

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

УНИВЕРЗИТЕТ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ +

ПРИМЉЕНО:	22. V. 1998.
ОРГАНИЗ.Ј.Е.Д.	Б Р О Ј
0603	9 / 112

ĐUKIĆ MILICA

**KOEFICIJENT APSORPCIJE I INDEKS REFRAKCIJE
NEKRISTALNOG POLUPROVODNIKA**

(As₂S₃)₆₀ (GeS₂)₄₀

Diplomski rad

NOVI SAD
1998.

367



Zahvaljujem se:

dr Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na pomoći oko izbora teme, korisnim sugestijama i svesrdnoj pomoći u svim fazama ovog rada,

mr Fedoru Skubanu, asistentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri eksperimentalnim merenjima i obradi rezultata u vidu grafikona.

Posebnu zahvalnost dugujem Pajić Branislavu, šefu elektro službe, DD Dunav, na velikoj pomoći u obradi ovog teksta.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. MODELI NEUREĐENOSTI. PSEUDOBINARNI INVARIJANTNI PRESECI NEKRISTALNIH SISTEMA	3
3. OPTIČKA SVOJSTVA NEKRISTALNIH MATERIJALA.....	8
3.1. Apsorpcija i transparencija.....	8
3.2. Apsorpciona granica i širina optički zabranjene zone.....	10
3.3. Indeks refrakcije	11
3.4. Optičko-refraktometrijske zakonitosti i mogućnost prognoziranja parametara stakla	12
4. ODREĐIVANJE APSORPCIONOG KOEFICIJENTA.....	16
4.1. Metoda određivanja	16
4.2. Transparentni spektar u oblasti kraja apsorpcije.....	17
4.3. Apsorpcioni koeficijent u oblasti kraja apsorpcije	19
5. ODREĐIVANJE INDEKSA REFRAKCIJE.....	22
5.1. Specifičnost odabrane metode određivanja.....	22
5.2. Rezultati eksperimenta.....	24
6. OPTIČKI ZABRANJENA ZONA.....	27
6.1. Širina optički zabranjene zone	27
6.2. Rezultati korigovani na refleksiju	27
7. ZAKLJUČAK	29
8. LITERATURA.....	30

1. UVOD

Amorfni materijali ne predstavljaju novinu. Gvožđem bogati silikatni staklasti materijali, koje je kao uzorke donela Apolo misija sa Meseca, su nekoliko biliona godina stari, dok čovek proizvodi staklaste materijale (uglavnom iz silikata) već hiljadama godina. Ono što je novo, jeste razvoj naučne teorije u ovoj oblasti. Zahvaljujući tome, od nekoliko jednostavnih, osnovnih silikatnih stakala razvijeno je do danas gotovo 100 000 stakala različitog sastava, pri čemu je upotrebljeno više od 60 elemenata Periodnog sistema.

Staklo, kao materijal, ima tri povoljne karakteristike koje su značajne za njegovu primenu: strukturu, obradljivost (mogućnost davanja oblika), osobine koje materijal ima u čvrstom stanju (na temperaturi korišćenja). Konkurentnost strukture javlja se stoga što se u procesu dobijanja stakla može obezbediti da ona bude kontinualna i statistički jednaka u svim tačkama ili diskontinualna. Što se tiče obradljivosti, karakteristika postepenog otvrđnjavanja, umesto naglog očvršćavanja kao kod kristalnih materijala, daje nam mogućnost primene svih poznatih tehnika oblikovanja (livenje, presovanje, izvlačenje, duvanje, nanošenje slojeva,...). Prema oblasti primene određujemo koje osobine u čvrstom stanju i u kojoj meri treba istaći, pojedinačno ili zajedno: optičke (pre svega transmisija zračenja), mehaničke, električne, osobine postojanosti,...

Neke od oblasti primene stakla obuhvataju: elektronske elemente prekidanja i memorije, elektrofotografiju, solarne ćelije, stakla za spajanje, gradijent-indeksnu optiku, komunikaciona optička vlakna (zahvaljujući kojima, ako se radi o vlaknu izuzetne čistoće, možemo istovremeno prenositi nekoliko stotina telefonskih i televizijskih programa uz mnogo manje gubitaka nego pri električnom prenosu)...

Amorfni materijali koji se mogu dobiti iz rastopa, putem brzog hlađenja najčešće se nazivaju staklima. Ona poseduju tzv. staklasti prelaz u kome čvrsta amorfna faza pokazuje manje ili više nagle promene termodinamičkih osobina, odnosno njihovih vrednosti, od onih sličnih kristalu do onih koje su karakteristične za tečnosti, sa promenom temperature [1].

Uobičajeno je da se stakla dele na halkogenidna, oksidna i stakla koja imaju kristalno analogne forme. Halkogenidi su amorfni materijali koji sadrže bar jedan od elementa S, Se ili Te.

Dugogodišnja istraživanja su pokazala da se mogu dobiti složena stakla sa povoljnim aplikativnim karakteristikama. Značajno je istaći da se na konačne osobenosti može uticati pravilnim odabirom elementarnih komponenti koje ulaze u sastav materijala, kao i njihovim međusobnim odnosom koji ne mora biti stehiometrijski.

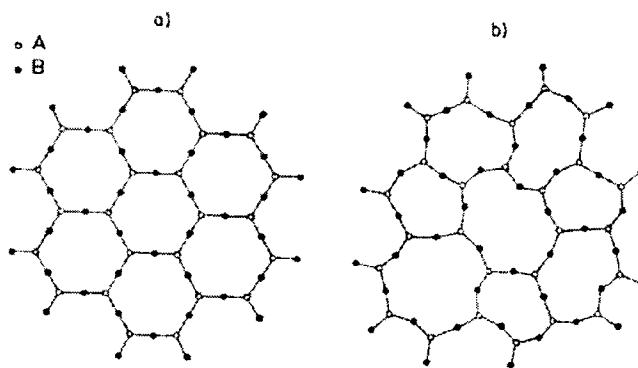
Složena halkogenidna stakla se odlikuju širokim intervalom transparencije u vidljivom i infracrvenom delu spektra, visokim indeksom prelamanja, velikom hemijskom stabilnošću, neke sastave karakteriše optičko pamćenje, zatim mali akustički gubici, a pre svega činjenica da mehanizam provođenja električne struje ukazuje na njihov poluprovodnički karakter.

Ovaj rad se bavi istraživanjem nekih optičkih parametara trokomponentnog halkogenidnog stakla iz sistema Ge-As-S. Odabran je materijal koji predstavlja kombinaciju dve strukturne jedinice čije su kristalne forme poznate: As_2S_3 i GeS_2 . To omogućuje da se neke osobine mogu tumačiti na bazi rezultata koji odlikuju kristal, dok je, s druge strane poznato da se amorfni arsensulfid lako dobija i poseduje niz povoljnih specifičnih osobina, a da je germanijumsulfid skoro nemoguće dobiti u amorfnom stanju. Tek u prisustvu primesa drugih strukturalnih jedinica ($\text{AsS}_{3/2}$, $\text{As}_2\text{S}_{4/2}$, $\text{AsS}_{3/3}$) dolazi do formiranja stakla [2].

Stoga je staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$ interesantno za analizu i izučavanje kvazibinarnog sistema $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$.

2. MODELI NEUREĐENOSTI. PSEUDOBINARNI INVARIJANTNI PRESECI SLOŽENIH NEKRISTALNIH SISTEMA

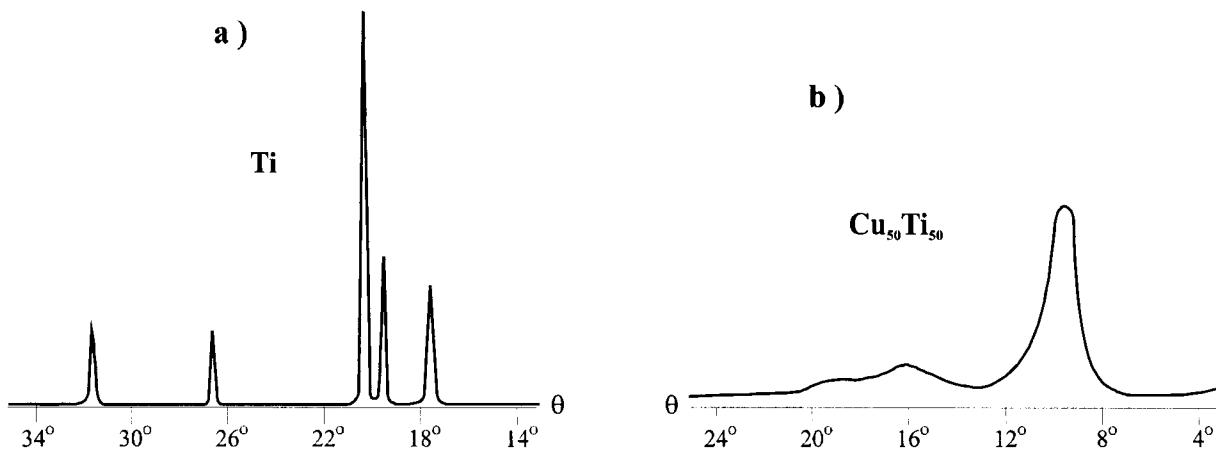
Karakteristika kristalnih, čvrstih materijala jeste postojanje trodimenzionalne uređenosti atoma (ili molekula) u prostoru, dok kod amorfnih, čvrstih materijala uređenost ili potpuno izostaje, ili postoji tek na vrlo kratkoj udaljenosti oko svakog pojedinog atoma, tzv. uređenost kratkog dometa. Na slici 2.1. prikazan je dvodimenzionalni primer kristalne i amorfne strukture:



sl. 2.1. Dvodimenzionalna kristalna a) i amorfna b) mreža atoma

Lokalne hemijske veze obezbeđuju skoro strogo fiksiranu dužinu veze i mala odstupanja uglova između veza u bližem okruženju atoma [3]. Praktično, na određenoj temperaturi dolazi do "zamrzavanja" atoma na slučajnom položaju u kome su se u tom trenutku zatekli. Dakle, kako staklasto stanje nije periodično, termodinamički je neravnotežno – ono nema minimum unutrašnje energije. Budući da znamo da priroda teži tom minimumu, možemo vremenom očekivati prelaz staklastog stanja u stabilnije, energetski povoljnije – kristalno stanje. Međutim, ovo vreme transformacije vrlo često teži beskonačnosti.

