

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno - matematički fakultet
Institut za fiziku

Природно-математички факултет
Радна задатка: [нејасно]

Датум:		28. III 1985	
Ср. бр.	Бр. р.	Бр. з.	Бр. д.
03	10/9		

Ružica Mundžić

Optičke osobine stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$

(diplomski rad)

Novi Sad, 1985.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost

Dr Dragoslavu Petroviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor pomogao prilikom izbora teme, rukovodio pripremama i realizacijom eksperimenta i korisnim sugestijama pomogao prilikom pisanja rada.

Franji Pajvančiću, tehničkom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je pomogao prilikom kompletiranja aparature i time omogućio izvođenje eksperimenta.

S A D R Ž A J

Uvod	4
I TEORIJSKI DEO	
1. Osnovni podaci o staklastom stanju	5
1.1. Osnovne karakteristike staklastog stanja	5
1.1.1. Osobnosti obrazovanja stakla u halogenidnim sistemima	9
1.1.2. Metode za proučavanje strukture amorfnih poluprovodnika	11
1.2. Elementi zonske strukture	13
1.2.1. Model energetske strukture	15
1.2.2. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti amorfnih poluprovodnika pri konstantnoj struji	18
1.3. Osnovna fizička svojstva staklastih halogenidnih poluprovodnika	24
1.4. Optička svojstva halogenidnih staklastih poluprovodnika	28
II EKSPERIMENTALNI DEO	
2.1. Uvod	32
2.2. Sinteza stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$...	33
2.3. Priprema uzoraka	37
2.4. Uredjaj za merenje optičkih svojstava	40
2.4.a. Uredjaj za snimanje apsorpcionih spektara	40
2.4.b. Uredjaj za merenje indeksa prelamanja ..	42
2.5. Rezultati i diskusija	46
2.5.1. Apsorpcioni spektri	46
2.5.2. Disperzija indeksa prelamanja	52
2.6. Zaključak	59
III LITERATURA	60

Uvod

U oblasti izučavanja poluprovodničkih materijala, sve veća pažnja se poklanja materijalima složenog hemijskog sastava pre svega zato, što oni poseduju kompleks osobina, daleko bogatiji od osobina elementarnih i binarnih poluprovodnika.

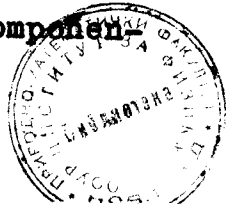
U tom smislu, naročito je veliki interes za staklaste halogenidne poluprovodnike, koji se poslednjih godina sve više koriste u raznim oblastima tehnike. To je posledica pre svega specifičnih elektrofizičkih i optičkih svojstava ovih materijala, koje omogućuju njihovo korišćenje naročito u izgradnji elektronskih i specijalnih optičkih elemenata. Ovi se materijali odlikuju i velikom izdržljivošću u odnosu na radijacije, dobro podnose visoke pritiske i hemijski su inertni u reakciji sa vodom i nekim drugim rastvaračima, a nije bez značaja ni činjenica da su ekonomski daleko pogodniji od kristalnih poluprovodnika, jer njihova izrada ne zahteva brižljivo kontrolisane metode rasta, kao kod kristala.

Do sada su dobro proučeni sistemi tipa $A^V - B^{VI}$, $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ i $M - A^V - B^{VI}$ (gde je M - bilo koji element periodnog sistema; $A^V - As, P, Sb$; $B^{VI} - S, Se, Te$; $C^{VII} - Br, Cl, I$).

Trokomponentna stakla su našla primenu u optičkim uređajima, u uređajima optičke i električne obrade podataka, za optičku hermetizaciju poluprovodničkih uređaja, u akustooptičkim i drugim optičkim i elektronskim instrumentima.

Medjitim u nizu slučajeva fizičko-hemijski parametri binarnih i trokomponentnih sistema ne zadovoljavaju sve zahteve, koje postavljaju takvi uređaji. Jedno od rešenja ovog problema, je usložnjavanje staklastih sistema, koje dovodi do proširivanja opsega osnovnih parametara stakla.

U odnosu na dvokomponentne i trokomponentne sisteme, četvorokomponentni sistemi tipa $Ge - As - S(Se) - I$ su se pokazali kao najoptimalniji sa fizičko-tehnološkog aspekta. Da bi se istražile mogućnosti daljeg poboljšanja ovih materijala, sintetizovali smo i ispitivali stakla petokomponentnog sistema tipa $Ge - As - S - Se - I$.



