



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТET

ПРИМЉЕНО:	09.07.2006.
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	9/755

# Tehnologija dobijanja i optička svojstva stakla $\text{As}_{25}\text{Sb}_{12}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

- diplomski rad -

Mentor: dr Svetlana R. Lukić

Kandidat: Radenko Kisić

Novi Sad, 2006

---

*Koristim priliku da se zahvalim:*

*Prof. dr Svetlani Lukić, mentoru ovog diplomskog rada, na pomoći oko izbora teme, interpretaciji rezultata i formiranju konačne verzije rada,*

*Prof. dr Dragoslavu Petroviću, koji je kao šef Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije omogućio da se realizuju sva merenja u okviru eksperimentalnog rada,*

*Dr Imreu Gutu, docentu na Departmanu za fiziku u Novom Sadu na nizu korisnih sugestija,*

*mr Fedoru Skubanu, asistentu na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, na pomoći oko interpretacije rezultata,*

*Goranu Štrbcu i Mirjani Šiljegović, na izuzetnoj pomoći pri eksperimentalnim merenjima*

*Branislavu Šešumu, tehničkom saradniku na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, na velikoj podršci tokom izrade rada,*

*Najveću zahvalnost upućujem Gordani i svojoj porodici na poverenju, podršci i strpljenju svih ovih godina.*

---

1. UVOD .....	1
2. DOBIJANJE STAKALA.....	4
2.1. Dobijanje amorfnih materijala.....	4
2.2. Sinteza $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$ .....	6
2.3. Provera amorfnosti dobijenog uzorka.....	10
3. INDEKS PRELAMANJA.....	12
3.1. Indeks prelamanja halkogenidnih stakala.....	12
3.2. Indeks prelamanja sintetisanog uzorka.....	15
3.3. Sile i svojstvene frekvencije elektronskih oscilatora.....	19
4. SPEKTRALNE OSOBINE.....	22
4.1. Apsorpcija i transparencija.....	22
4.2. Transparencija $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$ .....	29
4.3. Širina optički zabranjene zone $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$ .....	32
4.4. Infracrvena spektroskopija.....	36
5. ZAKLJUČAK.....	41
LITERATURA .....	42

## 1. UVOD

Osnovna karakteristika amorfnih materijala je odsustvo uređenosti dugog dometa. Haotičan raspored atoma i atomskih grupa odnosno uzajamni raspored najbližih koordinacionih sfera je, u prvoj aproksimaciji, kao kod tečnosti. Međutim, mnoga mehanička svojstva neuređenih sistema, pre svega viskoznost, dozvoljavaju da se oni smatraju čvrstim telima.

Kod idealnih amorfnih materijala strukturne jedinice grade su statistički ravnomerno raspoređene i apsolutno bez periodične uređenosti u neprekidnoj prostornoj mreži. Međutim, kod realnih sistema prisutna je uređenost u prvoj koordinacionoj sferi, dok se udaljavanjem od nje nagomilavaju deformacije u rasporedu jedinica grade /1,2/. Ovo stanje je termodinamički neravnotežno, i tokom vremena može preći u stabilnije i energetski povoljnije kristalno stanje. Međutim, u mnogim slučajevima ovo vreme je toliko veliko da se može smatrati beskonačnim /3/.

Statistički raspored atoma i atomskih grupa u ovakvoj neuređenoj strukturi rezultira izotropnošću optičkih, mehaničkih i drugih karakteristika ovih materijala.

Veliki broj neorganskih supstanci pod određenim uslovima se može dobiti u amorfnom stanju. Tako na primer, relativno je lako dobiti amorfni sumpor, selen i telur, dok je pri pogodnim uslovima moguće formiranje dvo-, tro- i više komponentnih amorfnih jedinjenja ( $As - Se$ ,  $As - S$ ,  $Cu - As - Se$ ,  $Ge - As - Se - I$ ).

Kod nekih amorfnih materijala utvrđen je poluprovodnički karakter, za koji se smatralo da je neophodna periodična uređenost /4/. Ispitivanja koja su usledila utvrdila su da se amorfni materijali koji pokazuju poluprovodnički karakter mogu svrstati u tri grupe:

- oksidna stakla,
- halkogenidna stakla i
- amorfne poluprovodnike čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju.

Tipični oksidni materijali su oksidi bora, aluminijuma, silicijuma i fosfora.

Halkogenidni materijali su sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe periodnog sistema (Slika 1.1), a koji se mogu kombinovati i sa drugim elementima



periodnog sistema. U zavisnosti od broja koponenata to mogu biti binarni sistemi tipa  $A^{IV}-B^V$  ili  $A^V-B^{VI}$ , trokomponentni  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$  ili  $M-A^V-B^{VI}$ , četvorokomponentni  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$  ili još složeniji ( $A^{IV}$ - Si, Ge, Pb;  $A^V$ - P, As, Sb;  $B^{VI}$ - S, Se, Te;  $C^{VII}$ - Cl, Br, I), gde je  $M$  - je bilo koji element iz periodnog sistema.

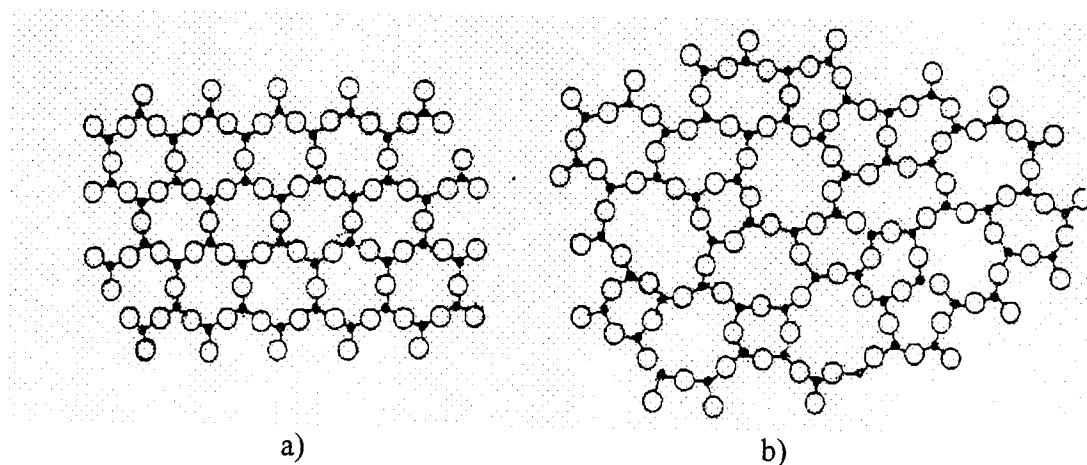
III	IV	V	VI
			S
<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	

*Slika 1.1 Elementi iz periodnog sistema od kojih se formiraju halkogenidni materijali*

Amorfni materijali se mogu dobiti u

- masivnoj formi- za koju se koristi termin staklo ili balk i
- formi tankog filma- čija je debljina od 0.5 do  $10 \mu m$ .

U razjašnjenju prirode amorfног stanja značajni doprinos je dao Zaharijasen (W.N. Zachariasen) /5/. Po njegovoj hipotezi (poznatoj kao CRN-continuous random networks), struktura neuređenih sistema, u kojima je dominantna kovalentna veza, je slična strukturi odgovarajuće kristalne mreže, s tim što je mreža kristala periodično pravilna, a stakla nepravilna (Slika 1.2).



*Slika 1.2. Dvodimenzionala rešetka jedinjenja tipa  $A_2B_3$*

a) u kristalnom stanju, b) u amorfном stanju po Zaharijasenovom modelu

Međutim, ovaj model nije uspeo da objasni diskontinuitete nekih osobina stakla, te se danas sreće više modela (model klastera, kristalitna teorija), te savremena

shvatanja, predstavljaju sintezu različitih modela i elektronske strukture elemenata građe neuređene mreže.

Izuzetno veliki interes za proučavanje halkogenidnih stakala usledio je poslednjih decenija dvadesetog veka posle kompleksnih ispitivanja staklastog selena, a takođe i posle otkrića da su stakla na osnovi arsen sulfida optički prozračna u infracrvenoj oblasti elektromagnetskog spektra /6/. Karakterišu se takođe velikim vrednostima indeksa prelamanja. Transparentna oblast se kreće u granicama od 520 nm pa do 12500 nm, a indeks prelamanja od 2,3 do 3,5 /7/.

Primena ovih materijala određena je prvenstveno njihovim optičkim osobinama, a mogućnost dobijanja velikog broja, po sastavu različitih amorfnih poluprovodnika, uzimajući u obzir i mogućnost formiranja nestehiometrijskih jedinjenja, učinila ih je zanimljivim za istraživanje. U praksi se pokazalo da sa oblast formiranja stakla sužava na određene oblasti međusobnih koncentracija u kojima egzistira amorfno stanje. Izvan ove oblasti se deo materijala javlja u obliku sitno dispregovanih kristalnih centara.

Generalno se amorfni poluprovodnici mogu dobiti na dva načina

- hlađenjem iz rastopa
- kondenzacijom iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem).

Prvi se koristi kao metoda kod dobivanja masivnih balk uzoraka, a drugi kod dobivanja tankih filmova. Po pravilu ako se može dobiti amorfni materijal iz rastopa, može se pogodnim tehnološkim postupkom dobiti i odgovarajući film putem naparavanja /1/.

U ovom radu je detaljno opisana procedura dobijanja stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  sa specifičnostima koje karakterišu sistem *As-Sb-S-I*. Dati su osnovni makroskopski parametri, kao sto je gustina, tvrdoća, spoljni izgled, boja dobijenog stakla...

Osnovni cilj rada je bio da se ispitaju optičke karakteristike ovog četvorokomponentnog halkogenida, te su u tom smislu snimljeni spektri transparencije u vidljivoj i infracrvenoj oblasti, kao i disperzija indeksa prelamanja.

---

## 2. DOBIJANJE STAKALA

### 2.1. DOBIJANJE AMORFNIH MATERIJALA

Halkogenidno staklo se dobija u procesu brzog hlađenja iz rastopa odgovarajućeg sastava, pri čemu je cilj da se očuva homogeno i izotropno stanje rastopa. Da bi se u procesu hlađenja izbeglo stvaranje kristalizacionih centara i očuvala homogenost rastopa neophodna je velika brzina hlađenja, koja će onemogućiti poklapanje maksimuma krive obrazovanja klice i krive brzine rasta kristala u blizini temperature likvidusa /2/.

Iz niza eksperimenata je utvrđeno da je veća verovatnoća nastanka amorfног materijala ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i ukoliko viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature. U oblasti temperature ostakljavanja dolazi do prelaska iz pothlađenog rastopa u čvrsto stanje (amorfno), te se može smatrati da je nastala čvrsta faza "zaledena" forma rastopa /2/.

Režim zagrevanja i hlađenja svakog pojedninačnog rastopa se određuje u zavisnosti od sastava tj. od njegove kristalizacione sposobnosti. Do maksimalne temperature pri sintezi se može doći na dva načina:

- kaskadnim zagrevanjem u više faza i
- kontinualno.

Pri kaskadnom zagrevanju, temperatura se povećava optimalnom brzinom u svakom od temperaturnih intervala koji su određeni osobinama polaznih komponenti i na kritičnim temperaturama se zadržava nekoliko časova. Ovakav kaskadni način zagrevanja omogućava da se smanji pritisak nastalih para i time spreči pucanje ampule.

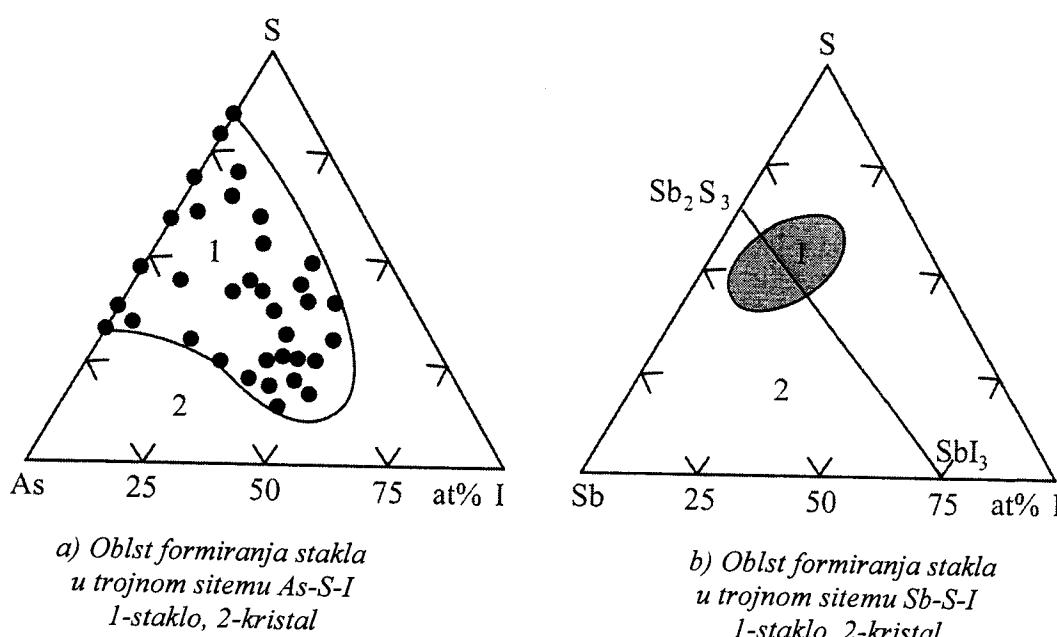
Ukoliko se vrši kontinualno zagrevanje, tada je nakon hlađenja neophodno dopunsko odgrevanje uzorka, pri temperaturama bliskim temperaturi kristalizacije stakla datog sastava, a u cilju homogenizacije.

Proces hlađenja je takođe uslovljen osobinama polaznih komponenti. Samo u retkim slučajevima je primenljiv proces sporog hlađenja, a obično je potrebno vrlo brzo hlađenje (kaljenje). Kaljenje se sprovodi tako što se ampula sa uzorkom pri maksimalnoj temperaturi izvlači iz peći na sobnu temperaturu, a u slučajevima kada

postoji velika mogućnost kristalizacije, ampula se sa maksimalne temperature spušta u mešavinu leda i vode.

Neki autori smatraju da je uslov za formiranje stakla potpuno odsustvo kristalizacionih centara, pri čemu kritična brzina hlađenja zavisi od količine polaznog rastopa. Drugi međutim, staklo određuju kao produkt topljenja u kome koncentracija kristalizacionih centara nije veća od jedan centar po kubnom centimetru. Kao kritična vrednost u literaturi se pominje i prostorna frakcija centara kristalizacije od  $10^{-6}$  /8/.

Oblasti formiranja stakla se prikazuju tzv. faznim dijagramima. U slučaju trokomponentnih i kvazitrokomponentnih sistema koriste se trouglaste koordinate (Slika 2.1) /9,10/, dok se za četvoro- i višekomponentne svodi na tetraedar .



Slika 2.1. Fazni dijagram trokomponentnog sistema

U temenima jednakostraničnog trougla se nalaze čisti elementi a svaka stranica je podeljena na 100 delova i odgovara trima graničnim binarnim sistemima:  $As(Sb)-I$ ,  $I-S$  i  $S-As(Sb)$ . U unutrašnjosti trougla svaka tačka je trokomponentna legura čiji se sastav određuje povlačenjem tri prave paralelne stranicama trougla.

Faktori koji se u praksi nameću prilikom sinteze materijala su različiti u zavisnosti od uzorka i cilja bez obzira da li se radi o kristalnim ili amorfnim strukturama. To je prvenstveno homogenost sastava u svim delovima materijala,

složenost tehnološkog dobijanja, ne retko vreme trajanja sinteze i veličina dobijenog uzorka. Možda najvažniji kriterijum je reproducibilnosti postupka. Zbog reproducibilnosti svaki korak sinteze treba držati pod strogo kontrolisanim uslovima.