Kao što je poznato, standardna metoda istraživanja strukture materijala jeste metoda difrakcije rendgenskih zraka. Za razliku od oštrih mrlja, odnosno prstenova kod monokristala i polikristala, respektivno, amorfni materijali na zaklonu daju široke i razmazane prstenove. Ovo proizilazi iz činjenice da kod kristala dolazi do difrakcije na određenim ravnima, dok se rendgensko zračenje u amorfnom materijalu samo raspršuje na atomima. Difrakciona slika kristala i amorfног materijala data je na slici 2.2 [4].



sl. 2.2. Difrakciona slika:

a) kristala, čistog titana, uz rendgensko zračenje $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda=154.18 \text{ pm}$)

b) raspršenja rendgenskog zračenja $Mo K_{\alpha}$ ($\lambda=71.07 \text{ pm}$) u amorfnoj leguri $Cu_{50}Ti_{50}$

Za razliku od amorfnih metala kod amorfnih poluprovodnika nema gustog pakovanja atoma (zbog usmerenosti veza), oni se sastoje iz atoma povezanih kovalentnim vezama koje obrazuju otvorenu mrežu s korelacijom položaja atoma do trećeg ili četvrtog suseda. Upravo bliže uređenje neposredno je odgovorno za poluprovodničke osobine, izražene kroz postojanje zabranjenih zona analognih i energetski bliskih kao kod kristalnih poluprovodnika [3].

Analiza elektronskih i oscilatornih fenomena (efekata) kod kristalnih složenih halkogenida (SH) i složenih halkohalogenida (SHH) se izvodi slično kao za elementarne i binarne kristale, na bazi primene reprezentacije o teriji grupa. Međutim, za nekristalne SH i SHH upotreba elemenata vezanih za simetriju ne daje rezultate, već u oblast fizike neuređenih sistema prodiru statističke metode [5], aproksimativni jednoelektronski i topološki prilazi [6].

Topologija strukturne mreže amorfног poluprovodnika povezana je sa topologijom elektronskih stanja. Za proučavanje ove povezanosti neophodne su neke teorijske osnove.

Saglasno poznatoj teoremi Mermina [7] spontano kristalno uređenje u jedno- i dvodimenzionim sistemima ne može postojati.

Ako podemo od toga, da su osnovni modeli čvrstih tela kompoziciono i topološki neuređeni [8], a da se u dovoljno savršenim staklima osim bližeg uređenja očuvava i intermedijarno (do $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), tada se zadržavamo na sledećoj klasifikaciji:

- 1) Kompoziciona neuređenost – izazvana je slučajnim fluktuacijama sastava i uključuje neuređenost popunjavanja i bliska je šupljikavoj [7]. Ovde se može očuvati translaciona invarijantnost u topološkom smislu.

- 2) Topološka neuređenost – izazvana je slučajnim fluktuacijama koordinacionih brojeva, dužina i uglova valentnih veza sa atomima koji se nalaze van granica prve koordinacione sfere.
- 3) Kompoziciona pseudoneuređenost (pri očuvanju bližeg i srednjeg uređenja) javlja se usled malih varijacija sastava i vodi ka kontinualnom kompozicionom motivu.
- 4) Topološka pseudoneuređenost (pri očuvanju bližeg i srednjeg uređenja) javlja se usled malih varijacija masene i elektronske gustine i vodi ka kontinualnom topološkom motivu.

Glavna osobitost navedene klasifikacije modela neuređenosti, što je izdvaja od drugih, jeste uključenje kompozitione i topološke pseudoneuređenosti i srednjeg uređenja.

Polazeći od narušavanja daljeg uređenja, za ove materijale se uvodi pojam amorfnih, odnosno staklastih supstancija. Termin staklo, označava amorfnu supstancu, koja se dobija hlađenjem odgovarajućeg rastopa. Međutim postojanje bližeg i srednjeg kompoziciono-topološkog poredka (do 10^{-7} m) [9] moguće je prihvati samo kao precizniji opis staklaste supstance, ali ne i amorfne koja ima samo bliže uređenje.

Prema tome, na dalje pod stakлом ćemo smatrati supstancu, koja se nalazi u staklastom stanju i poseduje ne samo bliže nego i intermedijarno kompoziciono-topološko uređenje.

U ovom stanju materijal ima koeficijent dinamičke viskoznosti preko 10^{12} - 10^{13} Pa s [10] tj. poseduje mehanička svojstva slična mehaničkim osobinama čvrste kristalne supstance, i razlikuje se po sposobnosti vraćanja, posle rastapanja pri nekom zadatom režimu hlađenja, u početno stanje. Ovo je važno iz praktičnih razloga, kako za industrijsko dobijanje stakla, tako i za postavljanje teorije o strukturi i procesima.

Prema J. Hafneru [11] na stabilnost staklastog stanja legura metala utiču tri faktora: odnosi veličina atoma, jačina hemijske veze i koncentracija valentnih elektrona.

Prema R. L. Mileru, neophodan uslov stvaranja stakla, kod halkogenidnih stakala, je postojanje kovalentnih veza u strukturnim jedinicama (SJ), pri čemu veliki značaj imaju kovalentno povezani lanci [12].

S. A. Dembovski [13] je pokušao objediniti različite polukvantitativne, empirijske kriterijume za stvaranje stakla, među kojima i elektronski kriterijum, izražen preko faktora Ψ , koji predstavlja udio elektronskih parova u ukupnom broju valentnih, tj. povezan je sa uslovima postojanja lanaca (polimernih strukturnih jedinica).

Dakle, kriterijum Ψ je samo jedan od faktora koji utiče na sposobnost obrazovanja stakla, i na dalje biće nazvan Ψ -faktor.

Koncentracija valentnih elektrona zavisi od broja valentnih elektrona n_v po strukturnoj jedinici. Ako uvedemo srednji koordinacioni broj \bar{K} i koncentraciju valentnih elektrona $\bar{N}_v = n_v / n_a$ - gde je n_a broj atoma po strukturnoj jedinici, tada je $\Psi \bar{N}_v = \bar{N}_v - \bar{K}$ [14]. Vršeći sistematizaciju jedinjenja V. Vorošilov [14] uvodi koeficijent γ : $4\gamma = N_v - 4$, pri čemu je: $\gamma > 0$ za "defektne" strukture (broj katjona manji od broja anjona), $\gamma = 0$ za "normalne" strukture, odnosno jedinjenja sa valentnom elektronskom koncentracijom i konačno, $\gamma < 0$ za strukture kod kojih broj katjona premašuje broj anjona.

Stoga je:

$$\Psi = 1 - \frac{n_a}{n_v} \bar{K} = \frac{n_a}{n_v} [4(\gamma + 1) - \bar{K}] \quad (2.1.1.)$$

Ovaj model Ψ -faktora obrazovanja stakla je uprošćen ne samo zbog toga, što u njega nisu uračunati termodinamički aspekti [15] već i zbog toga što nisu prisutni odnosi veličina atoma, koji saglasno Hafneru [11], moraju biti uzeti u obzir. Ako uzmemo da je \bar{K} jednak srednjem broju kovalentnih veza \bar{N}_k , to (2.1.1) na zadovoljavajući način odražava porast Ψ -faktora u nizu Ge → Br od 0 do 0.86, ali ne opisuje izmenu u nizu S → Te. Generalno, porast \bar{N}_k negativno se odražava na Ψ -faktor kao i uvećanje koordinacionog broja \bar{K}_u pri uključenju jonskih veza. Npr. za normalno jedinjenje NaCl, $\bar{K}_u = 6$ i $\Psi = -0.5$ [13]. Ako uzmemo u obzir postojanje metalnih stakala, koja se sastoje iz atoma različitih veličina [11], to je u \bar{K} neophodno uključiti i komponentu \bar{K}_M , uračunavajući pojavu primešane metalne veze u legurama sa težim elementima [16].

Dakle, za približnu ocenu Ψ -faktora zasebnih strukturnih jedinica u SSH i SSHH moguće je prihvati [13]:

$$\bar{K} \approx \left[\overline{\left(1 - \frac{\Delta d}{d} \right) N_k} \right] - \frac{\Delta d}{d} \bar{K}_M + \bar{K}_u \quad (2.1.2.)$$

gde je $-\Delta d/d$ je relativna promena prečnika odgovarajućih atoma. Po svoj prilici, na osnovu (2.1.1) i uzimanjem u obzir (2.1.2) moguće je oceniti vrednost ne samo defektnih i normalnih, već i prekomernih strukturnih jedinica u SSH i SSHH. Pozitivan uticaj primešane metalne veze na obrazovanje stakala povezan je sa pojavom sekundarnih veza unutar atomskih orbitala, što čini kovalentne veze manje usmerenim, stohastički zaklanja jonske veze, i u određenoj meri doprinosi topološkom neuređivanju, neophodnom za obrazovanje stakla. Treba uzeti u obzir da je korišćena pretpostavka da su elektronska stanja pojedinačnih hemijskih veza i elektroni, koji ne učestvuju u obrazovanju veza, nezavisni jedan od drugog. Faktor $\Delta d/d$ je uključen ne samo u metalnu, nego i u kovalentnu vezu pod predpostavkom da uvođenje atoma različitih dimenzija mora dati pozitivan doprinos Ψ -faktoru.

Izraz (2.1.1) moguće je iskoristiti pri semikvantitativnim ocenama [13] uticaja sastava na Ψ -faktor. Aproksimativan model za \bar{K} oskudeva u preciznosti, ali

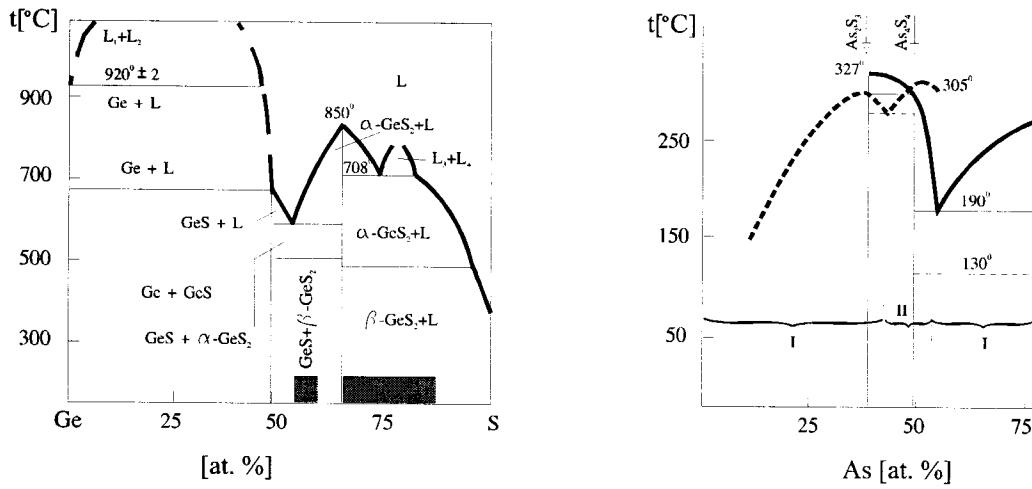
on pokazuje da su samo kovalentni modeli često nedovoljni za tumačenje obrazovanja stakla u SSH i SSHH. Štaviše, u staklu Se, koje odlikuje lančasta struktura, lančanost zahteva uračunavanje kulonovskog odbijanja uravnoteženog univerzalnim Van der Valsovim silama privlačenja. Po svoj prilici, $K_u^{\min} = 3$ je minimalni srednji koordinacioni broj koji obezbeđuje mogućnost ravnotežnih lanaca u međulančanom prostoru. Ako za lance Se uzmemos $N_k^{\min} = 2$ i $\Delta d/d = 0$ to je $K^{\min} = 5$. Prema tome lančane strukturne jedinice u staklu za obezbeđenje uslova $\Psi > 0$ moraju posedovati defektnost $\gamma > 0.25$.

