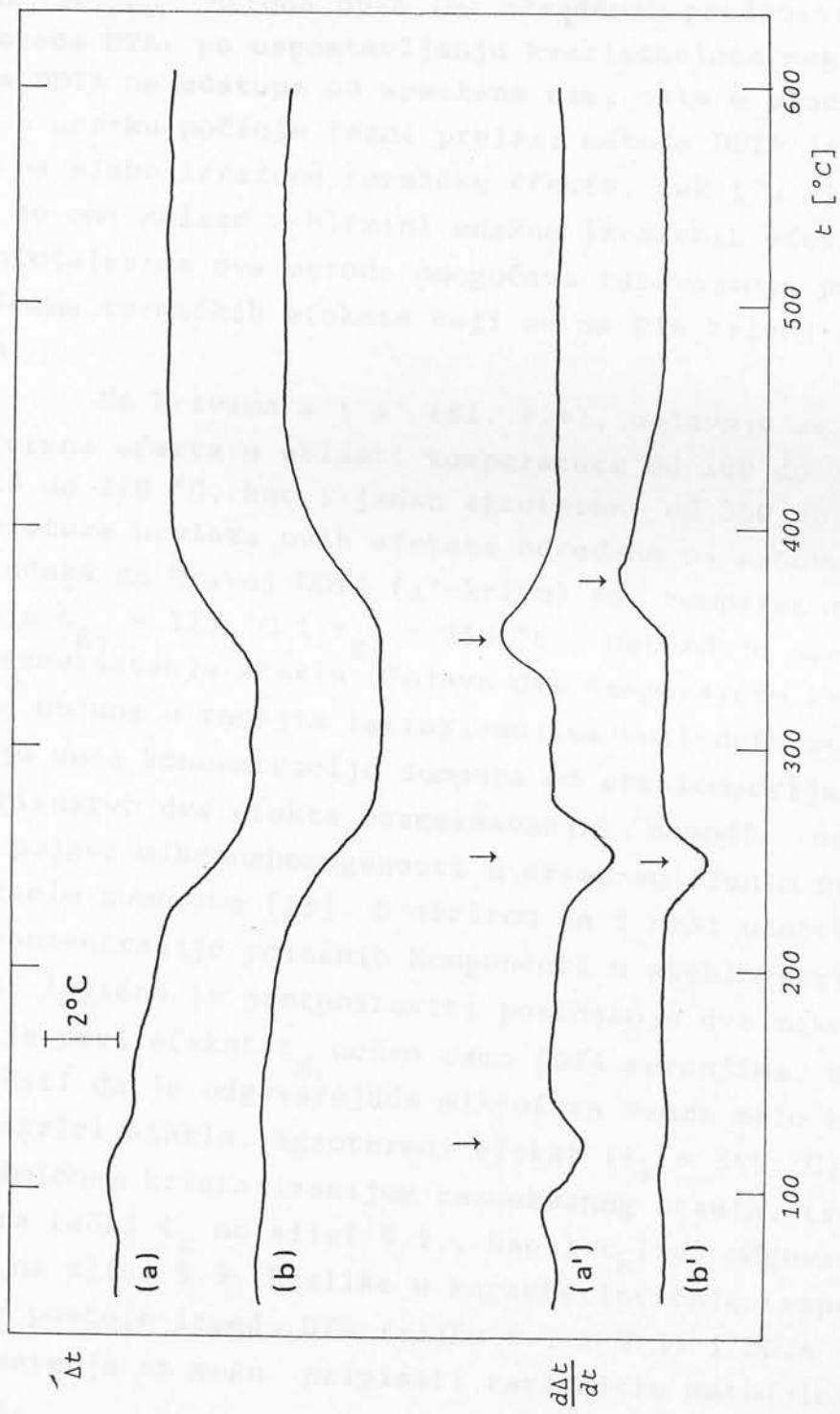
Na osnovu ovakvog sastava izračunata je zastupljenost pojedinih molekula u masenim procentima. Ovi podaci su uporedo uneti u tabelu IX-2, zajedno sa eksperimentalno određenim vrednostima procentualnog gubitka mase uzorka, vodeći računa o što boljem međusobnom slaganju ovih vrednosti. Prvi temperaturski interval od 580 do 620 °C ukazuje na gubitak mase od 2%, što bi se grubo moglo pripisati disocijaciji molekula GeS i GeSe, uz iz-

dvajanje S i Se u atmosferu. U sledećem temperaturskom intervalu sledi disocijacija molekula GeS_2 i GeSe_2 , i istovremeno izdvajanje As_2Se_3 molekula. Proces disocijacije GeS_2 i GeSe_2 teče uporedo sa oksidacijom Ge koji na vazduhu oksiduje počev od $600-700$ °C [9]. Teorijski izračunata izgubljena masa usled navedenih efekata dekompozicije, umanjena za procenat uvećanja mase usled oksidacije germanijuma, se veoma dobro slaže sa eksperimentalno određenom vrednošću ($31,31\%_{(\text{teor})} \approx 32\%_{(\text{eksp})}$). U ovom intervalu dekompozicije DTA kriva pokazuje blag egzotermni proces, što se može pripisati oksidaciji Ge. Dalji proces dekompozicije teče po navedenom redosledu u tabeli, gde je uočljivo relativno dobro slaganje između eksperimentalno i teorijski određenih masenih procenata. Ostatak mase uzorka nakon dekompozicije iznosi 29%, što je u potpunoj saglasnosti sa teorijski izračunatom vrednošću za GeO_2 u iznosu od 29,19%.

TABELA IX-2

Red. broj	ΔT [°C]	Δm [%]	
		eksp.	računato
1.	580-620	2	1,55 (GeS , GeSe)
2.	620-805	30	$27,89$ (9GeS_2 , 9GeSe_2) $10,80$ ($2\text{As}_2\text{Se}_3$)
3.	805-830	5	6,88 ($2\text{As}_2\text{S}_3$)
4.	830-885	26	25,44 (4AsI_3)
5.	885-915	3	3,26 (AsSI)
6.	915-925	3	
7.	925-980	2	$\} 3,92$ (AsSeI)
UKUPNO		71	70,81
OSTATAK		29	29,19 (20 GeO_2)

Na slici 9.4 prikazane su krive DTA (a,b) i DDTA (a', b' - krive prvog izvoda DTA) uzorka tretiranih u vakuumu od



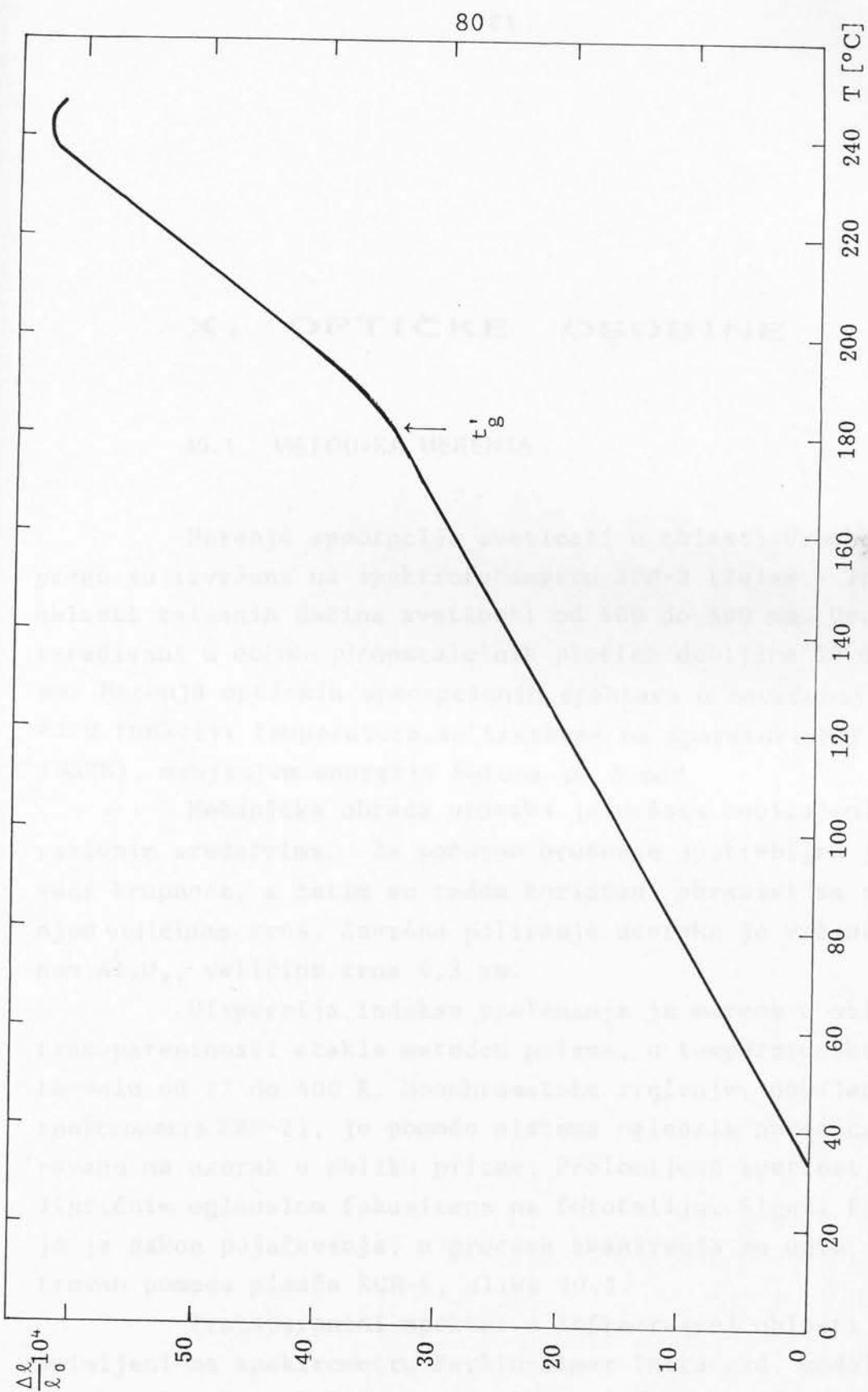
S1. 9.4.: Krive DTA (a,b) i DDTA (a',b') uzoraka tretiranih u vakuumu: a i a' - Ge₂₀As₁₄Se₂₆S₂₆I₁₄; b i b' - Ge₂₀As₁₄Se₅₂I₁₄.

$1,33 \cdot 10^{-5}$ kPa. Krive a i a' se odnose na uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26} \cdot \text{S}_{26}\text{I}_{14}$, dok se krive b i b' odnose na uzorak bez sumpora - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$. Metoda DDTA ima određenih prednosti u odnosu na metodu DTA: po uspostavljanju kvazistacionarnog režima kriva DDTA ne odstupa od apscisne ose, osim u slučajevima kada u uzorku počinje fazni prelaz; metoda DDTA je osetljivija na slabo izražene termičke efekte, čak i u slučajevima kada se oni nalaze u blizini snažno izraženih efekata, u nekim slučajevima ova metoda omogućava razdvajanja posebnih maksimuma termičkih efekata koji se na DTA krivoj stapaju u jedan.

Na krivama a i a' (sl. 9.4), uočavaju se dva endotermna efekta u oblasti temperatura od 100 do 150 °C i od 220 do 270 °C, kao i jedan egzotermni od 350 do 400 °C. Temperature prelaza ovih efekata određene na osnovu ekstremnih tačaka na krivoj DDTA (a'-kriva) su: temperature razmekšavanja $t_{g_1} = 125$ °C i $t_{g_2} = 250$ °C - potvrđuju složen karakter razmekšavanja stakla. Pojava dve temperature razmekšavanja je uočena u ranijim istraživanjima sulfidnih stakala u slučaju veće koncentracije sumpora od stehiometrijskog iznosa. Prisustvo dva efekta razmekšavanja navodi na zaključak o pojavi mikronehomogenosti u arsen-sulfidnim staklima obogaćenim sumporom [13]. S obzirom da i naši uzorci ne sadrže koncentracije polaznih komponenti u stehiometrijskom odnosu, logično je pretpostaviti postojanje dve mikrofaze. Pošto je prvi efekat t_{g_1} uočen samo DDTA merenjima, može se zaključiti da je odgovarajuća mikrofaza veoma malo zastupljena u matrici stakla. Egzotermni efekat ($t_k = 345$ °C), povezan sa delimičnom kristalizacijom razmekšanog stakla, treba da odgovara tački t_k na slici 9.1., kao i $t_k(\text{Se})$ odgovarajućem efektu na slici 9.3. Razlike u karakterističnim temperaturama koje postoje između DTA (slika 9.1 i 9.3) i DDTA (slika 9.4) merenja se mogu pripisati različitim metodološkim pristupima.

9.3. TEMPERATURSKI KOEFICIJENT LINEARNOG ŠIRENJA

Merenja temperaturskog koeficijenta širenja amorfnih uzoraka takođe može poslužiti i kao metoda za određivanje temperature razmekšavanja. Merenje termičkog širenja od sobne temperature do temperature pri kojoj dolazi do promene oblika uzorka pod dejstvom sopstvene težine, pokazuju različit nagib prave relativne promene dužine $\Delta\ell/\ell_0$ u funkciji temperature. Zavisnost relativne promene dužine uzorka od temperature je linearna i ima manji nagib do početka razmekšavanja, odnosno koeficijent linearog širenja α ima manju vrednost do t_g' , a od t_g' veću vrednost. Na slici 9.5. prikazana je relativna promena dužine za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{44}\text{S}_8\text{I}_{14}$. Sa grafika je uočljivo da zavisnost $\Delta\ell/\ell_0$ od temperature ima manji nagib do $t_g' = 185^\circ\text{C}$, a od ove temperature veći. Početak razmekšavanja na temperaturi $t_g' = 185^\circ\text{C}$ odgovara, u granicama greške, vrednosti utvrđenoj DTA merenjima. Koeficijent širenja ovog uzorka u temperaturskom intervalu od 35°C do 185°C iznosi $\alpha' = 24 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, a iznad 185°C $\alpha'' = 56 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.



S1. 9.5.: Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{44}\text{S}_8\text{I}_{14}$.

X. OPTIČKE OSOBINE

10.1. METODIKA MERENJA

Merenja apsorpcije svetlosti u oblasti Urbahovog praga su izvršena na spektrofotometru SPM-2 (Zeiss - Jena) u oblasti talasnih dužina svetlosti od 400 do 800 nm. Uzorci su izrađivani u obliku planparalelnih pločica debljine 50 do 80 µm. Merenja optičkih apsorpcionih spektara u navedenoj oblasti u funkciji temperature, su izvršena na aparaturi МДР-2 (SSSR), menjanjem energije fotona po 5 meV.

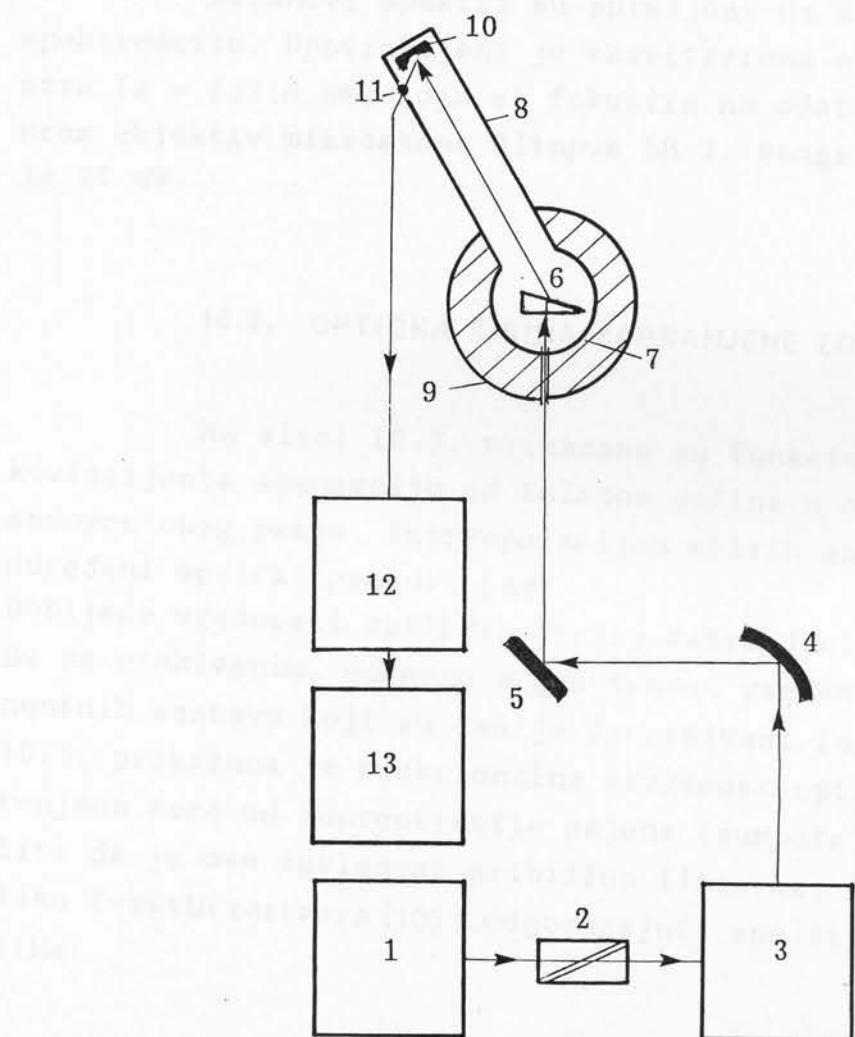
Mehanička obrada uzorka je vršena uobičajenim abrazivnim sredstvima. Za početno brušenje upotrebljen je prah veće krupnoće, a zatim su redom korišćeni abrazivi sa sve manjom veličinom zrna. Završno poliranje uzorka je vršeno prahom Al_2O_3 , veličine zrna 0,3 µm.

Disperzija indeksa prelamanja je merena u oblasti transparentnosti stakla metodom prizme, u temperaturskom intervalu od 77 do 400 K. Monohromatsko zračenje, dobijeno iz spektrometra ИКС-21, je pomoću sistema ogledala normalno usmeravano na uzorak u obliku prizme. Prelomljena svetlost je eliptičnim ogledalom fokusirana na fotoćeliju. Signal fotoćelije je nakon pojačavanja, u procesu skaniranja po uglu, registrovan pomoću pisača КСП-4, slika 10.1.

Transparentni spektri u infracrvenoj oblasti su snimljeni na spektrometru Perkin-Elmer Infracord, model 457, u oblasti talasnih brojeva od 200 do 4000 cm^{-1} . Uzorci su izrađivani u obliku planparalelnih pločica $10 \times 10 \text{ mm}$. Njihova minimalna debljina je iznosila 50 µm.