## 2.2. SINTEZA $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

Proces sinteze stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  vršen je već standardizovanom procedurom.

Tokom sinteze postojale su tri faze:

- pripremna faza
- zagrevanje uzorka i homogenizacija
- hlađenje sintetisanog uzorka

U pripremnoj fazi je izvršeno čišćenje ampule pomoću hrom-sumporne kiseline u kojoj je odstojala 24 sata i potom je isprana pomoću destilovane vode i etanola, te prosušena u sušari. Na ovaj način su eliminisane sve nečistoće uključujući i OH grupu iz kvarcnog stakla od kog je ampula načinjena. Kvarcno staklo je odabранo zbog malog termičkog koeficijenta širenja. Polazne komponente za sintezu su bile elementarni: arsen, antimон, jod i sumpor; sve četiri komponente su bile visoke čistoće (99.999%). Svaka od komponenti je precizno odmerena pomoću analitičkih terazija METTLER B-6 sa tačnošću od 50  $\mu g$  radi dobijanja uzorka sa traženim udelom elementarnih komponenti. Odmerena je količina elementarnih komponenti potrebna za dobijanje 8 g uzorka (Tabela 2.1).

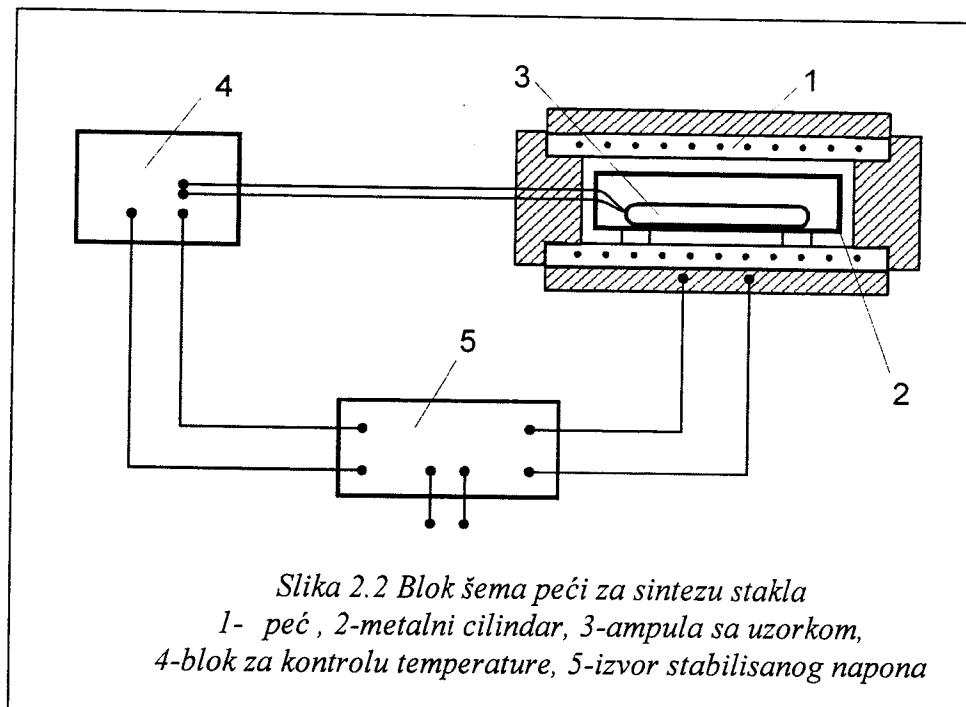
*Tabela 2.1. Maseni i procentualni udeo elementarnih komponenti korištenih u sintezi*

komponenta	m [g]	udeo [at%]
As	2.2112	25
Sb	1.7248	12
I	2.2473	15
S	1.8167	48

Komponente su potom unete u ampulu sledećim redosledom: arsen, sumpor, antimon, jod. Ampula je bila dugačka oko deset cm, unutrašnjeg prečnika 15 mm i debljine zidova 1.5 mm. Ovolika debljina zidova ampule je potrebna zbog visokih pritisaka para koji nastaju usled zagrevanja materijala u ampuli. Ampula je potom

vakuumirana do oko  $0.01\text{ Pa}$ , te hermetički zatopljena u kiseonično-acetilenskom plamenu.

Sinteza stakla je vršena u automatskoj peći za žarenje *Carbolite CTF 12/65* sa temperaturnim kontrolerom *Euroterm 91-3* (Slika 2.2). U gornjem prostoru peći postavljen je cilindar od visokotemperaturnog nerđajućeg čelika debljine zidova od oko  $1\text{ cm}$  u koji se stavlja ampula za sintezu uzorka. Uloga ovog cilindra je da obezbedi ravnomernije zagrevanje uzorka, ali on ujedno predstavlja zaštitni plasti u slučaju pucanja ampule pri sintezi. Elektronika termoregulatora meri aktivnu temperaturu na mestu termoelementa i prema zadatim parametrima sinteze vrši regulaciju napajanja grejača u cilju termostatiranja ili povišenja temperature.



Kao što je već istaknuto, temperaturni režim sinteze zavisi od temperatura topljenja i ključanja polaznih komponenti, parcijalnih pritisaka pojedinih elementarnih komponenti, karakteristika očekivanih strukturnih jedinica u sastavu stakla, itd...

Oblasti formiranja stakla u sistemu *As-S-I* (Slika 2.1.a) određena je od strane grupe istraživača pod rukovodstvom S. Flašena. Utvrđeno je da je ona relativno velika i da se stakla zadovoljavajućeg kvaliteta mogu dobiti u procesu koji ima samo dve različite etape (brzinom od  $50\text{ }^{\circ}\text{C/h}$  do  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  i brzinom od  $100\text{ }^{\circ}\text{C/h}$  do  $600\text{-}620\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sa odgrevom u trajanju od 5-6 sati na prvom platou, odnosno 8-10 sati na maksimalnoj temperaturi) i hlađenjem na vazduhu /10/.

Ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu  $Sb-S-I$  su utvrdila da se kompaktno staklo može dobiti u uskoj oblasti ostrvskog karaktera, u okolini sastava  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ . Dijagram stanja ovog sistema (Slika 2.1.b) odredili su Turjanica i Koperlas /9/.

Vrednosti relativnih temperatura elementarnih komponenti koje ulaze u sastav ispitivanog stakla, kao i jedinjenja koja ti elementi mogu da formiraju, date su u tabelama 2.2. i 2.3., respektivno.

*Tabela 2.2. Temperture topanja i ključanja komponenti i temperature pri kojima se postižu određene vrednosti napona pare*

element	$t_t [^{\circ}C]$	$t_k [^{\circ}C]$	temperatura [ $^{\circ}C$ ] pri naponu pare				
			133 Pa	2.66 kPa	13.3 kPa	100 kPa	500 kPa
<i>Sb</i>	630	1750	731		1289	1625	
<i>S</i>	115.2	444.6	183.8	264.7	327.2	444.6	643.2
<i>I</i>	112.9	184.4	38.7	84.7	116.5	183	
<i>As</i>	358						

*Tabela 2.3. Temperature topanja i ključanja jedinjenja u sistemu As-Sb-S-I*

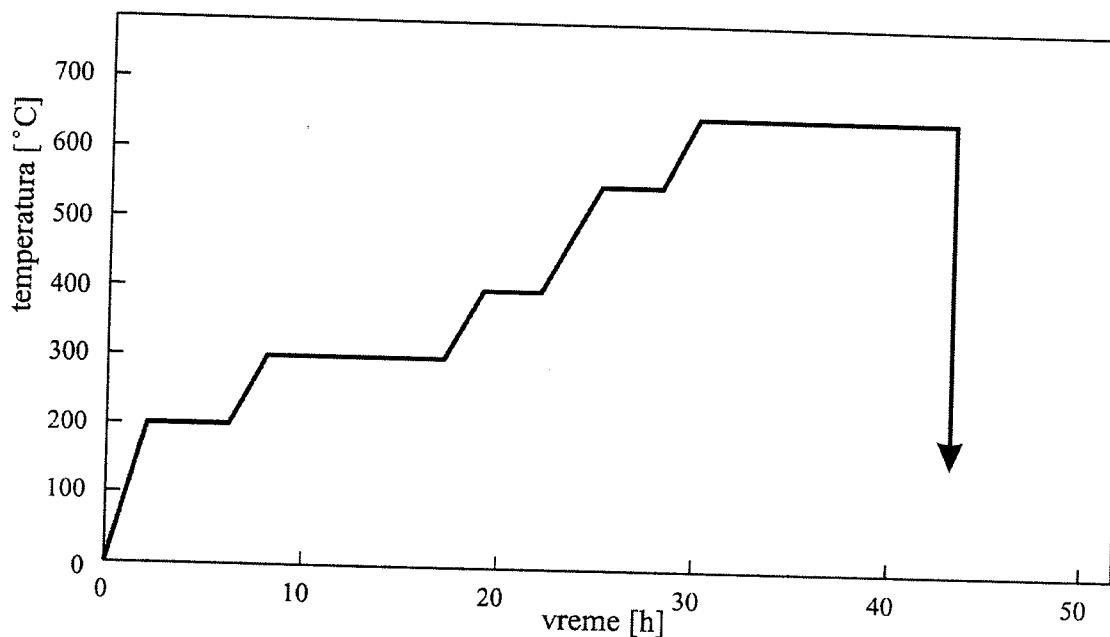
jedinjenje	$As_2S_3$	$AsI_3$	$Sb_2S_3$	$SbI_3$	$SbSI$	$AsSI$
$t_t [^{\circ}C]$	307	146	550	174	392	210
$t_k [^{\circ}C]$	707	403	1150			

Tehnološka karta, odnosno temperaturno-vremenski dijagram procesa koji predstavlja odabrani režim sinteze za četvorokomponentne uzorke prikazan je na slici 2.3. Brzina zagrevanja u prvoj etapi iznosila je  $100 \ ^{\circ}C/h$ , a u ostalim etapama  $50 \ ^{\circ}C/h$ .

Specifičnosti konkretnog dijagrama sinteze odabrane su na osnovu vrednosti karakterističnih temperatura ulaznih elementarnih komponenti i jedinjenja koja takvi elementi mogu da grade. Temperaturni platoi, prilagođeni sastavu jedinjenja omogućili su da se izvrše procesi formiranja pojedinih strukturnih elemenata, a potom i njihovo topanje. To je obezbedilo da u tako formiranim rastopima dođe do delimičnog

rastvaranja teže topljive komponente (Sb), te da se na maksimalnoj temperaturi sinteze ostvari homogenizacija konačnog rastopa.

Maksimalna temperatura sinteze iznosila je  $650^{\circ}\text{C}$  i ona je održavana  $14\text{ h}$  radi što bolje homogenizacije uzorka.



Slika 2.3. Temperaturski režim procesa sinteze stakla  
 $\text{As}_{25}\text{Sb}_{12}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

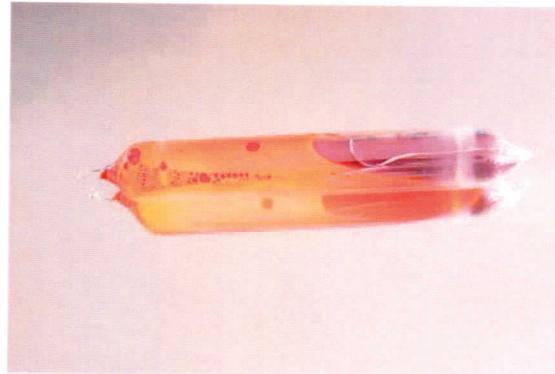
Nakon ovoga pristupilo se poslednjem, najdelikatnijem delu procesa sinteze, a to je hlađenje. Hlađenje se moralo obaviti velikom brzinom da bi se sprečila pojava nehomogenosti ili kristalizacionih centara u uzorku.

Ampula sa rastopom je izvađena iz peći sa maksimalne temperature sinteze i stavljena u prah glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i time je proces sinteze okončan. Glinica zadržava povišenu temperaturu uzorka kako bi se smanjila mehanička naprezanja u materijalu koja se javljaju kao posledica skupljanja materijala pri naglom hlađenju.

Nakon potpunog hlađenja ampule sa uzorkom, ista je otvorena sečenjem dijamantskom testerom. Kako bi se oslobođio sintetisani materijal.

### 2.3. PROVERA AMORFNOSTI DOBIJENOG UZORKA

Poznato je da se kontrola strukturne neuređenosti može izvršiti na različite načine. Kao prvi pokazatelji staklaste forme bila je pojava školjkastih izloma. Školjkasti izlomi posledica su zaostalih naprezanja u materijalu zbog naglog hlađenja /2/.



Slika 2.4. Fotografija ampule nakon sinteze

Svakako da ovo nije dovoljna potvrda neuređenosti date strukture, te je uobičajano da se nakon sinteze izvrši rendgenska i optička kontrola neuređenosti. Ove dve metode se međusobno dopunjaju. Naime, ukoliko postoji kristalni centri, rendgenska provera strukturne građe omogućuje da se najdirektnije odredi o kojim se kristalnim formama radi, ali se prisustvo kristalnih oblasti registruje sa sigurnošću tek ako ih ima nekoliko procenata. S druge strane, optička kontrola amorfnosti sintetisanog uzorka metodom polarizacione mikroskopije može da ukaže na pojavu i najslabijih izvora anizotropije.

Za optičku proveru amorfnosti sintetisanog uzorka korišćen je polarizacioni mikroskop MIN-8. Pri tome korišćeni su objektivi uvećanja 20, 40 i 60, kao i okulari uvećanja 5 i 15 puta, kako bi se sa što većom sigurnošću moglo govoriti o odsustvu kristalnih centara u matrici dobijenog halkogenidnog materijala.

Posmatranjem uzorka u polarizovanoj svetlosti pomoću ovog mikroskopa nisu primećeni nikakvi optički aktivni centri.

Zapreminska masa (gustina) uzorka je određivana metodom hidrostatičkih terazija. Masa uzorka je odmerena analitičkim terazijama Mettler B-6. Merenja su

---

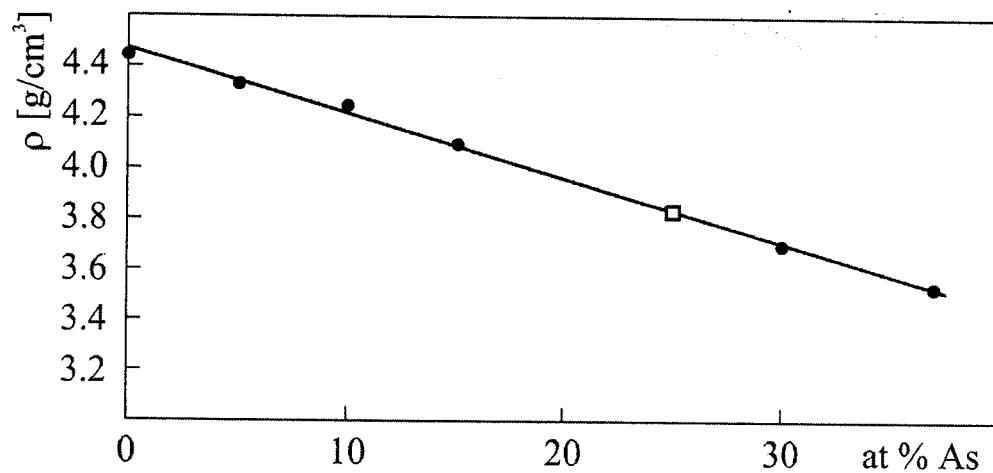
---

vršena u destilovanoj vodi i vazduhu, a prilikom proračuna izvršene su odgovarajuće korekcije na potisak vazduha.

