

D - 350

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радни број: 0603
Дипломски рад

Пријем:	31. okt. 1996.
Оп. бр.:	0603 9/281

MILICA VUČINIĆ

POLUPROVODNIČKO STAKLO
 $Ge_{20}As_{14}S_{31}Se_{31}I_4$

DIPLOMSKI RAD

Novi Sad 1996.

Ovim putem želim da se zahvalim:

*Dr. Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru,
na svesrdnoj pomoći u svim etapama realizacije ovog diplomskog rada,*

*Dr. Dragoslavu Petroviću, red.prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu,
šefu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na korisnim sugestijama,*

*Fedoru Skubanu, asist. Prirodno-matematičkog fakulteta, na ukazanoj pomoći pri
obradi rezultata*

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. AMORFNI HALKOGENIDNI POLUPROVODNICI.....	2
2.1 MEHANIČKA SVOJSTVA.....	2
2.2 HEMIJSKA STABILNOST	3
2.3 TERMIČKE KARAKTERISTIKE.....	4
2.4 ELEKTRIČNA PROVODNOST.....	6
2.5 OPTIČKE OSOBINE	8
3. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA STAKLA $Ge_{20}As_{14}S_{31}Se_{31}I_4$.....	12
3.1 PRIPREMA EKSPERIMENTA	12
3.2 REŽIM SINTEZE.....	12
3.3 KONTROLA NEUREĐENOSTI	14
3.4 BOJA I ZAPREMINSKA MASA	14
4. OPTIČKA TRANSPARENCIJA STAKLA.....	16
4.1 METODIKA MERENJA	16
4.2 TRANSPARENTNI SPEKTAR ZA STAKLO $Ge_{20}As_{14}S_{31}Se_{31}I_4$	17
5. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE	19
5.1 KOEFICIJENT APSORPCIJE.....	19
5.2 OPTIČKA ŠIRINA ZABRANJENE ZONE	21
6. ZAKLJUČAK	23
LITERATURA.....	24

1. UVOD

Amorfno stanje materije je specifično ahergatno stanje koje se grubo može opisati kao prelazno između tečnog i čvrstog. Odsustvo uređenosti na daljinu je kao kod tečnosti, dok mnoge mehaničke osobine (viskoznost n.p.r.) ukazuju da se radi o čvrstom stanju. Jedna od bitnih karakteristika amorfног stanja je izotropnost u pogledu optičkih, mehaničkih i drugih osobina. Mikroskopski se amorfno stanje karakteriše kratkodometskim uređenjem strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti i velikim brojem nezasićenih hemijskih veza [1,2].

Poluprovodničke osobine kod kristala su dobro proučene i njihova interpretacija je data u okviru zonske teorije kristala. Danas je opšte prihvaćeno da su poluprovodničke osobine prvenstveno određene kovalentnim karakterom međuatomske interakcije. Istraživanja su pokazala da se poluprovodničke osobine mogu javiti i kod čvrstih tela koja ne poseduju potpunu periodičnost motiva. U najблиžem okruženju kod takvih sistema se može očuvati kovalentna međuatomska interakcija, tako da i kod amorfnih materijala postoje uslovi za pojavljivanje ovakvih osobina [3]. Ispitivanja su pokazala da postoje tri vrste amorfnih materijala sa poluprovodničkim osobinama: oksidna stakla, halkogenidna stakla i amorfni poluprovodnici sastava analognog sastavu klasičnih kristalnih poluprovodnika.

Od sredine pedesetih godina ovog veka vlada veliko interesovanje za sintezu složenih amorfnih materijala. Pokazalo se da su sa fizičko - tehničke tačke gledišta vrlo interesantni četvorokomponentni sistemi Ge-As-S-I i Ge-As-Se-I. Stakla dobijena na bazi sumpora prozračna su u delu spektra od 0.52 - 11.5 μm , a na bazi selena od 0.7 - 12.5 μm [4]. Ove osobine su inicirale istraživanja petokomponentnog sistema Ge-As-S-Se-I.

Detaljna karakterizacija stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ [5,6,7,8,9] je ukazala da ravnopravni ideo halkogenih elemenata (S i Se) u ovom sistemu implicira neka sasvim nova svojstva. Takav rezultat je inicirao početak ispitivanja petokomponentnih poluprovodnika u preseku $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ sa ciljem da se odredi najpovoljniji ideo joda u datim materijalima, s obzirom da sadržaj ovog halogenog elementa utiče na stabilnost i očuvanje homogenosti stakla tokom vremena .

U ovom radu su prezentovani rezultati vezani za sintezu i neke osnovne fizičke parametre uzorka sa 4 at % I, što je omogućilo da se upotpuni slika datog sistema, s obzirom da su već izvršena merenja na materijalima sa 2,6,8,10 i 12 at % I [10].

2. AMORFNI HALKOGENIDNI POLUPROVODNICI

Halkogena poluprovodnička stakla (Chalcogenide Vitreous Semiconductors - CVS) u svom sastavu obavezno sadrže sulfide, selenide i teluride (VI grupa) elemenata III, IV i V grupe periodnog sistema. Binarna stakla su najčešće tipa A^{IV} - B^{VI} ili A^V - B^{VI} , trokomponentna A^V - B^{VI} - C^{VII} , M - A^V - B^{VI} , četvorokomponentna M - A^V - B^{VI} - C^{VII} ili još složeniji A^{IV} - A^V - B^{VI} ₍₁₎- B^{VI} ₍₂₎- C^{VII} [6,9], gde je M - bilo koji element periodnog sistema; A^{IV} -Si, Ge, Pb; A^V -P, As, Sb, Bi; B^{VI} -S, Se, Te; C^{VII} -Cl, Br, I [11].

Praktična primena halkogenidnih poluprovodnika povezana je sa njihovim karakteristikama. Okvirno gledajući to su pre svega:

- slaba zavisnost elektronskih svojstava od koncentracije primesa
 - hemijska stabilnost u odnosu na većinu agresivnih supstanci
 - stabilnost u odnosu na dejstvo ionizujućeg zračenja
 - relativno jednostavna i jeftina tehnologija dobijanja

Pokazalo se da CVS nalaze značajno mesto u aplikaciji ako se pripreme u formi tankih filmova. Takvi filmovi imaju osobinu da menjaju fizička, a pre svega optička svojstva pod dejstvom svetlosti, te se koriste n.p.r u holografiji za izradu optičkih difrakcionih rešetki [12].

Stakla na bazi S i Se poseduju značajnu透明白度 u IC oblasti. Promenom sastava stakla moguće je postići nezavisnost indeksa prelamanja od temperature za određene talasne dužine. Ova stakla se zbog navedenih osobina koriste u tehnici CO₂ lasera [9].

Primena u specijalnim optičkim uređajima uslovljena je širokim intervalom vrednosti indeksa prelamanja od 1.8 do 3.55 [13].

Mali akustični gubici [14,15] nekih halkogenih stakala kao i značajna透明白度 (transparencija) u vidljivom i IC spektru omogućava primenu u akustičnim i akustično - optičkim uređajima.

2.1 MEHANIČKA SVOJSTVA

Viskoznost stakala je po brojnoj vrednosti veća od 10^{11} - 10^{13} Pa·s. Tečnosti iz kojih hlađenjem nastaju stakla moraju posedovati visoku viskoznost koja smanjuje brzinu kristalizacije. Staklo se dobija samo iz onih tečnosti kod kojih pri pothlađivanju viskoznost raste naglo i neprekidno za nekoliko redova veličine[16].

U širem temperaturnom intervalu viskoznost tečnosti koje formiraju stakla može se opisati jednačinom tipa:

$$\ln(\eta) = A + \frac{B}{T^s} \quad (2.1.1)$$

Konstante A, B i s ($s > 2$) određuju se eksperimentalno za dati rastop [1,11]. Viskoznost je osobina koja zavisi od strukture sistema tako da se svaka promena u sastavu sistema preslikava na promenu viskoznosti.

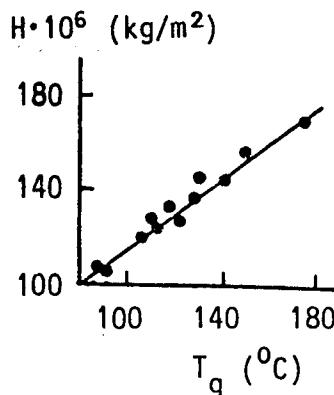
U tabeli 2.3.1 date su vrednosti koeficijenta viskoznosti nekoliko odabranih supstanci na temperaturi topljenja [11]. Vrednosti koeficijenta viskoznosti za supstance pod rednim brojem 1 do 5 ukazuju na sposobnost ka kristalizaciji, a od 6 do 8 na njihovu sklonost da daju stakla.

Tabela 2.3.1 Koeficijenti viskoznosti η nekih supstanci pri temperaturi topljenja T_t

Redni broj	Supstancija	T_t [°C]	η [Pa·s]
1	N_a	98	10^{-3}
2	F_e	1535	$7 \cdot 10^{-3}$
3	H_2O	0	$2 \cdot 10^{-3}$
4	Al_2O_3	2050	$6 \cdot 10^{-2}$
5	Li Cl	613	$2 \cdot 10^{-3}$
6	As_2Se_3	370	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$
7	As_2S_3	310	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$
8	As_2Te_3	381	$\sim 10^2$

Kao i kod drugih materijala u čvrstom stanju, mikrotvrdoća stakala se određuje iz traga koji pri utiskivanju ostavlja indentor. Kod mnogih neorganskih stakala mikrotvrdoća linearno zavisi od temperature razmekšavanja (Sl. 2.1.1). Mikrotvrdoća stakala je složena funkcija, slabo zavisi od sastava i u graničnom slučaju menja se najviše za faktor 2 [17]. CVS stakla se u tom pogledu razlikuju, jer su uočljive maksimalne i minimalne vrednosti u nekom sistemu u zavisnosti od procentualnog sadržaja komponenti. Tako na primer, kod sistema $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}I_{7.5})_{1-x}$ mikrotvrdoća se linearno povećava sa povećanjem sadržaja bakra. [19].

Elastične osobine stakala najčešće se ispituju akustičnim metodama. Na rasprostiranje talasa utiču: čvrstina hemijske veze, gustina pakovanja, koordinacioni broj, stepen povezanosti strukture stakla [1].