U slojevitim SJ $\bar{K}_u^{\min} = 2$ međutim $N_k^{\min} \geq 3$ što pri $\Delta d/d = 0$ i $\bar{N}_k \geq 4$ dovodi do bitnog pada Ψ -faktora. Moguće je da iz tog razloga mnogi slojeviti halkogenidi, halkohalogenidi i halogenidi ne poseduju sposobnost formiranja stakla.

S obzirom da je materijal koji je predmet ovog eksperimentalnog rada iz pseudobinarnog sistema, mogu se izdvojiti još neke značajne osobenosti koje proizilaze iz pomenutog modela vezanog za Ψ -faktor. Naime, ako se pseudobinarni sistem može predstaviti kao $xSJ^1(1-x)SJ^2$, gde su SJ^1 i SJ^2 strukturne jedinice, onda je broj valentnih elektrona n_v : $n_v(x) = xn_{v1} + (1-x)n_{v2}$ i menja se u intervalu $n_{v1} \leq n_v(x) \leq n_{v2}$. Međutim, mogu se naći i strukture tipa $y(n_{v2}/n_{v1}) SJ^1(1-y) SJ^2$, za koje je $n_v(y) = y(n_{v2}/n_{v1}) n_{v1} + (1-y) n_{v2} = n_{v2}$. Ako su odnosi $n_{v2}/n_{v1} = m_{21}$ celi brojevi, to ovo ne dopušta uključivanje novim jedinicama SJ^3 .

Pseudobinarni preseci za koje je $n_v(x) = n_{v_2} = mn_{v_1}$ ($m=1,2,3,\dots$) mogu se nazvati invarijantni pseudobinarni preseci deljivosti m.

Na slici 2.3. dat je dijagram stanja sistema Ge-S, a na slici 2.4. dijagram stanja u sistemu As-S [17]. Položaj binarnih jedinjenja GeS_2 , odnosno As_2S_3 je ilustrovan na ovim dijagramima.



sl. 2.3. Dijagram stanja sistema Ge-S

sl. 2.4. Dijagram stanja i formiranje stakla u sistemu As-S

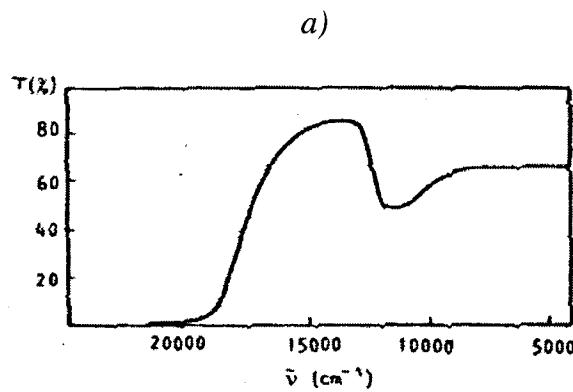
3. OPTIČKA SVOJSTVA NEKRISTALNIH MATERIJALA

3.1. APSORPCIJA I TRANSPARENCIJA

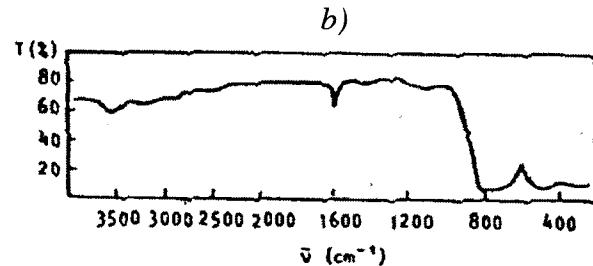
U opštem slučaju prostiranje elektromagnetskog zračenja kroz poluprovodnik zavisi od njegove strukture i sastava, od temperature i pritiska, pa i od električnog i magnetnog polja. Merenja tih efekata u kristalnim poluprovodnicima daju informaciju o zonskoj strukturi i energijskim nivoima. Osnovne formule za optičke parametre, mogu se, uz eventualne korekcije, primenjivati i u amorfnim sistemima.

Amorfni poluprovodnički materijali imaju širok interval prozračnosti u vidljivom i IC delu spektra, u zavisnosti od sastava on ide od 0.5 do 20 μm [18]. Zahvaljujući tome koriste se u izradi optičkih instrumenata. Izuzetno je značajno da prozračnost obuhvata talasne dužine He–Ne (0.6238 μm) i CO₂ (10.6 μm) lasera, što je zapaženo kod vrlo malog broja stakala binarnog sastava As-S. Međutim termodinamički parametri i uslovi sinteze tih materijala ne dozvoljavaju da se dobiju optički homogena stakla većih dimenzija sa unapred zadatim kompleksom fizičko-hemijskih i optičkih parametara. Iz toga razloga u sistem As-S se uvode nove komponente: I, Ge, Se ili Sb. Stakla sistema Ge-As-S, kome pripada i ispitivani uzorak, imaju oblast prozračnosti 0.7–13 μm [19]. Dakle, variranjem sastava halkogenidnih staklastih poluprovodnika, može se uticati na optičke osobine ovih materijala.

Na slici 3.1.1. dat je transparentni spektrar stakla Ge₂₀As₁₄Se₁₂S₄₀I₁₄.



sl. 3.1.1. Transparentni spektri za Ge₂₀As₁₄Se₁₂S₄₀I₁₄ a) u vidljivom i bliskom IC delu spektra b) u srednjoj oblasti IC spektra (“osnovna” oblast) [20].

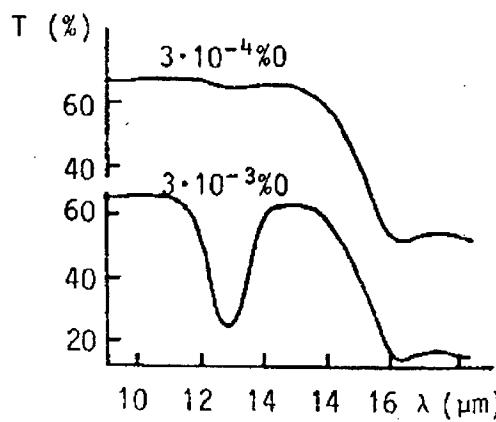


sl. 3.1.1. (nastavak)

Do pada transparencije na većim talasnim dužinama dolazi usled kombinovanih i složenih oscilacija (višefononska apsorpcija) u grupama bližeg okruženja. Pri daljem povećanju talasnih dužina počinje neprekidan spektar fononske apsorpcije, koji se javlja usled neuređenosti strukture amorfnih materijala (odsustvo dalje uređenosti). U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparencije uzrokuje apsorpcija usled prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu [21]. Kratkotalasna granica transparencije naziva se apsorpciona granica.

Transparentne osobine amorfnih poluprovodnika u različitim oblastima spektra, uslovljene su različitim mehanizmima i interakcijama unutar materijala. Tako pojava apsorpcije u dalekoj IC oblasti ($400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) nastaje usled slabih interakcija amorfnih strukturnih jedinica. Identifikacija pojedinih apsorpcionih traka u ovom intervalu omogućuje da se stvore određeni zaključci o tipu i dominantnosti nekog strukturnog motiva [22].

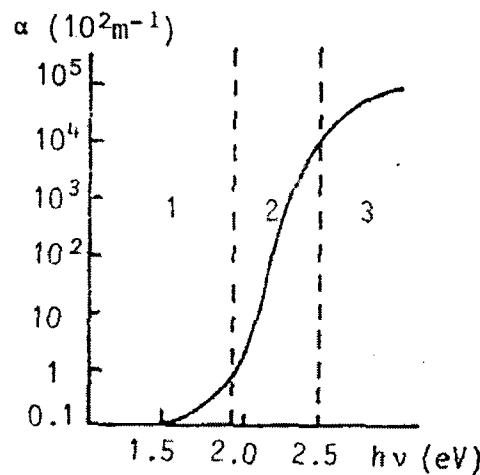
Ukoliko se međutim apsorpcija javlja u bliskoj IC oblasti, ona više nije posledica sistema nego je uslovljena postojanjem raznih nečistoća u ispitivanom uzorku [23]. Ilustracija navedenih tvrđenja se nalazi na slici 3.1.1. Na njoj se pored minimuma karakterističnog za vezu As-I, As-S i As-Se (850 cm^{-1}) mogu identifikovati i manje intenzivni pikovi u blizini IC oblasti indikativni za H-O-H oscilacije (1600 cm^{-1}) [20]. U halkogenidnim staklima prozračnost umanjuju, pre svega, oksidne primese koje izazivaju pojavu oksidnih traka u oblasti višefononske apsorpcije. Sa slike 3.1.2. [24] se vidi da povećanje koncentracije kiseoničnih primesa u sastavu stakla $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{Se}_5$ dovodi do pojave intenzivnih apsorpcija u oblasti IC dela spektra (reč je o trakama izazvanim oscilacijama veza Ge-O, As-O).



sl. 3.2.1. Spektri transparencije stakla $\text{Ge}_3\text{As}_2\text{Se}_5$ sa različitim procentom oksidnih primesa

3.2. APSORPCIONA GRANICA I ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

Apsorpcioni spaktar većine amorfnih poluprovodnika u oblasti kratkotalasnog kraja transparencije može se ilustrovati kao na slici 3.2.1.



sl. 3.2.1. Zavisnost koeficijenta apsorpcije α od energije fotona za staklo As_2S_3 [25]

Dati spektar se uslovno može podeliti na tri oblasti. Prva (1) oblast predstavlja kraj apsorpcije (apsorpcionu granicu) ili "dugotalasni rep" i ponaša se prema Urbahovom (F. Urbach) pravilu [26]. Sledeći empirijski zakon, koji još nema adekvatno teorijsko objašnjenje, daje vezu između apsorpcionog koeficijenta i energije fotona:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{\gamma'(E_g - h\nu)}{kT}\right) \quad (3.2.1.)$$

gde je γ' – konstanta svakog konkretnog sistema, a α_0 odgovara koeficijentu apsorpcije pri $h\nu = E_0$, pri čemu je E_0 širina zabranjene zone.