Utvrđeno je da gustina sintetisanog stakla iznosi:

$$\rho = 3.835 (5) \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (2.1)$$

Na slici 2.5. grafički je prikazana funkcionalna zavisnost gustine od procentualnog udela arsena u staklima tipa  $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$ . Kvadratič označava vrednost gustine za uzorak koji je predmet ispitivanja ovog rada, a tamnim tačkama su predstavljeni rezultati ranije publikovani /11/.



Slika 2.5. Koleracija između gustine i procentualnog udela arsena u staklima sistema  $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$

Može se zaključiti da se linearno opadanje gustine sa porastom arsena veoma dobro ispoljilo i sa pomenutim stakлом.

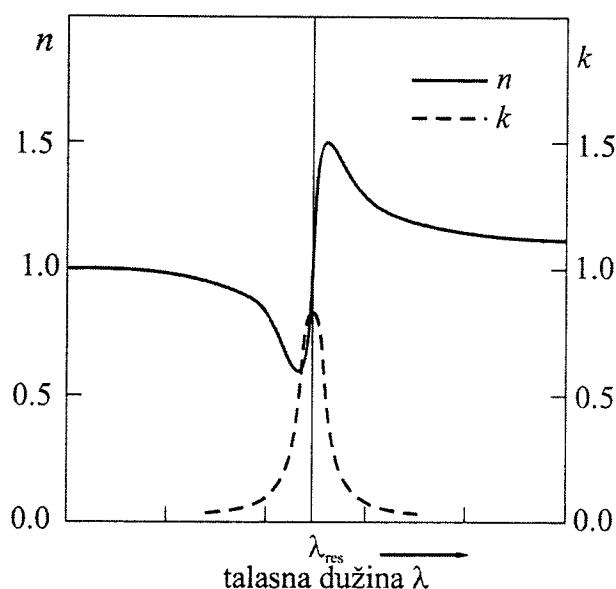
Tvrdoća sintetisanog materijala je grubo procenjena metodom paranja i utvrđeno je da uzorak ima tvrdoću manju od 4, na Mosovoj skali.

### 3. INDEKS PRELAMANJA

#### 3.1. INDEKS PRELAMANJA HALKOGENIDNIH STAKALA

Kao što je već napred pomenuto, halkogenidna stakla se odlikuju izrazito visokim indeksom prelamanja. Ova karakteristika, kao i njegova frekventna zavisnost su, osim poznavanja oblasti optičke propustljivosti, među najvažnijim parametrima pri oceni aplikativnih mogućnosti halkogenidnih stakala kao optičkih sredina.

U opštem slučaju, disperzija indeksa prelamanja, tj. zavisnost  $n=f(\nu)$ , nelinearna je i nemonotona funkcija (Slika 3.1.).



Slika 3.1. Karakteristike optičkih konstanti u dielektričnoj sredini  
n-indeks prelamanja; k-apsorpcioni koeficijent

Normalna disperzija se zapaža u oblasti optičke prozračnosti materijala i važi relacija:

$$\frac{dn}{d\nu} > 0 \text{ (odnosno } \frac{dn}{d\lambda} < 0 \text{)} \quad (3.1)$$

dok za anomalnu disperziju važi relacija:

$$\frac{dn}{d\nu} < 0 \quad (3.2)$$

Ovaj tip disperzije se javlja u oblasti frekvencija koje odgovaraju trakama intenzivne apsorpcije svetlosti u datoj sredini.

U principu, kvantno-mehanička teorija disperzije bi trebala biti uzeta u obzir, ali je i klasična elektromagnetna teorija dovoljno uspešna. Promena indeksa refrakcije sa talasnom dužinom  $\lambda$  ili frekvencijom  $\nu$  može biti objašnjena primenom elektromagnetne teorije na molekulsku strukturu materije. Ako elektromagnetni talas pada na atom ili molekul, tada elektroni iz poslednje ljske vibriraju na frekvenciji upadnog talasa i imaju rezonancu na talasnoj dužini  $\lambda_j$ . Za jedan elektron se može napisati sledeća disperziona relacija, koja se odnosi na sredinu niske optičke gustine /12/:

$$u^2 - 1 = (n - ik)^2 = \frac{Ne^2}{2\pi c \epsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j \lambda_j^2 \lambda^2}{2\pi c (\lambda^2 - \lambda_j^2) + i \gamma_j \lambda_j \lambda} \quad (3.3)$$

$u^2$  - kompleksni indeks refrakcije u vakuumu

$n$  - realni deo

$k$  - imaginarni deo

$N$  - broj molekula u jedinici zapremine

$f_j$  - jačina oscilatora na rezonanci sa talasnom dužinom  $\lambda_j$

$\gamma$ - konstanta prigušenja

$m$  i  $e$  masa i nanelektrisanje elektrona

Konstanta  $f_j$  određuje jačinu apsorpcije, a konstanta  $\gamma_j$  se može tumačiti kao konstanta prigušenja sile na rezonantnoj talasnoj dužini.  $n$  i  $k$  se nazivaju optičkim konstantama. U oblastima zanemarljive apsorpcije, daleko od rezonance,  $k = 0$ , pa imamo redukovanje formule (3.3.)/12/:

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{2\pi^2 c^2 \epsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j \lambda_j^2 \lambda^2}{2\pi c (\lambda^2 - \lambda_j^2)} \quad (3.4)$$

$$A_j = \frac{Ne^2 f_j \lambda_j^2}{2\pi^2 c^2 \epsilon_0 m} \quad (3.5)$$

Relacija Ketler-Helmholca opisuje monotonu zavisnost  $n$  od  $\lambda$  u oblasti normalne disperzije /13/:

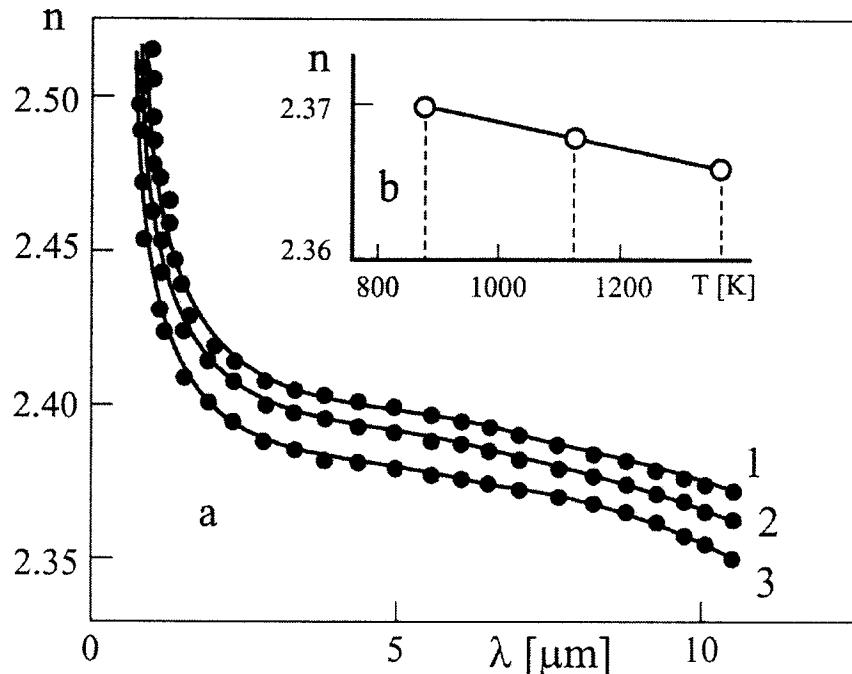
$$n^2 - 1 = \sum_j A_j \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (3.6)$$

gde je sumiranje izvršeno po svojstvenim stanjima oscilatora kondenzovanog sistema.

Veličina  $\lambda_j$  predstavlja talasnu dužinu sopstvenih oscilacija elektrona,  $\lambda$  je talasna dužina elektromagnetskog polja, a koeficijent  $A_j$  je empirijski koeficijent proporcionalnosti u literaturi nazvan kao "sila oscilatora".

Na parametre sistema  $\lambda_j$  i  $A_j$  bitno utiče struktura materijala, uslovi sinteze kao i spoljašnji uticaji (prvenstveno temperatura). Tako je variranjem sastavnih komponenti i uslova sinteze moguće dobiti halkogenidne amorfne poluprovodničke materijale sa negativnim ili pozitivnim temperaturnim koeficijentom indeksa prelamanja, pa čak i stakla sa nultim temperaturnim koeficijentom. Pokazano je da se kod halkogenidnih stakala sa povećanjem maksimalne temperature sinteze i brzine hlađenja, vrednosti indeksa prelamanja materijala umanjuju/14/.

Uticaj uslova dobijanja stakla na optičke parametre ilustrovan je na slici 3.2. Zapaža se da sa povećanjem temperature sinteze i brzine hlađenja rastopa kod staklastog  $As_2S_3$  vrednost indeksa prelamanja smanjuje. Najveću vrednost  $n$  na zadatoj talasnoj dužini imaju stakla, dobijena u režimu sinteze realizovanom sa najvećom brzinom hlađenja i gde je bila najveća maksimalna temperatura sinteze /14/.



Slika 3.2. a) disperzija indeksa prelamanja  $n$  staklastog  $As_2S_3$ , dobijenog u različitim režimima sunteze  
( $v$ -brzina hlađenja,  $T$ -maksimalna temperatura sinteze,  
uz  $v_1 > v_2 > v_3$ ,  $T_1 > T_2 > T_3$ ):  
kriva 1 –  $v_1, T_1$ ; kriva 2 –  $v_2, T_2$ ; kriva 3 –  $v_3, T_3$   
b) zavisnost  $n$  od temperature sinteze pri  $\lambda = 5 \mu\text{m}$ .

Didperzije krive ovog oblika pokazuju većina halkogenidnih stakala, kako binarnih i trokomponentnih, tako i znatno složenijih.

Ukoliko se za neki presek utvrdi monotona zavisnost indeksa prelamanja od sastava, vrlo jednostavno se mogu proceniti aplikativne šanse tog sistema.

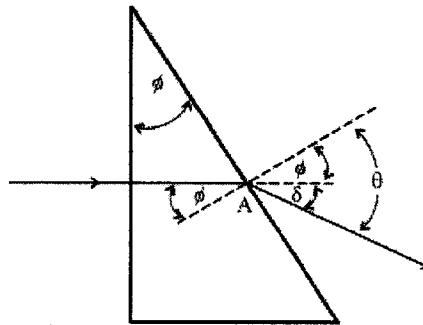
Nainme, modelirani analitički izrazi promene indeksa prelamanja u funkciji koncentracije određene sastavne komponente, koji proizilaze iz eksperimentalnih rezultata, omogućuju sintezu novih materijala iz datog sistema sa željenim vrednostima indeksa prelamanja u definisanom intervalu koncentracija.

### 3.2. INDEKS PRELAMANJA SINTETISANOG UZORKA

Disperzija indeksa prelamanja na sobnoj temperaturi uzorka stakala  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  merena je tzv. direktnom metodom prizme.

Indeks prelamanja za odabranu talasnu dužinu određivan je korišćenjem relacije:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi} \quad (3.7)$$



Slika 3.3. Prelamanje na prizmi

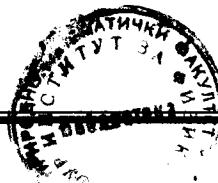
na osnovu merenja ugla skretanja monohromatskog svetlosnog zraka na prizmi (Slika 3.3.). Može se pokazati, da ako svetlost pada normalno na stranicu pravougle prizme važi gornja relacija, gde je  $n$  – indeks prelamanja optičke sredine,  $\varphi$  – ugao prizme,  $\delta$  – ugao skretanja zraka,  $\theta$  – ugao prelamanja zraka.

Sa slike je jasno, da maksimalni ugao prelamanja zraka, tj. ugao u odnosu na normalu u tački A pod kojim se zrak ne vraća u prizmu, iznosi  $\theta_{max}=90^\circ$ . U tom slučaju, jednačina (3.7.) se transformiše u:

$$n = \frac{\sin \theta_{max}}{\sin \varphi} \leq \frac{1}{\sin \varphi} \quad (3.8)$$

odnosno:

$$\varphi \leq \arcsin \frac{1}{n} \quad (3.9)$$



Prema tome, moguće je unapred definisati vrednost ugla prizme koji će omogućiti da se na osnovu merenja ugla skretanja svetlosnog zraka na prizmi odredi indeks prelamanja materijala od koga je napravljena. Pošto vrednost indeksa prelamanja selenida i sulfida arsena iznosi oko  $n \approx 2.58$  (pri  $\lambda = 630 \text{ nm}$ ) /14/, maksimalna dozvoljena vrednost ugla prizme je oko  $22.8^\circ$ .

Ovde se zahteva poseban način pripreme ispitivanih uzoraka.

Korišćenjem optičkog mikroskopa odabiran je uzorak homogenog sastava i bez unutrašnjih naprslina.

Masivni komad uzorka zadovoljavajuće veličine i kvaliteta, mehanički je obrađivan. Za to je korišćen posebno konstruisan cilindrični nosač. Donja baza nosača normalna je na osu držača, a gornja baza sa osom zaklapa ugao od  $16^\circ$ . Uzorak se smešta na kosi deo nosača kako bi, brušenjem i poliranjem, ugao pripremljene prizme odgovarao uglu koji kosi deo nosača gradi sa držačem. Mehanička obrada tj. brušenje vršeno je abrazivnim sredstvima različitog stepena granulacije zrna ( $260 - 28 \mu\text{m}$ ).

Završno poliranje do visokog ogledalskog sjaja izvedeno je na svilenoj tkanini pomoću praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , veličine zrna  $0.3 \mu\text{m}$ .

Ugao prizme meren je pomoću dvokružnog optičkog goniometra (Enraf-Nonius Y-881) sa tačnošću  $\pm 0.017^\circ$ . Izmereni ugo prizme je:

$$\varphi = 16.0102 (8) [^\circ] \quad (3.10)$$

Vidi se da je ugao pripremljene prizme dovoljno daleko ispod maksimalno dozvoljene veličine za odabranu metodu i geometriju eksperimenta ( $16 < 22.8$ ).

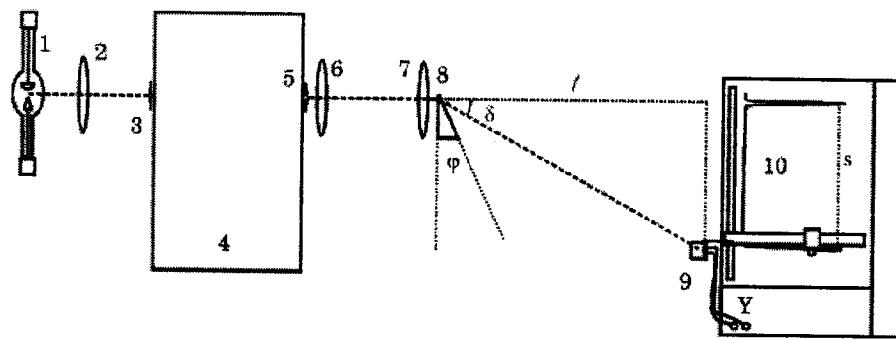
Aparatura za određivanje indeksa prelamanja (od  $300 - 1900 \text{ nm}$ ) prikazana je na slici 3.4. Svetlosni snop od izvora zračenja (ksenonska lampa) usmerava se sabirnim sočivom na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2 (Karl-Zeiss Jena). Kolinisana monohromatska svetlost pada normalno na površinu prizme. Za detekciju prelomljenog snopa koristi se Si-fotodioda FD 80N (IHTM). Telo fotodiode je čvrsto vezano za pokretni deo XY-plotera Philips PM 8120. Ovakva konstrukcija omogućava pomeranje fotodiode duž X-ose plotera pri menjaju električne nule pisača. Signal iz fotodiode se u isto vreme vodi na vertikalni ulaz plotera i obezbeđuje simultano zapisivanje intenziteta fotostruje pri pomeranju diode duž X-ose, koja je normalna u odnosu na upadni zrak. Prizma se nalazi na goniometarskoj glavi (sa kojom je zajedno centrirana, time je

omogućeno postavljanje prizme u adekvatan položaj, tj. normalno na upadni snop) i zajedno sa njom je postavljena na pokretno postolje.