1. Osnovni podaci o staklastom stanju

1.1 Osnovne karakteristike staklastog stanja

Amorfni, nekristalni, neuredjeni - su termini koji se primenjuju za čvrsta tela, u kojima odsustvuje uredjenje dugog dometa, ali postoji uredjenost u rasporedu atoma i molekula u oblasti najbližih suseda.

Amorfno stanje se nalazi izmedju kristalnog i tečnog stanja, tj. uzajamni raspored najbližih čestica (ili najbližih koordinacionih sfera) je u amorfnom stanju, u prvoj aproksimaciji, kao u tečnosti, a sposobnost prema izmeni tog položaja je ista kao u kristalima / 1 / .

U normalnim uslovima amorfna supstanca je izotropna. Eventualna anizotropija njenih električnih, mehaničkih, optičkih i drugih svojstava, se javlja kao rezultat dejstva spoljašnjih faktora / 2 / .

U amorfnom stanju se mogu nalaziti: dielektrici, poluprovodnici i metali, plastične mase i visokomolekularna jedinjenja.

Postoje dva jednostavna načina dobijanja amorfni-
čvrstih tela:

1. nanošenjem na podlogu putem raspršivanja i
2. hladjenjem rastopa.

Prvim metodom se dobijaju tanki filmovi, a drugim zapreminski uzorci.

Materijali, dobijeni hladjenjem rastopa, se nazivaju staklima.

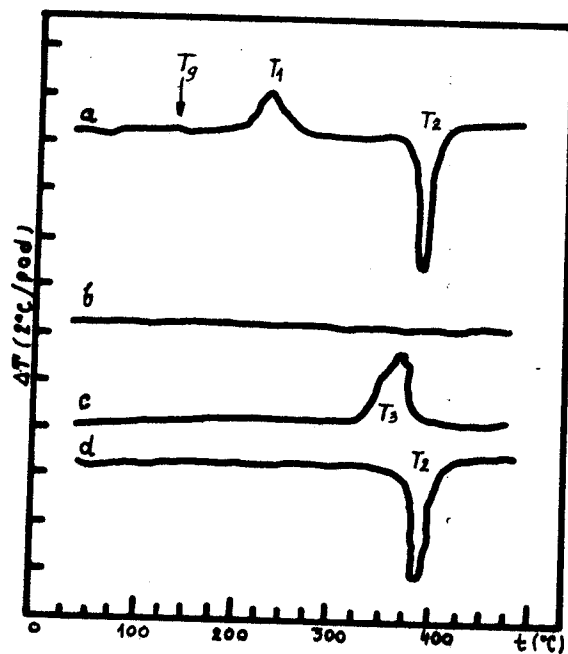
Osnovne karakteristike ovakvog stanja definišu se na sledeći način / 3 / :

" Staklasto stanje je vid amorfno-
g stanja u kojem

materija ima koeficijent dinamičke viskoznosti veći od $10^{12} - 10^{13} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$, tj. poseduje mehanička svojstva, slična mehaničkim svojstvima čvrste supstance, a razlikuje se sposobnošću da se posle topljenja vraća, pri nekom zadatom režimu hladjenja, u početno stanje. Staklo je monolitni materijal, koji se sastoji od staklaste supstance."

Težnja ka kristalizaciji, materijala dobijenih hladjenjem rastopa, je slabije izražena nego kod amorfni materijala dobijenih raspršivanjem. Zahvaljujući tome, stakla uspevaju da u nizu slučajeva prevazidju ceo interval temperature razmekšavanja, do tečnog stanja, bez pojave bilo kakvih oznaka faznih prelaza. Takva stabilna stakla imaju fazni prelaz druge vrste blizu temperature razmekšavanja T_g . Taj prelaz odgovara pojavi novih unutrašnjih stepeni slobode i iskazuje se u pojavi razmekšavanja; pri tome se povećava toplotna provodljivost i koeficijent toplotnog širenja / 4 /.

Tako je metodom diferencijalno - termičke analize moguće registrovati strukturne promene u amorfni čvrstim telima, koje se javljaju pri promeni temperature. Na slici 1. su prikazani rezultati diferencijalno-termičke analize amornog materijala $\text{Ge}_{16}\text{Te}_{82}\text{Sb}_2$ / 5 /.



Sl. 1. Rezultati DTA $\text{Ge}_{16}\text{Te}_{82}\text{Sb}_2$ / 5 /.