Sl. 2.1.1 Zavisnost mikrotvrdće od temperature ostakljivanja za halkogenidna stakla sistema As-Te-Al [18]

2.2 HEMIJSKA STABILNOST

Najčešće se hemijska stabilnost kvantitativno definiše preko gubitka mase uzorka za vreme boravka u agresivnoj sredini ili selektivnim određivanjem komponenti koje su otišle u rastvor [19]. Halkogenidni poluprovodnici karakterišu se visokom hemijskom stabilnošću u vazduhu, vodi, vodenoj pari, rastvorima kiselina [20], dok je u odnosu na rastvore baznog tipa primećena izvesna hemijska nestabilnost. Interesantno je da na brzinu rastvaranja halkogenidnih stakala veoma slabo utiče mešanje rastvora [21], dok je zavisnost od temperature eksponencijalna [11].

Stakla različitog sastava, pa i istog, ali sintetisana po različitim presećima imaju, u opštem slučaju, različitu strukturu, a to utiče i na hemijsku stabilnost. Ova zavisnost se može objasniti u sistemu Ge-As-S-I na sledeći način: jedinjenje AsSI izgrađeno je od atomskih lanaca u kojima je svaki atom As vezan sa dva atoma S i jednim atomom I, a atom S sa dva atoma As [22]. As_2S_3 je izgrađen od trigonalnih piramidalnih jedinica $AsS_{3/2}$, svaki atom As okružen je sa tri atoma S [23]. GeS_2 sastoji se od tetraedarskih strukturnih jedinica $GeS_{4/2}$ [24]. Najslabije su veze As-I u jedinjenju AsSI, što je razlog da se ovo jedinjenje relativno

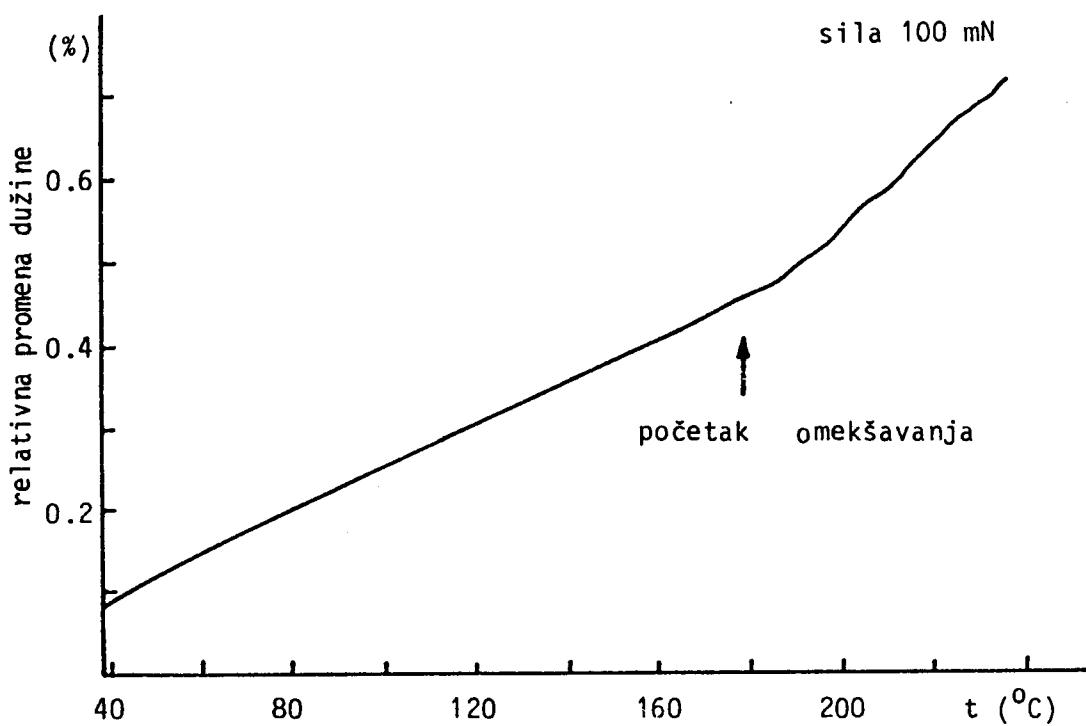
brzo rasvara u baznom rastvoru NaOH. Najjače su veze Ge-S u jedinjenju GeS_2 , te povećanje procentualnog udela ovog jedinjenja u smeši arsena, sumpora i joda dovodi do povećanja hemijske stabilnosti [25].

Utvrdjeno je da su stakla As - Se legirana germanijumom stabilnija od stakala As - S koja su takođe legirana germanijumom. To se objašnjava većom čvrstinom prostorno trodimenzionalnih $\text{AsSe}_{3/2}$, a takođe većim jonskim karakterom hemijske veze As - S u odnosu na vezu As - Se [11].

2.3 TERMIČKE KARAKTERISTIKE

Termičke karakteristike od značaja za aplikaciju CVS su pre svega: tačka omekšavanja T_g , koeficijent termičkog širenja α , molarni topotni kapacitet pri konstantnom pritisku C_p , oblast egzistencije staklaste faze, tendencija ka kristalizaciji i mehanizam dekompozicije datog sastava.

Kao što je poznato, proces omekšavanja (ostakljivanja) amorfnih materijala odvija se u određenom temperaturskom intervalu, a početak procesa označava se kao temperatura ostakljivanja (omekšavanja). U ovoj oblasti zapažaju se izmene temperaturskih zavisnosti svih svojstava [18]. Za svaki materijal je vrlo značajno odrediti upravo početak procesa, odnosno temperaturu T_g . Ovaj parametar se može odrediti različitim metodama. Vrlo često se u tu svrhu koriste dilatometrijska merenja, jer se vrednosti linearног koeficijenta širenja razlikuju pre i posle tačke omekšavanja. Kao primer na slici 2.3.1 je prikazana relativna promena dužine u funkciji temperature za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{18}\text{S}_{34}\text{I}_{14}$ [7].



Sl.2.3.1 Relativna promena lin. dimenzija za staklo $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{18}\text{S}_{34}\text{I}_{14}$ u zavisnosti od temperature

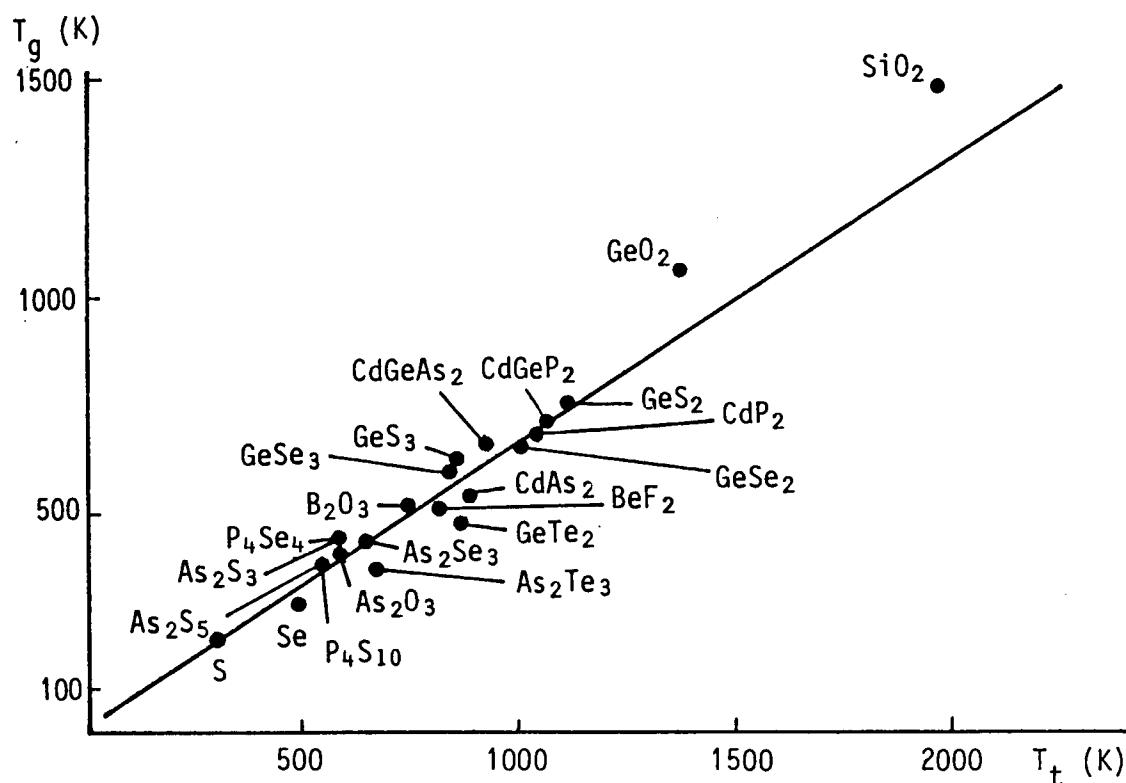
Stanje staklaste materije je u termodinamičkom smislu metastabilno, sa unutrašnjom energijom većom nego kod analognog kristalnog sastava. Zbog toga pri određenim

spoljašnjim uslovima može doći do samokristalizacije, što zavisi od sastava, sposobnosti kristalizacije pojedinih komponenti, spoljašnjih uslova.

Stakla dobijena hlađenjem rastopa su stabilnija u odnosu na kristalizaciju nego uzorci dobijeni naparavanjem na podlogu [2]. Jedan od kriterijuma za određivanje sposobnosti za kristalizaciju je razlika temperature ostakljivanja i temperature kristalizacije. Što je razlika manja, veća je sposobnost za kristalizaciju. Empirijski je utvrđena zavisnost temperature ostakljivanja T_g i temperature topanja T_t u obliku [1]:

$$\frac{T_g}{T_t} \approx \frac{2}{3} \quad (2.3.1)$$

(za temperaturski interval $100 \div 2000$ K i pri brzinama kaljenja od $10^{-1} \div 10^2$ K/s). Slika 2.3.2 prikazuje zavisnost temperature ostakljivanja od temperature topanja za veliku grupu jedinjenja [1].



Sl.2.3.2 Zavisnost temperature ostakljivanja T_g od temperature topanja T_t .

Bitna termička karakteristika je i topotni kapacitet. Pri prelazu stakla u stanje podhlađenog rastopa dolazi do skokovitog rasta molarnog topotnog kapaciteta pri konstantnom pritisku, što se manifestuje na krivama DTA (diferencijalna termička analiza) i DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) kao endotermno odstupanje od osnovne linije[1].