Poznavajući ugao prizme, merenje indeksa prelamanja svodi se na merenje ugla skretanja zraka ( $\delta$ ), koji se računa kao:

$$\delta = \arctg \frac{x}{\ell} \quad (3.11)$$

gde je  $x$  – rastojanje između zapisane linije na pisaču direktnog i linije prelomljenog zraka, a  $\ell$  – udaljenost prizme od registrujuće fotodiode. U tabeli 3.1. date su vrednosti indeksa prelamanja u intervalu talasnih dužina od 600 nm do 1650 nm.



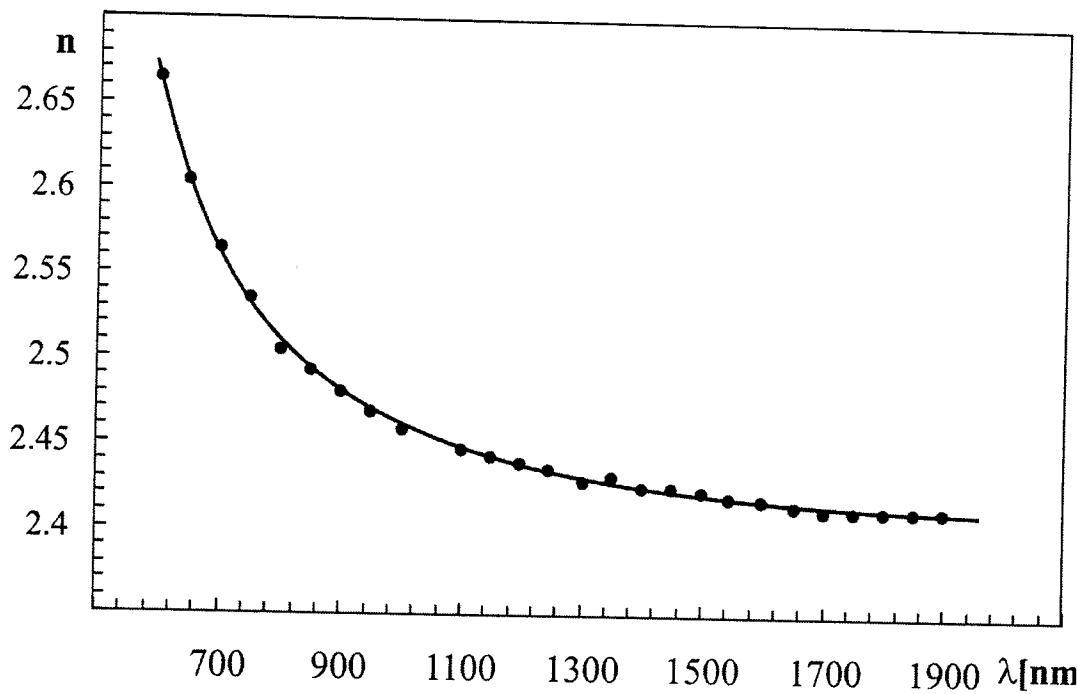
Slika 3.4. Blok-šema aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja.

1 - ksenonska lampa XBO 450 W, 2, 6 i 7 sabirna sočiva, 3, 5 - ulazna i izlazna pukotina, 4 - monohromator (Zeiss SPM2), 8 - uzorak u obliku polirane prizme, 9 - fotodioda i 10 - XY pisač.

Tabela 3.1. Vrednosti indeksa prelamanja za staklo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

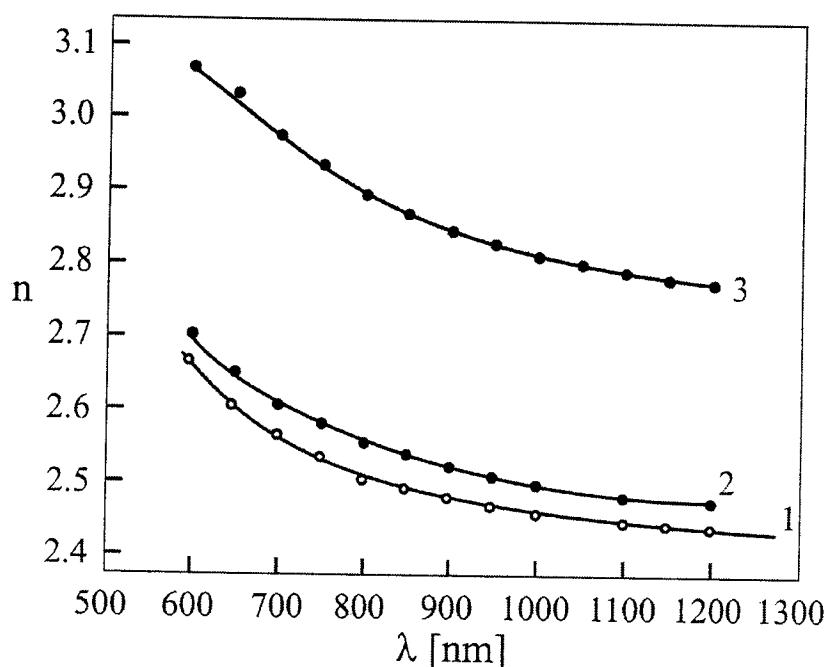
$\lambda [nm]$	n	$\lambda [nm]$	n	$\lambda [nm]$	n
600	2,664(5)	950	2,467(4)	1350	2,430(3)
650	2,603(5)	1000	2,457(4)	1400	2,423(3)
700	2,563(5)	1100	2,446(4)	1450	2,423(3)
750	2,534(5)	1150	2,442(4)	1500	2,423(3)
800	2,504(5)	1200	2,442(4)	1550	2,423(3)
850	2,492(5)	1250	2,439(4)	1600	2,420(3)
900	2,480(4)	1300	2,436(3)	1650	2,417(3)

Na slici 3.5. prikazana je grafička zavisnost indeksa prelamanja stakla ( $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$ ) od talasne dužine svetlosti. Utvrđeno je da staklo pokazuje uobičajenu disperzionu zavisnost (normalna disperzija), što ukazuje na odsustvo, u tom delu



Slika 3.5. Disperzija indeksa prelamanja stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

spektra, trake apsorpcije. U oblasti manjih talasnih dužina naglo raste vrednost indeksa prelamanja, uslovljena pojavom apsorpcionog kraja.



Slika 3.6. Disperzija indeksa prelamanja stakla sistema  $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$ : 1- $x=25$ , 2- $x=20$ , 3- $x=10$

Za svetlost talasne dužine manje od  $600\text{ nm}$ , detektor nije bio u mogućnosti da registruje prelomljeni zrak.

Na slici 3.6. je paralelno sa rezultatima ovog rada, prikazana disperzija indeksa prelamanja za dva uzorka koji su ranije istraženi iz istog sistema (*As-Sb-S-I*) /15/, a sa manjim sadržajem arsena. Za neke fiksirane talasne dužine ( $700, 800, 900, 1000, 1100\text{ nm}$ ) zapaža se jasno smanjenje indeksa prelamanja sa porastom udela arsena..

Zbog lakšeg upoređivanja rezultati su dati i tabelarno (Tabela 3.2.).

*Tabela 3.2. Vrednosti indeksa prelamanja za stakla sistema  
*As<sub>x</sub>Sb<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>**

$\lambda\text{ [nm]}$	n (x=25)	n (x=20)	n (x=10)
600	<b>2,664(5)</b>	2.713 (5)	3,074 (5)
700	<b>2,563(5)</b>	2.614 (5)	2.986 (5)
800	<b>2,504(5)</b>	2.586 (5)	2.905 (5)
900	<b>2,480(4)</b>	2.528 (5)	2.852 (5)
1000	<b>2,457(4)</b>	2.501 (5)	2.823 (5)
1100	<b>2,446(4)</b>	2.495 (5)	2.800 (5)
1200	<b>2,442(4)</b>	2.476 (5)	2.781 (5)

### 3.3. SILE I SVOJSTVENE FREKVENCIJE ELEKTRONSKIH OSCILATORA

Da bi se modeliralo optičko ponašanje ispitivanog stakala na bazi teorije elektronskih oscilatora, sredina se posmatra kao idealno staklo. U tom slučaju, vezani i lokalizovani elektroni su isključeni iz procesa. Dominantni valentni elektroni osciluju vrlo bliskim (praktično istim) frekvencijama. Jednačina (3.6.) se, u ovom slučaju, svodi na običnu algebarsku jednačinu /13/:

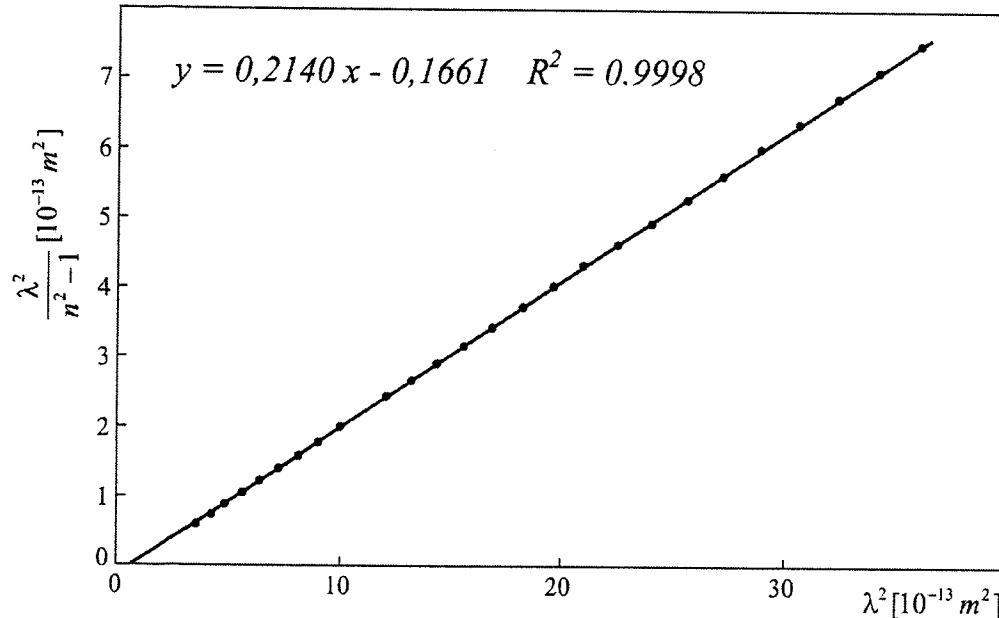
$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.12)$$

gde koeficijent  $A$  predstavlja ukupnu silu oscilatora elektronskog sistema, a  $\lambda_0$  – talasnu dužinu svojstvene frekvencije oscilatora. Da bi se odredili pomenuti

koeficijenti  $A$  i  $\lambda_0$  potrebno je izvršiti linearizaciju gornje jednačine, koja sada poprima oblik:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} \lambda^2 - \frac{1}{A} \lambda_0^2 \quad (3.13)$$

Primenom ovog postupka, za staklo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  izračunate su odgovarajuće vrednosti i na slici 3.7. je prikazana zavisnost  $\frac{\lambda^2}{n^2 - 1}$  u funkciji od  $\lambda^2$ . Zavisnost je linearna sa vrlo visokim koeficijentom korelacije između eksperimentalnih rezultata i modela ( $0.999 < R$ ). Iz parametara prave (koeficijent pravca i slobodni član) mogu se odrediti veličine  $A$  i  $\lambda_0$  (sa greškama manjom od 2%).



Slika 3.7. Linearizacija disperzije indeksa prelamanja stakala  
 $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

Dobijene su sledeće vrednosti:

$$A=4.67 \quad (3) \quad (3.14)$$

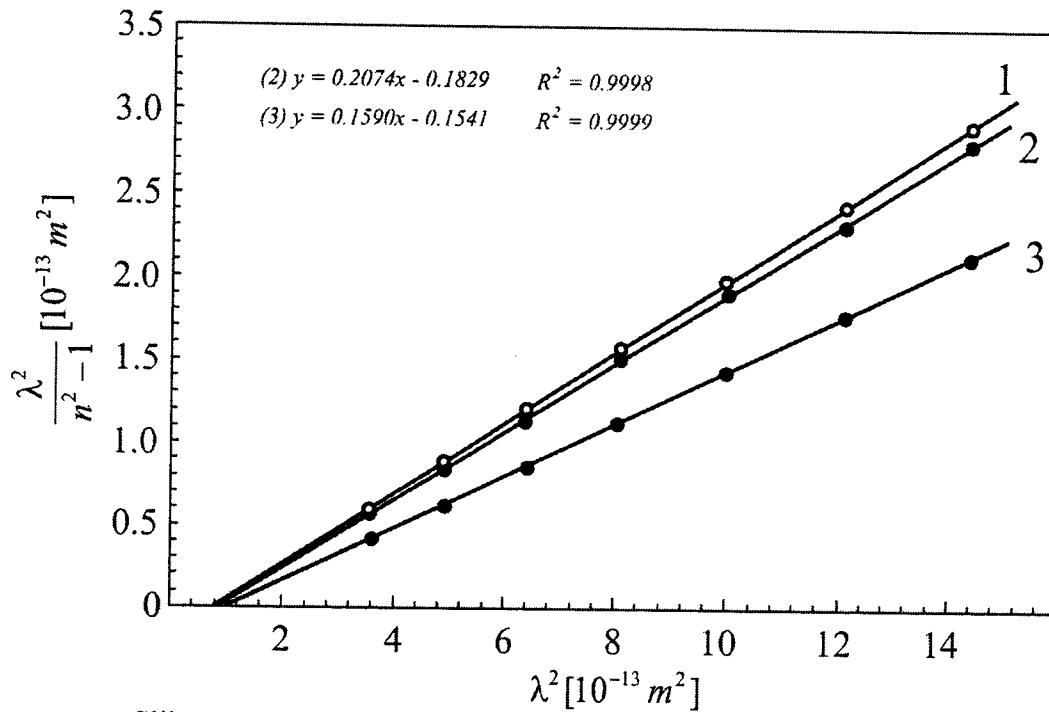
$$\lambda_0=278.60(4) \text{ [nm]} \quad (3.15)$$

To odgovara energiji, odnosno frekvenciji oscilatora od:

$$E_{osc}=4.45 \text{ [eV]} \quad (3.16)$$

$$\nu_{osc}=1.08 \cdot 10^{15} \text{ [Hz]} \quad (3.17)$$

Može se primetiti da se vrednosti frekvencija elektronskih oscilatora, odnosno njima pripadajuće talasne dužine nalaze u bliskoj ultraljubičastoj oblasti spektra elektromagnetskog zračenja, što se poklapa i sa teorijskim pretpostavkama. Takođe je zapažena i saglasnost ovih vrednosti sa vrednostima talasnih dužina svojstvenih frekvencija oscilatora kod nekih višekomponentnih halkogenidnih stakala/16/



Slika 3.9. Linearizacija disperzije indeksa prelamanja sistema  
 $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$ : 1- $x=25$ , 2- $x=20$ , 3- $x=10$

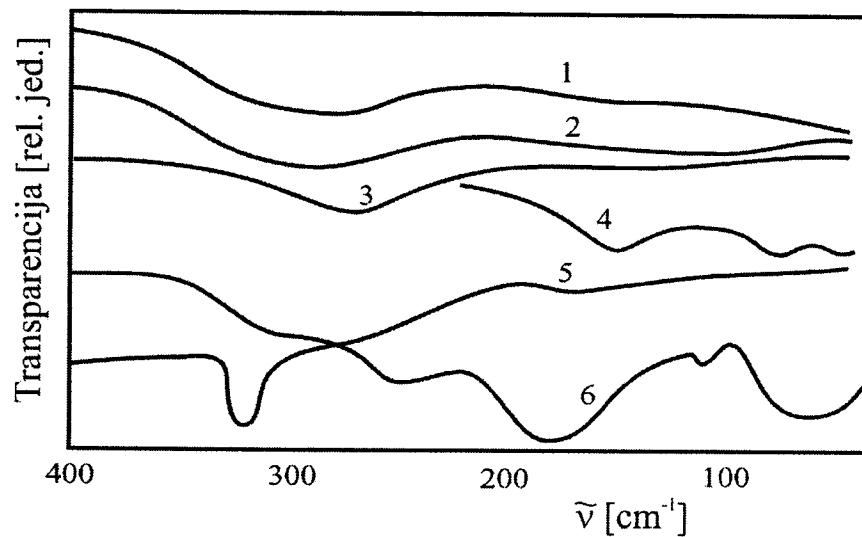
Primenjujući isti proračun na podatke publikovane u /15/ (Slika 3.9., rezultati za  $x=25$  su iz ovog rada) za staklo sa 10 i 20 at.% As, dobojene su vrednosti  $\lambda_0=311.3\text{ nm}$ ,  $A=6.294$  i  $\lambda_0=297.0\text{ nm}$ ,  $A=4.820$ , respektivno.