Oblast (2) je deo u kome se apsorpcioni koeficijent menja po eksponencijalnom zakonu, u intervalu oko četiri reda veličine.

Dati zakon je sledeći:

$$\alpha = C \cdot \exp\left(-\frac{h\nu}{E_l}\right) \quad (3.2.2.)$$

gde je $E_1 > kT/\gamma'$. U ovom delu nagib krive ne zavisi od temperature izuzev slučajeva kada se radi o vrlo visokim temperaturama.

Smatra se da do apsorpcije u ovom delu dolazi zbog prelaza iz "rasplinutih" stanja u blizini dna provodne zone, kao i prelaza sa "lokalizovanih" stanja u blizini vrha valentne zone na "rasplinuta" stanja u blizini dna provodne zone [27].

I na kraju, oblast (3) predstavlja oblast jake apsorpcije koja se može opisati relacijom [28]:

$$\alpha = \frac{(hv - E_g^0)^m}{hv} \quad (3.2.3.)$$

gde je E_g^0 – širina optički zabranjene zone, a eksponent m uzima vrednosti 2 ili 3.

Predpostavlja se da je apsorpcija u ovom delu uslovljena prelazima elektrona iz "rasplinutih" stanja kod vrha valentne zone na "rasplinuta" stanja u provodnoj zoni [27].

Za određivanje širine optički zabranjene zone najčešće se koriste dve metode. Prema prvoj, u mnogim amorfnim poluprovodnicima zabranjena zona elektropokretljivosti odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent apsorpcije ima vrednost oko 10^4 cm^{-1} [29]. Druga metoda, ona koja je korišćena u ovom radu, jeste metoda ekstrapolacije linearног dela krive prikazane na slici 3.2.1. Vrednosti dobijene ekstrapolacijom krive su po pravilu za 0.1–0.2 eV manje od vrednosti za E_g^{opt} dobijenih prvom metodom [3].

3.3. INDEKS REFRAKCIJE

Kao što je već istaknuto, halkogenidna stakla imaju, po pravilu, relativno veliki indeks refrakcije (prelamanja) 1.8–2.95, a dobijena su i stakla sa vrednošću n od čak 3.55 [30]. Ukoliko se halkogenidi koriste kao optičke sredine za sistem zapisa i konverziju informacija od izuzetnog je značaja vrednost indeksa prelamanja određenog sistema i njegova frekventna zavisnost (disperzija).

Poznato je objašnjenje disperzije na bazi elektromagnetne teorije i elektronske teorije materijala. U oblasti normalne disperzije (oblast u kojoj za funkciju $n = n(\lambda)$ važi uslov $dn/d\lambda < 0$) zavisnost indeksa prelamanja n od talasne dužine λ se može predstaviti na sledeći način [21]:

$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (3.3.1.)$$

gde je λ_i – talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija u dатој sredini, A_i – empiričke konstante ili “sile oscilatora”.

Za određivanje A_i i λ_i neophodna su izuzetno precizna merenja indeksa prelamanja u što je moguće široj spektralnoj oblasti. Praktična primena u optičkim instrumentima zahteva poznavanje zavisnosti $n = n(T)$.

Karakteristika halkogenidnih stakala je da u zavisnosti od sastava mogu imati pozitivnu, negativnu ili nultu vrednost $\Delta n/\Delta T$. Dakle, postoji realna mogućnost programiranja optimalnog sastava stakla u cilju dobijanja najboljih karakteristika, a posebno dobijanje materijala sa nultom promenom n od T .

Temperaturna zavisnost indeksa prelamanja uopšteno se može dati sa [31]:

$$\frac{1}{n^3} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} - 3 \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \right) \quad (3.3.2.)$$

gde je R – koeficijent refrakcije atoma, $\Delta l /(\Delta T)$ – koeficijent temperaturnog linearног širenja.

Prvi član u ovom izrazu karakteriše izmene n na račun promene refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, tj. meru elektronske polarizacije. Ovaj član je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale.

3.4. OPTIČKO-REFRAKTOMETRIJSKE ZAKONITOSTI I MOGUĆNOSTI PROGNOZIRANJA PARAMETARA STAKLA

Istraživanja su pokazala da se može uspostaviti relacija između širine zabranjene zone (E_g) i molarne mase materijala (μ).

Na osnovu optičko-refraktometarskog (OR) prilaza i eksperimenata, predloženi su odnosi [32]:

$$\frac{\mu}{3\rho R} = \frac{1}{3} \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \left(\frac{\zeta_s}{2} \right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}} \right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s} \right)^s \quad (3.4.1.)$$

koji se veoma tačno ispunjavaju za nemetale u srednjem delu oblasti prozračnosti pri $S = 2$ i u visokoenergetskom delu oblasti prozračnosti pri $S = 3$, gde je $R = R(h\nu)$ - molarna refrakcija, $n = n(h\nu)$ – indeks prelamanja, ζ_s – slabopromenljivi parametri (kvazikonstante), E_s – svojstvene energije disperzije, E_{ph} – energija oscilacija plazme valentnih elektrona. Pri tome je prema [33]:

$$E_{pv} = e \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\rho n_v}{\mu}} = 28.82 \sqrt{\frac{\rho n_v}{\mu}} \text{ (eV)} \quad (3.4.2.)$$

gde je e i m – nanelektrisanje i masa elektrona, N_A – Avogadrov broj, ϵ_0 – dielektrična konstanta vakuma u sistemu SI, n_v – broj valentnih elektrona, iz proračuna, po strukturnoj jedinici supstance.

Na osnovu Kramers–Kroningove analize iz osnovne optičke trake aproksimativno je izračunata disperzija u srednjem delu oblasti prozračnosti i data je sa [34]:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = M_{-1}^{-1} - \left(\frac{h\nu}{M_{-1} M_{-3}^{-1/2}} \right)^2 = \frac{E_0^2}{F} - \frac{(h\nu)^2}{F} \quad (3.4.3.)$$

gde su :

$$M_r = \frac{2}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} E^2 \epsilon_2(E) dE \quad (3.4.4.)$$

momenti spektra imaginarnog dela dielektrične konstante:

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) - i\epsilon_2(E), \quad F = F_d E_0$$

$$E_0 = M_1^{1/2} M_{-3}^{1/2} \quad E_d = M_{-1}^{3/2} M_{-3}^{1/2}$$

Iz eksperimentalnih istraživanja za različite SSH proizilazi da je $E_2 < E_{pv}$. Isti zaključak proističe iz poređenja OR–zakonitosti (pri $S=2$) sa izrazom (3.4.3.), što je moguće predstaviti u obliku:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \frac{E_0^2}{f E_{pv}^2} + \frac{1}{3} - \left(\frac{h\nu}{\sqrt{f} E_{pv}} \right)^2 \quad (3.4.5.)$$

jer je $E_d E_0 = f E_{pv}^2$ [35]; gde je f – snaga oscilatora za jednooscilatorne modele i može se odrediti za poznato F iz $f = F / E_{pv}^2$.

Na osnovu rezultata eksperimenata smatrano je da se u računu parametri E_0 i E_d mogu zameniti sa E_{pv} [34] za čije izračunavanje je dovoljno poznavati hemijsku formulu i gustinu supstance.

Zapaženo je [36], da je pri proceni disperzije $R(h\nu)$ i $n(h\nu)$, moguće u prvoj aproksimaciji uzeti $f = 1/n_2^2$, tj. $E_2 = \zeta_2^{-1} E_{pv}$. U saglasnosti sa (3.4.3.) pri analizi disperzije $n(h\nu)$ obično se prikazuje zavisnost $(n^2 - 1)^{-1}$ od λ^{-1} ili od $(h\nu)^2$. U mnogim radovima [37] dobijeni su analogni rezultati za stakla $x\text{As}_2\text{S}_3(1-x)\text{GeS}_2$; $x\text{Sb}_2\text{Se}_3(1-x)\text{GeS}_2$; $x\text{As}_2\text{Se}_3(1-x)\text{GeS}_2$ [39]. Analiza eksperimentalnih podataka [38] je pokazala da je za GeS_2 , $E_2 \approx \zeta_2^{-1} E_{pv}$, a za As_2S_3 , $E_2 \approx \zeta_2^{-2} E_{pv}$. Zato je za $x\text{As}_2\text{S}_3(1-x)\text{GeS}_2$ $\zeta_2^{-2} E_{pv} \leq \zeta_2^{-1} E_{pv}$. Ovo je potvrda OR-zakonitosti za $S = 2$, jer su dobijene vrednosti kvazikonstanti ζ_2 za 21 strukturu SSH u saglasnosti sa podacima dobijenim za As_2S_3 i za druge SSH [33].

OR-zakonitosti su potvrđene na više od 200 nemetalnih supstanci, među kojima su preko 80 struktura SSH i SSHH. Osnovna prednost OR-prikaza u odnosu na ostale jeste u međusobnoj povezanosti refraktometrijskih parametara ρ i μ .

Poznato je [33] da veličine OR-kvazikonstanti ζ_2 za amorfne poluprovodnike zauzimaju bitno mesto među veličinama za kovalentne i jonske kristale, tj. u HSP, SSH i SSHH ideo jonskog karaktera f_i^{op} moguće je oceniti po OR-skali jonskog karaktera $f_i^{op} = 3.15$ ($\zeta_2 = 1.18$), koja je u saglasnosti sa skalom Filipsa ($f_i^{op} = 0$ za Si i $f_i^{op} = 0.726$ za NaCl) [39].

Dobijanje empirijskih vrednosti ζ_2 za 21 strukturu [38] svedoči o tom da u $x\text{As}_2\text{S}_3(1-x)\text{GeS}_2$ f_i^{op} raste od 0.35 (As_2S_3) do 0.60 (GeS_2), a u $x\text{As}_2\text{Se}_3(1-x)\text{GeSe}_2$ od 0.25 (AsSe_3) do 0.41 (GeSe_2).

Eksperimentalno su potvrđene i OR-zakonitosti [32] pri $S = 3$, i data je interpretacija OR-kvazikonstanti ζ_3 u okviru statističke X_α aproksimacije samousaglašenog polja, koja se koristi za rešavanje zadataka višeelektronskih molekula i čvrstih tela.

Visoka tačnost i opštost OR-međusobne veze promenljivih (ρ , ζ_s , n , E_g^* , E_s) omogućava prognozu disperzije $n(hv)$ i međusobne veze promena OR-parametara složenih stakala za proizvoljno dat sastav. Proračuni su pokazali [40] da se pri promeni uslova sinteze (temperature sinteze i brzine hlađenja) OR-parametri stakala As_2S_3 [41] i ASSI [42] menjaju u saglasnosti sa OR-zakonitostima. Za razliku od kristala, staklasti poluprovodnici se karakterišu većom tehnološkom višeznačnošću gustine pri fiksiranom sastavu.