2.4 ELEKTRIČNA PROVODNOST

Električna provodnost je veličina koja se vrlo često uzima kao kriterijum za karakterizaciju neke klase materijala. U tom smislu materijal se svrstava u klasu poluprovodnika ukoliko se vrednost električne provodnosti nalazi u intervalu $10^{-5} \div 10^4 \Omega\text{m}$ (između dobrih provodnika i izolatora). Poluprovodnički materijali poseduju i niz drugih karakterističnih osobina, te se često kao kriterijum pripadnosti ovoj klasi materijala koristi ponašanje otpora sa promenom temperature (porast otpora sa porastom temperature isključuje materijal iz ove grupe).

Poluprovodničke osobine su otkrivenе i prvo proučene kod kristalnih supstanci. Teorija zona koja objašnjava poluprovodničke osobine kristala zasnovana je na rasejanju Blohovih funkcija na periodičnoj rešeci. Detektovane poluprovodničke osobine kod nekih elementarnih amorfnih materijala kao i kod halkogenidnih stakala ukazuju na neuniverzalnost ovog modela. Rešenje rasejanja Blohovih funkcija na neuređenom sistemu daje neprekidan spektar energija za razliku od kristala gde postoje energijski zabranjene zone. Ovakvo rešenje upućuje na neminovnu modifikaciju zonskog modela.

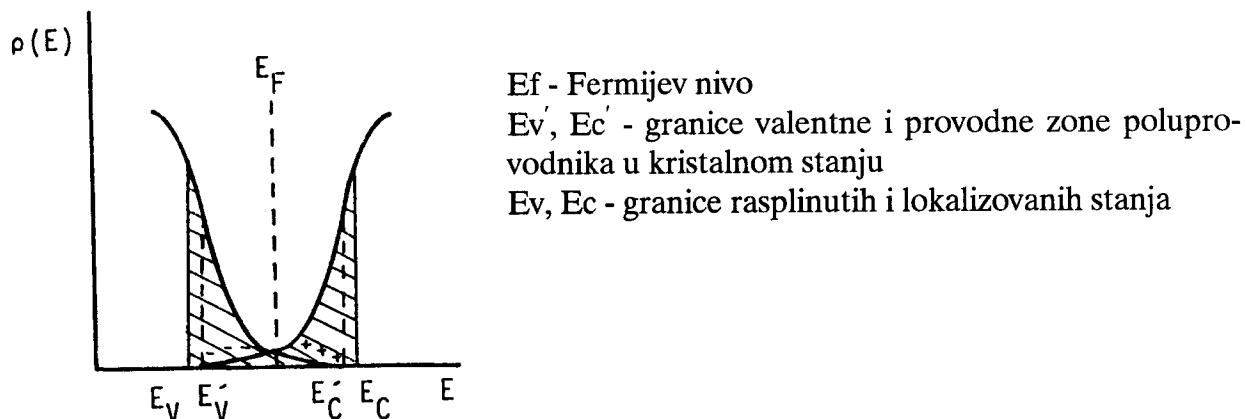
Put ka rešenju problema otvorili su Mot i Koen [2] pretpostavkom da se i u uslovima uređenosti na blizinu mogu obrazovati energijske zone. Anderson [26], Mot [27] i Koen [28] su pokazali da kod amorfnih materijala mogu postojati rasplinuta stanja sa talasnom funkcijom koja se rasprostire na oblast makroskopskih dimenzija. Pored toga postoje "vezane" stanja sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblasti dimenzija nešto većih od međuatomskih rastojanja. Za datu energiju ne postoje oba stanja. Rasplinuta stanja daju energijsku zonu slično kao kod kristala, dok lokalizovana stanja definišu nivoe u blizini krajeva zone. Predloženo je više modela zonske strukture amorfnih poluprovodnika ali kao osnovna karakteristika svih pojavljuju se repovi na krajevima provodne i valentne zone (lokalizovana energijska stanja).

Jedan od prvih modela zonske teorije amorfnih poluprovodnika je model Koen-a - Fričea - Ovšinskog (model CFO) prikazan na slici 2.4.1

Osnovne postavke ovog modela su sledeće:

- amorfni poluprovodnici se ponašaju kao sopstveni tj. sve valentne veze atoma su zasićene [29];
- postoje provodna i valentna zona [30,31];
- rasplinute ivice zona imaju "repove lokalizovanih stanja" [32,33];
- između lokalizovanih i delokalizovanih stanja postoje granice Ec (u provodnoj zoni) i Ev (u valentnoj zoni) [34];
- ispod Ec i iznad Ev transport nosilaca naielktrisanja ima karakter skoka, a iznad Ec i ispod Ev mehanizam provodnosti je analogan zonskom u kristalima [29];
- može doći do delimičnog prekrivanja repova lokalizovanih stanja provodne i valentne zone;
- u slučaju preklapanja repova moguć je prelazak elektrona iz viših nivoa valentne zone u niže prazne nivoe provodne zone, tako nastaju pozitivna prazna lokalizovana stanja valentne zone iznad Fermijevog nivoa i negativno naielktrisana (popunjena) stanja provodne zone ispod Fermijevog nivoa.

U okviru modela CFO od značaja je uvođenje pojma "pukotina pokretljivosti" analognog zabranjenoj zoni u kristalu. Ovim modelom može se objasniti većina eksperimentalnih činjenica kod halkogenidnih stakala: aktivacioni karakter provodnosti i njen tip, zavisnost fotoprovodnosti od frekvencije, rekombinaciono zračenje, radijaciona stabilnost, efekti jakog polja i dr. Međutim ne mogu se objasniti pojave kao što su: velika prozračnost CVS u optičkom delu spektra, provodljivost u promenljivom električnom polju i njena temperaturna zavisnost.

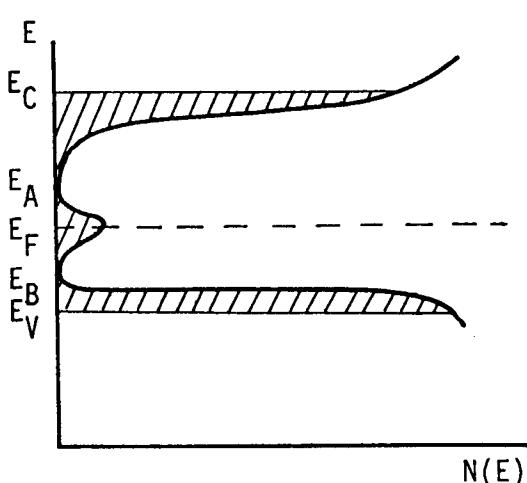


Sl. 2.4.1 Zonski model CFO

Devis i Mot [35] su modifikovali već pomenuti model CFO. Slika 2.4.2 prikazuje raspodelu gustine energijskih stanja prema Devis - Mot-ovom modelu.

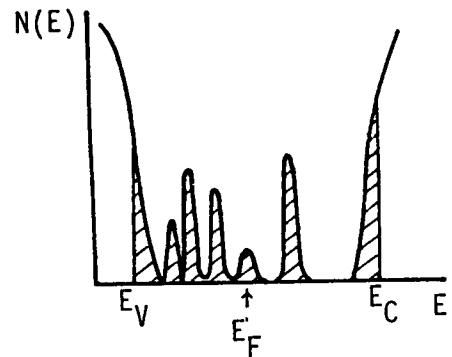
Osnovna razlika u odnosu na prethodni model je pretpostavka o postojanju uske zone lokalizovanih stanja (reda 0.1 eV) smeštene u sredini zabranjene zone. Zbog velike gostine stanja, Fermijev nivo je lokalizovan u tom uskom području. Ova stanja potiču od defekata u strukturi (prekinuta veza, primeće, dislokacije i.t.d.) [2,36].

Model Devisa i Mota sa zadovolja-vajućom tačnošću objašnjava eksperimentalne činjenice koje prethodni model (CFO) nije mogao da objasni.



Sl. 2.4.2 Zonski model po Devisu i Mot-u

U poslednjih nekoliko godina eksperimentalni rezultati ukazuju na činjenicu da gustina stanja u amorfnim poluprovodnicima unutar pukotine pokretljivosti ima mnogobrojne maksimume međusobno dovoljno odvojene. Slika 2.4.3 prikazuje "realnu" gustinu energijskih stanja za halkogenidne poluprovodnike.



Sl. 2.4.3. Rasprodela gustine energijskih stanja za "realno" staklo sa defektnim centrima.

2.5 OPTIČKE OSOBINE

Za razliku od oksidnih, kod halkogenidnih stakala dolazi do pomeranja intervala optičke transparencije ka infracrvenoj oblasti spektra, smanjenja zabranjene zone i povećanja provodnosti [1].

Dugotalasna granica intervala optičke transparencije uslovljena je složenim oscilacijama (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja.

Pri daljem povećanju talasne dužine počinje kontinualni spektar fonona apsorpcije kao posledica odsustva uređenosti na daljinu. U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazu elektrona iz valentne u provodnu zonu. Kratkotalasna granica transparencije naziva se apsorpciona granica i odgovara optičkoj širini zabranjene zone [1]. Ozračivanje CVS svetlošću talasne dužine bliske apsorpcionoj granici može da izazove različite efekte - fotoprovodnost, fotoluminescenciju, fotostrukturne transformacije i sl.

U opštem slučaju prostiranje elektromagnetskog zračenja kroz poluprovodnik zavisi od njegove strukture i sastava, ali i od spoljašnjih parametara (temperature, pritiska, prisustva električnog i magnetnog polja). Osnovne formule koje se kod kristala koriste za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije, kao i odnos između koeficijenta refleksije i transparencije, mogu se uz eventualne korekcije primenjivati i kod amorfnih materijala.

Tako se apsorpcioni koeficijent α definiše relacijom [37].

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} = \frac{4\pi \cdot k \cdot n}{\lambda_0} \quad (2.5.1)$$

gde su λ i λ_0 talasne dužine elektromagnetskog zračenja u materijalu indeksa prelamanja n i u vakumu pri frekvenciji v , a k je indeks apsorpcije. Vrednost apsorpcionog koeficijenta je značajan pokazatelj transparentnosti materijala.