Zagrevanje stakla brzinom 25° C/min, prikazano krivom a, se karakteriše malim pikom na temperaturi razmekšavanja T_g , za kojim sledi egzoterman pik kristalizacije na temperaturi T_1 (temperatura kristalizacije) i endoterman pik topljenja pri temperaturi T_2 (temperatura topljenja). Brzo hladjenje, brzinom većom od 50° C/min, je prikazano krivom b. Ovde ne dolazi ni do kakvih reakcija i sačuvano je visokotemperaturno neuredjeno stanje. Sporo hladjenje, brzinom manjom od 10° C/min (kriva c), se karakteriše egzotermnim procesom na temperaturi T_3 , ispod koje se materijal javlja delimično kristalnim. Naredno zagrevanje tog materijala se karakteriše endotermnim procesom na temperaturi T_2 (kriva d).

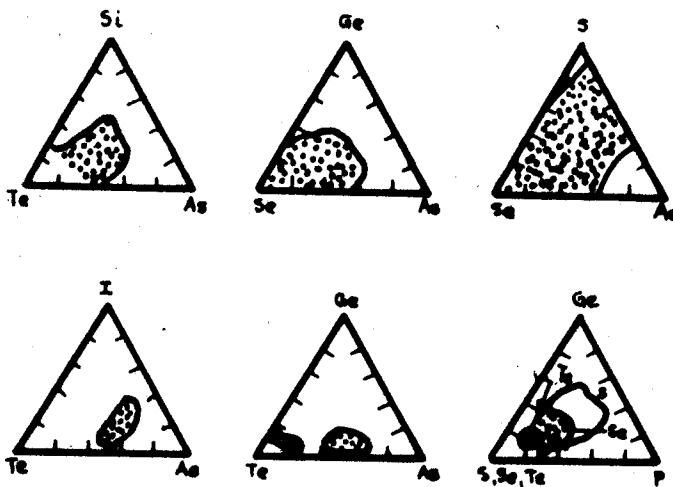
U daljem izlaganju, veća pažnja se poklanja amorfnim poluprovodnicima. Broj mogućih amorfnih poluprovodnika je velik, jer strukturalna neuredjenost dozvoljava postojanje i nestehiometrijskih smeša i jedinjenja, koji nemaju kristalne ekvivalente u metastabilnom stanju / 1 /.

U današnje vreme, klasa amorfnih poluprovodnika se po hemijskom sastavu može podeliti na sledeće potklase:

- elementarni amorfni poluprovodnici;
- halogenidna stakla;
- oksihalogenidna stakla;
- oksidna stakla i
- staklasti poluprovodnici sa strukturom sličnom strukturi dijamanta / 1 /.

Halogenidni staklasti poluprovodnici su oni koji sadrže jedan ili nekoliko halogenih elemenata: S, Se ili Te. Stvaranje staklastog poluprovodnika unutar određene oblasti sastava je moguće pri kombinovanju halogena sa jednim ili nekoliko elemenata As, Ge, Si, Te, Pb, P, Sb, Bi. U granicama neke zadate grupe elemenata obično nije moguće dobiti stakla bilo kog proizvoljnog sastava. Primera radi oblasti obrazovanja stakla u nekoliko trojnih sistema su date na slici 2.

Unutar oblasti obrazovanja stakla, uzorci se mogu dobiti hladjenjem rastopa. Uzorci sa sastavom, koji leži van oblasti obrazovanja stakla, mogu eventualno biti dobijeni u amorfnoj fazi taloženjem, pri vakuumskom isparavanju ili korišćenjem neke druge analogne metodike / 4 /.



Sl. 2. Približne granice oblasti obrazovanja stakla u nekim trojnim sistemima /5,6,7,8,9,10,11 /.