Može se smatrati da i ovi rezultati pokazuju zadovoljavajuću tendenciju izmene.

## 4. SPEKTRALNE OSOBINE

### 4.1. APSORPCIJA I TRANSPARENCIJA

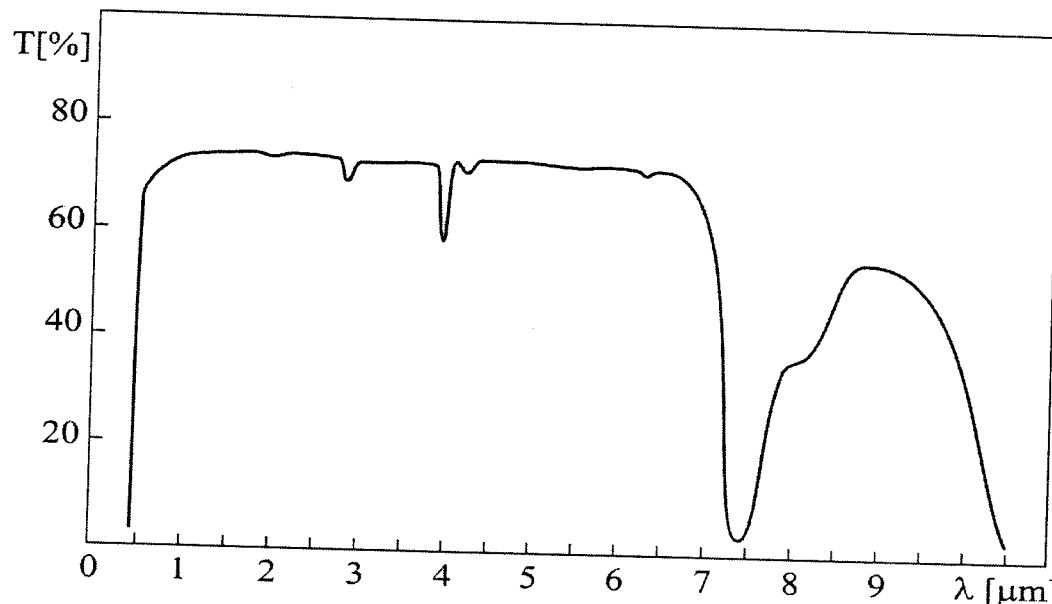
Široka primena halkogenidnih poluprovodničkih stakala u optici proizlazi iz karakteristika njihovih osnovnih optičkih parametara, prvenstveno koeficijenta apsorpcije ( $\alpha$ ) i optičke transparencije ( $T$ ) kao i indeksa prelamanja ( $n$ ). Ova stakla imaju širok opseg transparencije od vidljive do duboke IC oblasti i takođe visoke vrednosti relativnog indeksa prelamanja (često i preko 3).



*Slika 4.1. IC spektri tankih slojeva  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  /17/ naparenih na kvarcnu podlogu: 1) pri razdvojenom isparavanju  $Sb_2S_3$  i  $SbI_3$  (podloga  $T_p=443$  K), 2) pri diskretnom isparavanju  $SbSI$  ( $T_p=463$  K), 3) sloj  $Sb_2S_3$ , 4) sloj  $SbI_3$ , 5) staklo  $(Sb_2S_3)_{0.65}(SbI_3)_{0.35}$ , i 6) kristalni  $SbSI$ .*

Kod amorfnih uzoraka u apsorpciji ili refleksiji u dalekoj IC oblasti ( $\tilde{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$ ) se javljaju promene nastale usled vibracije unutar strukturnih jedinica. Frekvencije ovih vibracija zavise kako od vrste konstituenata tako i od jačine hemijskih veza (okruženja) i predstavljaju svojstvenost materijala (Slika 4.1). Zbog blage narušenosti uređenja kratkog dometa u amorfnim sistemima (u smislu malog variranja dužina hemijskih veza i uglova između njih) vibracione linije prelaze u oblik trake.

U oblasti između  $500\text{ cm}^{-1}$  i vidljivog (ili sasvim bliskog IC) dela spektar transparentnosti stakala nema skokovite prelaze i u zavisnosti od spoljašnjih i unutrašnjih parametara konkretnog sistema se samo blago menja. Tek u oblasti vidljivog zračenja (energija reda eV) javlja se, za poluprovodnike karakteristična kratkotalasna apsorpciona ivica, pri kojoj staklo skoro skokovito prelazi iz prozirnog u praktično



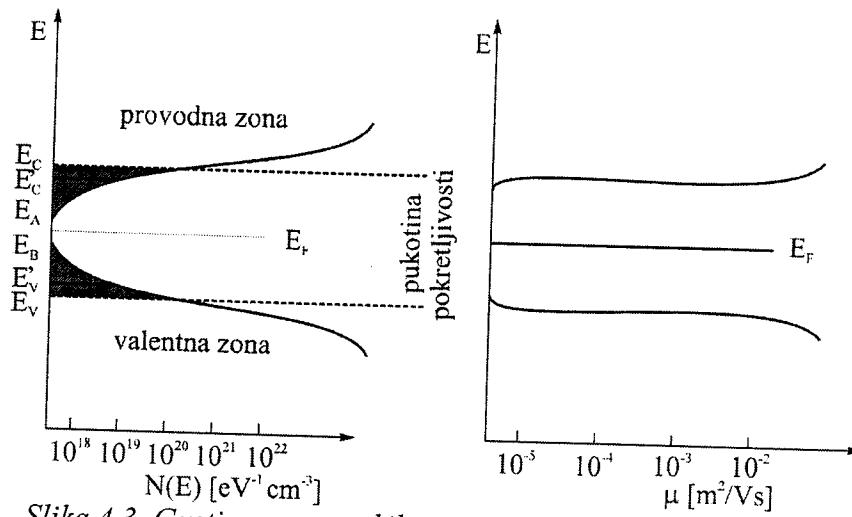
Slika 4.2. Transparentni spektar nekog tipičnog halkogenida

neprozirno telo za malo povećanje energije upadnog elektromagnetskog zračenja. Nastajanje ovog fenomena je povezano sa interakcijom fotona sa elektronima iz materijala.

Sve ovo dovodi do toga da halkogenidi pokazuju relativno visoku transparentnost u izuzetno širokom delu spektra elektromagnetskog zračenja, te je tipičan spektar ovih materijala po pravilu kao spektar prikazan na slici 4.2. /18/

Značajno je istaći da ozračivanje halkogenidnih stakala svetlošću čija je talasna dužina u blizini apsorpcione granice, može da izazove različite efekte kao što su fotoprovodnost, fotoluminescencija, fotohemiske reakcije, fotostruktурне transformacije i slično.

Zbog sličnosti nekih svojstava amorfnih materijala sa kristalnim, za interpretaciju elektronskih stanja u nekristalnim telima takođe se primenjuje koncept zonskog modela. Prema mišljenju Mota /19/ i Koen /20/ očuvanje uređenja kratkog dometa kod stakala i amorfnih tela daje mogućnost stvaranja energijskih zona. Anderson /21/, Mot i Koen, Frič i Ovshinski /22/ su pokazali da u amorfnim telima mogu egzistirati rasplinuta (delokalizovana) elektronska stanja, čija se talasna funkcija prostire na širu oblast makroskopskih razmara. Gubanov /23/ je predložio da zonski model nekristalnih čvrstih tela takođe karakteriše postojanje i lokalizovanih elektronskih stanja, čije su talasne funkcije lokalizovane u oblasti nešto većoj od međuatomskog rastojanja. Energije ovih stanja su locirana pri samoj granici zona i zbog toga se gustina energijskih stanja ne menja skokovito na granici dozvoljene i zabranjene zone kao kod kristala. Sa druge strane, fluktuacije potencijalnih energija, zbog geometrijskog narušavanja mreže stakla (odsustvo uredenosti dugog dometa), mogu stvoriti energijska stanja koja se nalaze unutar granica zabranjene zone. Na slici 4.3.a. je data energijska šema gustine elektronskih stanja kod nekog tipičnog, besprimesnog, zasićenog i nekristalnog poluprovodnika. Kako se radi o idealnom poluprovodniku, gustine stanja provodne i valentne zone su međusobno simetrične, pa je Fermi nivo lociran na sredini zabranjene zone između njih. Krajevi zona se završavaju repovima u kojima se gustina stanja postepeno smanjuje. Elektronska stanja u repovima zadržavaju svoj karakter (valentna ili provodna) čak i u slučaju kada se repovi dveju zona međusobno prekrivaju.



Slika 4.3. Gustina energetskih stanja (a) i pokretljivost nosilaca nadelektrisanja (b) kod idealnih amorfnih poluprovodnika  
 $E_V$  i  $E_C$  – granice valentne i provodne zone  
 $E_B$  i  $E_A$  – granica lokalizovanih stanja valentne i provodne zone  
 $E'_V$  i  $E'_C$  – granica valentne i provodne zone u kristalu

Između delokalizovanih i lokalizovanih stanja postoje granice, čije su energije na slici 4.3. obeležena sa  $E_C$  i  $E_V$  za provodnu i valentnu zonu, respektivno. Na ovoj

granici pokretljivost nosioca naelektrisanja (Slika 4.3.b) se višestruko povećava (i za 3 reda veličine /20/) uslovljeno različitim mehanizmom transporta nosioca naelektrisanja u amorfnim poluprovodnicima. Kako se između valentne i provodne zone kod realnih amorfnih poluprovodnika uvek nalaze stanja konačne gustine, ne može se govoriti o zabranjenoj zoni u klasičnom smislu reči već se često koristi termin pukotina po pokretljivosti, koja predstavlja energijski procep u kojem se nalaze lokalizovana stanja sa izrazito malom pokretljivošću nosilaca naelektrisanja, ili je čak pokretljivost naelektrisanja jednaka nuli.

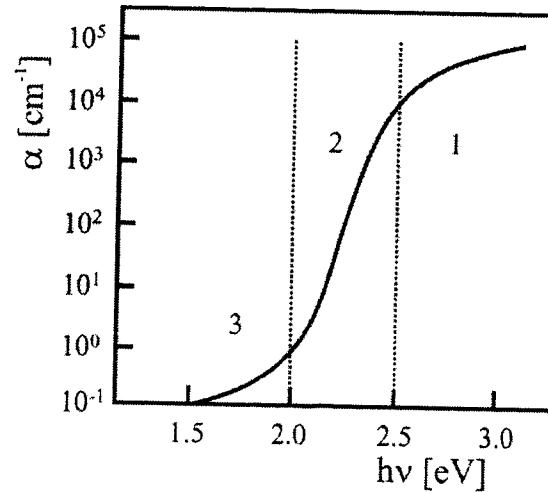
Visoka transparencija halkogenidnih stakala u IC oblasti je uslovljena malom energijom elektromagnetskog zračenja, koja je ispod energije pukotine pokretljivosti i ne može izazvati prenos elektrona iz valentne u provodnu zonu. Tek kada se energija fotona približi energiji procepa, javlja se apsorpcija fotona i aktivacija elektrona iz valentne u provodnu zonu (apsorpciona ivica).

Kratkotalasna granica spektra transparencije kod halkogenidnih amorfnih poluprovodnika se može podeliti u tri oblasti (Slika 4.4) koje nastaju usled tri različita mehanizma prenosa naelektrisanja iz valentne u provodnu zonu pri interakciji sa elektromagnetskim zračenjem.

Prema Taucu /24/ u oblasti sa velikim koeficijentom apsorpcije ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , oblast 1 na slici 4.4) apsorpcija elektromagnetskog zračenja je uslovljena prelazom elektrona iz delokalizovanih (rasplinutih) stanja valentne zone ( $E \leq E_V$ ) u delokalizovana stanja provodne zone ( $E \geq E_C$ ). Zbog približno paraboličnog oblika zavisnosti gustine stanja od energije iznad  $E_C$  i ispod  $E_V$ , frekventna zavisnost koeficijenta apsorpcije se može opisati jednačinom:

$$\alpha(\nu) = A \frac{[h\nu - (E_C - E_V)]^2}{h\nu} \quad (4.1)$$

gde je  $A$  konstanta sistema.



Slika 4.4. Zavisnost apsorpcionog koeficijenta od energije fotona za tipično halkogenidno staklo /24/.

Drugi mehanizam koji utiče na apsorpciju u ovoj oblasti apsorpcije ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  oblast 1 na slici 4.4) je prenos elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone ( $E \geq E_C$ ) ili iz delokalizovanih stanja valentne zone ( $E \leq E_V$ ) u lokalizovana stanja u repu provodne zone. Devis i Mot su gustine stanja u repovima aproksimirali linearom funkcijom energije /25/, tako da se apsorpcioni koeficijenti za ova dva preskoka mogu napisati jednačinama:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \frac{[h\nu - (E_A - E_V)]^2}{h\nu \Delta E_{\text{lok}}} \quad (4.2)$$

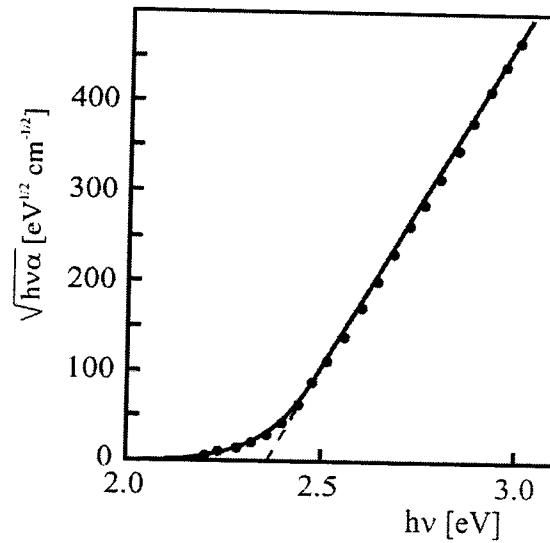
$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \frac{[h\nu - (E_C - E_B)]^2}{h\nu \Delta E_{\text{lok}}} \quad (4.3)$$

gde je  $\Delta E_{\text{lok}} = E_C - E_A = E_B - E_V$  energijska širina prodiranja lokalizovanih stanja unutar zabranjene zone.

Kako su jednačine (4.1)-(4.3) istog oblika, grafički prikaz  $\sqrt{\alpha h\nu}$  u funkciji od  $h\nu$  (Slika 4.5) omogućava da se ekstrapolacijom linearog kraja zavisnosti do preseka sa abscisom /25/, dobije širina optički zabranjene zone  $E_{\text{opt}} = E_C - E_V$ .