Kao što je poznato, u aproksimaciji normalnog upadnog snopa elektromagnetskog zračenja za slučaj višestruke refleksije na konačno debelom uzorku (d) koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji (r) definiše se relacijom:

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.5.2)$$

Za male vrednosti α ($\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) može se smatrati da je apsorpcija jednaka nuli pa će izrazi za refleksiju i transparenciju imati oblik [1]:

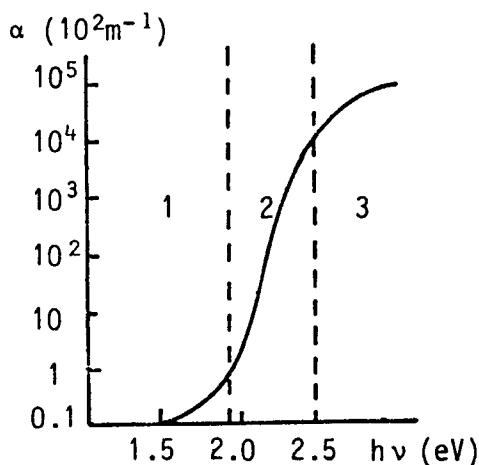
$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1} \quad (2.5.3)$$

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (2.5.4)$$

Ukoliko je vrednost indeksa prelamanja poznata, izraz za određivanje apsorpcionog koeficijenta ima sledeći oblik:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \right) \quad (2.5.5)$$

Kriva apsorpcije u vidljivom delu spektra za mnoge halkogenidne poluprovodnike ima izgled kao na slici 2.5.1.



Sl. 2.5.1 Zavisnost koeficijenta apsorpcije α od energije fotona za staklo As_2S_3 [39].

Prva oblast (1) predstavlja apsorpcionu granicu (dugotalasni "rep") a ponaša se po tzv. Urbahovom pravilu [38]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left(-\gamma \cdot \frac{(E_g - h\nu)}{kT} \right) \quad (2.5.6)$$

gde je γ - konstanta konkretnog sistema, α_0 - koeficijent apsorpcije pri $h\nu = E_g$ (E_g je širina zabranjene zone). U drugoj oblasti (2) apsorpcioni koeficijent menja se po zakonu

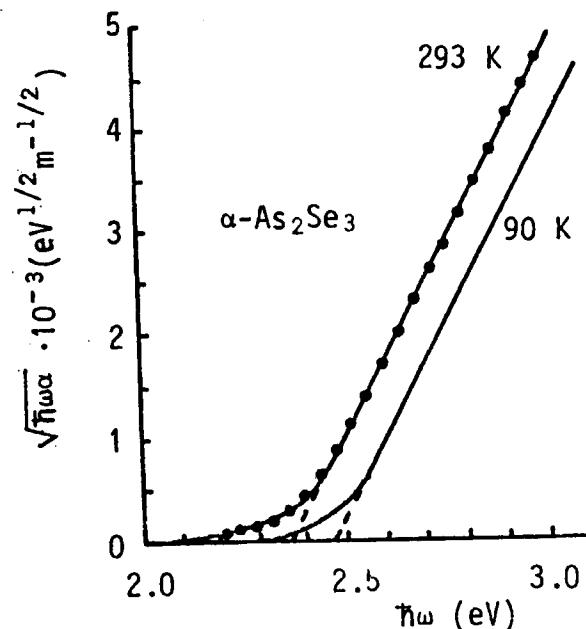
$$\alpha = c \cdot \exp \left(-\frac{h\nu}{E_1} \right) \quad (2.5.7)$$

gdje je $E_1 > \frac{kT}{\gamma}$. U ovom delu kriva ne zavisi od temperature, osim za slučajeve vrlo visokih temperatura. U oblasti (3) postoji jaka apsorpcija koja se može opisati relacijom [37]:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g^0)^m}{h\nu} \quad (2.5.8)$$

gdje je E_g^0 optička širina zabranjene zone a $m=2$ ili $m=3$.

Optička širina zabranjene zone može se odrediti ekstrapolacijom linearne dela krive zavisnosti α od talasne dužine do preseka sa apscisnom osom, kao što je prikazano na slici 2.5.2. Ovako dobijene vrednosti su po pravilu manje od širine procepa pokretljivosti.



Slika 2.5.2. Zavisnost $\sqrt{\hbar\omega\alpha}$ od energije fotona za As_2S_3 iz koje se određuje E_g^0 ekstrapolacijom linearnog dela krive [39, 40].

Jedna od karakteristika halkogenidnih stakala je velika vrednost indeksa prelamanja. To je osnovni razlog što je za merenje njegove vrednosti nemoguće primeniti standardni refraktometar, te se koristi jedna od sledećih metoda:

- merenje indeksa prelamanja pomoću prizme ukoliko se mogu pripremiti masivni optički homogeni uzorci dovoljno velikih dimenzija;
- u suprotnom, koriste se tanki slojevi i pojava interferacionih maksimuma.

Tako na primer indeks prelamanja uzorka iz sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ kome pripada staklo koje je bilo predmet ispitivanja prezentovanih u ovom radu, menja se linearno u granicama od 2.564 ± 0.001 za uzorak bez I, do 2.244 ± 0.003 za uzorak sa 18 at %I.

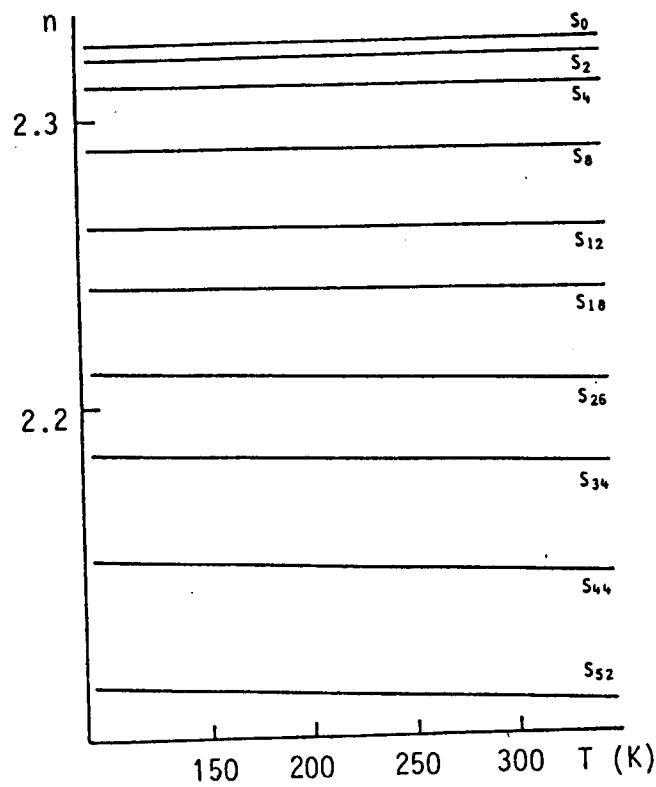
Zavisnost indeksa prelamanja od temperature ima sledeći oblik [41]:

$$\frac{1}{n^3} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_M} \cdot \frac{\Delta R_M}{\Delta T} - 3 \cdot \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \right) \quad (2.5.9)$$

R_M - je koeficijenat molarne refrakcije, a $\frac{\Delta l}{\Delta T}$ temperaturni koeficijent linearog širenja.

Za halkogenidna stakla je karakteristično da mogu imati pozitivnu, negativnu i nultu vrednost $\frac{\Delta n}{\Delta T}$, što zavisi od sastava stakla. Slika 2.5.3 prikazuje zavisnost indeksa prela-

manja od temperature za različite sastave sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ [42]. Kao što se sa slike vidi, pri određenom odnosu S i Se dobijaju se stakla sa nultom vrednošću $\frac{\Delta n}{\Delta T}$.



Slika 2.5.3. Temperaturna zavisnost indeksa prelamanja kod stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$

3. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA STAKLA $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$

3.1 PRIPREMA EKSPERIMENTA

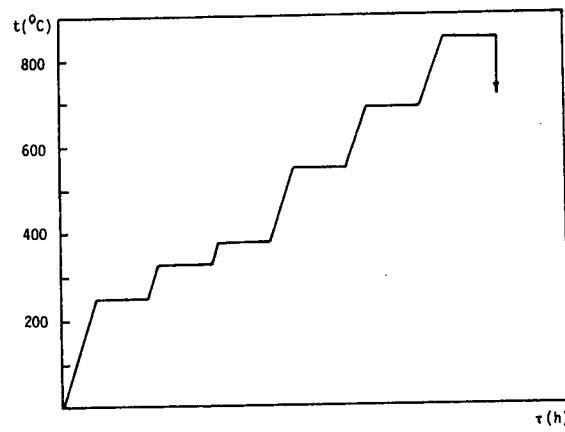
Za sintezu jedinjenja $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$ korištene su elementarne komponente visokog stepena čistoće (99.9999 %). Ampule za sintezu napravljene su od kvarcnog stakla da bi izdržale visoke temperature koje vladaju u peći tokom sinteze. Prečnik ampule je 15 mm, debljina zidova 2 - 3 mm (u ampuli je tokom sinteze visok pritisak), dužina 20 cm. Pošto primese znatno smanjuju transparentna svojstva stakala potrebno je ampulu dobro očistiti i pripremiti je za sintezu. Ampula je najpre oprana hrom - sumpornom kiselinom, a zatim isprana destilovanom vodom i alkoholom. Potom se ampula suši na temperaturi 700 K, da bi se eliminisalo prisustvo OH grupe u kvarcnom staklu.

Mase polaznih elementarnih komponenti merene su analitičkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću do $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. U ampule se zatim unose elementarne komponente sledećim redosledom: prvo se unosi jod, zatim sumpor koji interaguje sa jodom i sprečava njegovo isparavanje, nakon toga selen i germanijum, i kao poslednji arsen. Ampula je potom vakuumirana pomoću vakuum pumpe do pritiska reda 10^{-2} Pa i zatopljena u kiseonično-acetilenskom plamenu.

3.2 REŽIM SINTEZE

Temperature topljenja polaznih elementarnih komponenti su veoma različite, nalaze se u intervalu između temperature topljenja za jod koja iznosi 113.5 °C i temperature topljenja germanijuma koja iznosi 938 °C. Takođe, neophodno je uzeti u obzir i temperature topljenja jedinjenja koja se mogu formirati od elementarnih komponenti. To uslovljava da zagrevanje uzorka bude vršeno u više etapa. Kaskadni način zagrevanja koristi se da bi na minimalnim temperaturama potrebnim za interakciju došlo do sjedinjavanja određenih komponenti. U praksi se pokazalo da se to postiže na temperaturama koje su nešto niže od temperature topljenja očekivanih strukturnih jedinica [11]. Ovakvim postupkom smanjuje se i verovatnoća za prskanje ampule.