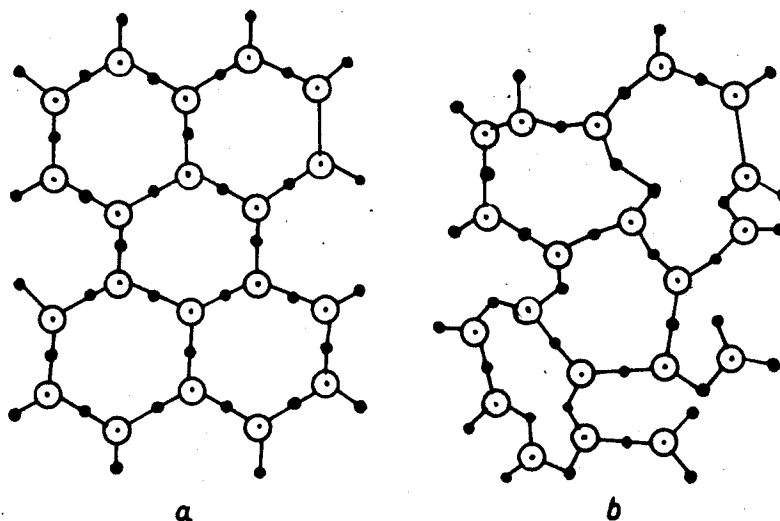
U današnje vreme procesi obrazovanja stakla, fizičko - hemijska svojstva i struktura stakla su detaljno proučeni u binarnim $A^V - B^{VI}$, u trokomponentnim $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ i $M - A^V - B^{VI}$ i četvorokomponentnim halogenim sistemima $M - A^V - B^{VI} - C^{VII}$ (gde je M - bilo koji element iz periodnog sistema elemenata, $A^V - P, As, Sb, Bi$; $B^{VI} - S, Se, Te$; $C^{VII} - Cl, Br, J$).

Povećan interes za halogenidne staklaste poluprovodnike je uslovljen dvema osnovnim okolnostima. Odsustvo uređenja dugog dometa dovodi do specifičnih osobina energetskog spektra i pojave prenosa nosilaca naelektrisanja, koji uslovljavaju posebna elektrofizička i optička svojstva ovih materijala, što omogućava njihovo korišćenje u različitim oblastima tehnike, a naročito u izgradnji poluprovodničkih uređaja i specijalnih optičkih elemenata. Drugo, osnovni principi teorije nekristalnog stanja materije, koja poseduje poluprovodničke osobine, bili su formulisani upravo za tu grupu materijala i danas se nalaze u fazi intenzivne razrade.

1.1.1. Osobnosti obrazovanja stakla u halogenidnim sistemima

U amorfnim čvrstim telima ne postoji trodimenzionalna periodičnost. Atomi su u staklu raspoređeni u vidu trodimenzionalne neprekidne mreže, slične kristalnoj rešeci odgovarajućeg kristala. Međutim, za razliku od pravilne kristalne rešetke, ova rešetka je nepravilna; svaka ćelija je malo deformisana. Kao posledica toga, udaljavanjem od centralnog atoma, čiji su najbliži susedi raspoređeni približno pravilno, slučajne deformacije se nagomilavaju tako da se izolovani atomi ili njihove grupe čine proizvoljno orjentisanim.

Atomska mreža, a samim tim i staklo su homogeni, ako se ne uzimaju u obzir nehomogenosti atomskih dimenzija, koje su uslovljene fluktuacijama rastojanja i uglova veza medju susednim atomima (slika 3.) / 12 /.



Sl. 3. Shematska struktura dvodimenzionalne kristalne rešetke (a) i odgovarajuće mreže staklaste materije (b).

Obrazovanje stakla je povezano sa hemijskom prirodom atoma, karakterom elektronske interakcije medju njima i uredjenjem kratkog dometa u rastopljenom stanju. Pri razmatranju strukture stakla je neophodno uzeti u obzir hemijske sile interakcije medju različitim atomima i njihovim grupama. Jedan od uslova formiranja stakla je kriterijum koji se zasniva na izgradnji spoljašnjeg elektronskog omotača i koji ograničava broj elektrona u p - stanju od dva

do četiri / 13 /. Postojanje četiri p - elektrona je najpovoljnije; bilo koji drugi broj otežava obrazovanje stakla. Uslov za formiranje stakla, zasnovan samo na izgradnji spoljašnje elektronske ljuske i odgovoran za gustinu kovalentnih veza u zapremini, nije dovoljan. Postoji i strukturni kriterijum, koji predviđa neizmenjenost koordinacionog broja pri prelasku iz tečnog stanja u čvrsto i obrnuto / 14 /. Treba uzeti u obzir i nepromenljivost kovalentnih veza, čije postojanje je osnovna odlika poluprovodničkih stakala.

Kovalentne heterogene veze su najoštrije izražene u halogenidnim poluprovodničkim staklima. Halogenidna stakla ne poseduju dalje geometrijsko, ali mogu posedovati dalje strukturno - hemijsko uređenje /15 /. Obično se struktura stakla zadaje centralnim atomima IV i V grupe strukturnih poliedara. Oni određuju uređenje kratkog dometa i stepen polimerne povezanosti strukturne jedinice, a atomi halogena povezuju poliedre u određene skelete. Mrežu stakla mogu obrazovati atomi povezani u lance (kao kod Se) ili ujedinjeni u trigonalne strukturne jedinice (tipa $As Se_{3/2}$) a takodje i nekom kombinacijom ovih /16/.