Drugu mogućnost ocene širine optički zabranjene zone dao je Štuke /26/. Ustanovio je da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent apsorpcije reda  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Sa druge strane rezultati merenja fotoprovodnosti dobro koreliraju sa veličinom  $E_g^{\text{opt}}$  koja se dobija kao energija pri kojem apsorpcioni koeficijent iznosi upravo  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Zato se ovaj kriterijum široko koristi za ocenu optički zabranjene zone amorfnih poluprovodnika. Međutim, na ovaj način dobijene energije su uvek za  $0.1 - 0.2 \text{ eV}$  veće od širine optički zabranjene zone dobijene grafičkom ekstrapolacijom /27/.

Oblast ispod  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (oblast 2 na slici 4.4.) karakteriše eksponencijalan pad koeficijenta apsorpcije sa smanjivanjem energije upadnog fotona. Mehanizam



Slika 4.5. Kraj apsorpcije amorfног  $\text{As}_2\text{S}_3$  pri sobnoj temperaturi /20/

apsorpcije se opisuje preskocima elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja dna provodne zone i delokalizovanih stanja pri vrhu valentne u rep provodne zone. Koeficijent apsorpcije se može opisati Urbanovom jednačinom /28/:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 e^{-\gamma \frac{E_g^{opt} - h\nu}{kT}} \quad (4.4)$$

gde je  $\gamma$  konstanta materijala koja određuje nagib apsorpcionog kraja, a predekspONENT  $\alpha_0$  predstavlja koeficijent apsorpcije pri rezonantnoj apsorpciji ( $h\nu = E_g^{opt}$ ). Za navedenu formulu još uvek nije nađeno adekvatno teorijsko objašnjenje. Postoji nekoliko različitih pristupa kojima je pokušano da se objasni ovakvo ponašanje kraja optičke apsorpcije.

Ispod vrednosti  $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$  (oblast 3 na slici 4.4.) pojavljuje se još jedana specifičnost u karakteristici koeficijenta apsorpcije. Za niže vrednosti  $\alpha$  se može opisati jednačinom:

$$\alpha(\nu) = C e^{\frac{h\nu}{E_t}} \quad (4.5)$$

gde je  $E_t > kT / \gamma$ . U ovom delu nagib krive optičke apsorpcije ne zavisi od temperature, izuzimajući slučajeve kada se radi o vrlo visokim temperaturama. Strmina zavisnosti apsorpcionog koeficijenta u ovoj oblasti bitno zavisi od savršenosti strukture stakla.

Jedna od mogućih tehnik za određivanje koeficijenta apsorpcije je merenje transparencije i refleksije odabranog uzorka, pripremljenog u formi tankih planparalalnih ploča. Za slučaj višestruke refleksije pri normalnom upadnom zraku, talasna optika daje sledeće jednačine za koeficijent refleksije (R), transparencije (T) i apsorpcije (A) /27/:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.6)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-r)^2 r e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.7)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} = (1-r) \frac{1-e^{-\alpha d}}{1-re^{-\alpha d}} \quad (4.8)$$

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.9)$$

gde je  $\alpha$  – koeficijent apsorpcije;  $r$  – koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji;  $n$  – indeks prelamanja;  $k$  – indeks apsorpcije;  $\lambda_0$  – talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji  $v$ ;  $I_A$ ,  $I_R$ ,  $I_T$  su apsorbovani, reflektovani i propušteni deo, respektivno, upadnog elektromagnetskog zračenja  $I_0$ . Veličina  $k$  praktično ne utiče na veličinu  $r$ , ako je ispunjeno da je  $k \leq 0.1$ , tj.  $\alpha \lambda \leq 1$ .

Za veoma male vrednosti  $\alpha$  ( $\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ), može se smatrati da je apsorpcija jednak nuli ( $A=0$ ), pa će izraz za refleksiju imati oblik:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1} \quad (4.10)$$

a  $k$ - indeks apsorpcije. On se može zanemariti za  $\lambda < 10 \mu\text{m}$  i  $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Prema ovim uslovima se koeficijent apsorpcije može izraziti:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (4.11)$$

gde je  $d$  – debљina pločice.

Ukoliko se radi o materijalima sa malim koeficijentom refleksije i velike transmitivnosti (mala debљina pločice) jednačina (4.11) se može aproksimativno napisati /27/:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (4.12)$$

Znači da se može merenjem samo transparencije uzorka u formi planparalelnih tankih pločica dobiti veličina apsorpcionog koeficijenta poluprovodničkog materijala.

## 4.2. TRANSPARENCIJA $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

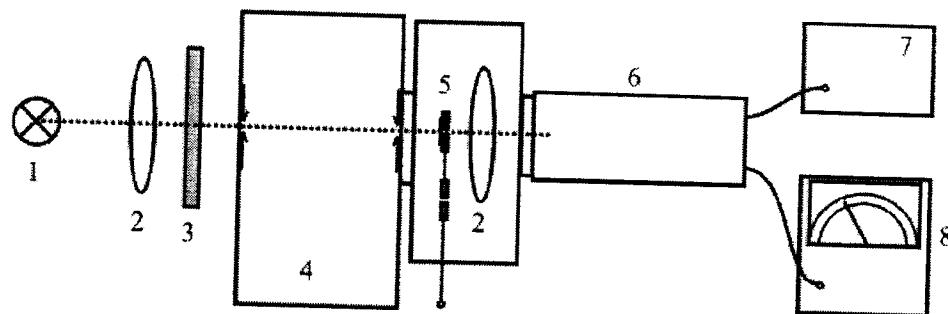
Polazeći od sintetisanog stakala pripremljene su visokopolirane planparalelne pločice kako bi poslužile kao objekat u eksperimentima za određivanje transparentnih karakteristika uzorka. Komadi masivnih uzorka (koji su prethodno prošli kontrolu optičkim mikroskopom zbog eventualnih nehomogenosti i defekata) mehanički su obrađivani abrazivnim prahovima (karborundum) različite krupnoće zrna (od 260 do 28  $\mu m$ ). Odgovarajuća forma uzorka je dobijena uz pomoć specijalnog držača u čijoj se osnovi nalazi metalni cilindar koji služi kao nosač uzorka. Završno poliranje do visokog ogledalskog sjaja izvedeno je pomoću praha  $Al_2O_3$ , veličine zrna 0.3  $\mu m$  na svilenoj tkanini. S obzirom da je za prihvatljiv rezultat, koji bi omogućio primenu jednačine (4.12.) potrebno pripremiti izuzetno tanak uzorak, pribeglo se nizu sukcesivnih merenja na pločicama različitih debljin. Uobičajeno je da se, zavisno od transparentnosti materijala prva merenja beleže na pločicama reda milimetra, te da se nadalje vrši stanjivanje i merenje na istom preparatu.

U ovom radu eksperiment je izведен na pet različitih debljin, koje su date u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Debljine pločica za staklo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

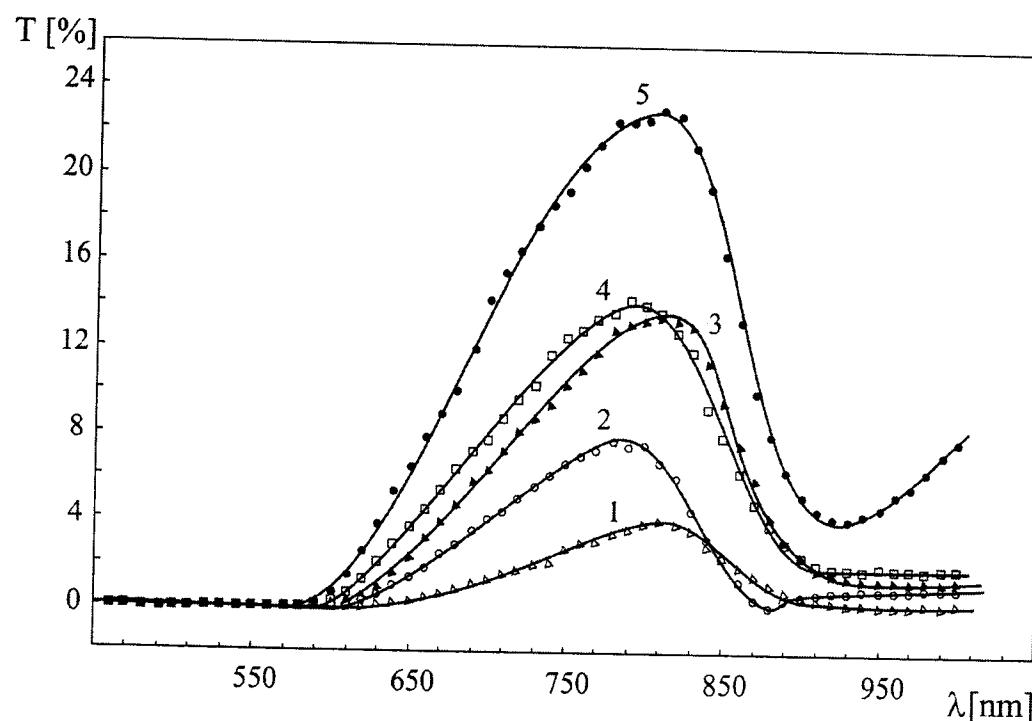
$d_1 [mm]$	$d_2 [mm]$	$d_3 [mm]$	$d_4 [mm]$	$d_5 [mm]$
0.600 (5)	0.480 (5)	0.300 (5)	0.280 (5)	0.220 (5)

Za merenje spektra transparencije uzorka u opsegu od 400÷1000 nm korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 4.6. Kao izvor svetlosti korišćena je sijalica sa volframovim vlaknom, monohromator je bio SPM2 (Carl Zeiss Jena) sa optičkom rešetkom (650 zareza po mm), u oblasti talasnih dužina od 400–600 nm apsorpcioni filter je bio VG5, dok je za oblast 600–1000 nm korišćen filter OG5. Fotomultiplikator EMI 9684B (fotokatoda S-20) je bio priključen na izvor visokog napona, dok je fotostruja merena odgovarajućim DC multimetrom PHILIPS RM 2436/06. Pri izlazu monohromatizovana svetlost se sukscesivno propušta kroz uzorak zalepljen za držač određenog otvora ( $\Phi \approx 2 mm$ ) ili kroz prazan držač istog otvora. U prvom slučaju se meri fotostruja transmitovane, a u drugom upadne svetlost.



Slika 4.6.. Aparatura za merenje spektara transparencije u intervalu  $\lambda=400-1000\text{ nm}$  1 – izvor zračenja; 2 – kondenzorska sočiva; 3 – filter; 4 – monohromator; 5 – držač uzorka; 6 – fotomultiplikator; 7 – izvor visokog napona; 8 – merač fotostruje.

Transparentni spektri u vidljivoj i bliskoj IC oblasti ( u intervalu talasnih dužina od  $400-1000\text{ nm}$ ) za stakalo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  su prikazani na slici 4.7.Oni su snimljeni na sobnoj temperaturi za debljine planparalelnih pločica od  $0.60-0.22\text{ mm}$ .



Slika 4.7. Spektar transparencije za staklo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  : 1 –  $d=0.60\text{ mm}$ ; 2 –  $d=0.48\text{ mm}$ ; 3 –  $d=0.30\text{ mm}$ ; 4 –  $d=0.28\text{ mm}$ ; 5 –  $d=0.22\text{ mm}$

Na prvi pogled je vidljivo postojanje jasne kratkotalasne granice. Zbog male

transparencije uzoraka i relativno niske osetljivosti detektora, transparentni spekti za  $\lambda > 830 \text{ nm}$  nisu pouzdan reprezent ispitivanog materijala, već pre svega, ukazuju na nedostatak eksperimentalne aparature. Svakako da bi se ovo barem delimično moglo ublažiti ili čak eliminisati da je bilo moguće pripremiti znatno tanju planparalelnu pločicu. Međutim, mehaničke karakteristike sintetisanog stakla to nisu omogućavale.

U tabeli 4.2. date su vrednosti struje detektora za talasne dužine 830 do 1000 nm, gde je  $I_S$  - struja detektora za standard (bez uzorka), a  $I_U$  - struja detektora za uzorak. Izabrana je jedna od snimanih debljina ( $d=0.48 \text{ mm}$ ) kako bi se ilustrovalo da je reč o veoma malim strujama.

*Tabela 4.2. Vrednosti struje detektora za debljinu uzorka*

*0,48 mm, u intervalu 830-1000 nm*

$\lambda [\text{nm}]$	$I_S [\mu\text{A}]$	$I_U [\mu\text{A}]$
1000	0.900	0.0090
990	0.900	0.0088
980	0.950	0.0090
970	0.950	0.0085
960	0.975	0.0082
950	1.000	0.0085
940	1.000	0.0088
930	1.000	0.0080
920	1.000	0.0075
910	0.950	0.0065
900	0.950	0.0060
890	0.900	0.0040
880	0.900	0.0010
870	0.900	0.0040
860	0.900	0.0110
850	0.975	0.0230
840	1.100	0.0350

Polazeći od činjenice da transparencija nekog materijala najdirektnije zavisi od debljine istog, bilo je za očekivati da će se rezultati ponašati upravo onako kako ilustruje slika 4.7.

S druge strane, bitno je istaći da se maximum uvek nalazi na približno istoj talasnoj dužini oko 810 nm (Tabela 4.3.).

Tabela 4.3. Zavisnost maksimuma transparencije od debeline

uzorka i talasne dužine

d [mm]	T <sub>max</sub> [%]	λ [nm]
0.60	4.054 (5)	810
0.48	7.746 (5)	810
0.30	13.442 (5)	810
0.28	14.283 (5)	820
0.22	22.731 (5)	810

### 4.3. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

Širina zabranjene zone ili gep ( $E_g$ ) je jedan od fundamentalnih parametara svakog poluprovodnika. Nasuprot kristalnim poluprovodicima, gep kod amorfnih poluprovodnika kao što je ranije naglašeno nije precizno definisan (pojava delokalizovanih i lokalizovanih stanja) /29/.

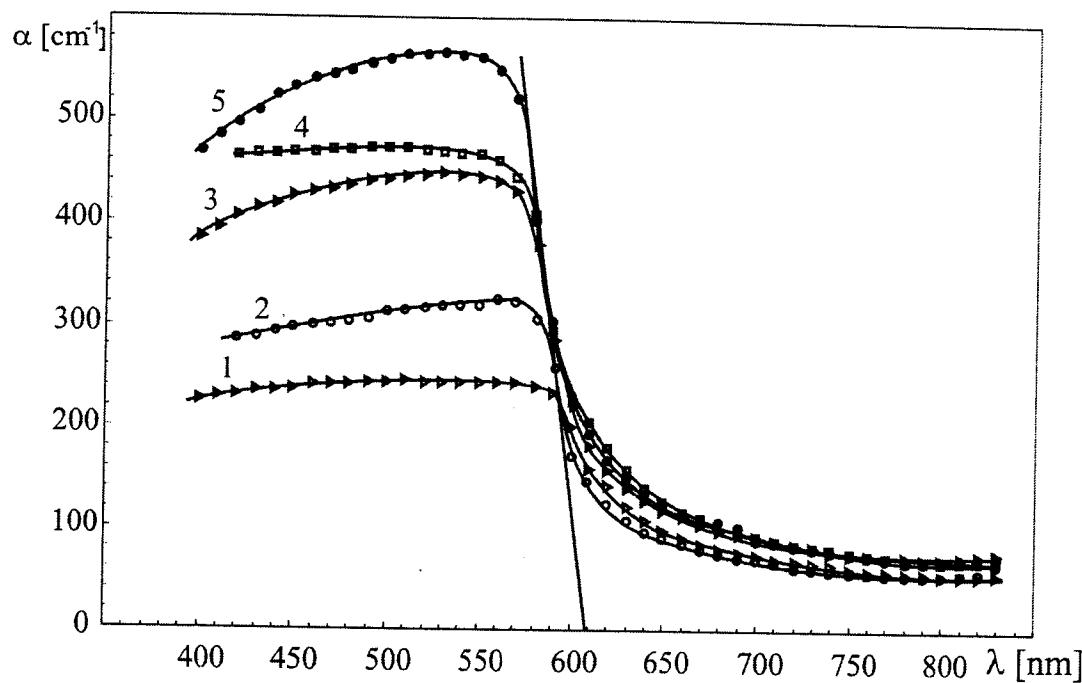
Granicu intervala transparencije neuređenih sistema u oblasti kratkih talasa predstavlja apsorpcija do koje dolazi usled prelaza elektrona iz valentne zone u provodnu zonu. Pošto se radi o optičkom pobuđivanju nosilaca, ova kratkotalasna granica odgovara širini optički zabranjene zone  $E_g^{opt}$ .