OR-prilaz je pri analizi termičkih osobina i gustine stakla veoma efikasan po svojim prognostičkim mogućnostima. Na primer, OR-prognoza promene E_g^* pri prelazu od stakala $x\text{As}_2\text{Se}_3(1-x)\text{Ag}_2\text{Se}$ ka staklima $x\text{Ag}_2\text{Se}_5(1-x)\text{Ag}_2\text{Se}$ je potvrđena eksperimentalno za sastave u kojima je vrednost x u intervalu $0.85 \leq x \leq 0.95$ [24].

Iz OR-zakonitosti sledi, da zavisnost $E_g^*(\rho)$ za izotropni nemetal ima oblik [43]:

$$\frac{E_g^*(\rho)}{28.82\text{ eV}} = \frac{2\sqrt{n_v}}{\zeta_3(3R_0\rho_0^{\lambda_0}\sqrt{\mu})^{1/3}} \cdot \rho^{\frac{2\lambda_0+3}{6}} - \sqrt{\frac{n_v}{\mu}} \cdot \sqrt{\rho}$$

gde je λ_0 – Milerov faktor, R_0 i ρ_0 – molarna refrakcija i gustina sastava pri nekoj temperaturi T_0 . Veoma tačno određivanje OR-kvazikonstante ζ_s omogućava prognozu Milerovog faktora [44]:

$$\lambda_0(T) = -\frac{\rho(T)}{R_s(T)} \cdot \frac{dR_s}{d\rho} = 1 - \frac{1}{\gamma(T)L_s(T)} \cdot \frac{dL_s}{dT}$$

i koeficijent zapreminskog širenja:

$$\gamma(T) = \frac{2}{3} \frac{2\sqrt{L_s(T)}}{2\sqrt{L_s(T)} - \zeta_s} \cdot \frac{1}{L_s(T)} \cdot \frac{dL_s}{dT} - \frac{2}{E_g^*(T)} \frac{dE_g^*}{dT}$$

kao invarijante relativne zamene S (2→3) gde su R_s , $3L_s = (n_s^2 + 2)(n_s^2 - 1)^{-1}$ odgovarajuće asimptote pri $hv \rightarrow 0$.

Kombinacija optičko-topološkog prilaza i aproksimativnog polufenomenološkog modela apsorpcione granice amorfnih poluprovodnika omogućila je relativno jednostavnu analizu kraja apsorpcije različitih SSH i SSHH, uključujući kako oblast "repova" tako i graničnu oblast. Primena strožijeg teorijskog prilaza otežana je zbog velikog broja neodređenih parametara teorije za konkretni sastav stakla i velike složenosti samih objekata.

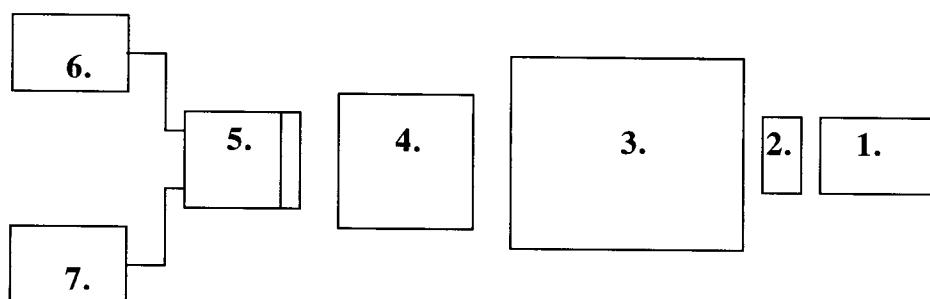
Opštost OR-zakonitosti za kristalne i amorfne poluprovodnike daje i mogućnost kvantitativne analize prelaza kristal-staklo. Npr. u skladu sa OR-prilazom pri prelazu kristal-staklo E_g^* se može ne samo smanjivati nego i povećavati, u zavisnosti od toga kako se menja gustina.

4. ODREĐIVANJE APSORPCIONOG KOEFICIJENTA

4.1. METODA ODREĐIVANJA

Koefficijent apsorpcije, kao element određivanja širine optički zabranjene zone, određen je metodom apsorpcione spektroskopije. Uzorci za ova merenja moraju biti izrađeni u vidu visokopoliranih planparalelnih pločica. Komad stakla crveno-naranđaste boje je testiran stereo mikroskopom, a potom je pripremljena planparalelna površina. Brušenje stakla je vršeno prahom karborunduma, pet različitih stepena granulacije zrna ($260\text{--}28\mu\text{m}$), a završno poliranje do visokog ogledalskog sjaja urađeno je na svilenoj tkanini pomoću specijalnog praha za poliranje. (CeO_2).

Na slici 4.1.1. je data šema aparature koja je korišćena za snimanje spektra:



sl. 4.1.1. Blok šema aparature za merenje transparencije

- 1. svetlosni izvor
- 2. filtri
- 3. monohromator
- 4. čelija sa uzorkom
- 5. fotomultiplikator
- 6. izvor visokog napona
- 7. merni instrument

Kao svetlosni izvor u oblasti talasnih dužina 400-1000 nm korišćena je sijalica sa volframovim vlaknom, a kao monohromator uređaj SPM-2 (CARLZEISS, JENA) sa kvarcnom optikom.

Pri snimanju apsorpcionog, odnosno transparentnog spektra korišćeni su filtri WG-5 za interval 400-580 nm i OG-5 za interval 580-1000 nm. Kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora odabran je radni napon od 1kV. Struja fotomultiplikatora merena je univerzalnim mernim instrumentom tipa DC-microvoltmeter PM-2436/06 (PHILIPS).

4.2. TRANSPARENTNI SPEKTAR U OBLASTI KRAJA APSORPCIJE

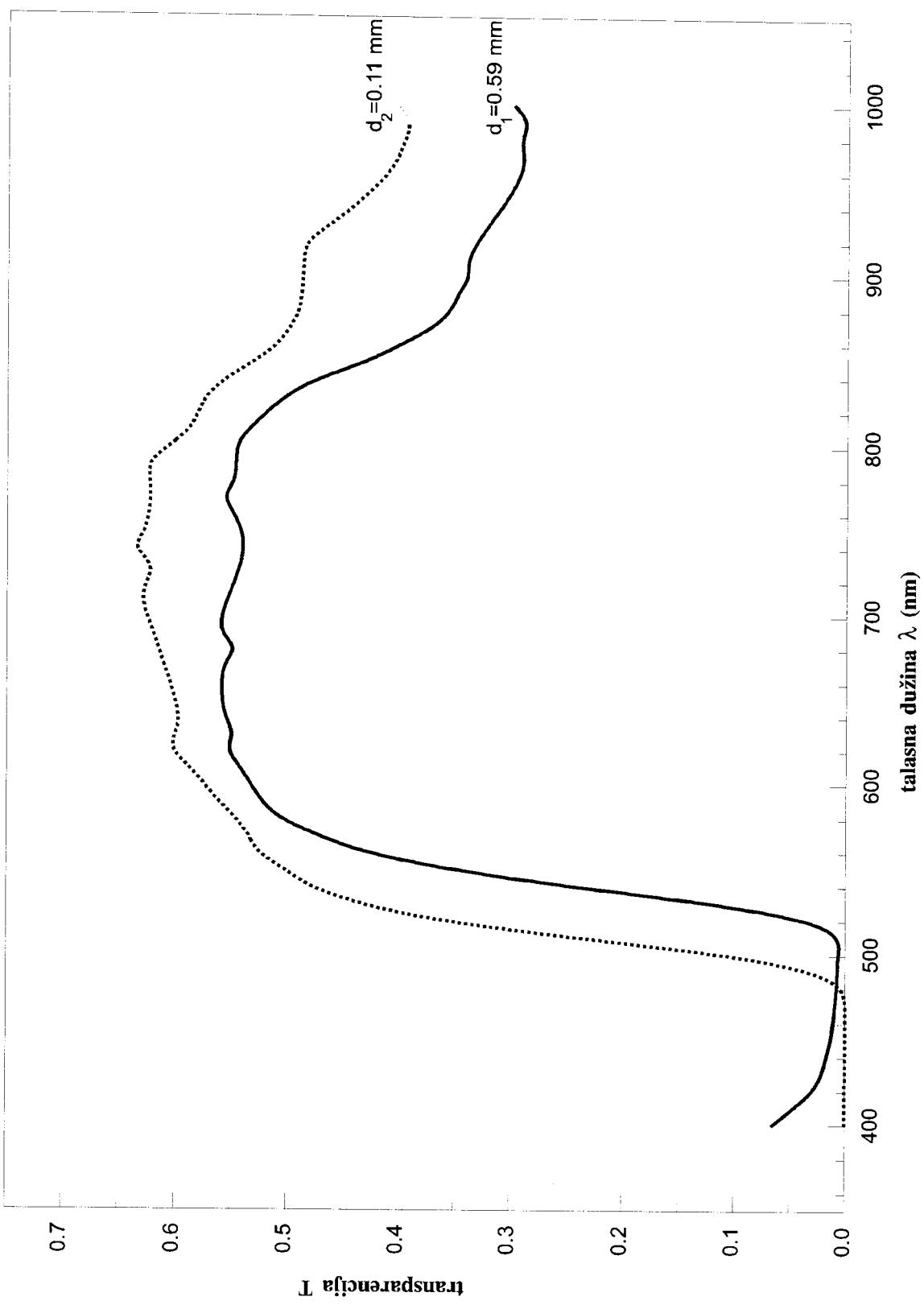
Vršeno je merenje intenziteta svetlosti kada je na put svetlosnom zračenju postavljen nosač sa uzorkom I_{uz} , i kada je postavljen nosač bez uzorka I_{st} . Korišćenjem relativne metode određen je apsorpcioni spektar. Najpre je određena transparencija:

$$T = \frac{I_{uz}}{I_{st}} \quad (4.2.1.)$$

Grafik zavisnosti transparencije od talasne dužine u već spomenutom intervalu 400-1000 nm za dve debljine uzorka $d_1=0.059$ cm i $d_2=0.011$ cm dat je na slici 4.2.1. Na osnovu njega zaključujemo da je oblast najveće prozračnosti (=60%) posmatranog uzorka $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$ u rasponu talasnih dužina od 600 do 800 nm.

Naglo smanjenje transparentnosti u oblasti 500–540 nm, ukazuje na kraj sopstvene apsorpcije materijala, a apsorpciona traka slabog intenziteta na 940 nm je posledica neizbežnih nečistoća u staklu i uočena je već kod sličnih sastava [18].

Spektri su snimani za uzorce različite debljine kako bi se obezbedila dovoljno velika vrednost apsorpcionog koeficijenta koja će biti relevantna za određivanje širine optički zabranjene zone.