Realna stakla imaju složeniju strukturu, koja u velikoj meri zavisi od sastava i tehnologije sinteze. Jedna od najvažnijih osobina staklastih poluprovodnika je sloboda narušavanja stehiometrijskih proporcija, proširena oblast obrazovanja stakla određenih sistema i bitno deformisana navedena shema izgradnje mreže stakla /17/.

Potrebni i dovoljni uslovi za obrazovanje stakla su /18/:

- postojanje u strukturi lokalizovanih veza, realizovanih sparivanjem elektrona
- izgradnja osnovne strukturne mreže od beskonačnih polimernih kompleksa
- spajanje susednih kompleksa samo jednom "zglobnom" vezom.

Postojeće modelske predstave o strukturi stakla dozvoljavaju postojanje jakih kovalentnih veza medju atomima u polimernim lancima, koji su medju sobom povezani Van der Valsovim silama /1/.

1.1.2. Metode za proučavanje strukture amorfni poluprovodnika

Fizička svojstva amorfni tela u mnogome su određena hemijskim sastavom i strukturom - uzajamnim rasporedom atoma i molekula u oblasti najbližih suseda. Zbog toga je naročito važno eksperimentalno određivanje uredjenja kratkog dometa i dužine njegovog dejstva. U tu svrhu se mogu koristiti difrakcija elektrona i rentgenskih zraka, infracrvena apsorpcija i Ramanova spektroskopija.

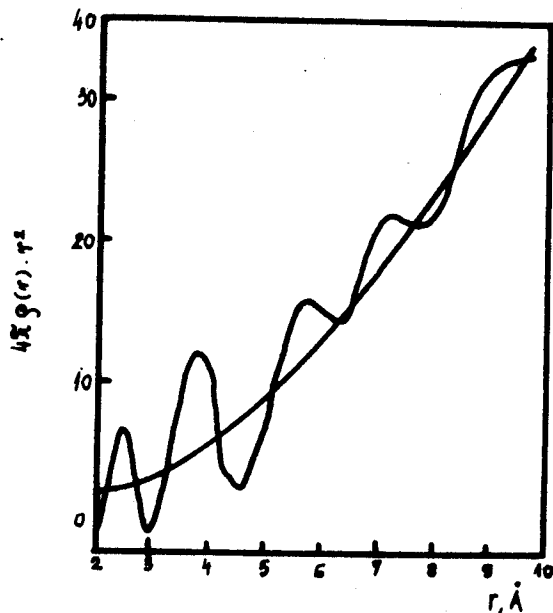
Difrakciona slika, koju daje amorfno telo, se sastoji od širokog prstena, bez bilo kakvih obeležja teksture, koja bi ukazala na neki stepen kristalichnosti.

Merenjem ugaone raspodele rasejanog zračenja, moguće je konstruisati radijalnu funkciju parne raspodele $4\pi r^2 \rho(r)$ koristeći Fourier transformacije. Ta funkcija daje srednji broj parova atoma, koji se nalaze u sloju debljine od r do $r+dr$. Pri nalaženju takve funkcije, uvode se aproksimacije. Prva se sastoji u pretpostavci o ravnomernosti koncentracije atoma. Ova pretpostavka je primenljiva na tečne metale, ali može biti netačna za amorfne poluprovodnike u kojima su, vrlo verovatno, prisutne šupljine ili pukotine. Drugi izvor narušavanja radijalne raspodele, koji može da izazove pojavu netačne strukture, se sadrži u ograničenom intervalu integracije pri Fourier transformaciji /4/.

Ako je prvi maksimum radijalne raspodele dobro izražen u odnosu na ostale, onda površina pod njim daje broj atoma u prvoj koordinacionoj sferi. Položaj pika karakteriše srednje rastojanje do najbližeg suseda.

Na slici 4. je predstavljena tipična radijalna raspodela za amorfni Ge /19/. Kolebanje gustine se dešava blizu parabole, koja daje radijalnu raspodelu u hipotetičnoj amorfnoj sredini, koja ima istu gustinu kao i realna, ali u kojoj je materija ravnomerno rasporedjena u prostoru. Iako su prve koordinacione sfere dobro određene, širine pikova, koje su povezane sa rasturanjem medjuatomskeg rastojanja, i opadanje amplitude oscilacija sa radijusom r , svedoče o odsustvu daljeg uredjenja. U amorfnom Ge prva dva koordinaciona broja iznose četiri i dvanaest,

kao i u kristalu. Srednje međuatomske rastojanje je veće za 3%.