Transmisioni spektri u dalekoj infracrvenoj oblasti su snimljeni pomoću polarizacionog interferometra SPECAC -

10.1. Aparatura je razvijena učenstvom nekoliko naših profesora i studenta Fakulteta tehničkih znanosti u Beogradu. Uz mogućnost merenja indeksa prelamanja u običnim uvjetima, može se koristiti i specifična metoda merenja indeksa prelamanja uzoraka u sredini gornje plasti.



S1. 10.1.: Blok šema aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja; 1 - izvor svetlosti, 2 - polarizator, 3 - monohromator, 4 - sferno ogledalo, 5 - ravno ogledalo, 6 - uzorak, 7 - kružna ploča sa dijagfragmom (nosač uzorka), 8 - rotaciona ploča, 9 - goniometrijski sto, 10 - eliptično ogledalo, 11 - detektor zračenja, 12 - pojačavač signala, 13 - pisač

40000. Aparatura je opremljena šesnaestobitnim mikroprocesorom Sirius 1 sa 256000 bajta. To omogućava dobijanje spektara brzom Furijeovom (Fourier) transformacijom u spektralnoj oblasti od 3 do 500 cm⁻¹.

Ramanovi spektri su snimljeni na Z24 - DILOR Raman spektrometru. Upotrebljena je ekscitaciona svetlost He-Ne lasera ($\lambda = 632,8$ nm) koja se fokusira na odabrano mesto uzorka kroz objektiv mikroskopa Olimpus BH-2. Snaga lasera je iznosiла 20 mW.

10.2. OPTIČKA ŠIRINA ZABRANJENE ZONE

Na slici 10.2. prikazane su funkcionalne zavisnosti koeficijenta apsorpcije od talasne dužine u oblasti Urbahovog apsorpcionog praga. Ekstrapolacijom krivih za sve uzorce su određeni optički pragovi [69].

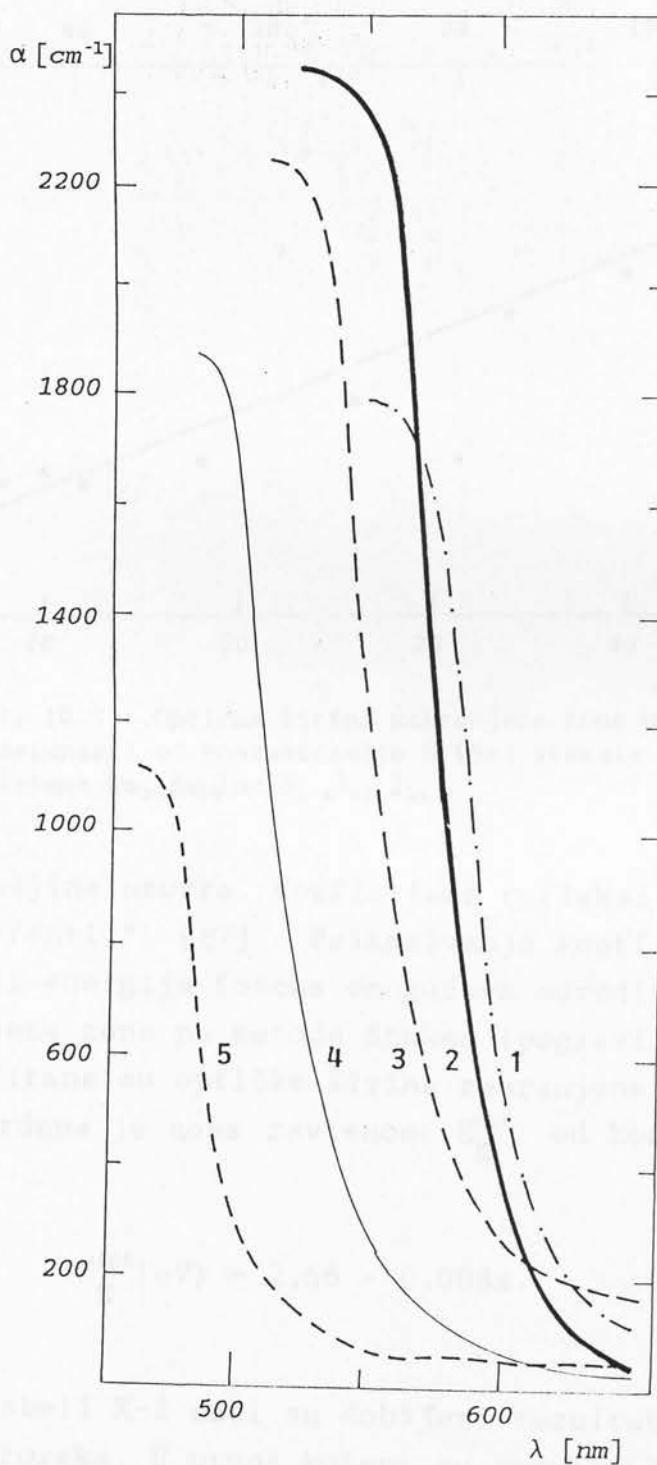
Dobijene vrednosti optičkih širina zabranjenih zona su u skladu sa očekivanim, odnosno u granicama vrednosti četvorokomponentnih sastava koji su ranije istraživani [68, 92]. Na slici 10.3. prikazana je funkcionalna zavisnost optičke širine zabranjene zone od koncentracije selena (sumpora). Može se zaključiti da je ova zavisnost približno linearна, što je karakteristika čvrstih rastvora [100]. Odgovarajući analitički izraz je oblika:

$$E_g^{\text{opt}}(\text{eV}) = 2,40 - 0,0077x \quad (10.1)$$

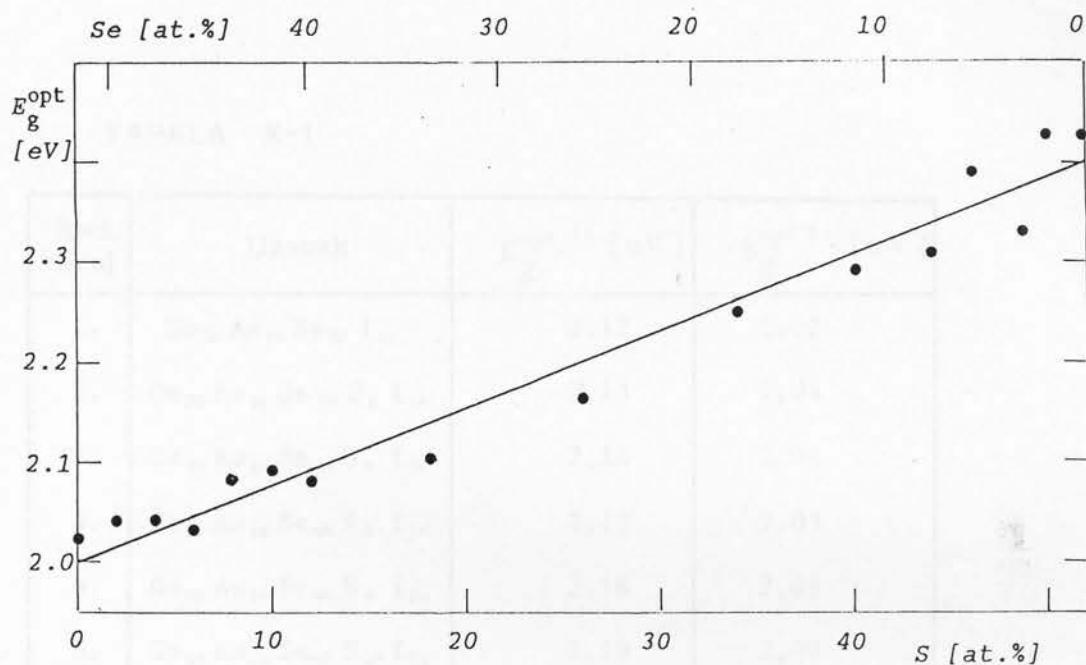
gde je x - koncentracija selena u at. %.

Rezultati za koeficijent apsorpcije, prikazani na slici 10.2. su dobijeni merenjem transparencije (T) uzorka bez uračunavanja regularne refleksije (R). Na slici 10.4. prikazana je zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona, uzimajući u obzir korekciju za regularnu refleksiju, prema [71]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2T} \quad (10.2)$$



S1. 10.2.: Apsorpcioni koeficijenti - kriva 1, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$; kriva 2, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{40}\text{S}_{12}\text{I}_{14}$, kriva 3, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$, kriva 4, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$, kriva 5, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$



S1. 10.3.: Optička širina zabranjene zone u zavisnosti od koncentracije S (Se) stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

gde je d - debљина uzorka. Koeficijent refleksije je računat kao $R = (n-1)^2/(n+1)^2$ [87]. Prikazivanje koeficijenta apsorpcije u funkciji energije fotona omogućava određivanje optičke širine zabranjene zone po metodu Štukea (poglavlje 4.1.5). Po ovom metodu očitane su optičke širine zabranjene zone za $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ i utvrđena je nova zavisnost E_g^{opt} od koncentracije selena x

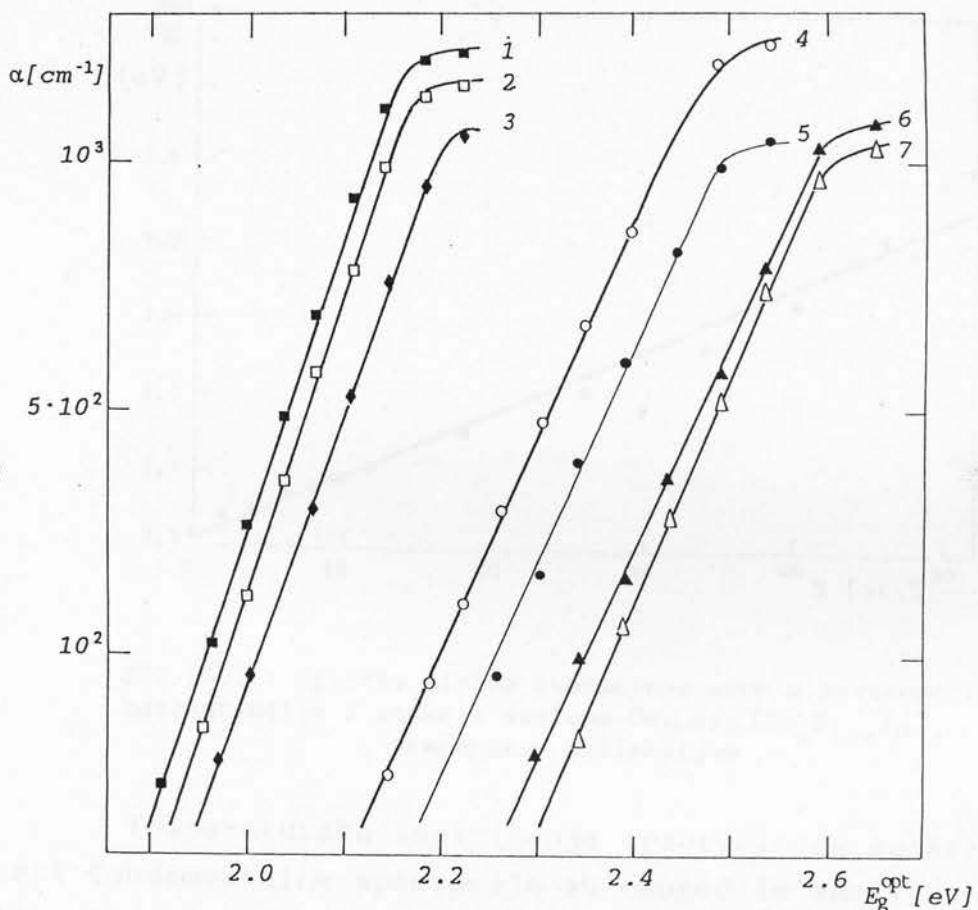
$$E_g^{\text{opt}}(\text{eV}) = 2,56 - 0,008x. \quad (10.3)$$

U tabeli X-1 dati su dobijeni rezultati za optičku širinu zone uzorka. U prvoj koloni su rezultati dobijeni ekstrapolacijom krivih sa slike 10.2., a u drugoj koloni E_g^{opt} je očitano sa grafika na slici 10.4. za vrednosti koeficijenta apsorpcije 10^3 cm^{-1} . Na slici 10.5. prikazana je optička širina zabranjene zone, sa korekcijom na refleksiju, u zavisnosti od sastava stakla.

TABELA X-1

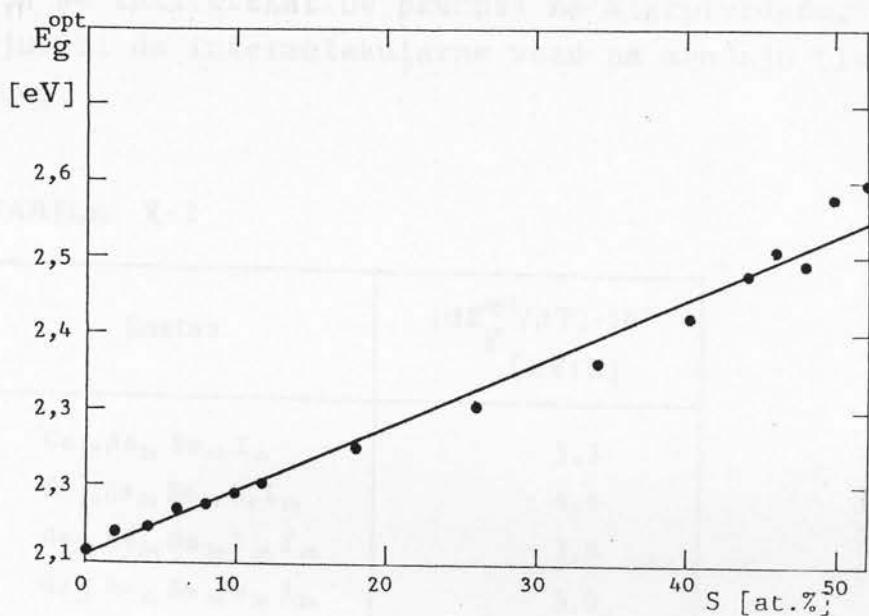
Red. broj	Uzorak	$E_g^{\text{opt } 1)} \text{ [eV]}$	$E_g^{\text{opt } 2)} \text{ [eV]}$
1.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₅₂ I ₁₄	2,12	2,02
2.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₅₀ S ₂ I ₁₄	2,13	2,04
3.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄₈ S ₄ I ₁₄	2,14	2,04
4.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄₆ S ₆ I ₁₄	2,17	2,03
5.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄₄ S ₈ I ₁₄	2,18	2,08
6.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄₂ S ₁₀ I ₁₄	2,19	2,09
7.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄₀ S ₁₂ I ₁₄	2,20	2,08
8.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₃₄ S ₁₈ I ₁₄	2,25	2,10
9.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₂₆ S ₂₆ I ₁₄	2,31	2,16
10.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₁₈ S ₃₄ I ₁₄	2,37	2,25
11.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₁₂ S ₄₀ I ₁₄	2,42	2,29
12.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₈ S ₄₄ I ₁₄	2,48	2,31
13.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₆ S ₄₆ I ₁₄	2,51	2,39
14.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₄ S ₄₈ I ₁₄	2,49	2,33
15.	Ge ₂₀ As ₁₄ Se ₂ S ₅₀ I ₁₄	2,57	2,43
16.	Ge ₂₀ As ₁₄ S ₅₂ I ₁₄	2,59	2,44

¹⁾ sa uračunatom refleksijom²⁾ vrednosti dobijene ekstrapolacijom



Sl. 10.4.: Koeficijenti apsorpcije za: 1 - $Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$; 2 - $Ge_{20}As_{14}Se_{48}S_4I_{14}$; 3 - $Ge_{20}As_{14}Se_{42}S_{10}I_{14}$; 4 - $Ge_{20}As_{14}Se_{12}S_{40}I_{14}$; 5 - $Ge_{20}As_{14}Se_8S_{44}I_{14}$; 6 - $Ge_{20}As_{14}Se_2S_{50}I_{14}$; 7 - $Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$.

Sa slike 10.4. se uočava da sastav $Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$ ima najveći nagib apsorpcionog praga. Zamena selena sa sumporom dovodi, ne samo do pomeranja, već i do umanjenja nagiba apsorpcionog praga. Uzimajući u obzir strukturni i fononski uticaj na položaj i nagib apsorpcionog praga, $\ln\alpha \sim D_{\text{str}} + D_{\text{fon}}$ (poglavlje 4.1.1), može se zaključiti da promena nagiba na slici 10.4. odražava izmenu strukture bližeg uređenja.



S1. 10.5.: Optička širina zabranjene zone u zavisnosti od koncentracije S stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$, sa uračunatom refleksijom

Temperaturska ispitivanja apsorpcionog spektra u oblasti fundamentalne apsorpcije su omogućile analizu promena optičke širine zone sa temperaturom, dE_g^{opt}/dT , u funkciji koncentracije sumpora, odnosno selena. Ova merenja su pokazala da u temperaturskoj oblasti od 77 do 400 K, E_g^{opt} linearno zavisi od temperature i može se opisati sledećim zakonom:

$$E_g^{\text{opt}}(T) = E_g^{\text{opt}}(77) + \beta T, \quad (10.4)$$

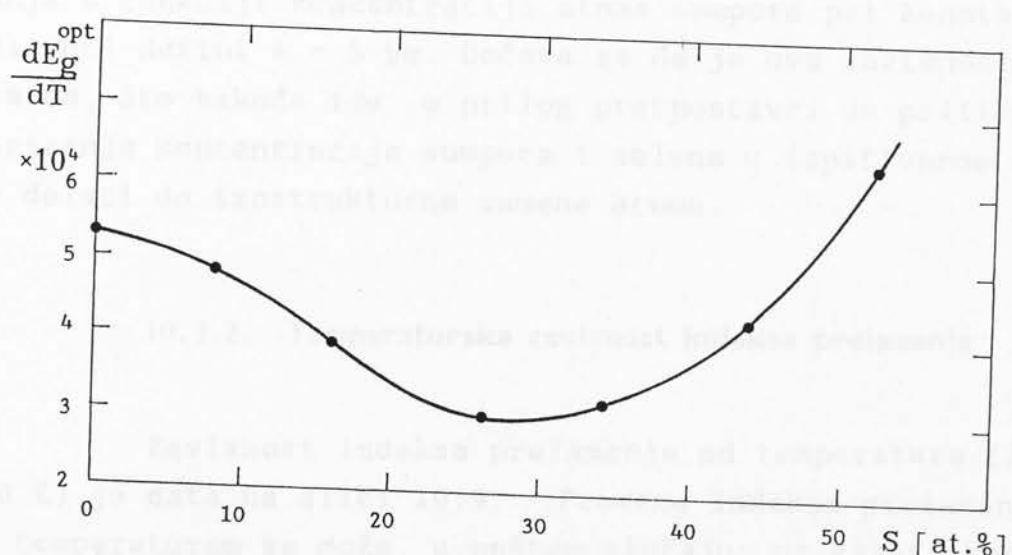
gde je $\beta = dE_g^{\text{opt}}/dT$, a $E_g^{\text{opt}}(77)$ - vrednost optičke širine zone pri 77 K. Vrednosti koeficijenta β su dati u tabeli X-2, a njegova koncentraciona zavisnost je prikazana grafički na slici 10.6. Na osnovu različitih vrednosti β može se zaključiti da prilikom variranja koncentracija sumpora i selena dolazi do promene čvrstoće veza matrice stakla, koja se odražava na fonski uticaj promene optičke širine zone. Uočava se da zavisnost β od koncentracije S(Se) ima minimum za približno ravnotežnu vrednost koncentracija sumpora i selena. Ovi rezultati

ukazuju da te strukturne jedinice imaju najveću energiju veze. S obzirom da se isti efekat ne prenosi na mikrotvrdoču, moglo bi se zaključiti da intermolekularne veze ne menjaju bitno svoj karakter.