Slika 4.2.1. Transparency u funkciji talasne dužine λ za dve debljine uzorka stakla

4.3. APSORPCIONI KOEFICIJENT U OBLASTI KRAJA APSORPCIJE

Izraz koji definiše apsorpcioni koeficijent α , ima oblik:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} = \frac{4\pi n K}{\lambda_0}$$

gde su λ i λ_0 – talasne dužine elektromagnetskog zračenja u materijalu indeksa prelamanja n i u vakuumu pri frekvenciji v , respektivno, a K je indeks apsorpcije.

Vrednost α predstavlja značajan pokazatelj transparentnosti materijala.

Ukoliko pretpostavimo da je upadni snop elektromagnetskog zračenja normalan na uzorak i da se radi o slučaju višestruke refleksije na uzorku konačne debljine d , tada su transparencija T , refleksija R i apsorpcija A dati sa :

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-r)e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.3.1.)$$

$$R = \frac{I_R}{I_0} = r + \frac{(1-r^2)re^{-2\alpha d}}{1-re^{-\alpha d}} \quad (4.3.2.)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} = \frac{(1-r)(1-e^{-\alpha d})}{1-re^{-\alpha d}} \quad (4.3.3.)$$

gde je: $r = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (4.3.4.)$

Ovde je K – indeks apsorpcije, d – debljina uzorka, a r – koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji.

Veličinu K možemo zanemariti u izrazu za r ukoliko je $\alpha\lambda \leq 1$:

$$r \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Za veoma male vrednosti α (npr. $\alpha \leq 1 \text{ m}^{-1}$) je $A = 0$, pa izrazi za transparenciju i refleksiju izgledaju ovako:

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (4.3.5.)$$

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1} \quad (4.3.6.)$$

Za $\alpha d > 1$, dobija se $R = r$, odnosno zbog jake apsorpcije koeficijent višestruke refleksije izjednačava se sa koeficijentom za jednostruku refleksiju. Tada se koeficijent α može izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji ($T = I_T / I_0$) i refleksiji ($R = I_R / I_0$) pomoću izraza :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.3.7.)$$

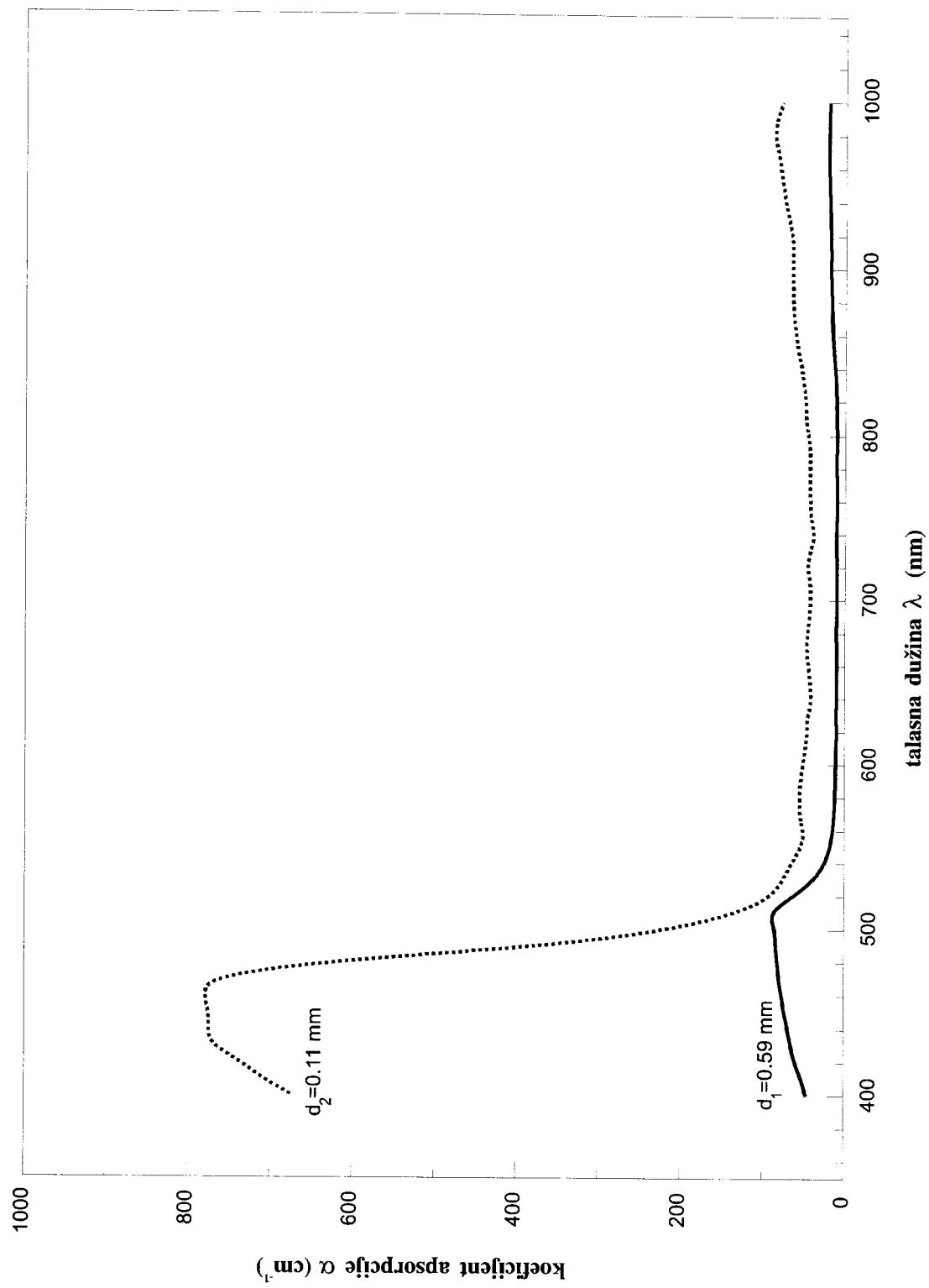
Kada je vrednost n poznata (a K se može zanemariti) pri $\lambda < 10\mu\text{m}$ i $\alpha < 10^3\text{cm}^{-1}$, na osnovu relacije (4.3.4.) može se proceniti vrednost za r . U tom slučaju izraz za apsorpcioni koeficijent koji uzima u obzir vrednost R je:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (4.3.8.)$$

Korišćenjem aproksimativnog oblika ove relacije u kome se zanemaruje R :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{1}{T} \quad (4.3.9.)$$

dobijen je grafik zavisnosti koeficijenta apsorpcije od talasne dužine za ispitivano staklo (slika 4.3.1.). Prikazane su dobijene krive za dve vrednosti debeljine uzorka (0.059 i 0.011 cm) u intervalu talasnih dužina 400–1000 nm. Maksimalna vrednost apsorpcionog koeficijenta u oblasti kratkotalasne granice dobijena za ovo staklo iznosi 837 cm^{-1} .



Slika 4.3.1. Koeficijent apsorpcije α u funkciji talasne dužine λ za dve deblijne uzorka stakla

5. ODREĐIVANJE INDEKSA REFRAKCIJE

5.1. SPECIFIČNOSTI ODABRANE METODE ODREĐIVANJA

Halkogenidni staklasti materijali imaju, kao što je već naglašeno, izrazito veliki indeks prelamanja što onemogućuje merenje njegove vrednosti standardnim refraktometrima. Iz tog razloga pribegava se drugim metodama određivanja. U slučaju da postoji optički homogen, masivan uzorak, dovoljno velikih dimenzija, merenje indeksa prelamanja vrši se pomoću efekta prelamanja na prizmi. U protivnom, koriste se tanki filmovi i pojava interferencijih maksimuma, te se iz njihovih karakteristika određuje indeks prelamanja.

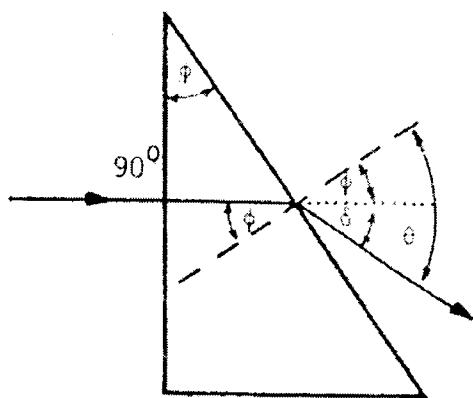
U ovom radu korišćena je prva metoda. Odabran je komad stakla čija je homogenost kontrolisana mikroskopski, te je korišćenjem specijalno konstruisanog nosača pripremljena prizma dimezija 6 x 6.5 mm.

Zahtev koji mora biti ispunjen pri obradi prizme jeste maksimalni ugao prizme. Podimo od standardne jednačine prelamanja na prizmi:

$$\frac{\sin \phi}{\sin \theta} = \frac{n_{vaz.}}{n} \quad \Rightarrow \quad \frac{\sin \phi}{\sin \theta} = \frac{1}{n}$$

$$n = \frac{\sin \theta}{\sin \phi} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{\sin(\phi + \delta)}{\sin \phi} \quad (5.1.1.)$$

Ovde je ϕ – ugao prizme, θ – ugao prelamanja zraka, $n_{vaz.}$ – indeks prelamanja vazduha, n – indeks prelamanja materijala, a δ – ugao skretanja zraka:



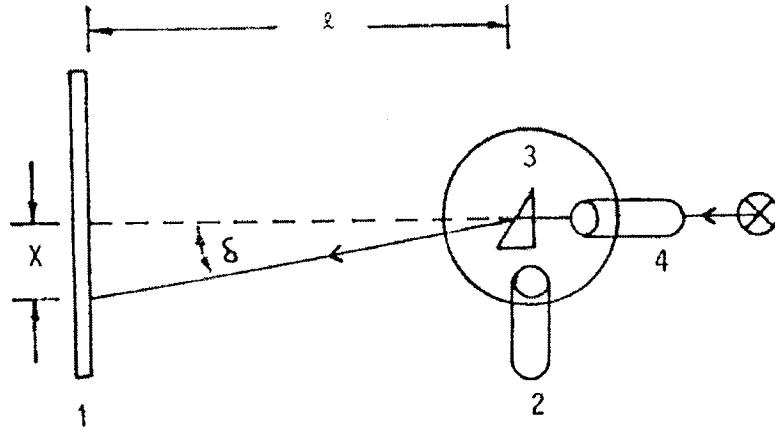
sl. 5.1.1. Prelamanje zraka na prizmi

Maksimalni ugao mora biti toliki da se zrak ne vrati u prizmu, znači $\theta_{\max} = 90^\circ$. Zahvaljujući tome dolazimo do uslova koji mora biti ispunjen u realizaciji eksperimenta. Naime, za:

$$\begin{aligned}\sin \theta_{\max} &= 1 & \Rightarrow & \sin \phi = \frac{\sin \theta}{n} \leq \frac{1}{n} \\ \phi &\leq \arcsin \frac{1}{n} & & (5.1.2.)\end{aligned}$$

Na ovaj način unapred određujemo vrednost karakterističnog ugla prizme koji će omogućiti da se relativno jednostavnim postupkom merenja ugla skretanja zraka na prizmi odredi indeks prelamanja materijala od koga je načinjena. Kako se na osnovu dosadašnjih optičkih ispitivanja mogla očekivati maksimalna vrednost indeksa prelamanja od 2.402 (za As_2S_3), [2] na osnovu jednačine (5.1.2.) zaključujemo da je maksimalna vrednost ugla prizme $24^\circ 36'$.