Sl. 4. Radijalna funkcija raspodele za amorfni Ge /19/.

U kristalnom As_2Se_3 svaki atom As ima u svojstvu najbližih suseda tri atoma Se, a svaki atom Se dva atoma As. U amorfnoj fazi se ti brojevi uvećavaju. Pri tome prva rastojanja ostaju približno suma kovalentnih radijusa As i Se. U amorfnoj fazi se održava slojevita struktura, ali slojevi postaju talasasti i verovatno se u nekim tačkama vezuju jedan sa drugim poprečnim vezama /4/.

Strukturni modeli amornih poluprovodnika moraju biti konstruisani tako da zadovoljavaju posmatranu sliku radijalne raspodele i da u isto vreme odgovaraju geometriji veza, koje deluju medju atomima. U velikom broju slučajeva, takav program je moguće zadovoljiti vrlo lako, ako je poznata struktura materije u kristalnoj fazi. Na osnovu nje se odredjuju osnovne strukturne grupe, koje se zatim raspoređuju u prostoru tako, da na najbolji način odgovaraju eksperimentalnim podacima.

Spektri infracrvene apsorpcije mogu da posluže kao dobar izvor informacija o strukturi; međjutim za većinu amornih poluprovodnika su vrlo složeni, što otežava određivanje strukture pomoću njih. Zbog toga se pokazalo vrlo uspešnim objedinjavanje ove metodike sa metodikom Ramanove spektroskopije. Treba istaći da se po pravilu najaktuelniji energetski intervale nalaze u dugotalasnoj IC oblasti (ispod 400 cm^{-1}), što ukazuje da je potrebna vrhunska savremena infracrvena tehnika.

1.2. Elementi zonske strukture

Polazna tačka u razvoju teorije svojstava neuredjenih materijala je ideja o odlučujućoj ulozi bliskog uredjenja u osnovnim svojstvima poluprovodnika /20/. Iz teorije kristalnih poluprovodnika je poznato, da poznavanje detaljne strukture energetskog spektra dozvoljava relativno potpuno kvantitativno opisivanje osnovnih fizičkih parametara sistema. Zbog toga je prirodno, da određivanje strukture energetskog spektra amorfnih poluprovodnika predstavlja jedan od najaktuelnijih zadataka fizike neuredjenog stanja. Odsustvo translacione simetrije strukture amorfnih poluprovodnika izaziva značajne teškoće pri konstrukciji kvalitativne slike njihovih energetskih spektara.

Neuredjenost u materijalima se karakteriše ne samo haotičnim rasporedom atoma, nego i uzajamnim dejstvom atomskih potencijala haotično raspoređenih centara. U jednodimenzionalnom slučaju neperiodičnost potencijala $V(x)$ izaziva dve vrste deformacija. Prvo, svi minimumi i maksimumi se pomeraju duž x - ose u skladu sa pomeranjem atoma (pozicionim ili prostornim razuredjenjem). Drugo, dodaje se slučajna potencijalna energija ΔV na taj način da se menja visina minimuma i maksimuma, i svaka tačka krive $V(x)$ se pomera u vertikalnom pravcu. Deformacije druge vrste ne uništavaju periodičnost potencijala. Deformacije prve vrste, pri nagomilavanju, dovode do značajnih promena periodičnosti potencijala, sve do zamene minimuma maksimumom i obrnuto /1/.

U radovima /21,22/ je vršena analiza takvog sistema i dobijena su približna rešenja Schrodingerove jednačine za elektron u sistemu, koji je deformisan na račun fluktu-

acija bliskog uredjenja. Talasne funkcije u oblasti fluktuacionih deformacija su različite od nule i eksponencijalno opadaju do nule na dovoljno velikom rastojanju od centra. Drugim rečima, elektron je lokalizovan u oblasti deformacije.

Svojstvene vrednosti energije elektrona, koje odgovaraju lokalizovanim talasnim funkcijama, se nalaze u zabranjenoj zoni blizu ekstremalnih nivoa energetske zone. Takvi dozvoljeni energetski nivoi, koji su povezani sa oblašću fluktuacionih deformacija, se zovu fluktuacioni lokalni nivoi /23/. Fluktuacioni nivoi u amorfnim poluprovodnicima igraju ulogu zamki za elektrone i šupljine.