10.6. Efekti sumpora na optičku širinu zone

TABELA X-2

Sastav	$(dE_g^{opt}/dT) \cdot 10^4$ [eV/K]
$Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$	- 5,3
$Ge_{20}As_{14}Se_{44}S_8I_{14}$	- 4,8
$Ge_{20}As_{14}Se_{34}S_{18}I_{14}$	- 3,9
$Ge_{20}As_{14}Se_{26}S_{26}I_{14}$	- 3,0
$Ge_{20}As_{14}Se_{18}S_{34}I_{14}$	- 3,2
$Ge_{20}As_{14}Se_8S_{44}I_{14}$	- 4,3
$Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$	- 6,3



Sl. 10.6.: Promena optičke širine zone sa temperaturom u funkciji koncentracije sumpora

10.3. INDEKS PRELAMANJA

10.3.1. Disperzija indeksa prelamanja

Za ocenu mogućnosti praktične primene stakala sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ u uređajima opto- i mikroelektronike, osim poznavanja oblasti transparencije, neophodno je znati i spektralnu zavisnost indeksa prelamanja. Na slici 10.7. prikazana je disperzija indeksa prelamanja. Vidi se da najveće vrednosti indeksa prelamanja ima sastav $Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$. Povećanjem koncentracije sumpora na račun koncentracije selena, umanjuje se indeks prelamanja. Uočena kontinualna promena disperzije indeksa prelamanja ukazuje na odsustvo apsorpcionih pikova u ovom delu spektra. Pri umanjenju talasne dužine uočava se nagli porast indeksa prelamanja, uslovljen početkom fundamentalne apsorpcije.

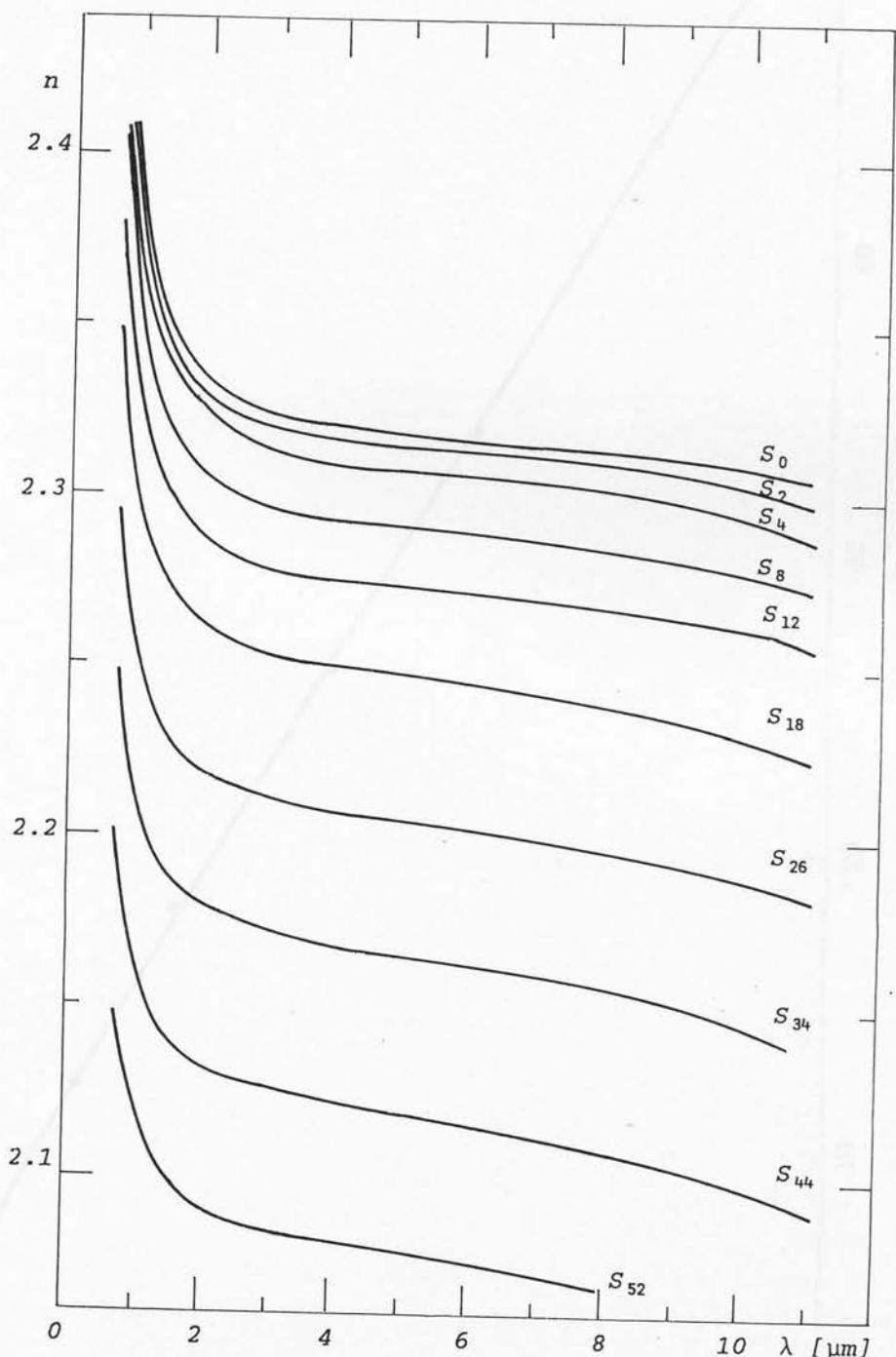
Na slici 10.8. prikazana je promena indeksa prelamanja u funkciji koncentracije atoma sumpora pri konstantnoj talasnoj dužini $\lambda = 5 \mu m$. Uočava se da je ova zavisnost linearna, što takođe ide u prilog pretpostavci da prilikom variranja koncentracija sumpora i selena u ispitivanom sistemu dolazi do izostrukturne zamene atoma.

10.3.2. Temperaturska zavisnost indeksa prelamanja

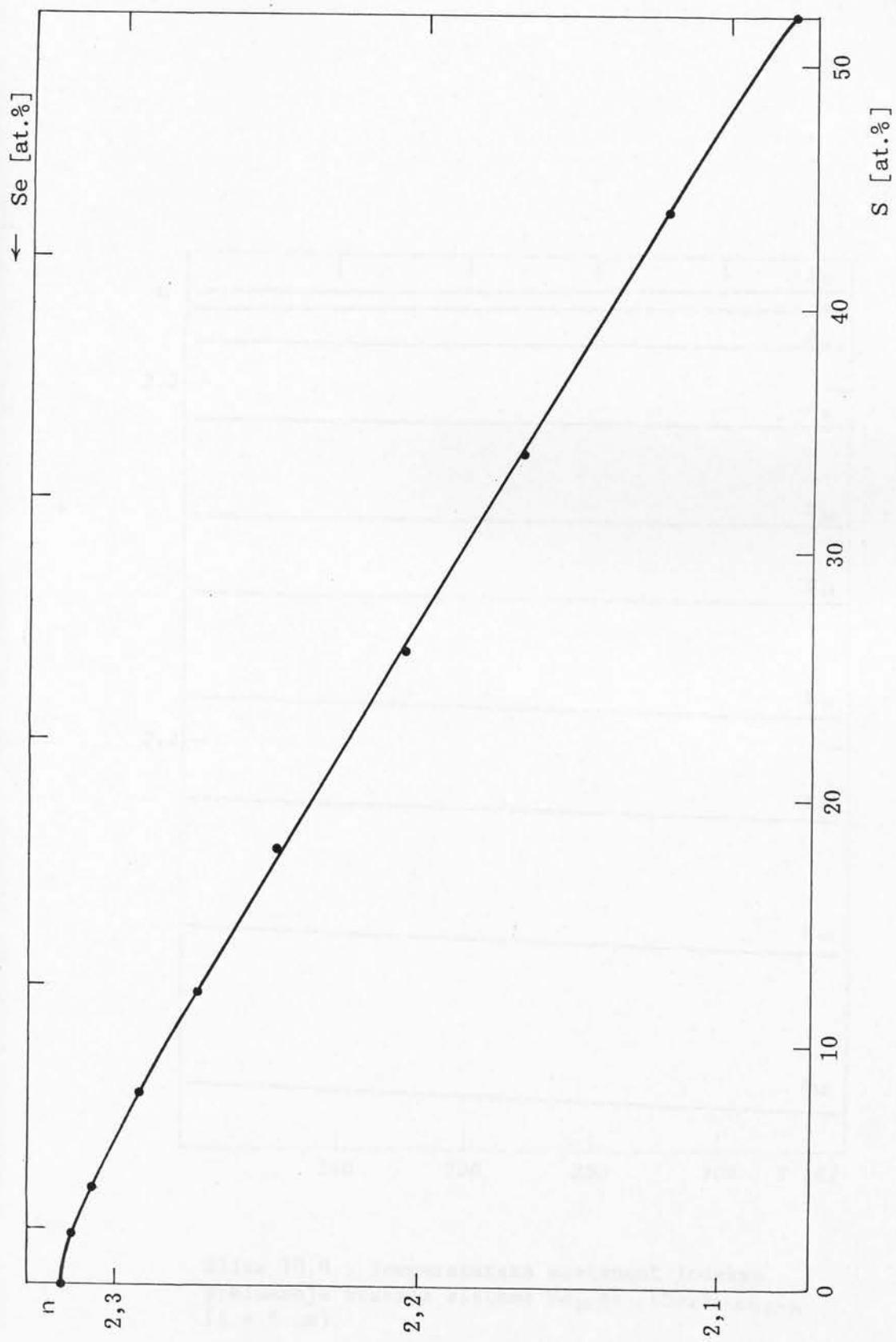
Zavisnost indeksa prelamanja od temperature ($77 < T < 400 K$) je data na slici 10.9. Promena indeksa prelamanja sa temperaturom se može, u opštem slučaju, prikazati kao [90]:

$$\frac{1}{n^3} \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} - 3 \frac{1}{\ell} \frac{\Delta \ell}{\Delta T} \right), \quad (10.5)$$

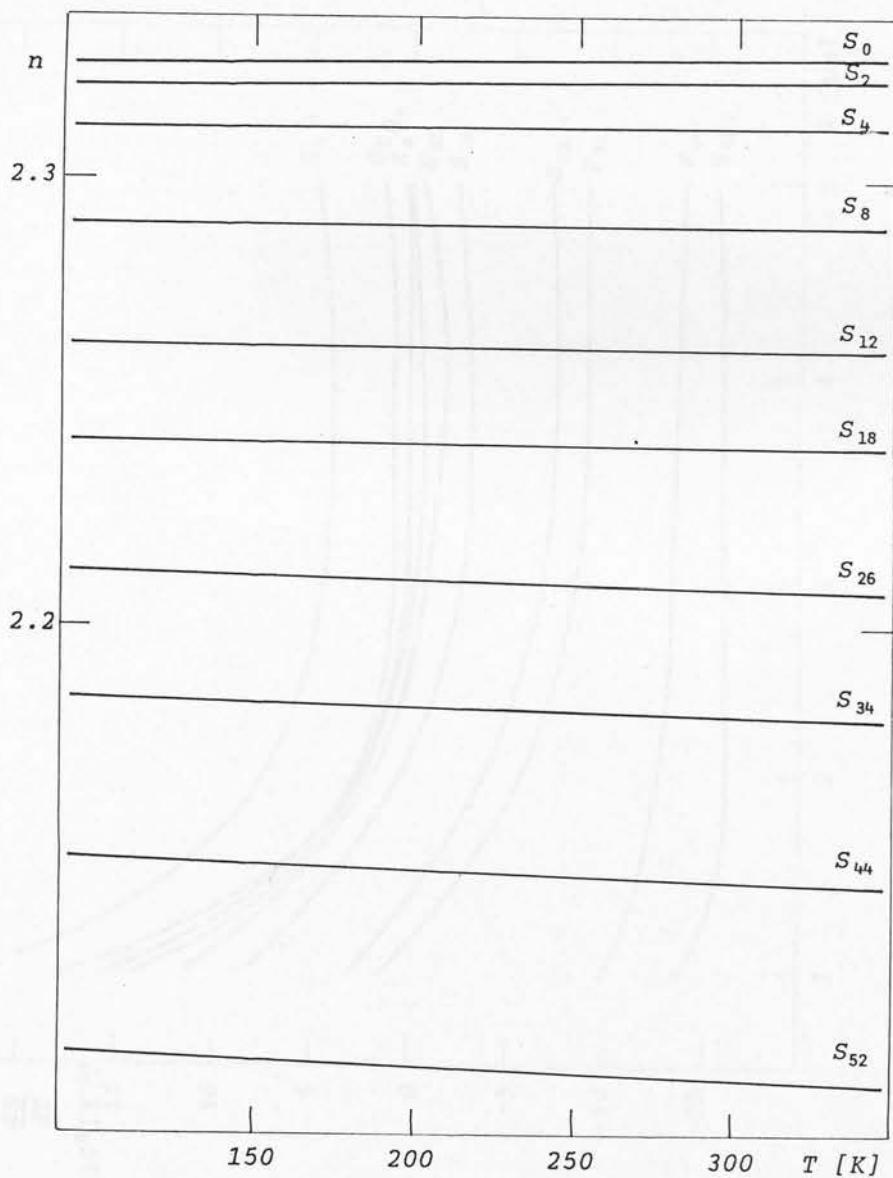
gde je R - molarna refrakcija i $\Delta \ell / \ell \Delta T$ - temperaturski koeficijent linearног širenja. Prvi član na desnoj strani (10.5) ka-



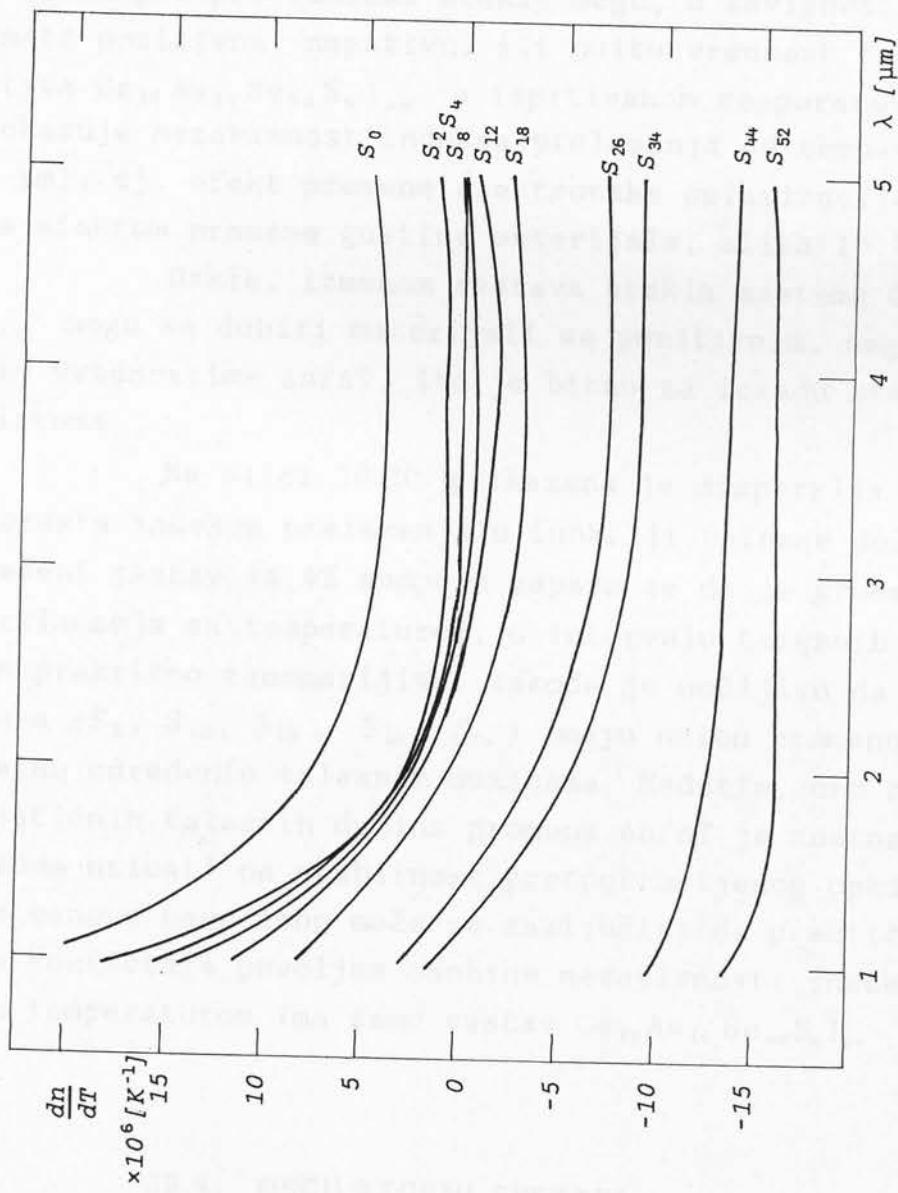
S1. 10.7.: Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.



Sl. 10.8.: Promena indeksa prelamanja uzoraka $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_x\text{S}_{1-x}\text{T}_{14}$ u funkciji koncentracije $S(\text{Se})$ za $\lambda = 5 \mu\text{m}$.



Slika 10.9.: Temperaturska zavisnost indeksa prelamanja stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ ($\lambda = 5 \mu\text{m}$).