Kada su ispunjeni uslovi eksperimenta indeks prelamanja je određen na osnovu merenja pomoću aparature na slici 5.1.2.:



sl 5.1.2. Šema aparature za određivanje ugla skretanja

1. zatvor 2. durbin 3. uzorak 4. svetlosni izvor

Ugao skretanja zraka δ posle prolaska zraka kroz prizmu računa se iz formule:

$$\delta = \operatorname{arctg} \frac{x}{l} \quad (5.1.3.)$$

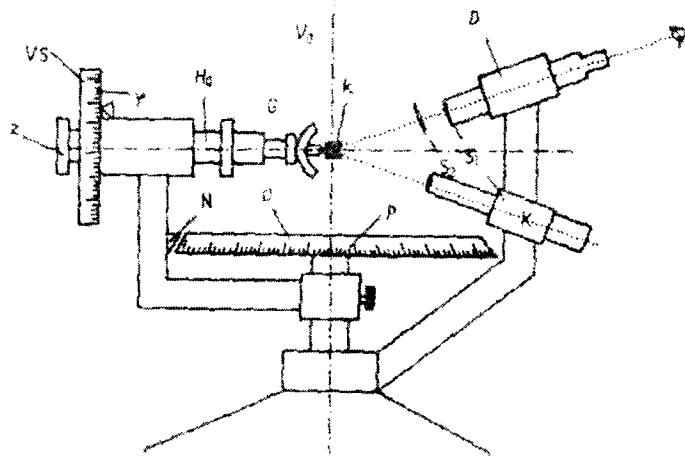
Ovde je x – rastojanje između traga direktnog zraka i traga zraka prelomljenog na prizmi, a l – udaljenost prizme od zatklova, x i l su mereni čeličnim

metrom sa tačnošću $\pm 10^{-3}$ m. Merenja su vršena na talasnoj dužini 632.8 nm. Kao svetlosni izvor korišćen je He-Ne laser ISKRA snage 1kW. U svrhu što preciznijeg izvođenja eksperimenta prizma se nalazila na goniometarskoj glavi, a sve zajedno na pokretnom postolju. Data geometrija omogućila je orijentaciju prizme pomoću tri rotacije i tri translacije.

Kako je za određivanje indeksa prelamanja korišćen izraz (5.1.1.) a on zahteva da upadni ugao laserskog zraka na prizmu bude 90° , to je ovaj uslov morao biti stalno ispunjen. Zato je deo upadnog snopa, koji se ogledalski reflektuje od prizme, usmeravan na izlazni otvor lasera pomoću orijentacija na goniometarskoj glavi.

5.2. REZULTATI EKSPERIMENTA

S obzirom na značaj vrednosti ugla prizme u daljim eksperimentima vezanim za određivanje indeksa refrakcije, ugao prizme je meren pomoću dvokružnog optičkog goniometra ENRAF-NONIUS Y-881 sa tačnošću $\pm 1'$.



sl. 5.2.1. Dvokružni optički goniometar

gde je V_s – vertikalna skala, V_0 – vertikalna osa, H_0 – horizontalna osa, D – durbin, N – nonius, K – kolimator, S_1, S_2 – sočiva.

Vrednost ugla, dobijena iz pet merenja data je u tabeli 5.2.1. Može se videti da ugao prizme zadovoljava postavljeni uslov maksimalne vrednosti za odabrani način izvođenja eksperimenta.

TABELA 5.2.1.

RB.	1.	2.	3.	4.	5.
$\phi \pm \Delta\phi [^\circ]$	17.83 ± 0.02	17.37 ± 0.02	17.60 ± 0.02	17.60 ± 0.02	17.73 ± 0.02

Nakon određivanja ugla prizme čija srednja vrednost iznosi $\bar{\phi} = 17.63^\circ \pm 0.02$, vršena su merenja skretanja zraka na prizmi za različita rastojanja prizme od zaklona. Naime, da bi se moglo pristupiti statističkoj obradi podataka, izvršen je veći broj merenja za proizvoljno odabранe vrednosti udaljenosti zaklona od prizme na kojoj je registrovan efekat skretanja monohromatskog zračenja sa prvobitnog pravca. Variranjem rastojanja l , izmerene su veličine x koje figurišu u formuli (5.1.3.), čime je, praktično, bio određen i indeks refrakcije. Takođe je izračunata standardna devijacija za ovaj parametar.

Greška pri određivanju ugla skretanja, $\Delta\delta$ određena je na osnovu relacije:

$$\Delta\delta = \sqrt{\frac{l^2}{(x^2 + l^2)^2} (\Delta x)^2 + \frac{x^2}{(x^2 + l^2)^2} (\Delta l)^2} \quad (5.2.1.)$$

Dok se apsolutna greška indeksa prelamanja dobija iz izraza:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\sin^2(\phi + \delta)}{\sin^2 \phi} (\Delta\delta)^2 + \frac{\cos^2 \delta}{\sin^4 \phi} (\Delta\phi)^2} \quad (5.2.2.)$$

Budući da je refleks prelomljenog zraka na zaklonu bio slabije definisan vrednost za Δx ima relativno veliku vrednost, što je svakako uticalo na grešku u određivanju indeksa prelamanja. U tabeli 5.2.2. dati su rezultati eksperimentalnih merenja, kao i izračunate vrednosti indeksa refrakcije sa standardnom devijacijom.

TABELA 5.2.2.

RB.	x (cm)	l (cm)	δ	Δx (cm)	$\Delta \delta$	n	Δn
1.	161.0	309.3	27.498	5.0	0.0127	2.340	0.018
2.	150.1	287.4	27.577	5.0	0.0137	2.343	0.020
3.	140.0	267.8	27.600	5.0	0.0147	2.344	0.021
4.	134.2	257.1	27.563	4.5	0.0138	2.342	0.020
5.	132.0	253.5	27.506	4.5	0.0140	2.340	0.019
6.	126.6	241.3	27.684	4.5	0.0146	2.347	0.022
7.	118.3	226.7	27.557	4.5	0.0156	2.342	0.021
8.	111.1	213.6	27.480	4.5	0.0166	2.339	0.021
9.	102.5	196.3	27.572	3.0	0.0120	2.343	0.019
10.	93.9	180.0	27.550	3.0	0.0131	2.342	0.019
11.	84.3	161.7	27.535	3.0	0.0146	2.341	0.020

Dobijena vrednost za indeks refrakcije $n = 2.342 \pm 0.020$ se izvanredno uklapa u očekivane karakteristike halkogenidnih stakala koja se ponašaju kao čvrsti rastvori. Naime, indeks refrakcije stakla GeS_2 iznosi 2.073, a stakla As_2S_3 , kao što je već pomenuto, 2.402 [2,3] (tabela 5.2.3.). Stoga je logično da se parametri materijala iz kvazibinarnog sistema $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ nalaze u intervalu ograničenom ekstremnim veličinama.

TABELA 5.2.3.

halkogenidno staklo	indeks prelamanja
As_2S_3	2.402
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{60} (\text{GeS}_2)_{40}$	2.342
GeS_2	2.073

6. OPTIČKI ZABRANJENA ZONA

6.1. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

Kako je maksimalna vrednost apsorpcionog koeficijenta za pripremljenu debljinu stakla oko 800 cm^{-1} , za određivanje širine optički zabranjene zone nije mogućno koristiti metod Štukea, već metod ekstrapolacije linearog dela krive u oblasti kraja sopstvene apsorpcije. To znači da je vrednost širine optički zabranjene zone određena na osnovu grafika zavisnosti $\alpha = \alpha(\lambda)$ prikazanog na slici (4.3.1.).

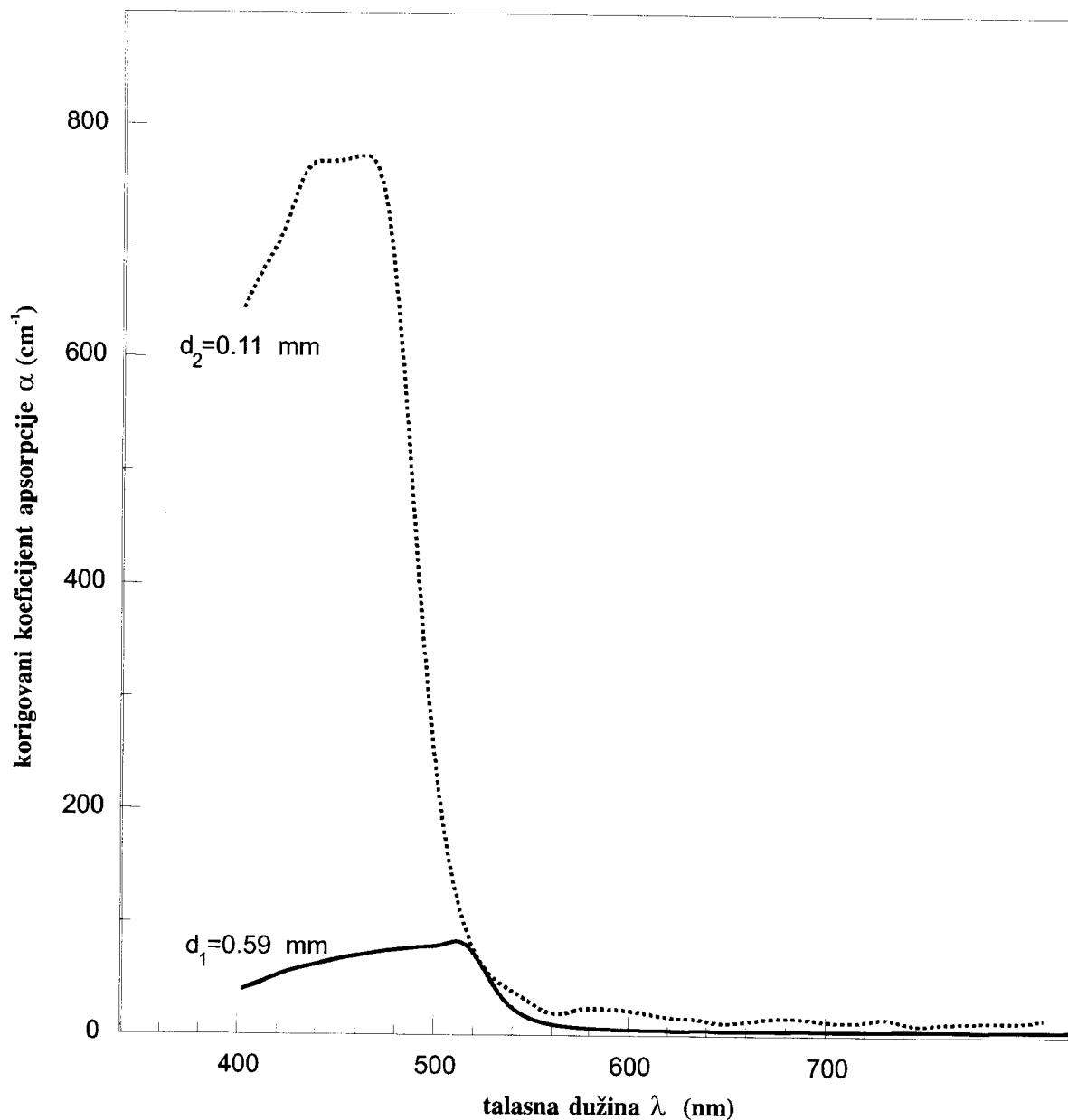
Kako je već pomenuto, grafički prikaz 4.3.1. je rezultat izračunavanja apsorpcionog koeficijenta α korišćenjem aproksimativnog izraza (4.3.9.). Pokazano je već u nizu istraživanja [37] da efekat refleksije unosi malu korekciju, te se može zanemariti, ukoliko je otežano određivanje indeksa refrakcije materijala.