Pored defekata, povezanih sa narušavanjem periodičnosti na račun fluktuacionih deformacija potencijala, do pojave lokalizovanih stanja mogu dovesti primese uvođenja i zamene, atom osnovne supstance u međučvorovima rešetke, dislokacije, površinska stanja i druga narušavanja strukture, karakteristična i za kristalne poluprovodnike /4,24/.

Pojmovi kao "vrh valentne zone", "dno provodne zone", "zabranjena zona" za amorfne poluprovodnike imaju nešto drugačiji smisao, nego za kristalne. Mott /25/ je prvi uveo veličine kritičnih energija E_c i E_v , koje odvajaju lokalizovana stanja od nelokalizovanih. E_c je granični nivo za provodnu zonu, ispod koga su lokalizovana, a iznad nelokalizovana stanja, tj. E_c je "dno" provodne zone. E_v je granični nivo za valentnu zonu; ispod su nelokalizovana a iznad lokalizovana stanja, tj. E_v je "vrh" valentne zone. Interval energetskeg spektra $\Delta E = E_c - E_v$, primenjen na amorfne poluprovodnike, se zove zabranjena zona pokretljivosti (što je analogno energiji aktivacije) /1/.

U staklastim poluprovodnicima neke specifične osobenosti formiranja lokalizovanih stanja se odredjuju karakterom hemijske veze medju atomima VI grupe, kako jednog sa drugim, tako i sa elementima drugih grupa. Polimerna struktura stakla znatno utiče na gustinu lokalizovanih stanja i njihovu raspodelu po energijama /26/. Takva struktura dovodi do pojave fluktuacije gustine stanja blizu E_c ili E_v , ali stanja ostaju lokalizovana /27, 4 /.

Fluktuacije mogu biti uslovljene velikim narušavanjem koordinacionog broja i prema tome, obrazuju kompozicionu neuredjenost. Elastičnost polimernih tvorevina dozvoljava

pojavu pozicione neuredjenosti, što stvara određeni spektar lokalizovanih stanja. Raznovrsni prekidi u strukturi lanaca, konci makromolekula, "perturbovane" veze mogu, pri dovoljnoj koncentraciji, obrazovati "defektne" zone lokalizovanih stanja između E_c i E_v /28/.

1.2.1. Model energetske strukture

Primenjivost zonske strukture energetskog spektra za neuredjene sisteme je prvi put dokazana na primeru jednodimenzionalnog i trodimenzionalnog modela tečnosti /21,22/. Kasnije su ti modeli primenjeni i na amorfna čvrsta tela /27,29/. Bilo je pokazano, da se ivice provodne i valentne zone razilaze na račun lokalizovanih fluktuacionih stanja, čiji je spektar kvazineprekidan i distribuiran po Gaussovom zakonu sa gustinom koja opada pri pomeranju dublje u zabranjenu zonu (slika 5.a). Takvo razmatranje je zasnovano na ideji o odlučujućoj ulozi bliskog uredjenja, prema kojoj glavni faktori u energetske raspodeli stanja nosilaca naelektrisanja za datu materiju, su prvi koordinacioni broj i srednje međuatomske rastojanje /20/. Neuredjenost u strukturi dovodi do izmene raspodele gustine stanja u konfiguraciji zona /1/.

Jedan od prvih modela energetske strukture je model koji su dali Cohen, Fritzsche i Ovshinsky - model CFO. Osnovne ideje za ovaj model je dao Mott /25/, a svih osam svojstava je razmatrano u radu /30/. Saglasno modelu CFO, osnovne karakteristike energetskog spektra amorfni poluprovodnika su:

- amorfni poluprovodnički materijali se ponašaju kao "sopstveni", tj. sve valentne veze atoma su zasićene
- u neuredjenim materijalima postoje provodna i valentna zona /21/
- raširene ivice zona imaju "repove" lokalizovanih stanja /23, 29/
- lokalizovana i nelokalizovana stanja imaju granične energije E_c i E_v koje ih razdvajaju /31/



- granične energije E_C i E_V ukazuju na izmenu karaktera provodnosti; ispod E_C (iznad E_V) transport nosilaca ima aktivacioni karakter, iznad E_C (ispod E_V) mehanizam prenosa je analogan prenosu po zonama u kristalu /25/

- neuredjenost, povezana sa dopunskim translacionim narušavanjem zbog haotičnosti strukturne mreže, može biti vrlo značajna, tako da se "repovi" lokalizovanih stanja preklapaju (slika 5.b).