Sl. 10.10.: Disperzija temperaturskog prirasta indeksa prelamanja stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

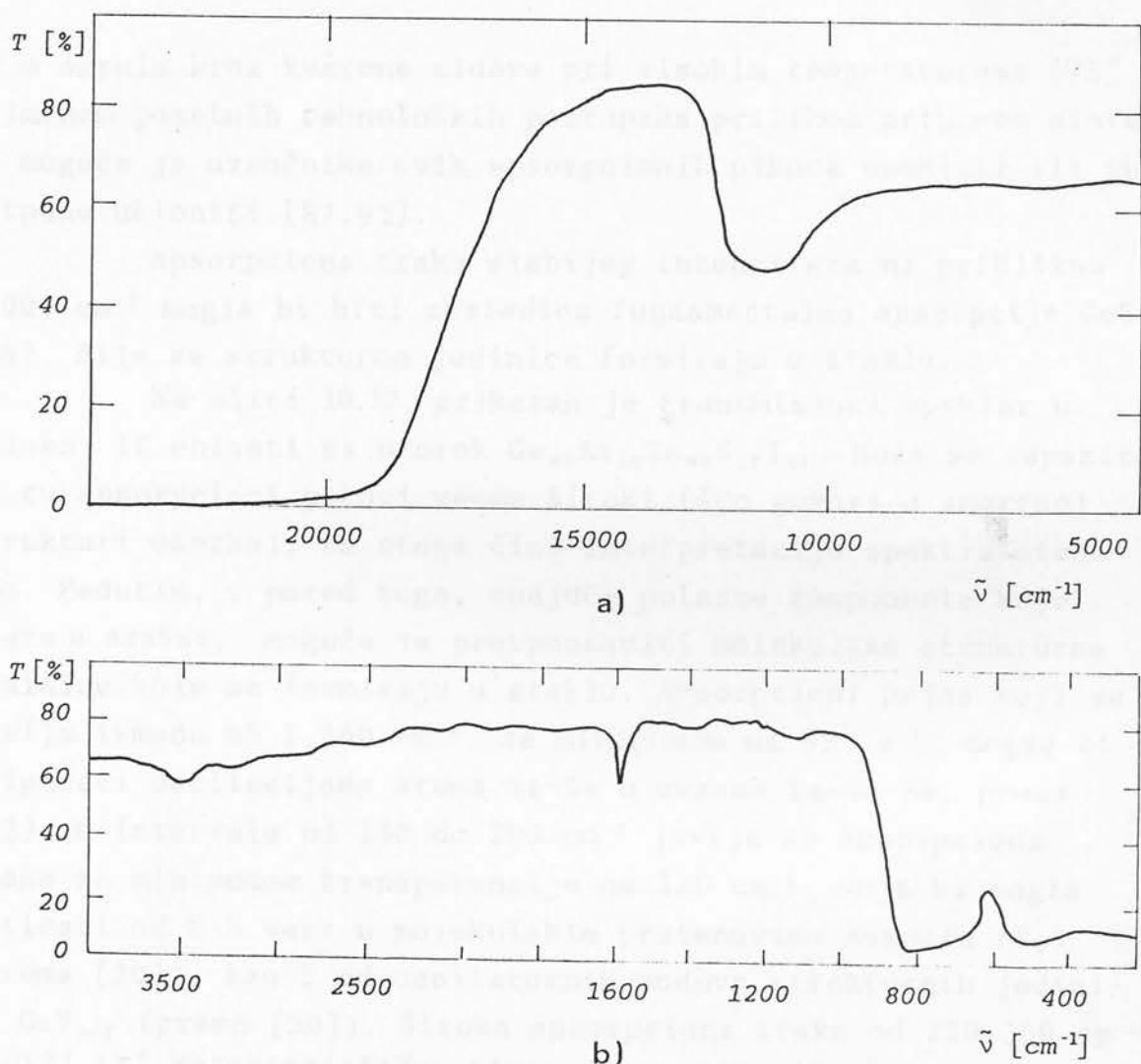
rakteriše uticaj elektronske polarizacije atoma materijala i on je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale [86]. Drugi član doprinosi promeni indeksa prelamanja usled izmene gustine materijala sa temperaturom. Za razliku od oksidnih stakala kod kojih je prvi član u (10.5) znatno veći od drugog [88], halkogenidna poluprovodnička stakla mogu, u zavisnosti od sastava imati pozitivnu, negativnu ili nultu vrednost $\Delta n/\Delta T$. Staklo sastava $Ge_{20}As_{14}Se_{48}S_4I_{14}$ u ispitivanom temperaturskom intervalu pokazuje nezavisnost indeksa prelamanja od temperature (za $\lambda = 5 \mu m$), tj. efekt promene elektronske polarizacije kompenzuje se efektom promene gustine materijala, slika 10.9.

Dakle, izmenom sastava stakla sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ mogu se dobiti materijali sa pozitivnim, negativnim i nultim vrednostima $\Delta n/\Delta T$, što je bitno za izradu stabilnih optičkih sistema.

Na slici 10.10. prikazana je disperzija temperaturskog porasta indeksa prelamanja u funkciji talasne dužine. Za navedeni sastav sa 4% sumpora zapaža se da je promena indeksa prelamanja sa temperaturom, u intervalu talasnih dužina 3-5 μm praktično zanemarljiva. Takođe je uočljivo da još pet uzoraka (S_8 , S_{12} , S_{18} , S_{26} , S_{34}) imaju nultu promenu $\Delta n/\Delta T$ pri tačno određenim talasnim dužinama. Međutim, oko ovih karakterističnih talasnih dužina promena $\Delta n/\Delta T$ je znatna, što može veoma uticati na stabilnost prepostavljenog optičkog sistema. Na osnovu navedenog može se zaključiti da praktičnu perspektivu korišćenja povoljne osobine nezavisnosti indeksa prelamanja sa temperaturom ima samo sastav $Ge_{20}As_{14}Se_{48}S_4I_{14}$.

10.4. OSCILATORNI SPEKTRI

Ispitivana stakla sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ pokazuju visoku prozračnost u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra, u širokom intervalu talasnih dužina od $\sim 500-12500 nm$. Na slikama 10.11.a i 10.11.b prikazani su tipični transparentni spek-



S1. 10.11.: Transparentni spektri za $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$

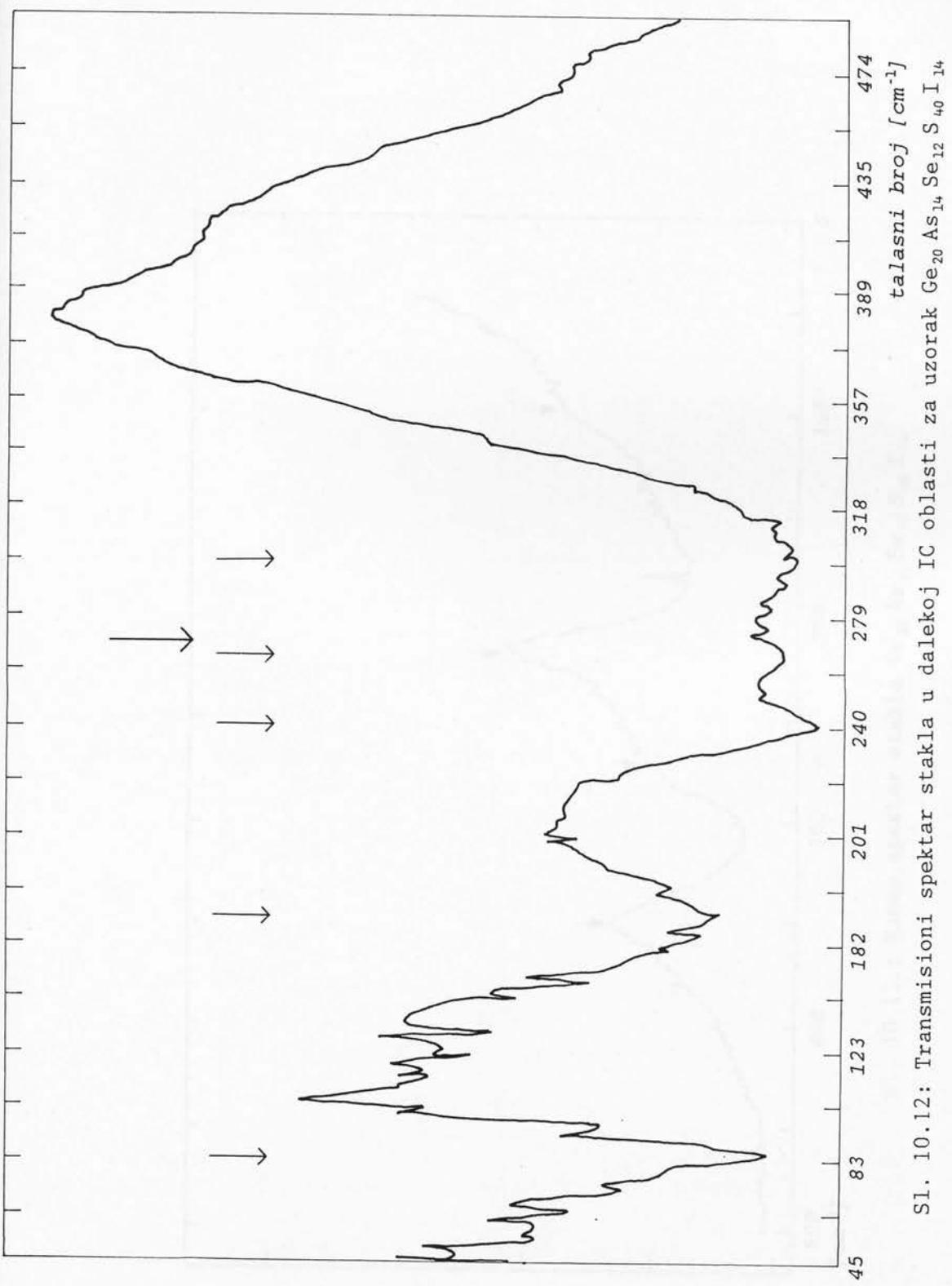
tri za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$ čija je debljina iznosila $50 \mu\text{m}$. Vidi se da ova debljina omogućava transparentnost stakla $\sim 70\%$ sve do 850 cm^{-1} . Snažna apsorpcija na 850 cm^{-1} je uslovljena karakterističnim oscilacijama As-S i As-I veza [69, 93], što pretstavlja početak mnogofononske apsorpcije, svojstven za halogenidna stakla koja sadrže As, S, Se [87, 93]. Takođe, uočljivi su i manji apsorpcioni pikovi na 3570 cm^{-1} i 1590 cm^{-1} . Pik na 3570 cm^{-1} je uslovljen prisustvom molekularno apsorbovane vode u sastavu stakla [93], dok pik na 1590 cm^{-1} potiče od prisustva OH-grupe u staklu [64, 93]. Pretpostavlja se, na osnovu izvedenih sinteza uzorka istog sastava pod različitim režimima [93], da je prisustvo kiseonika uslovljeno neželjenim unošenjem zajedno sa komponentama prilikom punjenja ampule. Vodonik dospe-

va u ampulu kroz kvarcne zidove pri visokim temperaturama [93]. Primenom posebnih tehnoloških postupaka prilikom pripreme sinteze moguće je uzročnike ovih apsorpcionih pikova umanjiti ili ih potpuno ukloniti [87, 93].

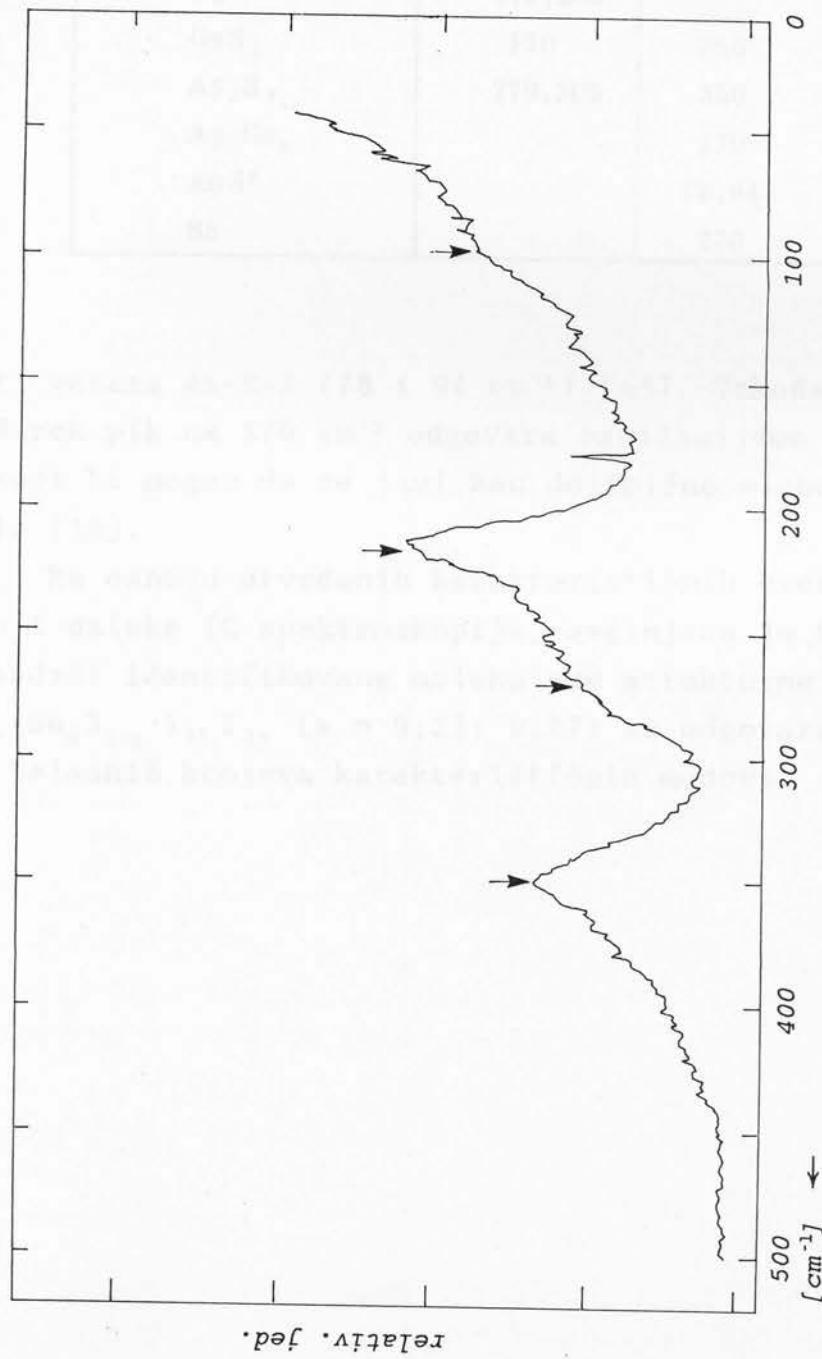
Apsorpciona traka slabijeg intenziteta na približno 12000 cm^{-1} mogla bi biti posledica fundamentalne apsorpcije GeSe₂ [46], čije se strukturne jedinice formiraju u staklu.

Na slici 10.12. prikazan je transmisioni spektar u dalekoj IC oblasti za uzorak Ge₂₀As₁₄Se₄₀S₁₂I₁₄. Može se zapaziti da su apsorpcioni pikovi veoma široki (što govori o amorfnoj strukturi uzorka), te stoga čini interpretaciju spektra otežanom. Međutim, i pored toga, znajući polazne komponente koje ulaze u sastav, moguće je pretpostaviti molekulske strukturne jedinice koje se formiraju u staklu. Apsorpcioni pojasi koji se javlja između 65 i 100 cm^{-1} , sa minimumom na 85 cm^{-1} , mogao bi pripadati oscilacijama atoma Se-Se u vezama Se-Ge-Se, prema [32]. U intervalu od 150 do 200 cm^{-1} javlja se apsorpciona traka sa minimumom transparencije na 170 cm^{-1} , koja bi mogla poticati od S-S veza u molekulskim prstenovima sumpora (S₈) (prema [20]), kao i od oscilatornih modova strukturnih jedinica GeS_{4/2} (prema [50]). Široka apsorpciona traka od 220-360 cm^{-1} sadrži tri karakteristična minimuma na 242, 270 i 300 cm^{-1} , što ukazuje na višestruku apsorpciju od strane više strukturnih jedinica. Prvi apsorpcioni pik (240 cm^{-1}) je karakterističan za oscilacije molekulskih prstenova S₈ [20], kao i za oscilacije strukturnih jedinica GeSe_{4/2} [52]. Drugi, (270 cm^{-1}) i treći (305 cm^{-1}) apsorpcioni pikovi mogli bi se pripisati oscilacijama molekulskih strukturnih jedinica AsS_{3/2} [52, 65].

Na slici 10.13. prikazan je Raman spektar za staklo sastava Ge₂₀As₁₄Se₁₂S₄₀I₁₄. Izražen maksimum na 350 cm^{-1} se može pripisati oscilacijama veze As-S i Ge-S, dok maksimumu na 220 cm^{-1} odgovaraju oscilacije veza As-Se i Ge-Se [16, 37]. Na osnovu toga može se pretpostaviti postojanje molekulskih strukturnih jedinica AsS_{3/2}, GeS_{4/2}, AsSe_{3/2} i GeSe_{4/2} u matrici stakla. Veoma slab i širok pik između 70 i 110 cm^{-1} može se



S1. 10.12: Transmissioni spektar stakla u dalekoj IC oblasti za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$



S1. 10.13.: Raman spektar stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$

TABELA X-3

Molekul	Talasni broj [cm ⁻¹]	
	IC	Raman
GeSe ₂	85, 240	220
S ₈	170, 240	
GeS ₂	170	350
As ₂ S ₃	270, 305	350
As ₂ Se ₃		220
AsSI		78, 94
Se		270

pripisati vezama As-S-I (78 i 94 cm⁻¹) [45]. Takođe, veoma slab i širok pik na 270 cm⁻¹ odgovara oscilacijama veza u amorfnom Se koji bi mogao da se javi kao delimično slobodan u matrići stakla [18].

Na osnovu utvrđenih karakterističnih oscilacija, pomoću Raman i daleke IC spektroskopije, sačinjena je tabela X-3. Tabela sadrži identifikovane molekulske strukturne jedinice u Ge₂₀As₁₄(Se_xS_{1-x})₅₂I₁₄ (x = 0,23; 0,77) sa odgovarajućim vrednostima talasnih brojeva karakterističnih modova.