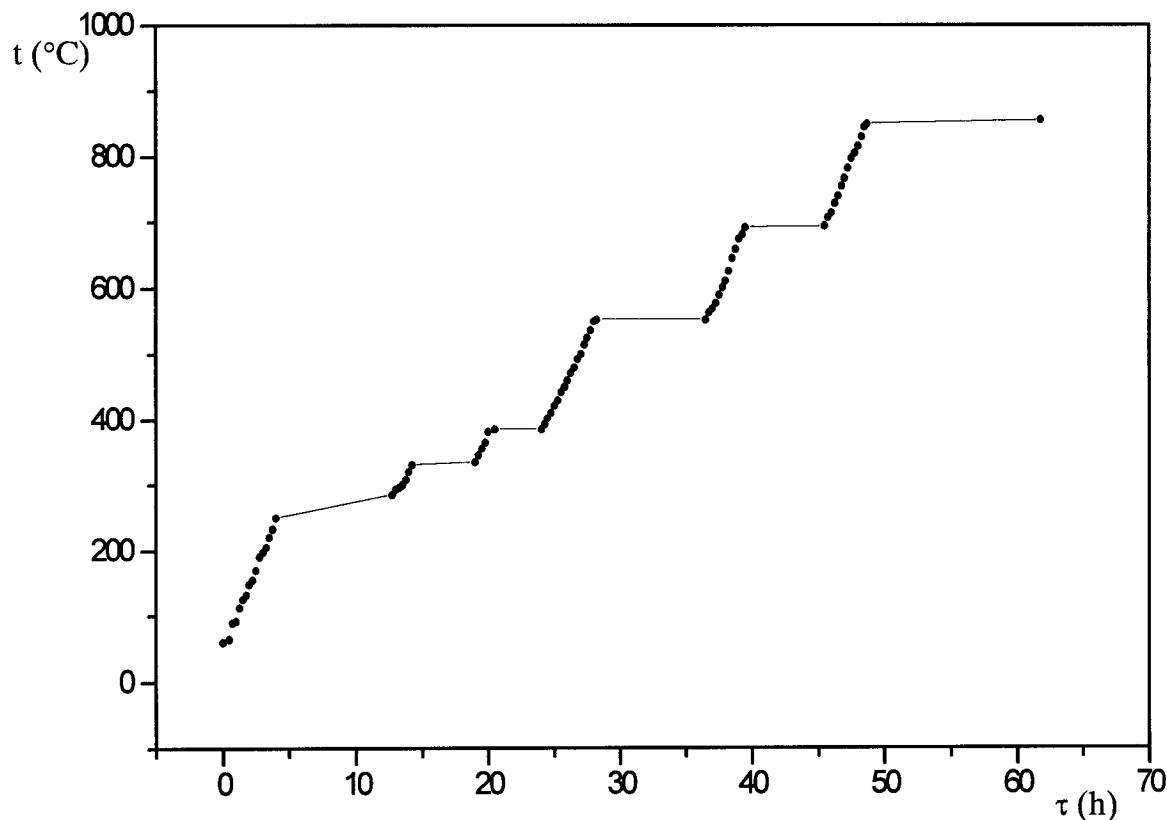
U ispitivanom sistemu prisustvo čak pet elementarnih komponenti i njihove veoma različite karakteristike zhtevalo bi stepenasti način sinteze kakav je grafički prikazan na slici 3.2.1 [8].



Sl. 3.2.1 Tehnološka karta sinteze uзорака sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{05}\text{Se}_{05})_{66-x}\text{I}_x$

Prema opštoj tehnološkoj karti za sintezu petokomponentnih stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$, vodeći računa o svim pobrojanim elementima bitnim za dobijanje kvalitetnog materijala, odabran je i režim sinteze za uzorak sa 4 at% I.

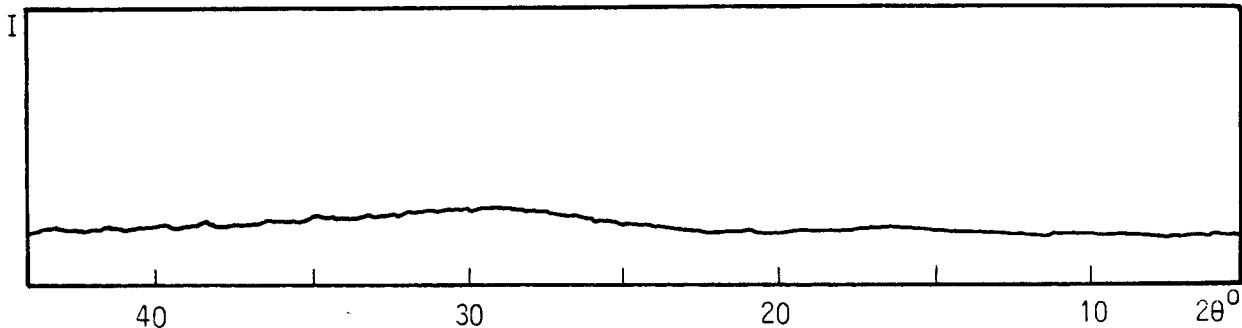
Realizovan je sledeći režim sinteze: prvo je vršeno zagrevanje brzinom $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ od sobne temperature do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ampula je na toj temperaturi držana 8.5 časova. U ovoj etapi zagrevanja dolazi do topljenja i isparavanja sumpora i joda (temperatura topljenja sumpora je $119\text{ }^{\circ}\text{C}$), i stvara se visok pritisak njihovih para u ampuli. Plato na temperaturi $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ omogućava stupanje u reakciju joda i sumpora sa drugim komponentama. Temperatura se zatim podiže do $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ istom brzinom. Na tom temperaturnom platou ampula je držana 5 časova. Na temperaturi $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ očekuje se formiranje strukturnih jedinica As_2S_3 . Brzinom $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ temperatura se podiže do $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ampula je na ovoj temperaturi držana četiri časa). Ovaj plato omogućava formiranje strukturnih jedinica As_2Se_3 . Brzina zagrevanja u narednim etapama ostaje ista ($50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$). Plato na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ odabran je jer se očekuje formiranje strukturnih jedinica GeS . Ampula je na ovom platou držana 8.5 časova. Na temperaturi $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ ampula je držana 6 časova. Ova temperatura pogoduje stvaranju trokomponentnih strukturnih jedinica GeAsS i GeAs_4Se . Poslednji temperaturni plato ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$) na kome je ampula držana 14 časova omogućava stvaranje strukturnih jedinica GeS_2 i GeSe_2 , a doprinosi i homogenizaciji uzorka. U cilju sprečavanja pojave kristalizacionih centara kao i eventualne nehomogenosti uzorka, ampula sa rastopom se vadi iz peći sa maksimalne temperature sinteze i velikom brzinom stavlja u neki termički inertan materijal. U ovom slučaju to je prah glinice, a brzina hlađenja je bila oko $800\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na slici 3.2.2. prikazana je eksperimentalna kriva sinteze.



Sl.3.2.2. Eksperimentalni temperatursko-vremenski dijagram sinteze uzorka $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$

3.3 KONTROLA NEUREĐENOSTI

Sa ciljem da se proveri neuređenost uzorka kao i otkrije prisustvo eventualnih kristalizacionih centara izvršena je optička i rendgenska kontrola. Rendgenska kontrola je vršena pomoću rendgenskog difraktometra PW1965/50 (PHILIPS) korišćenjem Cu-K α zračenja. Odsustvo pikova karakterističnih za kristalnu fazu na difraktogramu uzorka ukazuje na odsustvo kristalnih centara. Na slici 3.3.1 prikazan je difraktogram uzorka Ge₂₀As₁₄S₃₁Se₃₁I₄.



Sl.3.3.1 Difraktogram uzorka Ge₂₀As₁₄S₃₁Se₃₁I₄

Nedostatak rendgenske metode je što je detekcija kristalnih komponenti u uzorku moguća tek ako su one zastupljene preko 1 %. Na električne osobine i neke optičke karakteristike prisustvo kristalnih centara ima bitan uticaj kad su oni zastupljeni i u znatno manjoj količini.

Zato se kao indikativnija koristi metoda ispitivanja optičke anizotropije pomoću polarizacionog mikroskopa. Očekivane strukturne jedinice u kristalnoj formi spadaju u simetrije kod kojih je anizotropija svakako prisutna, što opravdava korišćenje ove metode.

Optička kontrola neuređenosti je vršena pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8 (SSSR). Ispitivanje je vršeno u transparentnoj svetlosti. Uzorak je posmatran i u ortoskopskoj i u konuskopskoj tehnici. Ovom metodom potvrđena je očekivana anizotropija uzorka Ge₂₀As₁₄S₃₁Se₃₁I₄ u celoj zapremini jer nisu uočeni anizotropni centri.

3.4 BOJA I ZAPREMINSKA MASA

U poglavljiju 3.1. napomenuto je da se za sintezu uzorka petokomponentnog sistema Ge-As-S-Se-I koriste kvarcne ampule, stoga sintetisani uzorak ima oblik ampule u kojoj je vršena sinteza. Sintetisani uzorak Ge₂₀As₁₄S₃₁Se₃₁I₄ je tamno crvene boje i školjskastog izloma.

Bitna karakteristika materijala je njegova zapreminska masa (gustina). Gustina uzorka određena je metodom hidrostatičkih terazija. Merena je masa uzorka u vazduhu i u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi pomoću analitičke vase METTLER B-6 sa tačnošću do $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg.