Kako je već istaknuto, jedan od načina za određivanje širine optički zabranjene zone, koji je korišćen i u ovom radu, zasniva se na ekstrapolaciji linearne dela apsorpcione krive u oblasti Urbahovog kraja. Presek ekstrapolisane zavisnosti sa apscisnom osom određuje kratkotalasnu granicu  $\lambda_g$ , na osnovu koje se korišćenjem relacije:

$$E_g^{opt} = h \frac{c}{\lambda_g} \quad (4.13)$$

izračunava širina optički zabranjene zone.

Na slici 4.8. prikazana je zavisnost koeficijenata apsorpcije uzorka ispitivanog stakla od talasne dužine. Koeficijent apsorpcije je računat na osnovu relacije (4.12).



Slika 4.8. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo  $\text{As}_{25}\text{Sb}_{12}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ :

1 –  $d=0.60 \text{ mm}$ ; 2 –  $d=0.48 \text{ mm}$ ; 3 –  $d=0.30 \text{ mm}$ ;  
4 –  $d=0.28 \text{ mm}$ ; 5 –  $d=0.22 \text{ mm}$

Kratkotalasna granica  $\lambda_g$  koja je dobijena ekstrapolacijom linearnih delova zavisnosti  $\alpha=f(\lambda)$  do preseka sa apscisnom osom je:

$$\lambda_g = 608.5(5) \text{ [nm]} \quad (4.14)$$

Na osnovu relacije (4.13.) dobije se:

$$E_g^{opt} = 2.037(2) \text{ [eV]} \quad (4.15)$$

Pošto je, kao što je već detaljno objašnjeno u poglavlju 3., određena disperzija indeksa prelamanja, moglo se pristupiti određivanju koeficijenta  $\alpha$  koristeći izraz koji uzima u obzir korekciju koeficijenta apsorpcije na veličinu indeksa prelamanja, po obrascu (4.10.).

Eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja su izmerene u intervalu talasnih dužina od 600 nm do 1900 nm sa korakom od 50 nm. S druge strane transparencija je merena sa korakom od po 10 nm, a specifičnost krive apsorpcije je zahtevala da se razmatra forma ove zavisnosti u intervalu i znatno ispod 600 nm (konkretno od 400 do 700 nm).

Da bi korigovana vrednost koeficijenta  $\alpha$  bila prikazana na isti način (u istom intervalu i sa istim korakom talasnih dužina), kao i njegove eksperimentalne vrednosti pošlo se od relacije koja povezuje indeks prelamanja i talasnu dužinu elektromagnetskog zračenja:

$$n = \sqrt{A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + 1} \quad (4.16)$$

gde je  $\lambda$  – talasna dužina,  $A$  – ukupna sila oscilatora elektronskog sistema;  $\lambda_0$  – talasna dužina svojstvenih energija oscilatora. Vrednosti  $A$  i  $\lambda_0$  su određene u poglavljiju 3 relacije (3.14. i 3.15.).

Vrednosti tako izračunatih indeksa prelamanja (izraz 4.16.) u funkciji talasne dužine prikazani su u tabeli (4.4.).

Tabela 4.4. Teorijski izračunati indeksi prelamanja za date talasne dužine

$\lambda$ [nm]	n						
820	2.506	720	2.545	620	2.609	520	2.727
810	2.509	710	2.550	610	2.617	510	2.744
800	2.512	700	2.555	600	2.626	500	2.764
790	2.516	690	2.560	590	2.636	490	2.784
780	2.519	680	2.566	580	2.647	480	2.806
770	2.523	670	2.572	570	2.658	470	2.831
760	2.527	660	2.579	560	2.670	460	2.858
750	2.531	650	2.586	550	2.682	450	2.888
740	2.535	640	2.593	540	2.696	440	2.921
730	2.540	630	2.601	530	2.711	430	2.959

Da bi se mogao iskoristiti izraz (4.11.) za korigovani koeficijent apsorpcije, ovako izračunate vrednosti indeksa prelamanja su uvrštene u izraz (4.10.).

Na slici 4.9. je prikazana disperzija koeficijenata apsorpcije, koja je dobijena uzimajući u obzir korekciju za regularnu refleksiju, odnosno indeks prelamanja, za debljinu uzorka 0.22 mm.

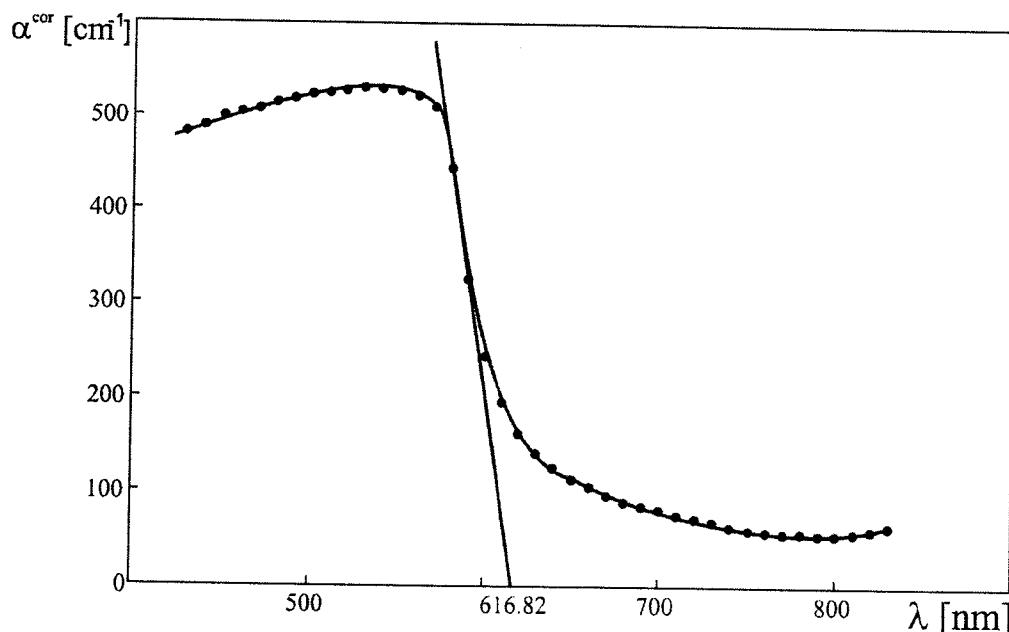
Takođe je određena kratkotalasna granica kao i širina zabranjene zone ( $E_g^{opt-cor}$ ).

Kratkotalasna granica  $\lambda_g$  koja je opet dobijena ekstrapolacijom linearног dela zavisnosti  $\alpha=f(\lambda)$  do preseka sa apscisnom osom je:

$$\lambda_g^{cor} = 616.8 (5) \text{ [nm]} \quad (4.17)$$

Na osnovu relacije 4.13. dobija se:

$$E_g^{opt-cor} = 2.010 (2) \text{ [eV]} \quad (4.18)$$



Slika 4.9. Korigovana disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  debeline 0.22 mm

Vrednosti  $E_g^{opt-cor}$  se neznatno razlikuju od  $E_g^{opt}$  (relativna greska je  $\delta=1.3\%$ ) tako da se može zaključiti da se sa zadovoljavajućom tačnošću za proračun može koristiti i aproksimativan izraz za koeficijent apsorpcije dat relacijom (4.12).

#### 4.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena (IC) oblast spektra obuhvata oblast talasnih dužina od  $0.75 \mu m$  do približno  $1 mm$ . Analiza IC spektra neke supstance je od naročitog značaja, s obzirom da se u ovoj oblasti spektra ispoljavaju vibracioni i rotacioni prelazi njenih molekula, a čija spektroskopska aktivnost zavisi od simetrije molekula. Na taj način se iz IC spektra date supstance može doći do značajnih podataka o realizovanoj koordinaciji u molekulu, tipovima izomerije, stepenu hidratacije itd.

Usled svog oscilovanja molekuli poseduju energiju. Frekvencija oscilovanja data je izrazom:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.19)$$

gde je  $\mu$  redukovana masa molekula, a  $k$  konstanta sile.

Energinski nivoi su dati relacijom:

$$E_V = h\nu_0 \left( V + \frac{1}{2} \right) \quad (4.20)$$

gde je  $V$  vibracioni kvantni broj koji može imati vrednosti  $0, 1, 2, 3, \dots$

Molekuli sa  $N$  atoma ( $N > 2$ ) imaju  $3N-6$  osnovnih vibracija i isto toliko vibracionih kvantnih brojeva, pri čemu je energija data relacijom:

$$E_V = h\nu_1 \left( V_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left( V_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left( V_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots + h\nu_N \left( V_N + \frac{1}{2} \right) \quad (4.21)$$

Stanje sa energijom  $E_0$  se naziva osnovno stanje, a prelaz koji odgovara energiji prelaza sa stanja za  $V=1$ , ima odgovarajuću frekvenciju apsorpcione energije koja se naziva osnovnom vibracijom.

Prelazi koji odgovaraju apsorpciji između osnovnog stanja i stanja za veće vrednosti vibracionog kvantnog broja  $V$ , imaju i višestruko veće vrednosti frekvencija i nazivaju se viši harmonici.

Dešava se da dolazi do slaganja harmonika i tako nastaju kombinacione trake. Pritom su intenziteti spektralnih linija koje odgovaraju višim harmonicima i kombinacionim trakama manjeg intenziteta od intenziteta linija koje su posledica energijskih prelaza sa osnovnih vibracija. Frekvencije nekih osnovnih vibracija mogu biti međusobno jednake. Na taj način spektar se može uprostiti, a ovakve vibracije se nazivaju degenerisane /18/.

U bliskoj IC oblasti, od  $0.78$  do  $2 \mu\text{m}$ , apsorpcija je relativno slaba jer potiče od viših harmonika i kombinacionih traka.

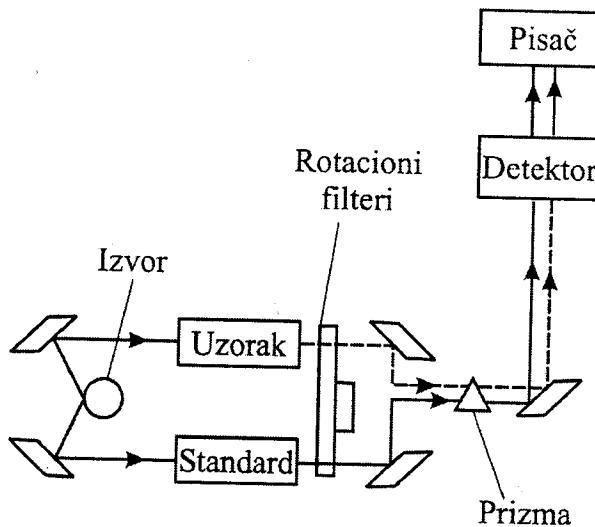
U dalekoj IC oblasti, preko  $40 \mu\text{m}$ , nalaze se osnovne vibracije u kojima učestvuju teži atomi. Realizacija merenja vezana za daleku IC oblast povezana je sa velikim teškoćama. One proizilaze pre svega iz problema vezanih za precizno merenje intenziteta niskih energija (radi se o oblasti talasnih brojeva sa vrednostima manjim od  $250 \text{ cm}^{-1}$ ). Istovremeno veoma je složen zadatak eliminisanje relativno značajnog fona kojeg unose toplotne vibracije /18/.

Eliminisanje ovih problema u značajnom stepenu omogućuje drugi pristup detektovanja i merenja efekata vezanih za niskoenergijske vibracije. Naime u spektru rasejanog zračenja mogu se zapaziti komponente vezane i za veće i za manje talasne dužine. Ova pojava se naziva kombinaciono rasejanje, ili češće Ramanov efekat.

Poreklo Ramanovih spektara leži u elektronskoj polarizaciji, koja je prouzrokovana upotrebljenim vidljivim ili UV zračenjem. Naime, uslov za nastajanje Ramanskog efekta je da dato oscilovanje molekula proizvodi promenu njegove polarizabilnosti, a to se odnosi i na potpuno simetrične vibracije koje su pak u IC spektroskopiji neaktivne. Zato se ove dve metode nadopunjaju. Ukoliko je molekul osvetljen monohromatskom svetlošću frekvencije  $\nu$ , tada osim emisije svetlosti iste frekvencije  $\nu$ , zbog indukovane elektronske polarizacije dolazi i do emisije svetlosti frekvencije  $\nu \pm \nu_i$  (Ramanovo rasejanje). Frekvencija  $\nu_i$  predstavlja frekvenciju oscilatornih prelaza rasejavajućeg molekula. Intenzitet linije Ramanovog spektra je veoma slab, a odnosi intenziteta antistoksova ( $\nu + \nu_i$ ) i stoksova ( $\nu - \nu_i$ ) linija je određen odnosom naseljenosti pobuđenog oscilatornog i osnovnog nivoa. Pri nižim temperaturama intenzitet stoksove linije je mnogo veći od intenziteta antistoksove. Pri uvećanju temperature naseljenost pobuđenih nivoa raste, a samim tim i intenzitet antistoksova linija /30/.

---

Razlikuju se dve vrste vibracija. Jedno su tzv. valentne, prilikom kojih se istežu i skraćuju hemijske veze. U drugu grupu spadaju deformacione vibracije koje dovode do promene uglova veza. U zavisnosti od smera oscilovanja pojedinih atoma, valentne vibracije se dele na simetrične i antisimetrične, a deformacione vibracije na rocking oscilacije, deformacione oscilacije van ravni i torzionalne oscilacije /31/.



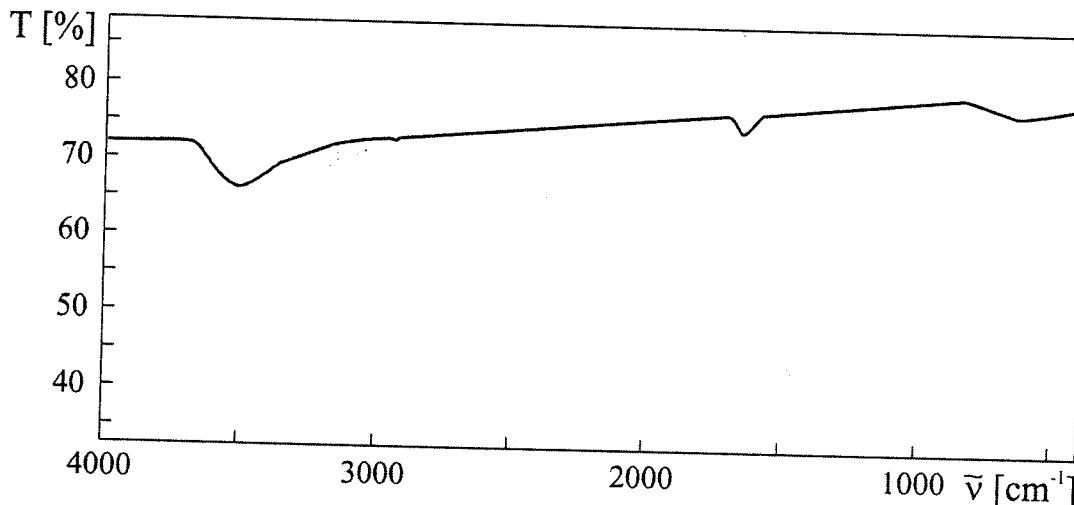
Slika 4.10. Šematski prikaz infracrvenog spektrometra

IC spektar uzorka je snimljen pomocu dvozračnog infracrvenog spektrofotometra čija je šema data na slici 4.10.