Na slici II-1. je prikazan rezultat spektroskopije IR i Raman spektroscopije na polikristalnoj mukti-faznoj matričnoj oblozi i polikristalnoj plitadi sa sestavljenim kompozitnim i polimernim spiskom halogenidnih stakala (glasses X). Prikaz, ujedno krozetički izlaz laserskog zračenja sa slike II-1. u obliku karakteristike formne faze, odgovara je u oblasti gazu spektrofotometrijskog praga. Na slici II-1. je se metri ukorak (metri scale), u prikazanu i-konfliktni spektrofotografiji (i), a oblasti (oblasti) praga.

Na slici II-2. prikazani je rezultat spektroskopije IR i Raman spektroscopije od koncentracije stakla. Vrednost koncentracije je 50%. Še uže, sa nešto manjom vrednosću primenjene dinovoj optičkoj skupine zakrećenja (DOD).

Na slici II-3. prikazani su rezultati i-fotolitografski spektrovi nekih drugih trikromatskih stakala, takođe

XI. FOTOLUMINESCENCIJA

11.1. METODIKA MERENJA

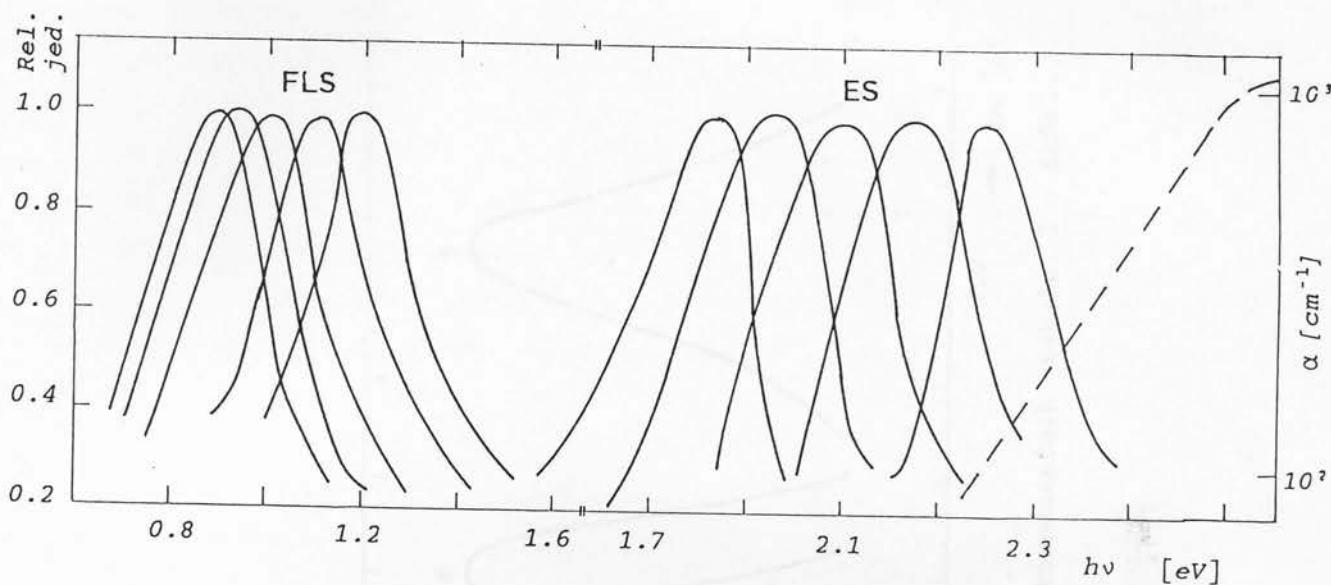
Za snimanje fotoluminescentnih spektara stakala ko-
rišćen je monohromator ИКМ-1. Fotoekscitacija uzoraka je vr-
šena pomoću lampe ДКСШ-1000. Uzorci su pripremani u obliku
poliranih planparalelnih pločica dimenzija $8 \times 5 \times 1$ mm. Mere-
nja su sprovedena pri temperaturi uzoraka od 77 K.

11.2. FOTOLUMINESCENTNI SPEKTRI

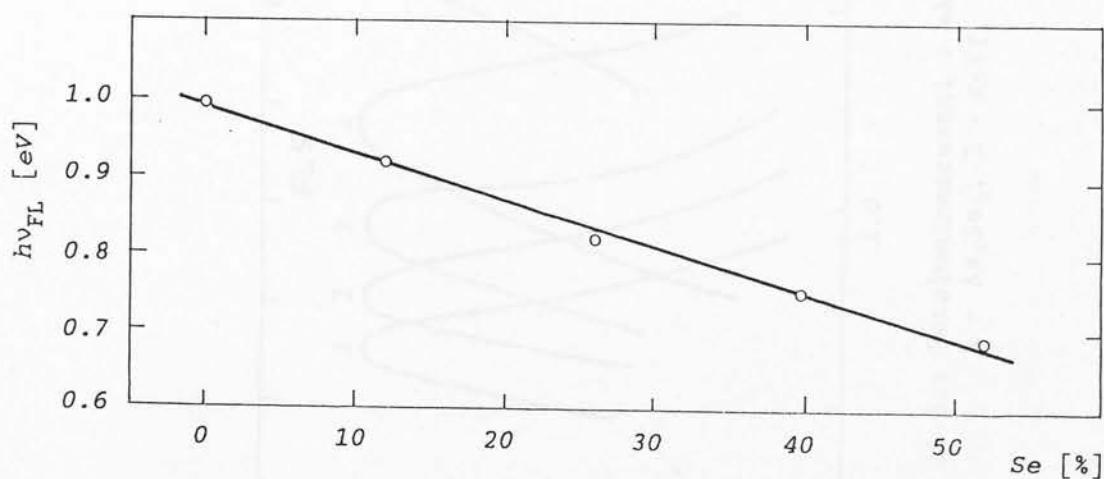
Na slici 11.1. prikazani su ekscitacioni spektri
luminescencije (ES) i spektri fotoluminescencije (FLS) ispitivanih
stakala. Uočljivo je da su spektri fotoluminescencije
po svom obliku i položaju u skladu sa osnovnim karakteristikama
fotoluminescentnih spektara halkogenidnih stakala (glava V).
Takođe, najveći kvantni izlaz luminescencije se ostvaruje eks-
citacijom fotonima čija energija je u oblasti repa apsorpcionog
praga. Na slici 11.1. je za peti uzorak ($\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$)
prikazan i koeficijent apsorpcije (α), u oblasti Urbahovog
praga.

Na slici 11.2. prikazana je zavisnost energije maksimuma
fotoluminescencije od koncentracije selen-a. Vrednosti
energija na kojima se nalaze maksimumi odgovaraju približno
polovini optičke širine zabranjene zone (E_g^{opt}).

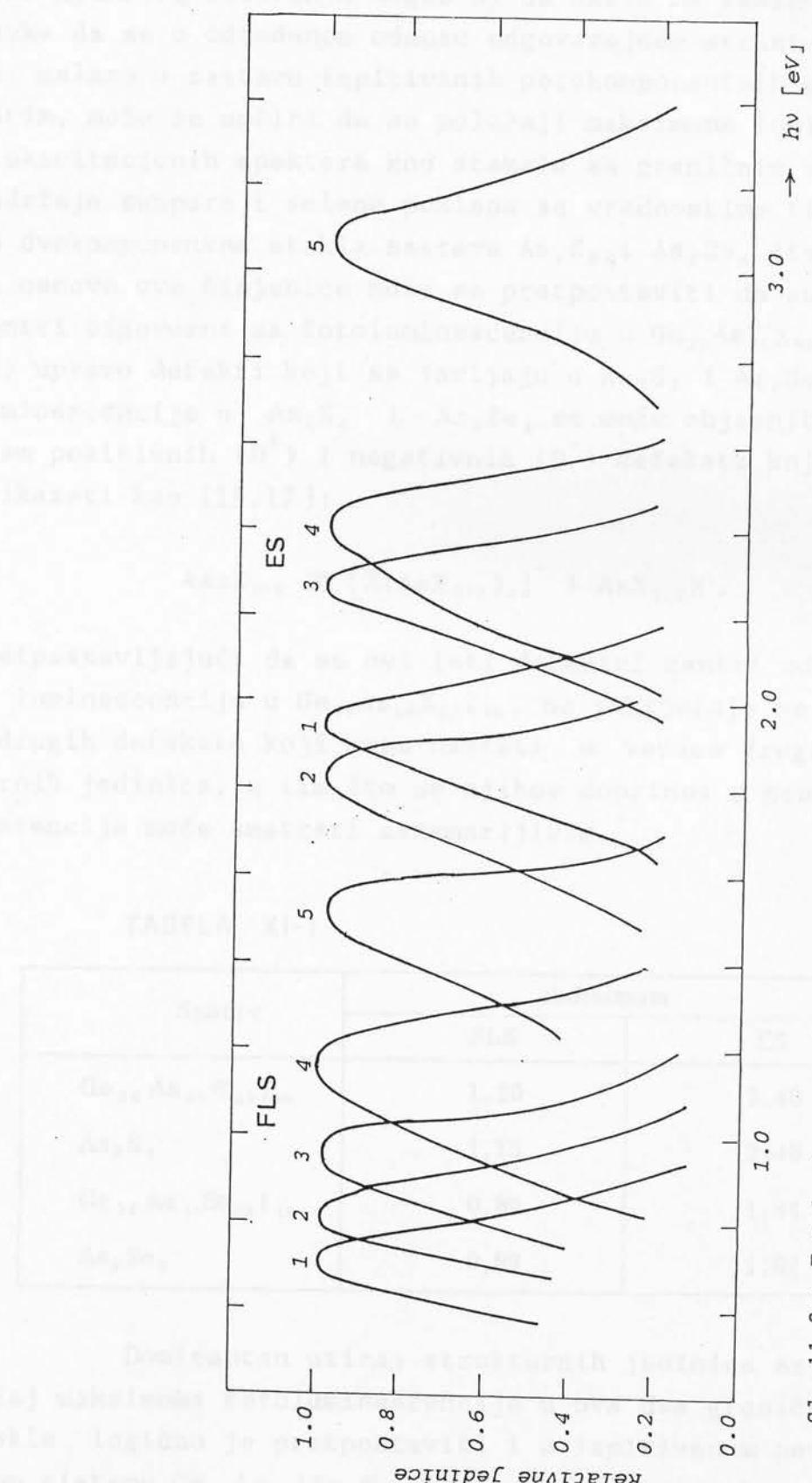
Na slici 11.3. prikazani su ekscitacioni i fotolumi-
nescentni spektri nekih dvo- i trokomponentnih stakala. Inter-



S1. 11.1.: Fotoluminescentni i ekscitacioni spektri halkogenidnih stakala sastava: 1 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$, 2 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{40}\text{S}_{12}\text{I}_{14}$, 3 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{26}\text{S}_{26}\text{I}_{14}$, 4 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{12}\text{S}_{40}\text{I}_{14}$ i 5 - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$. Isprekidana kriva predstavlja koeficijent apsorpcije u oblasti Urbahovog praga za uzorak 5

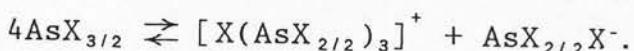


S1. 11.2.: Energije maksimuma fotoluminescencije u zavisnosti od koncentracije Se u staklima $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$



Sl. 11.3.: Fotoluminescentni i ekscitacioni spektri dvo- i trokomponentnih stakala: 1 - AsSeI,
2 - As₂Se₃, 3 - AsSI, 4 - As₂S₃ i 5 - GeS₂.

val njihovog lociranja mogao bi da ukaže na realnost pretpostavke da se u određenom odnosu odgovarajuće strukturne jedinice nalaze u sastavu ispitivanih petokomponentnih stakala. Međutim, može se uočiti da se položaji maksimuma luminescentnih i ekscitacionih spektara kod stakala sa graničnim vrednostima sadržaja sumpora i selena poklapa sa vrednostima tih veličina za dvokomponentna stakla sastava As_2S_3 i As_2Se_3 (tabela XI-1). Na osnovu ove činjenice može se pretpostaviti da su defektni centri odgovorni za fotoluminescenciju u $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{X}_{52}\text{I}_{14}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) upravo defekti koji se javljaju u As_2S_3 i As_2Se_3 . Pojava luminescencije u As_2S_3 i As_2Se_3 se može objasniti postojanjem pozitivnih (D^+) i negativnih (D^-) defekata koji se mogu prikazati kao [15, 17]:



Prepostavljujući da su ovi isti defektni centri odgovorni i za luminescenciju u $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{X}_{52}\text{I}_{14}$, ne isključuje se postojanje i drugih defekata koji mogu nastati u vezama drugih strukturnih jedinica, s tim što se njihov doprinos u procesu luminescencije može smatrati zanemarljivim.

TABELA XI-1

Sastav	maksimum	
	FLS	ES
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$	1,20	2,40
As_2S_3	1,15	2,40
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$	0,89	1,84
As_2Se_3	0,88	1,82

Dominantan uticaj strukturnih jedinica As_2X_3 na položaj maksimuma fotoluminescencije u ova dva granična sastava stakla logično je pretpostaviti i u ispitivanom petokomponentnom sistemu $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$. Linearna zavisnost položaja maksimuma od koncentracije S (Se) ide u prilog pretpostavci o

stvaranju strukturnih jedinica oblika $As_2S_ySe_{3-y}$ ($y = 1,2$). Prema autorima [23, 44], formiranje ovakvih strukturnih jedinica u sistemu As-S-Se je vrlo verovatno, uzimajući u obzir približne vrednosti energije veze As-S i As-Se. Na taj način, zamena atoma S sa atomima Se u petokomponentnom sistemu doveđi do obrazovanja novih strukturnih jedinica čiji nanelektrisani defekti menjaju položaj unutar zabranjene zone, i istovremeno sa umanjenjem širine zabranjene zone, doveđe do pomeranja maksimuma fotoluminescencije od 1,2 eV do 0,89 eV.

12.1. METODIKA MEREVIMA

Uzorci su mjereni u zavisnosti o temperaturi i strujnom toku. Uzorci su oblik paralelogramnih trapezova s 1×10 mm, debljinom od 1,5 mm i površinskom površinom od 1,5 cm². Kao izmjeravajuća jedinicu je koristila se 3,7 na 0,8 μm.

Magnetska usporljivost je bila mjerena početkom (korak 1) mjerila se u gornjoj temperaturi, a zatim se mjerila do 12. Kao stručni kriterij je smatran rezultat, kada dimenzije početke ne mijenjaju vrednost. Apsolutna vrijednost magnetske usporljivosti je mjerena magnetometarskim metodom početkom (korak 2). Korak 3 mjeri je potrebno da se mjeri magnetska usporljivost u preostalim pozicijama. Istraživanje je završeno sa mjerljivom magnetskom usporljivostom.

12.2. MAGNETNA SVOJSTVA UZORAKA

Uzorci su pokazivali poluprovodničke slike pokazuju dijagonalne usporljivosti. Određivanje odnosa dijagonale λ_{111} i paralelograma λ_{100} kroz koju se mjeri magnetska usporljivost, daje vrednost $\lambda_{111}/\lambda_{100}$. Izračunajući polarizaciju (1) početne vrednosti (1), upotrebovačke je uveo u učinku definiciju magnetske usporljivosti. Kognacunda je takođe prvi izračun (1).

XII. MAGNETNA MERENJA

12.1. METODIKA MERENJA

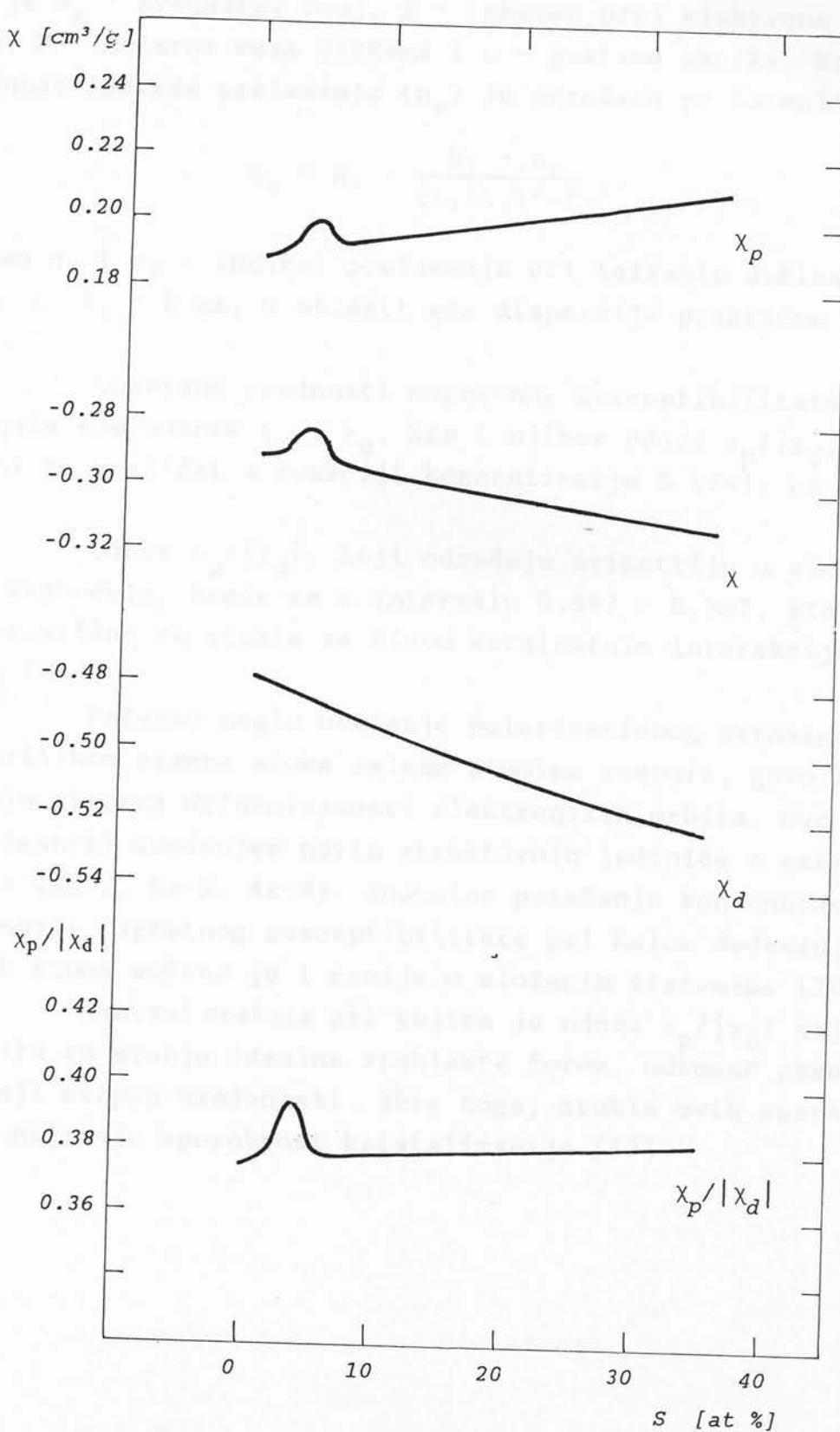
Uzorci za merenje magnetnog susceptibiliteta su izrađivani u obliku paralelopipeda $3 \times 3 \times 10$ mm, rezanjem iz prethodno sintetizovanih stakala. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila od 0,7 do 0,8 g.