Za uzorak Ge₂₀As₁₄S₃₁Se₃₁I₄ merenjem je dobjena vrednost za gustinu

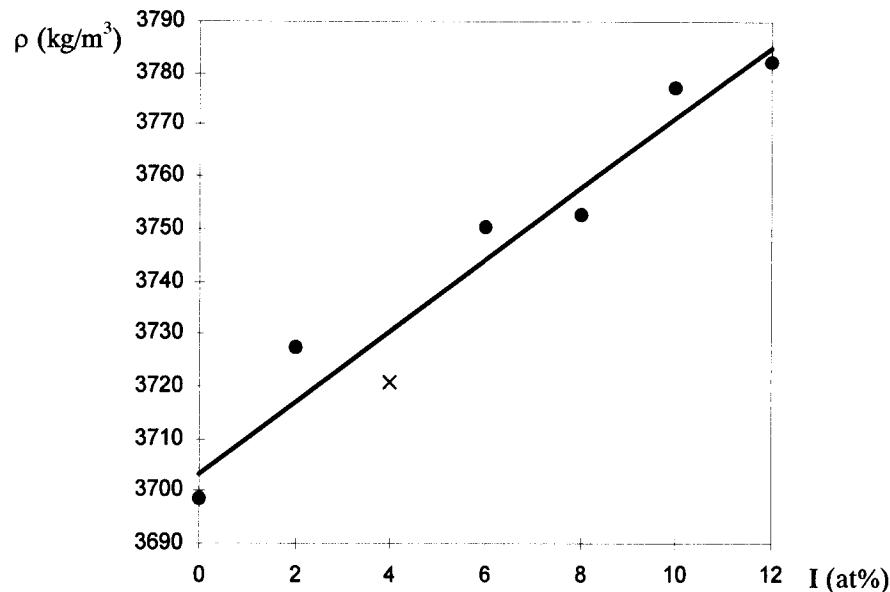
$$\rho = 3720.6 \text{ kg/m}^3$$

sa greškom

$$\Delta\rho = 1.4 \text{ kg/m}^3.$$

Kao što je već u uvodu pomenuto ovaj uzorak pripada već ranije istraživanom sistemu opšte formule $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$. Dobijena vrednost za gustinu uzorka $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$ dobro se uklapa (u granicama greške) u ranije dobijene vrednosti za gustine uzorka sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$.

Gustine svih do sada sintetisanih uzoraka, kao i vrednost ovog fizičkog parametra za staklo $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$ prikazane su na slici 3.4.1. [10].



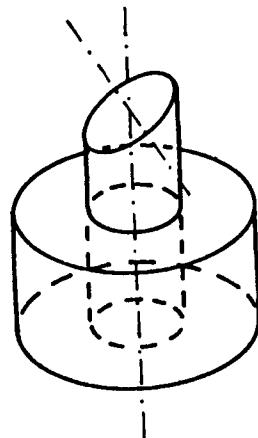
Sl. 3.4.1. Zavisnost gustine stakala u sistemu $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ od sadržaja joda.

Ovakva zavisnost gustine od sadržaja joda u uzorku govori da se ovde radi o čvrstim rastvorima kod kojih fizičke veličine linearno zavise od koncentracije neke od sastavnih komponenti [43].

4. OPTIČKA TRANSPARENCIJA STAKLA

4.1 METODIKA MERENJA

Za ispitivanje transparentnih osobina stakala potrebne su planparalelne pločice ogledalskog sjaja i male debljine. Najpre je pod mikroskopom odabran komad uzorka bez unutrašnjih naprslina. Uzorak je specijalnim neagresivnim sredstvom zlepšen za bazu manjeg koaksijalnog cilindra metalnog držača prikazanog na slici 4.1.1. Ovakva konstrukcija držača omogućava ravnomerno brušenje pločice i dobijanje paralelnih površina.

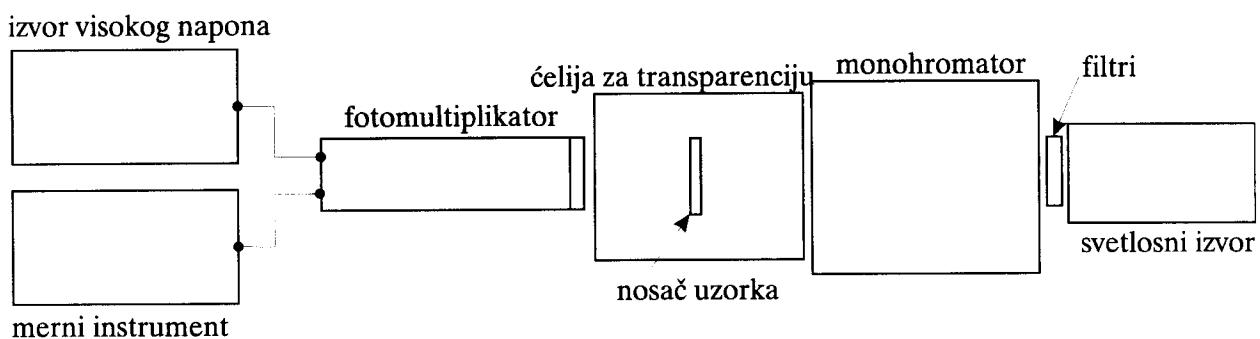


Sl. 4.1.1 Metalni držač za izradu planparalelnih pločica i prizmi

Brušenje se vrši pomoću uobičajenih abrazivnih sredstava. Za pripremu ovog uzorka korišćen je prah karborunduma različitog stepena granulacije (najveće krupnoće zrna od 260 µm, do najmanje od 28 µm). Poliranje do ogledalskog sjaja izvedeno je na svilenoj tkanini pomoću specijalnog praha za poliranje (juvelirska crvenila CeO₂). Provera izglađenosti površine vršena je pomoću stereomikroskopa.

U cilju dobijanja što većih vrednosti apsorpcionog koeficijenta, neophodno je vršiti merenja na što tanjem uzorku. U ovom slučaju šlifovanjem su ostvarene tri prihvativljive debljine koje su omogućile da se izračuna optička širina zabranjene zone. Transparentni spektar snimljen je pomoću aparature čija je šema prikazana na slici 4.1.2. Snimanje je vršeno u intervalu od 310 nm do 1000 nm sa korakom od 10 nm. Kao izvor svetlosti u ultraljubičastom području (do 390 nm) poslužila je vodonična lampa, a za veće talasne dužine sijalica sa volframovim vlaknom. Za monohromatizaciju svetlosti korišćen je uređaj SPM-2 (CARL ZEISS, JENA) sa kvarcnom optikom. Zbog relativno malih intenziteta merenih veličina, bilo je neophodno menjati veličinu izlazne pukotine. Širina izlazne pukotine monohromatora za snimanje u UV delu iznosila je 0.5 mm a za ostale talasne dužine 0.3 mm. Ispred ulazne pukotine tokom snimanja sukcesivno su postavljeni filtri i to za infracrveno područje OG-5, za vidljivo WG-5 i za ultraljubičastu oblast UG-1.

Radni napon za fotomultiplikatorsku cev je iznosio 1 kV jer je tada najoptimalniji odnos osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora. Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa DS - millivoltmetar RM-2436 / 06 (PHILIPS). Merenja su vršena relativnom metodom tj. za uzorak (na držaču sa kružnim otvorom prečnika 2 mm) i za standard (isti nosač sa otvorom, bez uzorka).



Sl. 4.1.2 Blok šema spektrometra

4.2 TRANSPARENTNI SPEKTAR ZA STAKLO $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$

Iz podataka dobijenih merenjem opisanim u prethodnom poglavlju može se izračunati koeficijent透明nosti koristeći izraz:

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

gde je

I_{uz} - struja fotomultiplikatora izmerena na uzorku

I_{st} - struja fotomultiplikatora izmerena na standardu

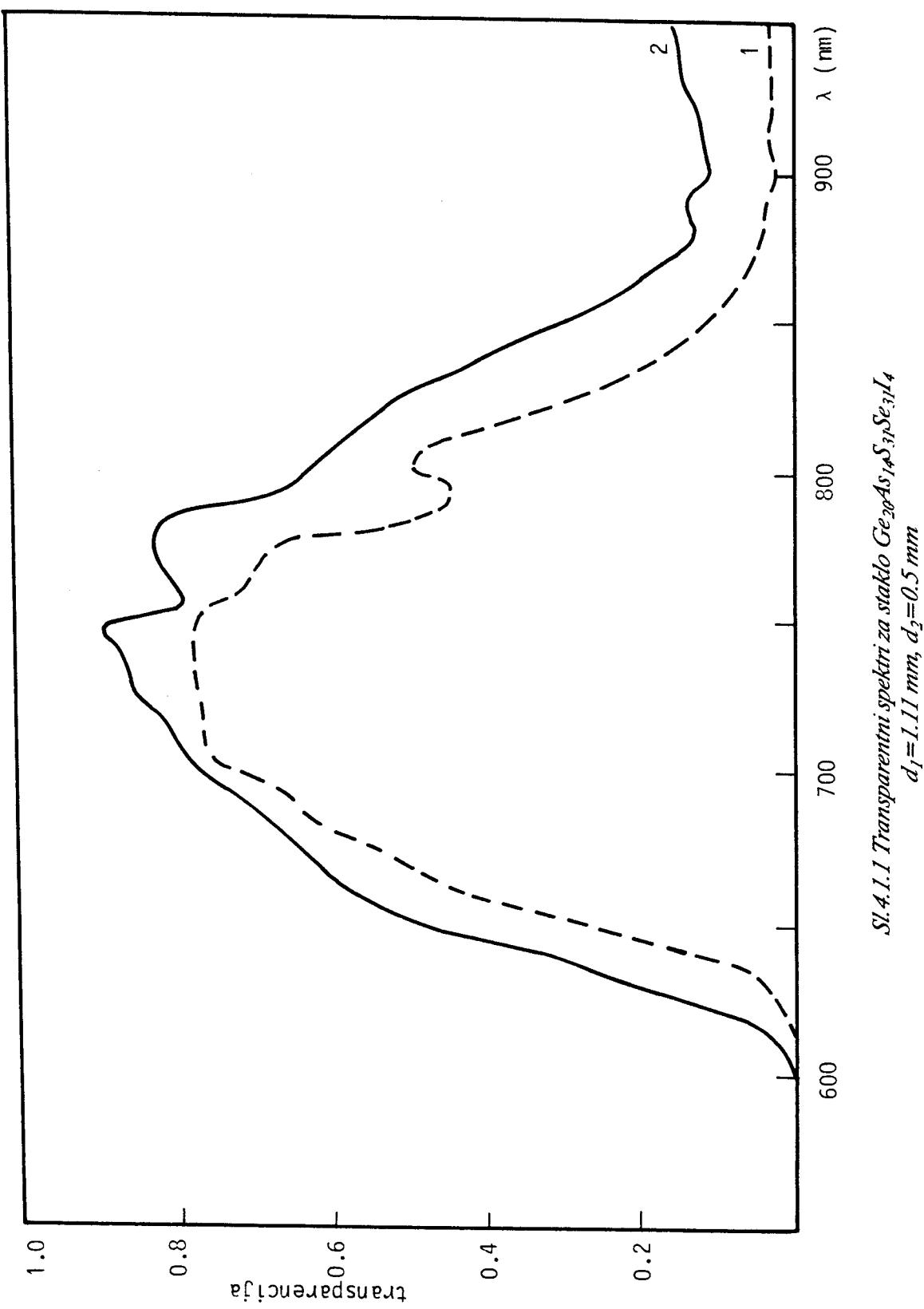
Na slici 4.1.1 prikazani su rezultati merenja optičke透明nosti stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{31}\text{Se}_{31}\text{I}_4$, u oblasti talasnih dužina gde je透明nost značajna, dobijeni na pločicama različitih debljina.