IC zračenje iz izvora se pomoću jednog ravnog i dva konkavna ogledala deli na dva snopa. Oba zraka, referentni i zrak uzorka prolaze kroz prostor za smeštaj uzorka (isprekidane linije). Zraci dolaze do optičkih češljeva, koji uvlačenjem ili izvlačenjem propuštaju veći ili manji deo zračenja. Pritom jedan česalj ima ulogu umanjivanja jačine zračenja referentnog snopa, a drugi česalj obično propušta ceo snop. Oba zraka potom bivaju kombinovana pomocu rotirajućeg sektorskog ogledala, koje naizmenično propušta jedan zrak, a drugi reflektuje nazad. Sistemom ogledala, propušteno zračenje se dovodi do monohromatora (prizma), a zatim i na otvor i filter do konkavnog ogledala koje fokusira zračenje na detektor. Najčešći tip detektora je termopar. Signal sa detektora se vodi na ordinatu registrujućeg uređaja, a položaj monohromatora je povezan sa apscisom.

Čvrsti uzorci se snimaju pomešani u odgovarajućem odnosu sa praškastim kalijum bromidom visoke čistoće. Smeša se homogenizuje u ahatnom tarioniku, a tabletiranje se izvodi pomoću hidraulične prese. Tableta se u nosaču stavlja na put IC zračenja, pri čemu referentni zrak prolazi kroz vaduh. Tečni uzorci se snimaju kao film između pločica od materijala koji propušta IC zračenje (KBr, CsJ).

Karakterističan spektar stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  u srednjoj IC oblasti je prikazan na slici 4.11. Primetan je širok opseg transparencije u IC oblasti ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ).



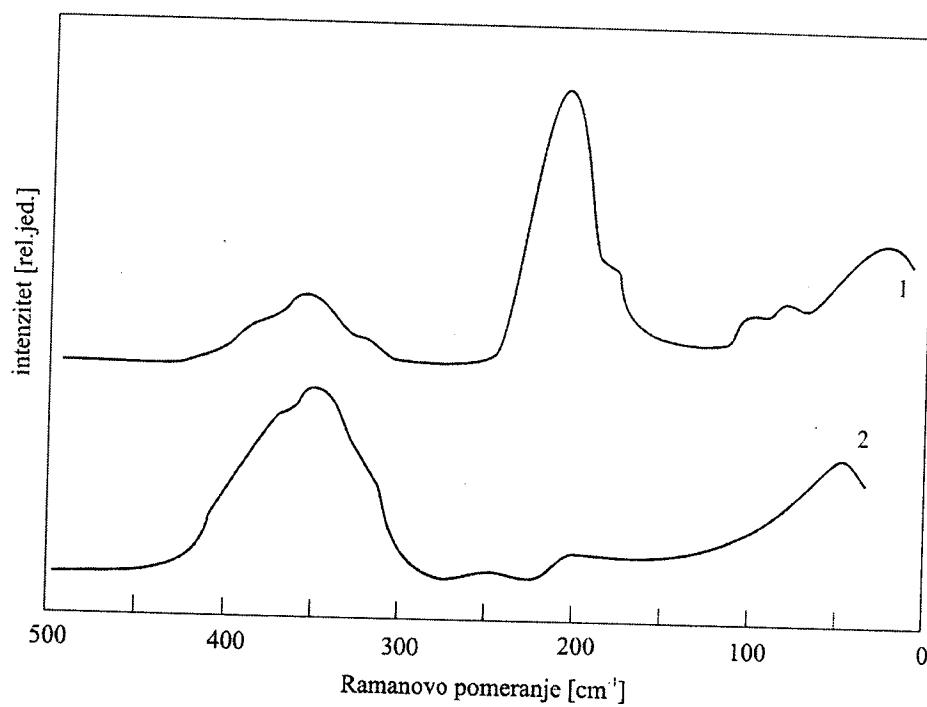
Slika 4.11. IC. spektar stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

Dva apsorpciona pika, vidljiva na spektrima, su posledice optičke aktivnosti nosača za snimanje. Naime apsorpcioni pik na  $3463.14\text{ cm}^{-1}$  se javlja usled prisustva apsorbovane vode u KBr i posledica je apsorpcije O-H veze molekula vode. Pik na  $1637.13\text{ cm}^{-1}$  potiče od prisustva OH grupe u podlozi.

Ovakva transpatencija se mogla i očekivati (Slika 4.2.), jer je poznato da su vibracione energije koje odgovaraju mogućim vezama ovde prisutnih konstituenata u dalekom IC području /1/. Tako da intenzivna apsorpcija može očekivati tek na energijama ispod  $0.005\text{ eV}$  ( $400\text{ cm}^{-1}$ ).

Kad je reč o halkogenidnim sistemima rezultati koji daju vrlo značajne podatke, a koji se u kombinaciji sa drugim metodama, koriste za definisanje moguće strukturne mreže, su oni dobijeni na osnovu Ramanovih spektara i spektara u dalekoj IC oblasti. To, po pravilu služi za direktnu ili indirektnu potvrdu mogućnosti egzistencije

strukturnih jedinica čije se prisustvo prepostavlja shodno rezultatima mehanizma termičke dekompozicije ili spektara difrakcije na prahu na povišenim temperaturama.



Slika 4.12. Ramanovi spektri stakla: 1 - AsSI, 2 - As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Kako bi u slučaju ispitivanog stakla bilo za očekivati postojanje, pre svega, strukturalnih jedinica AsS, SbS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AsI<sub>3</sub>, AsSI, SbSI i, eventualno atoma elementarnog sumpora u višku, apsorpcione trake bi se pojavile na oko  $250\text{ cm}^{-1}$  (oscilacije veza As -S u bipiramidama AsS<sub>3/2</sub>), na oko  $350\text{ cm}^{-1}$  (od simetričnih valentnih oscilacija veze As -S u trigonalnim piramidama AsS<sub>3</sub> koje čine strukturne jedinice As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), na oko  $360\text{ cm}^{-1}$  (oscilacije veza As -S koje postoje u strukturnoj jedinici AsSI) /32, 33/, jasno je da su rezultati prikazani na slici 4.12. upravo rezultati koji samo potvrđuju visoku transparentnost, a ne i identifikaciju nekih strukturalnih formi, jer eksperimentalna aparatura nije pokrivala pomenutu spektralnu oblast.

## ZAKLJUČAK

U okviru eksperimentalnog rada izvršena je sinteza uzorka  $\text{As}_{25}\text{Sb}_{12}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ . Proverena je homogenost i amorfnost dobijenog stakla i određena je gustina uzorka metodom hidrostatičkih terazija ( $\rho = 3.835(5) \text{ g/cm}^3$ ). Izmerena je disperzija indeksa prelamanja u intervalu talasnih dužina od 600-1900 nm, pri čemu je utvrđeno da uzorak poseduje normalnu disperziju. Linearizacijom indeksa prelamanja određena je sila oscilatora  $A=4.67(3)$  i talasna dužina sopstvenih oscilacija  $\lambda_0=278.60(4) \text{ nm}$ . Transparentnost uzorka je ispitivana za 5 različitih debljina visoko poliranih planparalelnih pločica. Na osnovu dobijenih podataka izračunate su disperzije koeficijentā apsorpcije, te je metodom ekstrapolacije linearogn dela apsorpcionih krivih određena vrednost širine optički zabranjene zone od  $E_g=2.037(2) \text{ eV}$ . IC spektar uzorka u intervalu talasnih dužina 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> snimljen je pomoću dvozračnog IC spektrometra i pritom je utvrđeno da uzorak u ovom području ne poseduje vibracione, oscilatorne i rotacione prelaze.

---

## LITERATURA

1. Lukić S. R., Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (1991)
2. Lukić S. R., Petrović D. M. „Složeni amorfni halkogenidi”, Univerzitet u Novom Sadu (2002)
3. Bennett C. H., Chaudhari P., Moruzzi V., Steinhardt P., Phil. Mag. A. 40, 485 (1979)
4. Malinovsky V.K., Zhdanov V.G., J. Non-cryst. Sol. 51, 1 (1982)
5. Zachariasen W. N., J. Amer. Ceram. Soc., 54, 10 (1932) 3841
6. Баран Н.Ю., Герасименко В. С., Довгошев Н.И., Фирцак Ю.Ю., Лукша О.В., УЖР, 23, 2 (1978) 338
7. Hilton A.R., Glass Ind., 48, 550 (1967)
8. Uhlmann D.R., J. Non-cryst. Sol., 7, 337 (1972)
9. Туряница И. Д., Коперлес Б. М.: „Issledovanie oblasti stekloobrazovaniya v sisteme Sb-S-I”, Неорган. Материалы, Изв. АН СССР, 9, 5 (1973)
10. Flashen S. S., Pearson A. D., Northover W. R., J. Amer. Ceram. Soc., 42, 450, (1959), 43, 274 (1960)
11. Štrbac G., Lukić S.R., Avramov M.I.: „Dobijanje amorfnih keramika u sistemu As-Sb-S-I”, Bilten instituta za nuklearne nauke Vinča, 8 (2003) 0354-9097
12. R. de L. Kroning, H.A. Kramers : Zur theorie der Absorption und Disperzion in der Rontgenspektren, Z. Phys. 48, 174 (1928.)
13. Bricaud A., Morel A., Applied Optics, 25, 581 (1986)
14. Свечников С. В., Химинец В. В., Довгошев Н. И., „Сложные некристаллические халкогениды и халкогалогениды и их применение в оптоэлектронике”, Наукова думка, Київ, 193 с, (1992)
15. Lukić S.R., Manić V., Đurić-Stojanović B., Gut I.O., Zbornok radova sa 10 konferencije fizičara jugoslavije, 115 (2000)
16. Bricaud A., Morel A., Applied Optics, 25, 581(1986)
17. Лукша О.В., Фирцак Ю.Ю., Добошев Н.И., Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. Т.14, №7, 1236 (1978)
18. Petrović D. M., Lukić S. R., „Eksperimentalna fizika kondenzovane materije”, Univerzitet u Novom Sadu (2000)
19. Mott N.F., Advan. Phys. 16, 49 (1967)
20. Cohen M.N., J. Non-Cryst. Solids, 2, 432 (1970); 4, 391 (1970)
21. Anderson P.W., Phys. Rev., 109, 1492 (1958)
22. Cohen M.N., Fritzsche H., Ovshinsky, Phys. Rev. Lett, 22, 1065 (1969)

23. Gubanov A.I., „Quantum Elektron Theory of Amorphous Conductors”, Consultants Burean, New York (1965).
  24. Tauc J., Mat. res. Bull. Vol 5, 721 (1970)
  25. Mott N.F., Davis E.A., „Electron Processes in Non-Crystalline Materijals”, Clarendon Press. Oxford, 1971, Second Edition, Oxford (1979)
  26. Stuke J., Non-Cryst. Solids, 4, 1 (1971)
  27. Фельц А., „Аморфые стаклообразные неорганические твердые тела”, Мир, Москва (1986)
  28. Urbach F., Phys. Rev., 92, 1324 (1953)
  29. Frova A., Selloni A.; In: „Tetrahedraly Bonded Amorphous Semiconductors”, Ed. by Adler D., Fritzsche H., Plenum Press, New York-London, 271 p. (1985),
  30. Lucovsky G., Galeener F. L., Keezer R. C., Geils R. H., Six H. A., Phys. Rev., B10, 5134 (1974)
  31. Milosavljević S.M., „Strukturne instrumentalne metode”, Hemski fakultet, Beograd (1994)
  32. Пинзеник В. П., Химинец В. В., “Оптоэлектроника и полупров. техника”, 17, 10 (1990)
  33. Lukić S.R., Petrović D.M., Skuban S.J., Radonjić R., Cvejić Ž., Jurnal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5,5,1223 (2003)
-



Radenko Kisić je rođen 01.09.1971. godine u Mostaru, Republika Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu pohađao je u Mostaru, srednju mašinsku školu završio u Mostaru 1990. godine. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, smer diplomirani fizičar, upisao je 2000. godine.

---

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Identifikacioni broj:

**IBR**

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

**TD**

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

**TZ**

Vrsta rada: Diplomski rad

**VR**

Autor: Radenko Kisić

**AU**

Mentor: dr Svetlana Lukić, redovni profesor

**MN**

Naslov rada: Tehnologija dobijanja i optička svojstva stakla  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$

**NR**

Jezik publikacije: srpski (latinica)

**JP**

Jezik izvoda: srpski/engleski

**JI**

Zemlja publikovanja: Srbija

**ZP**

Uže geografsko područje: Vojvodina

**UGP**

Godina: 2006

**GO**

Izdavač: Autorski reprint

**IZ**

Mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

**MA**

Fizički opis rada:

**FO**

Naučna oblast: Fizika

**NO**

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije

**ND**

Predmetna odrednica/ ključne reči: Sinteza uzorka, transparencija, disperzija indeksa prelamanja, koeficijent apsorpcije

**PO**

**UDK**

Čuva se: Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

**ČU**

Važna napomena:

nema

**VN**

---

Izvod:  
**IZ** U ovom radu ispitivane su optičke osobine uzorka  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{5}$ . Objasnjen je način na koji je ovaj uzorak sintetisan, izmerena je disperzija indeksa prelamanja u intervalu talasnih dužina 600-1900 nm i utvrđeno da sintetisani uzorak poseduje normalnu disperziju. Na osnovu ovih eksperimentalnih rezultata izračunata je snaga oscilatora i talasna dužina sopstvenih oscilacija. Izvršeno je snimanje transparencije na 5 različitih debljina i na osnovu dobijenih rezultata određena je širina optički zabranjene zone. Takođe je snimljen IC spektar uzorka i utvrđeno da u srednjem IC području ovaj uzorak nema oscilatorne ni rotacione prelaze.

Datum prihvatanja  
teme od NN veća:  
**DP** 06.09.2006.

**DO**

Članovi komisije:

**KO**

Predsednik: dr Dragoslav Petrović, redovan profesor, predsednik  
član: dr Svetlana Lukić, redovni profesor, mentor  
član: dr Radomir Kobilarov, redovan profesor, član

---

---

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

**ANO**

Identification number:

**INO**

Document type: Monograph publication

**DT**

Type of record: Textual printed material

**TR**

Content code: Final paper

**CC**

Author: Radenko Kisić

**AU**

Mentor/comentor: Svetlana Lukić, Ph. D., full professor

**MN**

Title: Technology of obtaining and optical properties of  $As_{25}Sb_{12}S_{48}I_{15}$  glass

**TI**

Language of text: Serbian (Latin)

**LT**

Language of abstract: English

**LA**

Country of publication: Serbia

**CP**

Locality of publication: Vojvodina

**LP**

Publication year: 2006

**PY**

Publisher: Author's reprint

**PU**

Publication place: Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

**PP**

Physical description: 5/182/32/0/71/0/3

**PD**

Scientific field: Physics

**SF**

Scientific discipline: Condensed Matter Physics

**SD**

Subject/ Key words: Synthesis of sample, transparency, dispersion of refraction index, absorption coefficient

**SKW**

**UC**

Holding data: Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

**HD**

Note: none

**N**

---

---

**Abstract:****AB**

In this paper optical properties of sample  $\text{As}_{25}\text{Sb}_{12}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$  were investigated. It is explained the way in which this sample was synthesized, it is measured dispersion of refraction index in interval 600-1900 nm of wavelengths and it is obtained that sample has normal dispersion. Based on this experimental data, the value of oscillators force and wavelength of self-oscillations were calculated. Transmission spectrum on 5 different thickness were recorded. Based on obtained results it was carried out optical band gap. IC spectrum of sample was also recorded and it was shown that sample hasn't got any oscillatory or rotation transitions in middle IC region.