Magnetni susceptibilitet je meren relativnom Faradejevom (Faraday) metodom na sobnoj temperaturi, a greška pri merenju je iznosila do 2%. Kao standard korišćeno je staklo As_2Se_3 , istih dimenzija kao i ispitivani uzorci. Aparatura se sastoji iz torzione vase izrađene na osnovi magneto-električnog sistema galvanometra tipa M 17/1. Merenjem struje potrebne za vraćanje uzorka u prvobitni položaj, izračunavane su vrednosti susceptibiliteta.

12.2. MAGNETNA SVOJSTVA UZORAKA

Ispitivana poluprovodnička stakla pokazuju dijamagnetsna svojstva. Određivanje udela dijamagnetne (χ_d) i paramagnetne (χ_p) komponente može se izračunati pomoću formule Kirkvuda (6.4). Izražavajući polarizabilnost (α) preko indeksa prelamanja (n), upotrebom izraza za molarnu refrakciju, dijamagnetsna komponenta je računata prema formuli [95]:

$$\chi_d = -3,11 \cdot 10^6 \left(\frac{3}{4\pi N_A} \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{Z}{M\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.1)$$



S1. 12.1.: Zavisnost magnetnog susceptibiliteta (χ), njegovih komponenti χ_p i χ_d i odnosa $\chi_p / |\chi_d|$ za stakla sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

gde je N_A - Avogadrov broj, Z - ukupan broj elektrona u sistemu, M - molarna masa sistema i ρ - gustina uzorka. Statička vrednost indeksa prelamanja (n_∞) je određena po formuli [36]:

$$n_\infty = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{(\lambda_1/\lambda_2)^2 - 1}, \quad (12.2)$$

gde su n_1 i n_2 - indeksi prelamanja pri talasnim dužinama $\lambda_1 = 3 \text{ } \mu\text{m}$ i $\lambda_2 = 6 \text{ } \mu\text{m}$, u oblasti gde disperzija praktično odsustvuje.

Izmerene vrednosti magnetnog susceptibiliteta χ , izračunate komponente χ_p i χ_d , kao i njihov odnos $\chi_p/|\chi_d|$, prikazani su grafički u funkciji koncentracije S (Se), na slici 12.1.

Odnos $\chi_p/|\chi_d|$, koji određuje asimetriju u elektronskoj raspodeli, kreće se u intervalu 0,367 - 0,387, što je karakteristično za stakla sa čisto kovalentnim interakcijama atoma [54].

Početno naglo uvećanje polarizacionog paramagnetizma, prilikom zamene atoma selena atomima sumpora, govori o povećanju stepena deformisanosti elektronskih orbita. Ovo se može objasniti uvođenjem novih strukturnih jedinica u matricu stakla (As-I, Ge-S, As-S). Anomalno ponašanje koncentracione zavisnosti magnetnog susceptibiliteta pri malom dodavanju primesnih atoma uočeno je i ranije u složenim sistemima [70, 95].

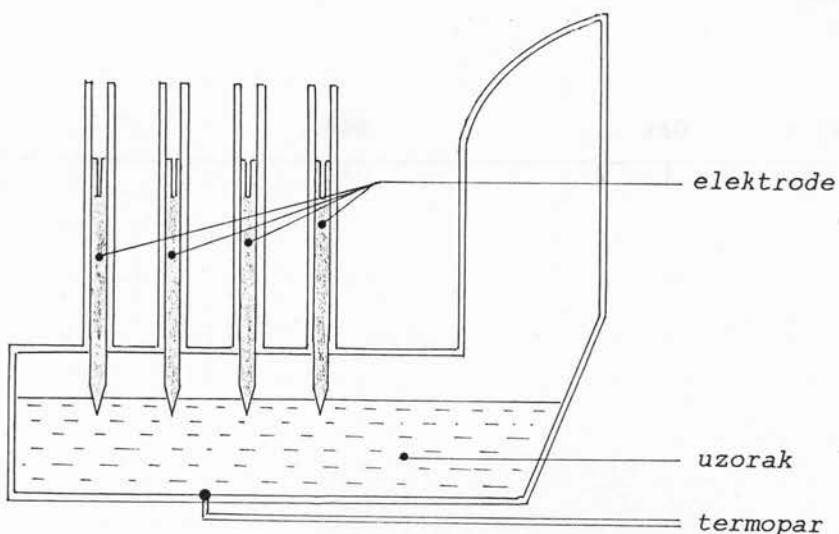
Sastav stakala pri kojima je odnos $\chi_p/|\chi_d|$ najveći, najbliža su stanju idealne staklaste forme, odnosno poseduju najmanji stepen uređenosti. Zbog toga, stakla ovih sastava imaju najmanju sposobnost kristalizacije [13].

XIII. ELEKTRIČNA MERENJA

13.1. METODIKA MERENJA

Električna merenja V-A karakteristika su vršena od sobne temperature do 400 K. Uzorci su izrađivani u obliku planparalelnih pločica dimenzija $7 \times 7 \times 0,5$ mm. Kontakt sa elektrodama je ostvaren pomoću In-Ga paste. Uzorci su smeštani u kriostat sa mogućnošću vakumiranja do 10^{-4} Pa. Kontrola temperature je vršena pomoću bakar-konstantan termopara. Tačnost merenja temperature je iznosila $\pm 0,5$ K.

Merenja provodljivosti uzorka su izvršena u širokom temperaturskom intervalu, od 293 K do 900 K. Korišćen je metod četiri tačke [66]. Moguća pojava termoelektromotorne sile, koja se može javiti između elektroda usled neželjenog temperaturskog gradijenta duž uzorka, kao i asimetričnost položaja elektroda usled tehničke izrade merne čelije, izbegnuti su merenjem napona za oba smera struje kroz uzorak. Uzorci su u obliku praha sipani u specijalnu kvarcnu čeliju (sl. 13.1). Nakon punjenja i vakumiranja čelija je zatapana. Na ovaj način je, praktično, obezbeđen isti sastav stakla tokom merenja u čitavom temperaturskom intervalu. Elektrode u čeliji su uzrađene od spektralno čistog grafita. Radi obezbeđenja dobrog električnog kontakta između uzorka i elektroda, kao i homogenizacije uzorka, čelija je najpre postavljena u peć i zagrevana iznad temperature topljenja. Nakon toga čelija je vađena iz peći i hlađena na vazduhu. Temperatura uzorka u procesu merenja je registrovana pomoću hrom-aluminijumskog termopara.



Sl. 13.1.: Kvarcna ćelija za merenje elektroprovodljivosti uzorka u širokom temperaturnom intervalu

13.2. TEMPERATURSKA ZAVISNOST PROVODLJIVOSTI U INTERVALU TEMPERATURA OD 293 DO 900 K

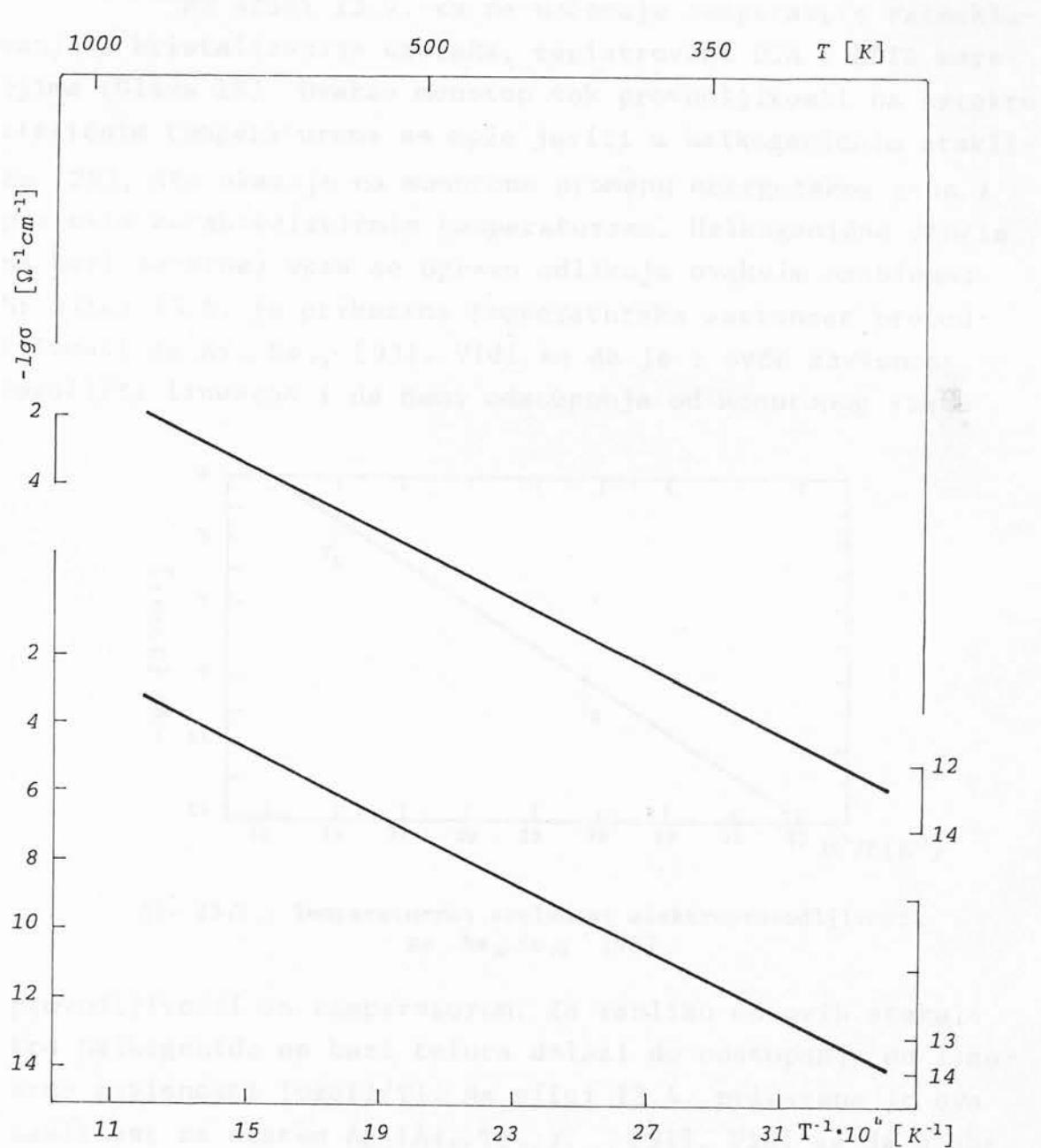
Na slici 13.2. prikazani su rezultati merenja elektroprovodljivosti (σ) u funkciji temperature (T) za uzorce sa $x = 0,77$ i $x = 1$ iz sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$. Utvrđeno povećanje provodljivosti sa temperaturom karakteristično za poluprovodnike, može se opisati eksponencijalnim zakonom:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (13.1)$$

gde je σ_0 - provodljivost u visokotemperaturskoj oblasti pri $1/T \rightarrow 0$, a E_a - energija aktivacije provodljivosti.

Sa slike 13.2., s obzirom na linearnu zavisnost $\ln \sigma$ od $1/T$, moguće je odrediti konstante σ_0 . U tabeli 13-I date su vrednosti σ_0 . Može se uočiti da su one u granicama karakterističnim za halogenidna stakla ($\sigma_0 = 10^2-10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$ [41]), kada se provodljivost ostvaruje po pragu pokretljivosti. Slobodni nosioci nanelektrisanja se pobuduju u nelokalizovana stanja iza praga provodljivosti, sa energijama bliskim ili jednakim sa E_c

zadati sa učenih polikloridnih stakala tina vario valjivo spektarne skene po učenih polikloridima.

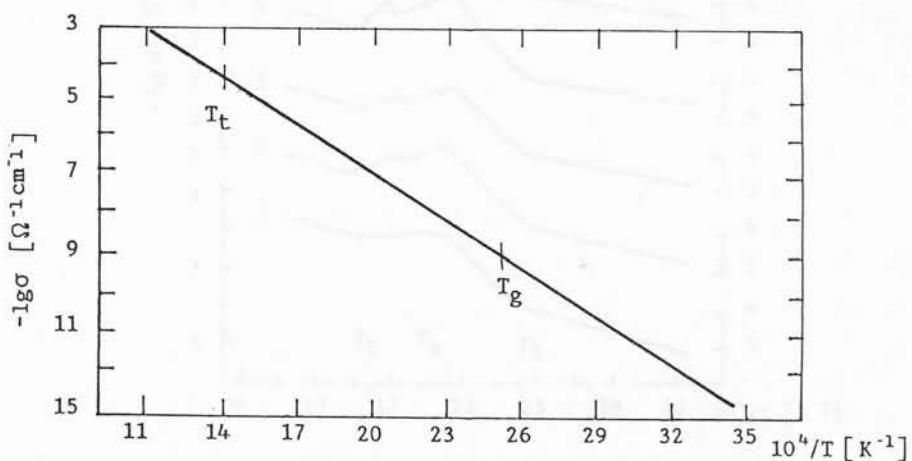


S1. 13.2.: Temperaturska zavisnost provodljivosti
 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ (kriva 1 - $x = 1$, 2 - $x = 0,77$)

ili E_V , u zavisnosti od tipa provodljivosti. U sledećem poglavlju, na osnovu veličine energije aktivacije, diskutovan je tip provodljivosti. Informaciju o provodljivosti putem skoka po lokalizovanim stanjima repova zona, je nemoguće

dobiti za većinu halkogenidnih stakala zbog veoma velikog specifičnog otpora pri nižim temperaturama.

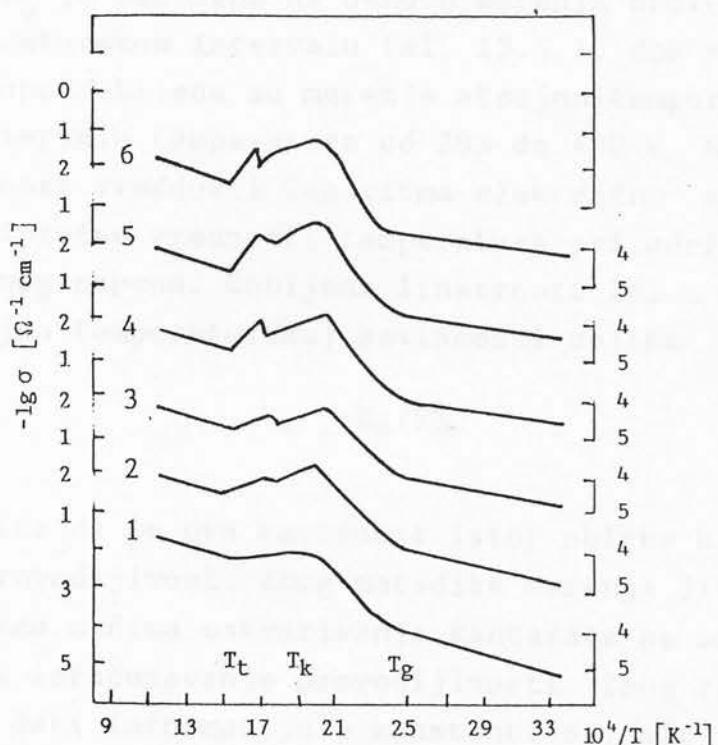
Na slici 13.2. se ne uočavaju temperature razmekšavanja i kristalizacije uzorka, registrovane DTA i DDTA mernjima (Glava IX). Ovakav monoton tok provodljivosti na karakterističnim temperaturama se može javiti u halkogenidnim staklima [28], što ukazuje na monotenu promenu energetskog gema i pri ovim karakterističnim temperaturama. Halkogenidna stakla na bazi As-S(Se) veza se upravo odlikuju ovakvim osobinama. Na slici 13.4. je prikazana temperaturska zavisnost provodljivosti za $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ [93]. Vidi se da je i ovde zavisnost $\log\sigma(1/T)$ linearna i da nema odstupanja od monotonog rasta



S1. 13.3.: Temperaturska zavisnost elektroprovodljivosti za $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ [93]

provodljivosti sa temperaturom. Za razliku od ovih stakala, kod halkogenida na bazi telura dolazi do odstupanja od linearne zavisnosti $\log\sigma(1/T)$. Na slici 13.4. prikazana je ova zavisnost za sistem $\text{Ag}_x(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{1-x}$ [91]. Vidi se da u oblasti visokih temperatura zavisnost $\log\sigma(1/T)$ sadrži više podoblasti. U temperaturskom intervalu od sobne do temperaturе razmekšavanja (T_g) ova zavisnost je linearna i može se opisati sa jednom vrednošću aktivacione energije. Od T_g provodljivost ima brži porast i dostiže maksimum pri temperaturi kristalizacije (T_k), da bi sa početkom topljenja kristalne faze došlo do njenog opadanja. Minimum ove funkcije odgovara

temperaturi topljenja, a daljnje povećanje temperature ukaže da i rastop ovih stakala poseduje poluprovodnički karakter provođenja, ali sa drugom vrednošću aktivacione energije.



S1. 13.4. Temperaturna zavisnost elektroprovodljivosti stakala sistema Ag-As-Te u oblasti visokih temperatura:
 1 - $\text{As}_{50}\text{Te}_{50}$, 2 - $\text{Ag}_2(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{98}$, 3 - $\text{Ag}_3(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{97}$,
 4 - $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{90}$, 5 - $\text{Ag}_{15}(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{85}$, 6 - $\text{Ag}_{20}(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{80}$. [91].

Za stakla na bazi telura, kao i za stakla u koja se u manjem procentu uvode atomi metala je karakteristično da se ona dobijaju posebnim postupcima sinteze zbog njihove veće sklonosti ka kristalizaciji. Posledica ove sklonosti je i pojava karakterističnih promena provodljivosti pri temperaturama razmekšavanja i kristalizacije, za razliku od stakala koja sadrže relativno veći procenat sumpora ili selena, kod kojih to nije slučaj. U ovu grupu materijala spadaju i stakla ispitivanog petokomponentnog sistema, što govori o njihovoj maloj tendenciji ka kristalizaciji.