Kao što se sa slike vidi maksimum透明nosti nalazi se u području talasnih dužina 660-780 nm.

Apsorpcioni pik slabijeg intenziteta na približno 750, odnosno 780 nm najverovatnije se javlja kao posledica apsorpcije oscilacija veza Ge-S i Ge-Se iz strukturnih jedinica GeS_2 i GeSe_2 čije se formiranje očekuje u ovakovom materijalu[44].

Naglo smanjenje透明nosti u oblasti talasnih dužina manjih od 630 nm, uslovljeno je kratkotalasnom apsorpcionom granicom.

Detektovano znatno smanjenje transparentnosti u oblasti 860-920 nm nije tipično za stakla sa halkogenidnim elementima, ali je uočeno i u nekim ranijim eksperimentima [9,42]. Najverovatnije da je posledica nečistoća u staklu, što znači da bi se moglo izbeći adekvatnim tehnološkim postupkom[40].



Sl. 4.1.1 Transparentni spektri za staklo $Ge_{20}As_{74}S_{16}Se_{11}I_4$
 $d_1=1.11\text{ mm}$, $d_2=0.5\text{ mm}$

5. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

5.1 KOEFICIJENT APSORPCIJE

Koristeći rezultate merenja optičke transparencije vrlo često se izračunava koeficijent apsorpcije α pomoću aproksimativne formule (5.1.1) umesto već pomenutog izraza datog u poglavlju 2.5.

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.1.1)$$

gde je:

d - debljina uzorka

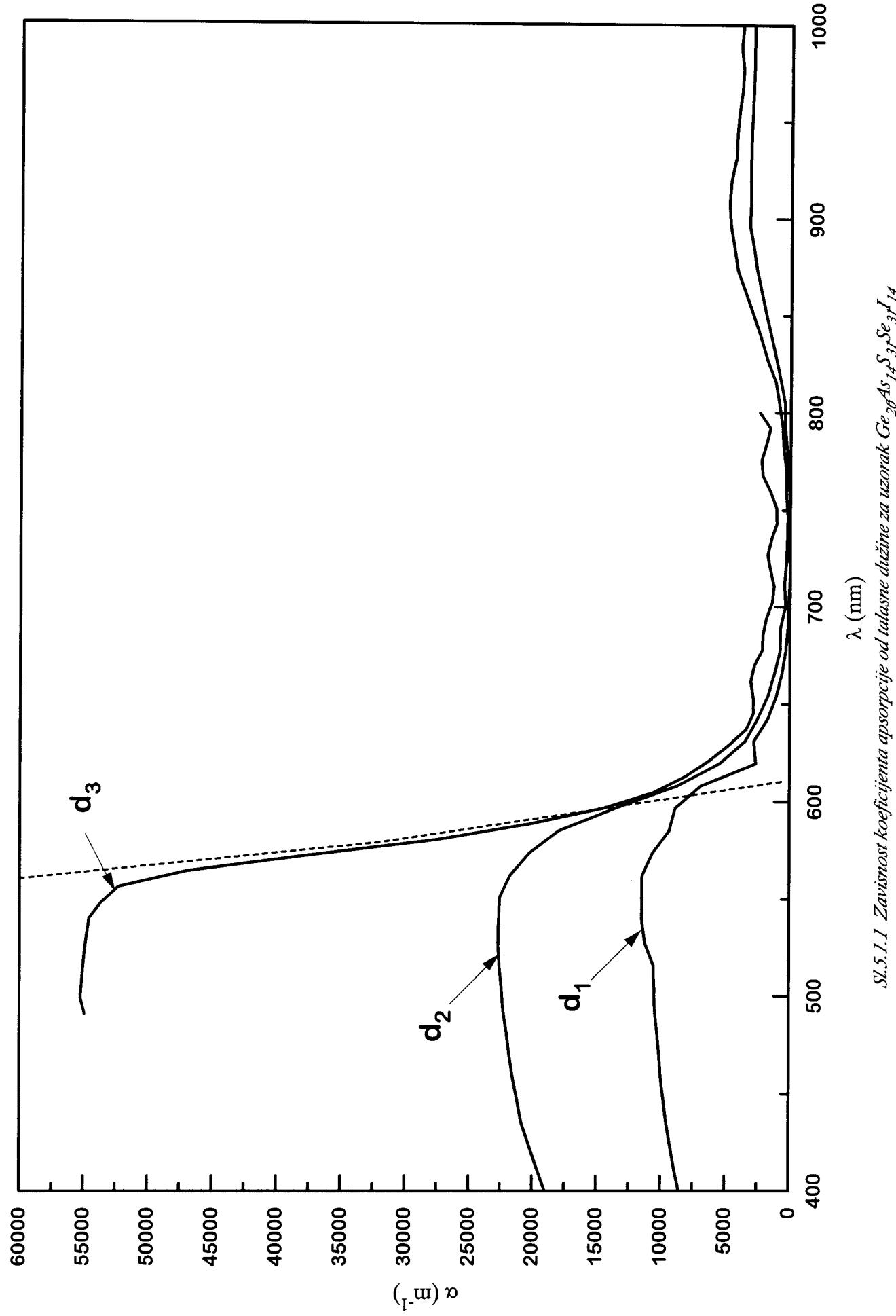
T - koeficijent transparencije

Na slici 5.1.1 prikazana je funkcionalna zavisnost koeficijenta apsorpcije od talasne dužine za uzorak $\text{Ge}_{20} \text{As}_{14} \text{S}_{31} \text{Se}_{31} \text{I}_4$ (prema formuli 5.1.1), izračunata na osnovu detektovane transparencije na uzorcima debljine 1.11 mm, 0.5 mm i 0.145 mm.

Uočljiv je maksimum apsorpcije u području talasnih dužina 600-630 nm, što je posledica sopstvene apsorpcije.

Ekstrapolacijom linearног dela krive $\alpha=\alpha(\lambda)$ do preseka sa apsciso određena je vrednost kratkotalasne granice koja iznosi 611 nm. Analitički deo za linearni deo krive $\alpha=\alpha(\lambda)$ je :

$$\alpha = -100.34 \lambda + 610.936 \quad (5.1.2)$$



SL 5.1.1 Zavisnost koeficijenta apsorpcije od talasne dužine za uzorak $Ge_{20}As_{14}S_{34}Se_{3}I_{14}$

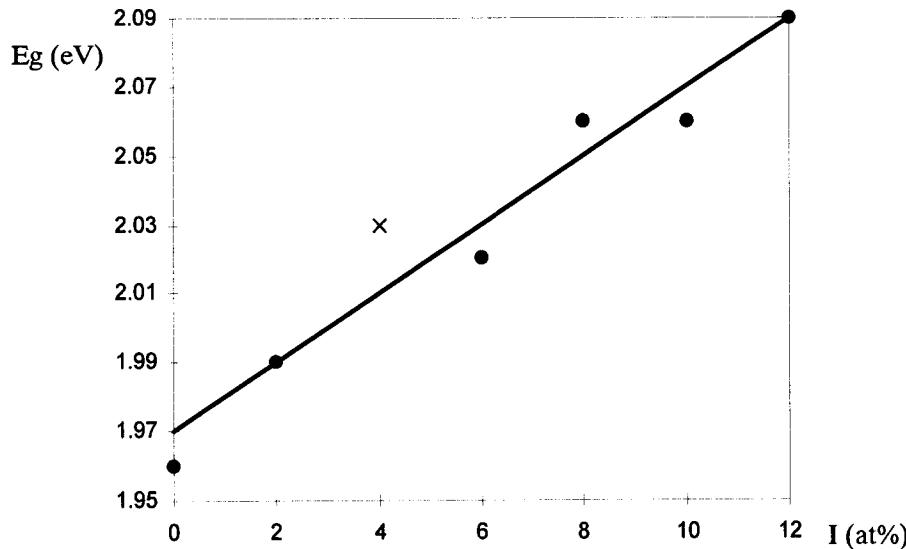
$d_I = 1.11\text{ mm}$, $d_2 = 0.5\text{ mm}$, $d_3 = 0.145\text{ mm}$

5.2 OPTIČKA ŠIRINA ZABRANJENE ZONE

Vrednost kratkotalasne granice odgovara optičkoj širini zabranjene zone. Optička širina zabranjene zone koja odgovara kratkotalasnoj granici određenoj za ovaj uzorak iznosi

$$E_g = 2.03 \text{ eV}$$

Slika 5.2.1. prikazuje zavisnost optičke širine zabranjene zone E_g od koncentracije joda za sve do sada sintetisane uzorke sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ [10].



Sl.5.2.1. Optička širina zabranjene zone u funkciji koncentracije joda za stakla sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$

Dobijena vrednost optičke širine zabranjene zone za uzorak sa 4 at % joda u dobroj je korelaciji sa ranije izmerenim vrednostima ovog parametra (za uzorke 2, 6, 8, 10 i 12 at % joda).

Analitički izraz za zavisnost priказанu na slici 5.2.1 glasi:

$$E_g = 0.01 c + 1.97 \quad (5.2.1)$$

gde je:

c - zastupljenost joda (u at %) u staklu

Ova relacija ukazuje da je u datom sistemu opšte formule $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ mogućno dobiti staklo sa željenom širinom zabranjene zone u intervalu od 1.97 do 2.09 eV (za uzorak sa 12 at %I).

Kao što je već pomenuto, formula (5.1.1) je aproksimativna. Svakako da ona daje određenu sliku o ispitivanom materijalu, ali je ponekad to nedovoljno.