Ekstrapolacijom linearog dela krive $\alpha = \alpha(\lambda)$, određena je kratkotalasna granica od 508 nm. Ovoj vrednosti odgovara energija od 2.44 eV, što znači da je širina optički zabranjene zone za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60} (\text{GeS}_2)_{40}$ $E_g = 2.44 \pm 0.02 \text{ eV}$.

6.2. REZULTATI KORIGOVANI NA REFLEKSIJU

S obzirom da je za materijal koji je bio predmet istraživanja prikazanih u ovom radu, eksperimentalno određen indeks refrakcije, bilo je mogućno odrediti disperziju koeficijenta apsorpcije u oblasti kratkotalasne granice sa korekcijama koje su posledica efekta regularne refleksije. Grafik prikazan na slici 6.2.1. je ilustracija vrednosti koeficijenta apsorpcije računate korišćenjem izraza (4.3.8.). Analognim postupkom ekstrapolacije, kako je to urađeno i sa grafika 4.3.1., određena je kratkotalasna granica $\lambda_g^{*} = 510 \text{ nm}$. To ukazuje da se širina optički zabranjene zone pomera na vrednost $E_g^{*\text{opt}} = 2.43 \pm 0.02 \text{ eV}$ kada se uzme u obzir efekat regularne refleksije na visokopoliranom staklu.

Kao i u slučaju indeksa refrakcije, i ovaj fizički parametar kvazibinarnе kombinacije sastava stakla je između vrednosti za binarne halkogenide As_2S_3 i GeS_2 . Naime, arsensulfid ima širinu optički zabranjene zone 1.90 eV, a germanijumsulfid 2.60 eV [3].



Slika 6.2.1. Korigovani koeficijent apsorpcije α u funkciji talasne dužine λ za dve debljine uzorka stakla

Poredeći ovako određenu širinu optički zabranjene zone sa vrednošću koja je izračunata uz aproksimaciju da se reflaksija može zanemariti, može se zaključiti da korekcija ne unosi bitnu promenu, te se i za ovaj sistem halkogenidnih stakala može koristiti oblik funkcije za apsorpcioni koeficijent dat izrazom (4.3.9.), kako je to pokazano i kod drugih sličnih sistema [37].

ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog rada je staklasti poluprovodnički materijal iz grupe halkogenida. Materijal se može predstaviti formulom $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60} (\text{GeS}_2)_{40}$, što ukazuje da pripada kvazibinarnom sistemu $(\text{As}_2\text{S}_3)_X (\text{GeS}_2)_{100-X}$.

Cilj rada je bio da se na osnovu nekih eksperimentalno određenih optičkih parametara izračuna širina optički zabranjenog procepa.

Utvrđeno je da materijal ispoljava visoku transparenciju u širokom intervalu vidljivog i infracrvenog dela spektra elektromagnetskog zračenja i određena je kratkotalasna granica apsorpcije.

Koristeći poznati efekat prelamanja svetlosti kroz prizmu, na osnovu merenja minimuma skretanja monohromatskog snopa svetlosti He-Ne lasera ($\lambda = 632.8$ nm) izračunat je indeks prelamanja (refrakcije) ispitivanog materijala. Za pomenutu talasnu dužinu, indeks refrakcije ima vrednost 2.342 ± 0.020 .

Ekstrapolacijom linearne delte krive koja predstavlja disperziju apsorpcionog koeficijenta u oblasti sopstvene apsorpcije određena je vrednost širine optički zabranjene zone od $E_g = 2.44 \pm 0.02$ eV.

8. LITERATURA

- [1]. Elliott S. R., Physics of Amorphous Materials, Longman Inc. New York, 1984
- [2]. Борисова З. У., Халькогенидные полупроводниковые стекла, ЛГУ, Ленинград, 1983
- [3]. Борец А. Н., Химинец В. В., Туряница И. Д., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., Сложные стеклообразные халькогалогениды, издательское объединение, Вища школа, 1987
- [4]. Priroda, časopis hrvatskoga prirodoslovnog društva, broj 1, tijan 1983
- [5]. Лифшиц И. М., Гредескул С.А., Пастур Л.А., Введение в теорию неупорядоченных систем., Москва, 1982
- [6]. Харрисон У., Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи., Москва, 1983
- [7]. Займан Дж., Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем., Москва, 1982
- [8]. *** Электронная теория неупорядоченных полупроводников., Москва, 1981
- [9]. Phillips J. C., Journ. of Non-Cryst. Sol., 43 (1981) 37
- [10]. Аппен А. А., Химия стекла, Химия, Ленинград, 1970
- [11]. *** Металлические стекла / под ред. Гонтерода Т. – Й. и Бека Г. Москва, 1983
- [12]. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Москва-Ленинград, 1963
- [13]. Дембовский С. А., Неорганические материалы. 14, 5 (1978) 803
- [14]. Сложные халькогениды и халькогалогениды / под ред. Чепура Д.В. Львов, 1983
- [15]. Дембовский С.А., Связь структурно-химического и кинетико-термодинамического аспектов стеклообразования в халькогенидных соединениях и системах на их основе // структура, физ.-хим. свойства и применение некристаллических полупроводников. Кишинев, (1980) 22
- [16]. Катлер М. Жидкие полупроводники., Москва, 1980
- [17]. Виноградова Г. З., Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах, издательство "Наука", Москва, 1984
- [18]. Petrović D. M., Lukić S. R., Avramov M. I., Khiminets V. V., J. Mater. Sci. Lett., 5, 1986, 290
- [19]. *** Тонкие пленки новых сложных полупроводников, Ужгород, Изд-во УГУ, 1977
- [20]. Petrović D. M., Lukić S. R., Petrović A. F., Proc. XV International

- Congress on glass Leningrad 1989, vol. 2b. "Nauka", Leningrad, (1989) 364-367
- [21]. Feltz A., "Amorphe und glasartige anorganische festkorper", Akademie Verlag, Berlin, (1983)
- [22]. Химинец В. В., Квантовая электроника, 23 (1982) 64
- [23]. Savage J. A., Nielsen S., Phys. Sceh. Glasses, 6, 1 (1965) 90
- [24]. Росола И.И., УФЖ, 27, 9 (1982) 1410
- [25]. Košek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B20 (1970)94
- [26]. Urbach F., Phys. Rev, 92 (1953) 1324
- [27]. Tauc J., Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press (1974)
- [28]. Smith R. A. "Semiconductors", Cambrige University Press, Cambrige, (1978)
- [29]. Stukle Journ. Non-Cryst. sol., 4 (1970) 1
- [30]. Hilton A. R., Glass Ind., 48 (1967) 550
- [31]. Hilton A. R., Jones C. E., Appl. Optics, 9, 9 (1967) 1513
- [32]. Борец А. Н., УФЖ, 28, 9 (1983) 1346
- [33]. Борец А. Н. О взаимосвязи псевдошли, показателя преломления и энергии плазменных колебаний в некристаллических и кристаллических полупроводниках и диэлектриках. Ужгород, 1979. рукопись деп. в винити но 2569-79
- [34]. Wemple S. H., DiDomenico M. Phys. Rev. B., 3, 4 (1971) 1338
- [35]. Wemple S. H., Phys. Rev. B., 7, 8 (1973) 3767
- [36]. Борец А. Н., Физ. электроника. 23 (1981) 86
- [37]. Petrović D. M., Avramov M. I., Lukic S. R., Khiminets V. M., Dobosh V. M., Journ. Mater. Sci., 25 (1990) 3557
- [38] Чепур Д. В., Росола И. Й. , Пуга П. П., Рефрактометрические исследования стеклообразных полупроводников системы Ge-As (Sb) -S (Se) // сб. докл. конф. "Аморфные полупроводники – 82". Бухарест, 1982. с. 68-70
- [39]. Бацанов С.С., Структурная рефрактометрия., Москва, 1986
- [40]. Руснак В.В. О точности и возможностях оптико-рефрактометрического прогнозирования полупроводниковых стекол// Метрологическое обеспечение производства и контрольно- измерительная техника.Ужгород,1986. Вып.3.с. 97-103
- [41]. Химинец В.В., Баранова Л. П., Бажан В. И. и др. Влияние условий получения на оптические и элекрофизические свойства стеклообразных $As_2B_3^{VI}$ // Аморфные полупроводники-82. Бухарест, 1982. с. 114-116
- [42]. Химинец В.В., Баранова Л. П., Росола И. Й., Ковач Д. Ш., УФЖ, 29, 4 (1984) 507
- [43]. Борец А. Н., Руснак В. В., Гутич Ю. И. Оптико- рефрактометрическое прогнозирование в полупроводниковом материа

ловедении // Всесоюз. совещ. "Хим. связь, электронная структура и физико-хим. свойства полупроводников и полуметаллов". Калинин, 1985. с. 158

- [44]. Борец. А. Н., Руснак В.В., Гутич Ю. И., Шпак И. И., Взаимосвязь изменений оптико-рефрактометрических параметров стеклообразных полупроводников // Стеклообразные полупроводники. Л., 1985. с. 115-116