13.3. ENERGIJA AKTIVACIJE ELEKTROPROVODLJIVOSTI

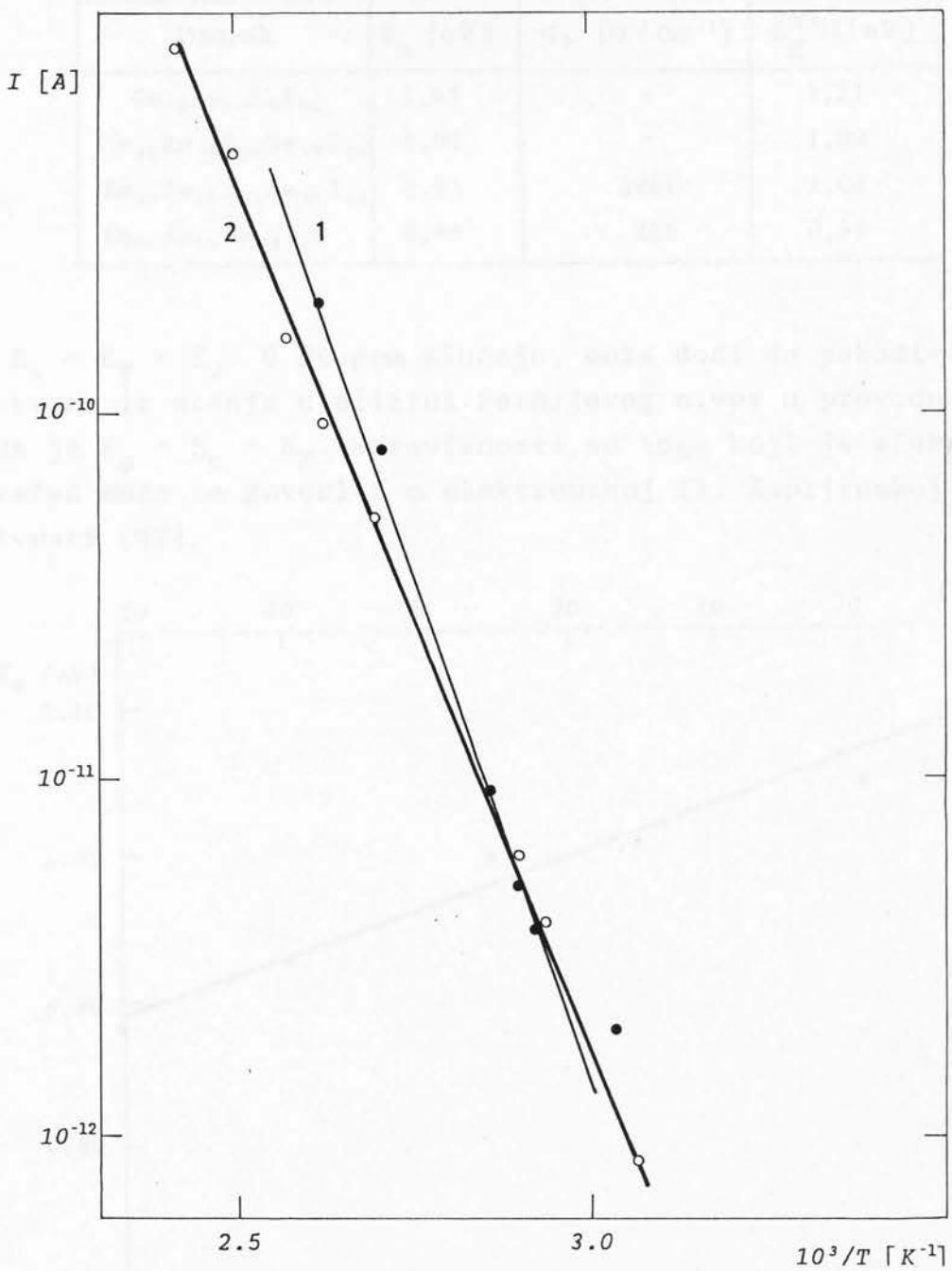
Energija aktivacije je određena za četiri uzorka iz ispitivanog sistema: za $x = 0; 0,5; 0,77$ i 1 . Za uzorke sa $x = 0,77$ i $x = 1$ E_a je određena na osnovu merenja provodljivosti u širokom temperaturskom intervalu (sl. 13.2.), dok za uzorke sa $x = 0$ i $0,5$, upotrebljena su merenja strujno-temperaturske zavisnosti u intervalu temperature od 293 do 400 K. Na slici 13.5. data je zavisnost vrednosti logaritma električne struje kroz uzorak od recipročne vrednosti temperature pri održavanju stalnog jednosmernog napona. Dobijena linearost $\ln I$ u funkciji $1/T$ govori o strujno-temperaturskoj zavisnosti oblika

$$I \sim e^{-E_a/kT} \quad (13.2)$$

Može se zapaziti da je ova zavisnost istog oblika kao i (13.1), utvrđena za provodljivost. Zbog metodike merenja $I(T)$ karakteristika, odnosno načina ostvarivanja kontakata na uzorcima, nije bilo moguće izračunavanje provodljivosti. Zbog toga, ova merenja ne mogu dati informaciju o konstanti σ_0 , ali je na osnovu njih moguće odrediti energiju aktivacije.

Na slici 13.6. prikazana je promena energije aktivacije u funkciji koncentracije $Se(S)$. Ova promena je linearна i sledi promenu gustine materijala sa koncentracijom, što je karakteristika čvrstih rastvora [100]. Povećanje energije aktivacije zamenom težih atoma Se sa lakšim atomima S je u skladu sa opštim pravilom uočenim kod halkogenidnih stakala [87].

Poređenjem optičke širine zone (sl. 10.3.) sa energijom aktivacije elektroprovodljivosti (tab. XIII-1) uočava se relacija $E_a \approx E_g^{\text{opt}}/2$. Činjenica da su vrednosti $2E_a$ bliske vrednostima energija E_g^{opt} mogla bi ukazati da se radi o obliku sopstvene provodljivosti svojstvene za kristalne poluprovodnike. Mada je ovaj odnos karakterističan za većinu amorfnih poluprovodnika, ovde to nije indikativno. Naime, sopstvena provodljivost



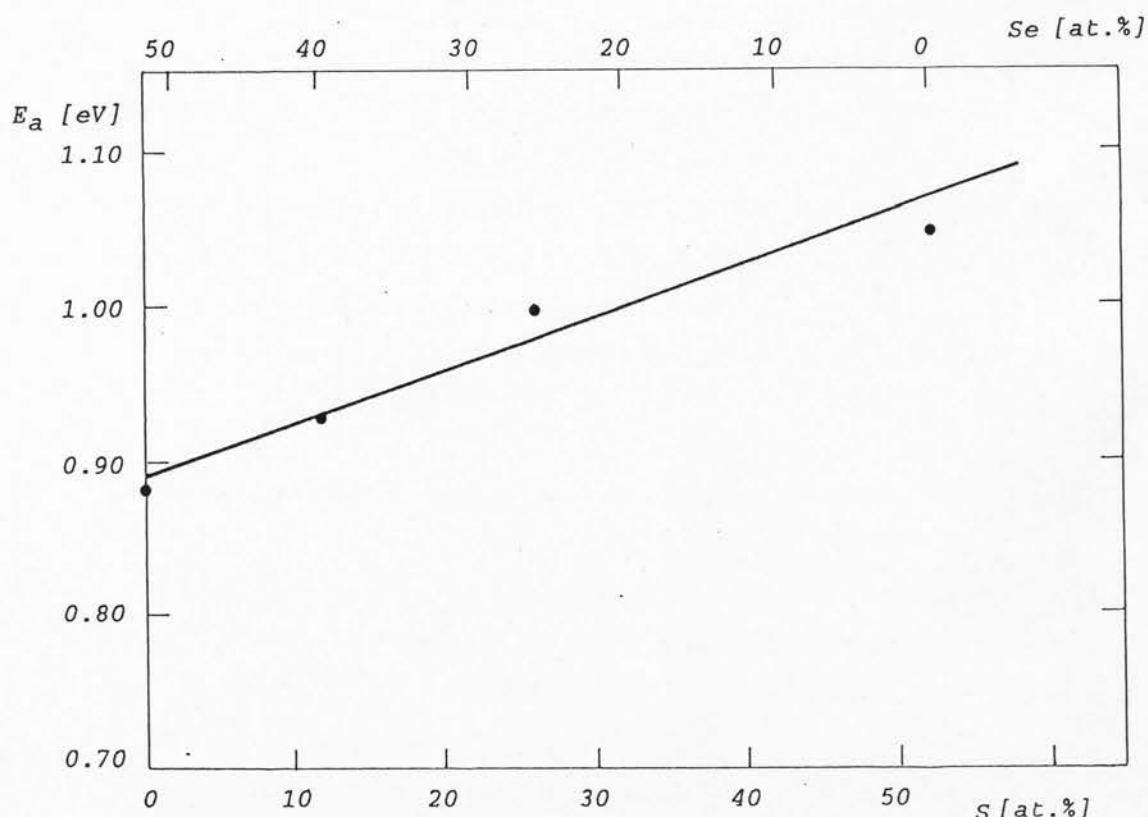
S1. 13.5.: Zavisnost jačine električne struje od temperature, za uzorke: $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ (1) i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{26}\text{Se}_{26}\text{I}_{14}$ (2)

vost amorfnih poluprovodnika nije uslovljena termičkom aktivacijom elektrona iz valentne zone u provodnu. Jedan od načina pobuđivanja nosilaca u ovim materijalima je prelaz elektrona iz ne-lokalizovanih stanja vrha valentne zone u lokalizovana stanja u blizini Fermijevog nivoa. U ovom slučaju energija aktivacije

TABELA XIII-1

Uzorak	E_a [eV]	σ_0 [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$E_g^{\text{opt}}/2$ [eV]
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$	1,05	-	1,21
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{26}\text{Se}_{26}\text{I}_{14}$	1,00	-	1,08
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$	0,93	3981	1,04
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$	0,88	266	0,99

je $E_a = E_F - E_V$. U drugom slučaju, može doći do pobuđivanja elektrona iz stanja u blizini Fermijevog nivoa u provodnu zonu, kada je $E_a = E_c - E_F$. U zavisnosti od toga koji je efekat više izražen može se govoriti o elektronskoj ili šupljinskoj provodljivosti [97].



S1. 13.6.: Zavisnost energije aktivacije od koncentracije S(Se).

U halkogenidnim staklima je obično $(E_c - E_F) > (E_F - E_V)$, tj. Fermi nivo je malo pomeren od sredine gepa ka valentnoj zoni, zbog čega u ovim materijalima preovladava p-tip pro-

vodljivosti.

Činjenica da je $E_a \approx E_g^{\text{opt}}/2$ (tabela XIII-1) ukazuje na stepen preovlađavanja šupljinske provodljivosti u ispitivačnim uzorcima [11].

XIV. MOGUĆNOSTI PRIMENE HALOPENIDNE GENIONIH STAKALA PREVLAĐANJA SISTEMA

U pogledu mogućnosti primene halogenidnih polimernih vodljivina stakala je uobičajeno mijenjati provodljivoću sastojkom.

U ovom se delu razmatraju mogućnosti upotrebe polimernih vodljivina za vlastite, kao i za drugu svrhu, u pogledu stakala polimernih komponenti.

U ovom se delu razmatraju mogućnosti upotrebe polimernih vodljivina za vlastite, kao i za drugu svrhu, u pogledu stakala polimernih komponenti.

U pogledu jednostavnih elektroda postoji dosta različitih mogućnosti.

Halogenidnih vodljivina, nekontaktna vodljivost je ovisnost o odnosu među polimernim i vodljivim materijalom, pa tako, pripravljajući, moramo da razmatramo oblik i težine i tehnike i tehnike.

U halogenidna stakla ne bazu materija (Al, As, Sb, Bi, In, Hg, Sn, Pb), kori dospeti do 5% (411) te vodljivoća između vlasno difuzionih i vodljivih vodljivih, ali kaščici, mikroelementi i drugi elementi formiraju ih svi materijali tada karakteristična vodljivost u obliku vodljivosti primene u tehnički proučavanju i uporabljana (411).

U halogenidna filtri, oblikuju se po posebnim doku-

XIV. MOGUĆNOSTI PRIMENE HALKO- GENIDNIH STAKALA ISPITIVANOG SISTEMA

Mogućnosti praktične primene halkogenidnih poluprovodničkih stakala je uslovljena njihovim povoljnim karakteristikama:

- slaba osetljivost elektronskih svojstava prilikom unošenja primesa, što ne iziskuje veoma stroge zahteve u pogledu čistoće polaznih komponenti,
- velika stabilnost na dejstvo jonizujućeg zračenja,
- hemijska stabilnost ka većini agresivnih supstanci,
- relativno jednostavan tehnološki postupak dobijanja.

Osim navedenih zajedničkih osobina, halkogenidna stakla u zavisnosti od sastava mogu posedovati i osobine svojstvene za datu grupu materijala, što ih čini primenljivim u određenim oblastima fizike i tehnike:

- halkogenidna stakla na bazi telura (M-As-Te-X, gde je M - metal, X - dopand do 5% [41]) se odlikuju S-negativnom diferencijalnom otpornošću, slika 14.1.; mikroelektronički elementi izrađeni iz ovih materijala zbog karakteristične UI-zavisnosti nalaze svoju primenu u tehnici prekidanja i memorisanja [41];
- halkogenidni filmovi, dobijeni naparavanjem dvo-

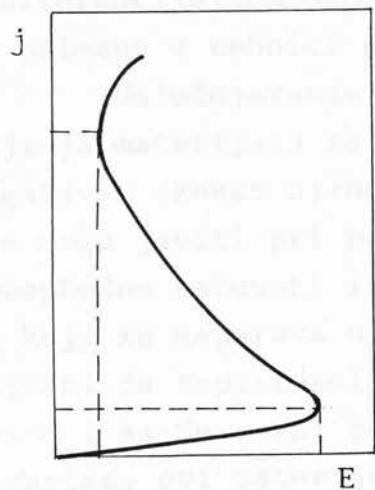
komponentnih i višekomponentnih sistema (npr. As-S, As-Se, M-As-Se(S)-I, itd.) imaju osobinu izmene fizičkih svojstava pod dejstvom svetlosti. Pojava negativnog ili pozitivnog zapisa u ovim materijalima je praćena i promenom koeficijenta apsorpcije, indeksa prelamanja, mikrotvrdoće, gustine, IC apsorpcije, itd. [12].

Efekat optičkog zapisa u ovim materijalima se koristi u oblasti holografije, na primer za izradu optičkih difrakcionih rešetki.

- Halkogenidna stakla sistema As-S, As-Se, As-S-I, Sb-S-I itd. pokazuju veoma efektivna akusto-optička svojstva. Akusto-optička interakcija se široko koristi za modulaciju laserskog zračenja putem dvojnog prelamanja ili difrakcijom svetlosti na zvučnim talasima.

- Za halkogenidna stakla na

bazi sumpora i selena je karakteristična transparentnost u infracrvenoj oblasti. Takođe, usložnjavanjem sastava stakala moguće je postići nezavisnost indeksa prelamanja od temperature za određene talasne dužine svetlosti. Materijali sa ova-kvim karakteristikama mogu naći značajnu primenu pri izradi stabilnih optičkih sistema u transparentnoj oblasti spektra.



S1. 14.1.: Šematski prikaz zavisnosti gustine struje od jačine električnog polja za proizvoljan sistem sa S-negativnom diferencijalnom otpornošću [41]

Sintetisani uzorci petokomponentnog sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14} \cdot (\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ sadrže 52 at.% halkogena sumpora i selena u određenim odnosima, što ih svrstava u red halkogenida sa veoma malim vrednostima elektroprovodljivosti. Ispitivanja S-negativne diferencijalne otpornosti četvorokomponentnih sistema Ge-As-S-I i Ge-As-Se-I, u kojima su sadržani granični sastavi istraživanog petokomponentnog sistema, su pokazala da ovi sistemi ne poseduju pomenutu osobinu [12].

Naime, sistem Ge-As-S-I uopšte se ne odlikuje S-negativnom diferencijalnom otpornošću, dok je za sistem Ge-As-Se-I utvrđeno da VA-karakteristika haotično menja formu. Ove činjenice ukazuju da se u ispitivanom petokomponentnom sistemu ne može očekivati stabilna VA karakteristika sa S-negativnom diferencijalnom otpornošću, te ovi materijali ne mogu naći primenu u tehnički prekidanju i memorisanju.

Usložnjavanje sastava halkogenidnih stakala u cilju dobijanja materijala sa novim fizičkim osobinama može imati i negativan efekat njihove primene u drugim oblastima. Teškoće se mogu javiti pri pokušaju dobijanja tankih filmova kada je neophodno sačuvati isti sastav masivnog halkogenida i onog koji se napravlja u obliku filma. Bez obzira što se može očekivati da ispitivani petokomponentni sistem (zbog sadržaja As-S i As-Se veza) poseduje efekte pozitivnog ili negativnog zapisa, ovi materijali ne mogu naći svoju primenu u oblasti holografije, upravo zbog tehnološkog postupka njihovog dobijanja.

Međutim, stakla ispitivanog petokomponentnog sistema poseduju određena fizičkohemijska svojstva koja im daju realne mogućnosti za praktičnu primenu. Tehnološki postupak njihovog dobijanja je relativno jednostavan, a utvrđena niska kristaličnost ovaj postupak čini još jednostavnijim. Takođe, utvrđena je relativno velika hemijska stabilnost uzorka.

Bitna karakteristika ovih materijala je njihova transparentnost u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti. U zavisnosti od sastava, kratkotalasna granica transparentnosti u vidljivoj oblasti se proteže sve do 510 nm (sa maksimalnim procentom sumpora). Dugotalasna granica transparentnosti u infracrvenoj oblasti se proteže sve do 12,5 μm, što obuhvata i talasnu dužinu svetlosti koju emituje CO₂ laser. Ovo pruža mogućnost izrade optičkih elemenata u laserskoj tehnici. Uzorci poseduju i relativno velike vrednosti indeksa prelamanja, a uzorak sa 4 at.% sumpora (Ge₂₀As₁₄Se₄₈S₄I₁₄) karakteriše stalan indeks prelamanja sa promenom temperature. Ova osobina može biti od značaja za rad lasera većih snaga. Takođe, na osnovu magnetnih merenja, utvrđeno je da sastavi

sa malom koncentracijom sumpora imaju najmanju sposobnost kristalizacije.

Konačno, može se zaključiti da stakla ispitivanog petokomponentnog sistema mogu naći svoju primenu u oblasti optike kao materijali za izradu stabilnih optičkih sistema posebnih namena.