Za tačnije određivanje E_g potrebno je u razmatranje uvrstiti i koeficijent refleksije (formula 2.5.3). U izrazu figuriše vrednost indeksa prelamanja, te pošto navedeni fizički parametar do sada nije eksperimentalno određen za staklo sa 4 at %I, za njegovu procenu korišćena je ranije utvrđena empirijska zavisnost indeksa prelamanja za stakla ovog sistema od koncentracije joda. Analitički oblik ove zavisnosti dat je kao [8]:

$$n = -0.017 c + 2.55 \quad (5.2.2)$$

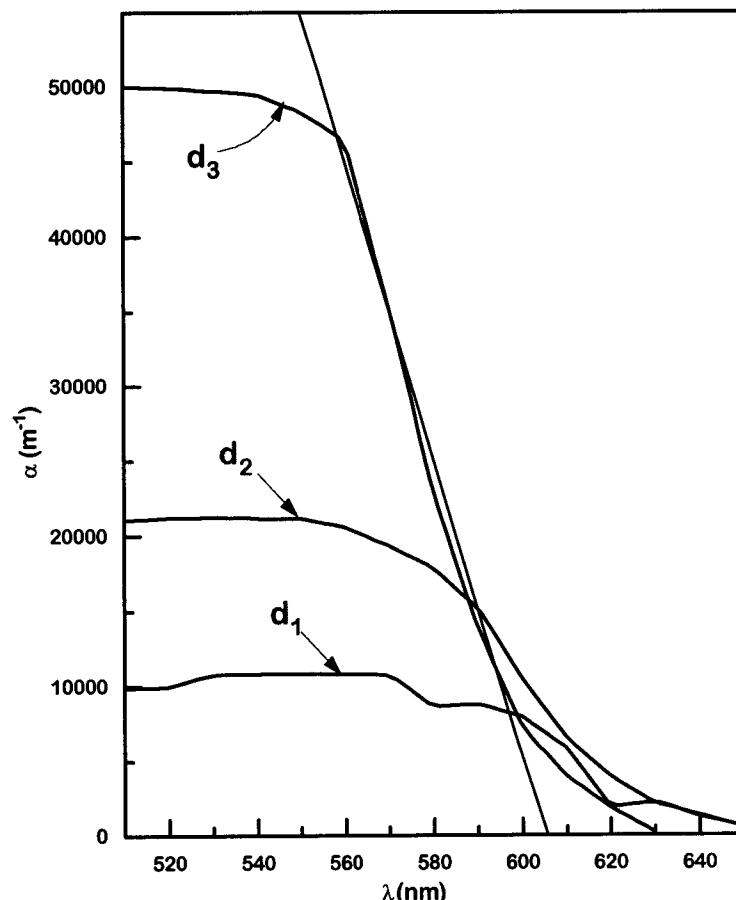
gde je:

c - zastupljenost joda (u at %) u staklu

Za uzorak sa 4 at % joda koristeći izraz (5.2.2) za indeks prelamanja dobija se vrednost:

$$n = 2.482$$

Koeficijent apsorpcije korigovan na refleksiju određen je pomoću izraza 2.5.5. Na slici 5.2.2 prikazana je zavisnost koeficijenta apsorpcije korigovanog na refleksiju od talasne dužine (u oblasti Urbahovog apsorpcionog praga).



Sl.5.2.2 Zavisnost koeficijenta apsorpcije (korigovanog na refleksiju) od talasne dužine za uzorak
 $Ge_{20}As_{14}S_{31}Se_{31}I_4$
 $d_1=1.11\text{ mm}, d_2=0.5\text{ mm}, d_3=0.145\text{ mm}$

Postupkom opisanim u 5.2 sa grafika određuje se širina optički zabranjene zone. Vrednost dobijena za Eg u ovom slučaju je:

$$Eg = 2.05 \text{ eV}$$

Uračunavanje efekta regularne refleksije nije bitnije uticalo na rezultat, s obzirom da je širina zabranjene zone određena bez ove korekcije iznosila 2.03 eV, te proizilazi da se za određivanje koeficijenta apsorpcije može koristiti izraz 5.1.1.

6. ZAKLJUČAK

U okvir kompleksnih istraživanja petokomponentnih poluprovodničkih stakala u preseku $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ izvršena je sinteza uzorka sa 4 at % I. Dobijanje materijala ovakvog sastava omogućilo je da se upotpune dosadašnji rezultati istraživanja pre svega optičkih karakteristika stakala ovog sistema.

Sinteza uzorka ostvarena je u procesu višečasovnog kaskadnog zagrevanja do maksimalne temperature 850 °C i naglim hlađenjem ostvarenim u termički inertnom materijalu.

Kvalitet dobijenog uzorka kontrolisan je pomoću optičkog i polarizacionog mikroskopa, kao i rendgenskom analizom. Odsustvo difrakcionih maksimuma karakterističnih za kristalnu fazu ukazuje na amorfnost dobijenog materijala.

Gustina uzorka određena je metodom hidrostatičkih terazija. Vrednost ovog parametra iznosi:

$$\rho = 3720.6 \pm 1.4 \text{ kg/m}^3$$

Transparentni spektri u vidljivoj i IC oblasti potvrdili su visoku prozračnost ovog halkogenida.

Optička širina zabranjene zone odredena je na osnovu merenja koeficijenta apsorpcije u oblasti apsorpcionog praga. Njena vrednost dobijena ekstrapolacijom linearног dela krivih $\alpha=\alpha(\lambda)$ bez uračunavanja regularne refleksije iznosi:

$$E_g = 2.03 \text{ eV.}$$

U cilju uračunavanja efekata refleksije indeks prelamanja za ovo staklo procenjen je na osnovu ranije definisanog izraza[8], na vrednost $n=2.482$. Ovaj proračun omogućio je da se odredi korigovana vrednost širine zabranjene zone

$$E_g = 2.05 \text{ eV.}$$

LITERATURA

- [1] Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Мир, Москва, 1986.
- [2] Мотт Н., Дэвис Э . Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва, 1982.
- [3] Угай Я.А., Введение в химию полупроводников, Высшая школа, Москва 1977.
- [4] Химинец В.В., Автореф. канд. дис. Черновцы, 23, 1985.
- [5] Petrović D.M., Khiminets V.V, Avramov M.I., Phys. Stat. Sol. (a) 90, 1985, 151.
- [6] Petrović D.M., Lukić S.R., Petrović A.F., Proc. XV International Congress on Glass. vol.2b, Nauka, Leningrad 1989, 364.
- [7] Avramov M.I., Petrović D.M., Lukić S.R. and Skuban S.J., J.Therm. Anal., 44, 1995, 1203.
- [8] Skuban S.J., Lukić S.R., Avramov M.I., Skuban F., Radivojević P., Rev. Res. Fac. Sci. Ser. Phys. Univ. Novi Sad, 24/25, 1994/95, 39.
- [9] Petrović D.M., Lukić S.R.,Avramov M.I., Khiminets V.V., J. Mater. Sci. Lett., 5, 1986, 290.
- [10] Skuban S.J., Optičke osobine i stabilnost stakala sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$, magistarski rad, Beograd, 1995.
- [11] Борисова З.У., Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, Ленинград 1972.
- [12] Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д., Кикинеши А.А., Семак Д.Г., Сложные стеклообразные халькогениды, Вища школа Львов, 1987.
- [13] Hilton A.R., Glass Ind., 48, 1967, 550.
- [14] Krause J.T., Kurkjian C.R., Pinnow D.A., Sagety E.S.,Appl. Phys. Lett., 17, 9, 1970, 367.
- [15] Шелопут Д.В., Глушков В.Ф., Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 9, 7, 1973, 1149.
- [16] Kauzmann W., Chem. Rev., 43, 1948., 219.
- [17] Аппен А.А., Химия стекла , Химия, Ленинград, 1970.
- [18] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., Физические свойства неупорядоченных структур, Наука, Новосибирск, 1982.
- [19] Lukić S.R., Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu-As-Se-I, doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
- [20] Власов В.И., Семак Д.Г., Чепур Д.В., Изв. ВУЗОВ, сер. ФИЗИКА, 12, 1, 1978, 48.
- [21] Орлова Г.М., Алимбарашили Н.А., Кожина И.И., Дорогокупцева А.П., ЖПХ, 45, 11, 1972, 2385.
- [22] Полтавцев Ю.Г., Изв. АН СССР, Сер. Неорган. матер. 11, 10, 1975, 1742.
- [23] Полтавцев Ю.Г., Позднякова В.М., Рубцов В.Г., УФЖ, 18 ,6 ,1973, 915.
- [24] Полтавцев Ю.Г., УФЖ, 120 ,4 , 1976, 581.
- [25] Пуга П.П., Сливка В.Ю .., Герасименко В.С. , Пуга Г.Д., Химинец В.В., Физ. и хим. стекла, 3, 1977, 334.
- [26] Anderson P.W., Phys. Rev., 109. 1958, 1492.
- [27] Mott N.F., Adv. Phys., 16, 1967, 49
- [28] Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett., 22 , 1969, 1065.

- [29] Мотт Н., Электронны в неупорядоченных структурах, Мир, Москва, 1969.
- [30] Губанов А.И., ЖЕТФ, 28, 2, 1955, 401
- [31] Губанов А.И., Доклады АН СССР, 159, 1, 1964, 46.
- [32] Benyai L., Theorie de Conductibilite electrique des semiconducteurs In: Phisique des semiconducteurs, Ed.: Hulin, Paris, 1964, 417-419.
- [33] Губанов А.И., ФТТ, 4, 10, 1962, 2873.
- [34] Mott N.F., Allgaier P.S., Phys. Stat. Sot., 21, 61, 1967, 343.
- [35] Davis E.A., Mott N.F., Phill. Mag., 22, 179, 1970, 903.
- [36] Губанов А.И., Квантово- электронная теория аморфных проводников, Изд-во АН СССР, 1963.
- [37] Smith R.A., Semiconductors Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [38] Urbach F., Phys. Rev. , 92, 1953, 1324.
- [39] Košek F., Tauc J., Czech. J., Phys. , B20, 1970, 94.
- [40] Tauc J., Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, 1974.
- [41] Hilton A.R., Jones C.E., Appl. Optics, 9, 1967, 1513.
- [42] Avramov M.I., Amorfna halkogenidna poluprovodnička stakla sistema $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$, doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
- [43] Šuman H., Metalografija, Teh. met. fak., Univ. Beograd, 1975.
- [44] Ležal D. Kašik I. and Götz I., J. Non-Cryst. Sol., 90, 1987, 557.