Uzimajući u obzir da je u ovom delu riječ o staklu sa srednjom koncentracijom sumpora, moguće je reći da je u ovom slučaju i srednja koncentracija sumpora dovoljna da omogući stabilne optičke sisteme, ali da je potrebno da se uzme u obzir da je srednja koncentracija sumpora u ovom slučaju dovoljna samo za stabilne optičke sisteme posebnih namena.

Na drugom zasebnostih doprinosima iz istraživanja optičkih sistemova, koštunčevi i kozic je rekao: "Zapravo, u ovom delu riječ je o stabilnim optičkim sistemima, a ne o stabilnim optičkim sistemima posebne vrste, učenje o kojima je u ovom delu riječ. Stabilne i nekonstabilne su konstrukcije, ali i u stabilnim i nekonstabilnim su konstrukcijama postoji razlika." Uzimajući u obzir da je u ovom delu riječ o stabilnim optičkim sistemima, može se reći da je u ovom slučaju i srednja koncentracija sumpora dovoljna da omogući stabilne optičke sisteme, ali da je potrebno da se uzme u obzir da je srednja koncentracija sumpora u ovom slučaju dovoljna samo za stabilne optičke sisteme posebnih namena.

Na trećem zasebnostih doprinosu, koštunčevi i kozic je rekao: "Zapravo, u ovom delu riječ je o stabilnim optičkim sistemima, a ne o stabilnim optičkim sistemima posebne vrste, učenje o kojima je u ovom delu riječ. Stabilne i nekonstabilne su konstrukcije, ali i u stabilnim i nekonstabilnim su konstrukcijama postoji razlika." Uzimajući u obzir da je u ovom delu riječ o stabilnim optičkim sistemima, može se reći da je u ovom slučaju i srednja koncentracija sumpora dovoljna da omogući stabilne optičke sisteme, ali da je potrebno da se uzme u obzir da je srednja koncentracija sumpora u ovom slučaju dovoljna samo za stabilne optičke sisteme posebnih namena.

Na četvrtom zasebnostih doprinosu, koštunčevi i kozic je rekao: "Zapravo, u ovom delu riječ je o stabilnim optičkim sistemima, a ne o stabilnim optičkim sistemima posebne vrste, učenje o kojima je u ovom delu riječ. Stabilne i nekonstabilne su konstrukcije, ali i u stabilnim i nekonstabilnim su konstrukcijama postoji razlika." Uzimajući u obzir da je u ovom delu riječ o stabilnim optičkim sistemima, može se reći da je u ovom slučaju i srednja koncentracija sumpora dovoljna da omogući stabilne optičke sisteme, ali da je potrebno da se uzme u obzir da je srednja koncentracija sumpora u ovom slučaju dovoljna samo za stabilne optičke sisteme posebnih namena.

XV. ZAKLJUČAK

U okviru petokomponentnog sistema Ge-As-Se-S-I, izvršena je sinteza halkogenidnih staklastih poluprovodničkih uzoraka tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$. Sistematsko istraživanje kompleksnih fizičko-hemijskih osobina omogućilo je karakterizaciju niza parametara bitnih za praktičnu primenu.

Na osnovu rendgenskih ispitivanja i analiziranjem polarizovane svetlosti, kontrolisana je amorfnost, izotropnost i homogenost uzorka. Ispitivanjem hemijske stabilnosti utvrđena je njihova stabilnost prema vodi, vodenoj pari i rastvorima kiselina. Izvesna hemijska nestabilnost je zapažena prema rastvorima baza.

Korišćenjem kompleksnih metoda utvrđena je struktura stakala i zaključeno je da u sastav ispitivanih halkogenida ulaze sledeće strukturne jedinice: GeS_2 , GeSe_2 , As_2S_3 , As_2Se_3 , ASI, AsSeI , a u manjim količinama (u zavisnosti od sastava stakla) javljaju se i nevezani sumpor i selen.

Merenja koeficijenata apsorpcije u oblasti apsorptionog praga, omogućilo je određivanje optičke širine zbrajanje zone koja se kreće u intervalu od 2,02 do 2,43 eV, u zavisnosti od sastava stakla. Transparentni spektri u vidljivoj i infracrvenoj oblasti su ukazali na prozračnost stakala u širokom intervalu talasnih dužina. Granica prozračnosti u vidljivom delu spektra je određena apsorptionim pragom. U staklima sa većom koncentracijom sumpora, ova je granica pomerena ka manjim talasnim dužinama i kreće se sve do 500 nm. Transparentnost stakala u infracrvenoj oblasti proteže se sve do ~12

μm i obuhvata talasnu dužinu emitovanja svetlosti CO_2 lasera što daje mogućnosti njihove praktične primene u laserskoj tehnici.

Sintezom većeg broja uzoraka sa različitim odnosom koncentracija sumpora i selena omogućeno je da se izdvoji sastav $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{48}\text{S}_4\text{I}_{14}$, koji pokazuje nezavisnost indeksa prelamanja od temperature (za $\lambda = 5 \mu\text{m}$). Indeks prelamanja na sobnoj temperaturi, u zavisnosti od sastava stakla, menja se od 2,08 do 2,32 (za $\lambda = 5 \mu\text{m}$).

Na osnovu ispitivanja fotoluminescencije utvrđeno je postojanje defektnih centara, odgovornih za luminescenciju. Luminescentni spektri po svojim karakteristikama su u skladu sa opštim osobinama spektara halkogenidnih stakala. Poređenjem luminescentnih spektara ispitivanog sistema sa spektrima dvo- i trokomponentnih stakala, zaključeno je da su defektni centri odgovorni za luminescenciju, nastali iz molekulskih strukturnih jedinica tipa $\text{As}_2\text{S}_y\text{Se}_{3-y}$ ($y = 0,1,2,3$).

Merenja elektroprovodljivosti u funkciji temperature su omogućila izračunavanje energije aktivacije. Na osnovu odnosa $E_a/E_g^{\text{opt}} \approx 1/2$ zaključeno je da je provodljivost sopstvenog karaktera, koja se ostvaruje uz pomoć lokalizovanih stanja na elektrisanim defekata u blizini Fermijevog nivoa. Ova merenja su pokazala da se uzorci sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ po svojim električnim osobinama ponašaju istovetno kao i većina halkogenidnih poluprovodničkih stakala.

Merenja magnetnog susceptibiliteta (glava XII) su pokazala da sintetisani uzorci poseduju dijamagnetne osobine. Na osnovu teorije Van-Fleka izvršena je analiza empirijski određenog dijamagnetskog susceptibiliteta. Pomoću formule Kirkvida razdvojena je čisto dijamagnetna od paramagnetne komponente. Utvrđeno je da polarizacioni paramagnetizam trpi najveću promenu prilikom zamene atoma selena atomima sumpora pri koncentraciji od 2 at.%. Ova merenja su pokazala da i prilikom izoselektronske zamene atoma takođe može doći do anomalnog ponašanja magnetnog susceptibiliteta, uočenog ranije u halkogenidnim poluprovodničkim staklima.

XVI. LITERATURA

- [1] Abou-Chakra, R., Thouless, D.J., J. Phys. C: Solid State Phys., 7, 65 (1974).
- [2] Abram, R.A., Edwards, S.F., J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 1183 (1972).
- [3] Avramov, M.I., Petrović, D.M., Khiminets, V.V., Carić, S., Electrical conductivity of $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ glasses in the wide range of temperature intervals, Rev. Res. Fac. Sci. Univ. Novi Sad, Vol. 15, 75 (1985).
- [4] Anderson, P.W., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 69, 1097 (1972).
- [5] Anderson, P.W., Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
- [6] Ансельм, А.И., Введение в теорию полупроводников, М.Л. (1962).
- [7] Байдаков, Л.А., Страхов, Л.П., Новоселова, Н.А., Аветикян, Г.Б., Стеклообразное состояние, М.-Л., "Наука", Москва (1972).
- [8] Байдаков, Л.А., Царев, В.А., Магнетохимическое исследование халькогенидных стекол статическим и резонансным методами, ФХС, Том 1, 5, 456-462 (1975).
- [9] Баранский, П.И., Клочков, В.П., Потыкевич, И.В., Полупроводниковая электроника, справочник, Изд. "Наукова думка", (1975).
- [10] Bishop, S.G., Mitchell, D.L., Phys. Rev., B8 5696 (1973).
- [11] Блецкан, Д.И., Герасименко, В.С., Митровский, И.М., Полажинец, Н.В., Химинец, В.В., УФЖ, Т. 29, 7, (1984).
- [12] Борец, А.Н., Химинец, В.В., Туряница, И.Д., Кикинеши, А.А., Семак, Д.Г., Сложные стеклообразные халькогениды, Изд. "Вища школа", Львов (1987).
- [13] Борисова, З.У., Химия стеклообразных полупроводников, Изд. "Л. У." (1972).

- [14] Borland, R.E., Proc. R. Soc., A 274, 529 (1963).
- [15] Bösch, M.A.; Shah, J., Phys. Lett., 74 A, 446, (1979).
- [16] Бродски, М., Аморфные полупроводники, Изд. "Мир", Москва (1982).
- [17] Vanderbilt, D., Joannopoulos, J.D., Phys. rev., B 23, 2596, (1981).
- [18] Vasko, A., Lezal, D., Srb, I., J. Non-Cryst. Solids, 4, 311 (1970).
- [19] Виноградова, Г.З., Стеклообразование и фазоные равновесия в халькогенидных системах, Изд. "Наука", Москва (1984).
- [20] Герасименко, В.С., Химинец, В.В., Химинец, О.В., Туряница, И.Д., ФХС, Том 3, № 4, 343-346,(1977).
- [21] Ward, A.T., J. Phys. Chem., 72, 4133 (1968).
- [22] Greenwood, D.A., Proc, phys. Soc., 71, 585 (1958).
- [23] Davis, E.A., Mott, N.F., Phil. Mag., 22, 903 (1970).
- [24] De Haan, J.M., Visser, M.R., Physiks, 26, 2, 1271, (1960).
- [25] Dexter, D.L., Phys. Rev. Lett., 19, 1383 (1967).
- [26] Дорфман, Я.Г., Диамагнетизм и химическая связь, Гос. изд. физ. мат. лит., Москва (1961).
- [27] Dow, J.D., Redfield, D., Phys. Rev., B 1, 3358 (1970).
- [28] Edmond, I.T., J. Appl. Phys., 17, 979 (1966).
- [29] Edwards, J.T., Thouless, D.J., J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 807 (1972).
- [30] Жданов, В.Г., Малиновский, В.К., Соколов, А.П., Физика и химия стекла, 10, 4 (1984).
- [31] Zallen, R., Lucovsky, G., VNR, New York (1974).
- [32] Захаров, В.Н., Герасименко, В.С., Шеремет, Г.П., Письма ЖЭТФ, Том 17, № 9, 488-491 (1973).
- [33] Звягин, И.П., Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках, Изд. "М. У", Москва (1984).
- [34] Ziman, J.M., Principles of the theory of solids, Cambridge (1972).
- [35] Иоффе, А.Ф., Регель, А.Р., Progr. Semicond., 4, 237 (1960).
- [36] Иоффе, Ю.В., Рефрактометрические методы химии, "Химия", 400 (1974).
- [37] Кардоны, М., Расеяние света в твердых телах, "Мир", Москва,(1979).

- [38] Kastner, M., Adler, D., Fritzsche, H., Phys. Rev. Lett., 37, 1504 (1976).
- [39] Kikuchi, M., J. Phys. Soc. Japan, 29, 296 (1970).
- [40] Киреев, П.С., Физика полупроводников, Изд. "Высшая школа", Москва (1975).
- [41] Костылев, С.А., Шкут, В.А., Электронное переключение в аморфных полупроводниках, Изд. "Наукова думка", Киев (1978).
- [42] Košek, F., Tanc, J., Chech. J. Phys., B20, 94 (1970).
- [43] Kubo, R., Can. J. Phys., 34, 1274 (1956).
- [44] Кудрявцев, А.А., Химия и технология селена и телура, М.; "Высшая школа", (1961).
- [45] Khiminets, V.V., Petrović, D.M., Lukić, S.R., Rosola, I.I., Zbornik radiva PMF, N. Sad, 14, 1-6 (1984).
- [46] Ležal, D., Kašik, I. and Götz, J., $G_{x-y}(Se_{1-y}T_y)_{1-x}$ Glasses for optical application, J. of Non-Cryst. Sol., 90, 557-560 (1987).
- [47] Lukes, T., J. non-cryst. Solids, 8, 470 (1972).
- [48] Lucovsky, G., Galeener, F.L., Keezer, R.C., Geils, R.H., Six, H.A., Phys. Rev., B 10, 5134, 1974.
- [49] Lucovsky, G., De Neufville, J.P., Galeener, F.L., Phys. Rev., B8, 5947 (1973).
- [50] Lucovsky, G., Keezer, R.C., Six, H.A., Geils, R.H., Proc. VIth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Leningrad, "Nauka", 296, (1976).
- [51] Lucovsky, G., Mooradian, A., Taylor, W., Wright, G.B., Keezer, R.C., Solid State Comm., 5, 113 (1967).
- [52] Lucovsky, G., Nemanich, R.J., Solin, S.A., Keezer, R.C., Solid State Commun., 17, 1567 (1975).
- [53] Lucovsky, G., Phys. Rev., B6, 1480 (1972)
- [54] Matyas, M., The magnetic properties of amorphous semiconductors, Teil I, Reinhardts Brunn, 69-71 (1974).
- [55] Miller, A., Abrahams, S., Phys. Rev., 120, 745 (1960).
- [56] Mott, N.F., Adv. Phys., 16, 49 (1967).
- [57] Mott, N.F., Davis, E.A., Street, R.A., Phil. Mag., 32, 961 (1975).
- [58] Мотт, Н., Дэвис, Э., Электронные процессы в некристаллических веществах, Том 1, Изд. "Мир", Москва (1982).
- [59] Мотт, Н., Дэвис, Э., Электронные процессы в некристаллических веществах, Том 2, Изд. "Мир", Москва (1982).
- [60] Mott, N.F., Phil. Mag., 13, 989 (1966).

- [61] Mott, N.F., Phil. Mag., 19, 835 (1969).
- [62] Mott, N.F., Phil. Mag., 26, 1015 (1972).
- [63] Mott, N.F., Twose, W.D., Adv. Phys., 10, 107 (1961).
- [64] Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New York, (1970).
- [65] Olley, J.A., Solid State Commun., 13, 1437 (1973).
- [66] Павлов, Л.П., Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов, Изд. "Вишая школа", Москва (1975).
- [67] Petrović, D.M., Avramov, M.I., Lukić, S.R., Khiminets, V.V., Dobosh, M.V., Thermal stability and electrical conductivity of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52} \cdot \text{I}_{14}$ glasses, J. Matt. Sci., 25, 3557-3560 (1990).
- [68] Petrović, D.M., Khiminets, V.V., Avramov, M.I. and Lukić, S.R., Rev. Res. Fac. Sci. Univ. Novi Sad, 13, 1 (1983).
- [69] Petrović, D.M., Lukić, S.R., Avramov, M.T., Khiminets, V.V., J. Mat. Sci. Lett, 5., 290-292 (1986).
- [70] Пинзеник, В.П., Добош, М.В., Туряница, И.Д., УХЖ, Т45, (12 (1979).
- [71] Пуга, П.П., Ковач, Д.Ш., Зубань, В.А., Борец, А.Н., Сборник "Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника", Ужгород, 43-47 (1984).
- [72] Renninger, A.L., Averbach, B.L., Phys. Rev., B8, 1507 (1973).
- [73] Sargeant, P.T., Roy, R., Mat. Res. Bull., 3, 265 (1968).
- [74] Сельвуд, Л., Магнтохимия, М., 451 (1958).
- [75] Соболев, В.В., Широков, А.М., Электронная структура халькогенов, Изд. "Наука", Москва (1988).
- [76] Street, R.A., Adv. Phys., 25, 397 (1976).
- [77] Street, R.A., Mott, N.F., Phys. Rev. Lett., 35, 1293 (1975).
- [78] Street, R.A., Searle, T.M., Austin, I.G., Journ. Phys. C, 6, 1830 (1973).
- [79] Stuke, J., J. Non-Cryst. Solids, 4, 1 (1970).
- [80] Schönhammer, K., Phys. Lett., A 36, 181 (1971).
- [81] Tauc, J., Menth. A., J. Non-Cryst. Solids, 8, 569 (1972).
- [82] Toulouse, G., G.R.Acad. Sci. Paris, 280, 629 (1975).
- [83] Toulouse, G., Pfenty, P., C.R. Acad. Sci. Paris, 280, 33 (1975)

- [84] Treusch, J., Sandrock, R., Phys. Status Solidi, 16, 487 (1966).
- [85] Urbach, F., Phys. Rev., 92, 1324 (1953).
- [86] Уханов, Ю.И., Оптические свойства полупроводников, Изд. "Наука", Москва (1977).
- [87] Фельц, А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Изд. "Мир", Москва (1986).
- [88] ***, Физико-химические основы производства оптического стекла, Под редакцией: Л.И. Демкиной, Изд. "Химия", Ленинград (1976).
- [89] Freed, K.F., Phys. Rew., B 5, 4802 (1972).
- [90] Hilton, A.R., Jones, C.E., The thermal change in the nondisperzive index of optical materials, Appl. Optics, Vol. 9, 9, 1513-1517 (1967).
- [91] Химинец, В.В., Сложные полупроводники, Сборник УГУ, Ужгород (1981).
- [92] Химинец, В.В., et all., Выст. діст. нар. хоз. СССР, УГУ (1982).
- [93] Химинец, В.В., Квантовая электроника, 24, 84, (1983).
- [94] Химинец, В.В., Пинзеник, В.П., Баранова, Л.П., Туряница, И.Д., УХЖ, Том 46, 11 (1980).
- [95] Химинец, В.В., Пинзеник, В.П., Росола, И.И., Пинзеник, К.И., Магнитная восприимчивость и химическая связь в стеклах системы Ge-As-S-I, УФЖ, Т 29, 4, (1984).
- [96] Hopfield, J.J., Comments Solid State Phys., 1, 16 (1968).
- [97] Hoshino, H., Schmutzler, R.W., Warren, W.W., Hensel, F., Phil. Mag., 33, 255, (1976).
- [98] Цидильковский, И.М., Электроны и дырки в полупроводниках, Изд, "Наука", Москва (1972).
- [99] Cohen, M.H., Fritzsche, H., Ovshinsky, S.R., Phys. Rev. Lett., 22, N20, 1065-68 (1969).
- [100] Šuman, H., Metalografija, Teh. met. fak. Univ. Beograd, (1975).