- lokalizovana stanja u "repovima" zadržavaju svoju prirodu čak i ako se preklapaju

- stanja u "repovima" su lokalno neutralna, kada su zauzeta za nivoe valentne zone i prazna za nivoe provodne zone. Ali ako se "rep" valentne zone posle prekrivanja nalazi na višem nivou energije, nego "rep" provodne zone, onda je moguć prelaz elektrona na niže prazne nivoe. To dovodi do obrazovanja pozitivno naelektrisanih praznih lokalizovanih stanja valentne zone iznad Fermijeveg nivoa i negativno naelektrisanih popunjenih ispod Fermijeveg nivoa /32/.

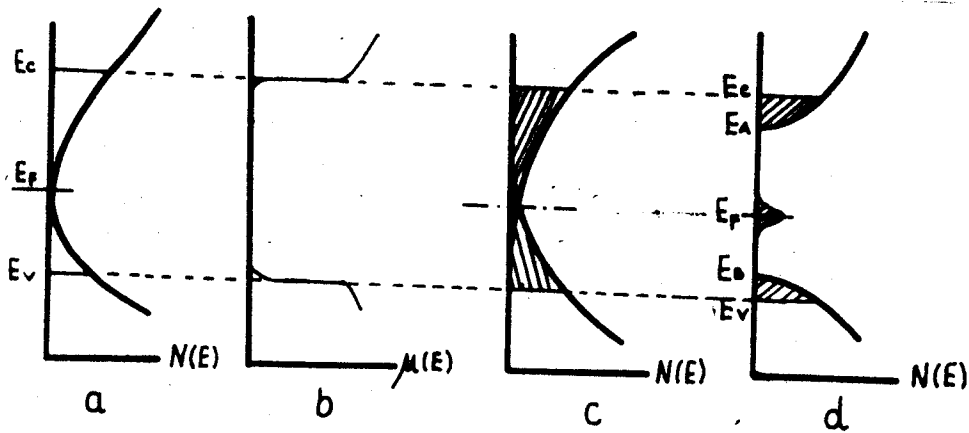
Predloženi model omogućava da se objasni aktivacioni karakter provodnosti i njen tip, zavisnost fotoprovodnosti od frekvencije, rekombinaciono zračenje...

U modelu CFO je značajno uvođenje pojma "pukotina pokretljivosti" (slika 5.c). Ona je analogna zabranjenoj zoni u kristalu i ograničena je energijama E_C i E_V . Pri prolasku kroz "pukotinu pokretljivosti", pokretljivost se menja i do hiljadu puta, što je uslovljeno različitim karakterom transporta nosilaca naelektrisanja u neuredjenim sistemima.

Model CFO ne objašnjava različit znak provodnosti koji sledi iz odredjivanja termo - elektromotorne sile i Halovog efekta; neubedljivo interpretira visoku prozračnost halogenidnih stakala u optičkom diapazonu; ne daje saglasnost sa eksperimentalnim podacima merenja provodnosti u promenljivim električnim poljima i njene temperaturne zavisnosti.

Dalji razvoj modela CFO je usledio u radu /28/, čiji su autori predložili drugu konfiguraciju raspodele gustine stanja po energijama (slika 5.d). Po njihovom mišljenju, zona lokalizovanih stanja dovoljno uska (reda 0,1 eV) ima veliku gustinu blizu sredine "pukotine pokretljivi-

vosti" i fiksira Fermijev nivo u širokom temperaturnom intervalu.



Sl. 5. Zavisnost gustine stanja i pokretljivosti od energije u amorfnim poluprovodnicima

Ova stanja potiču od defekata u strukturi. Lokalizovana stanja izmedju E_c i E_a , a takodje izmedju E_b i E_v se interpretiraju kao fluktuacioni nivoi, povezani sa narušavanjem uredjenja dugog dometa.

Model pretpostavlja postojanje realne pukotine, gde je gustina lokalizovanih stanja praktično jednaka nuli, što sledi iz zahteva da se prvi koordinacioni broj i srednje medjuatomske rastojanje, pri prelasku materijala iz kristalnog u amorfno stanje, ne menjaju.

Ako je $E_b - E_v < E_c - E_a$, onda se Fermijev nivo pomera bliže ka valentnoj zoni i provodnost odgovara p - tipu.

Ovaj model bolje objašnjava visoku prozračnost halogenidnih poluprovodničkih stakala pri energijama fotona, manjim od apsorpcione granice /4/. Na postavkama ovog modela se bazira i objašnjenje mehanizma provednosti kod amorfni poluprovodnika pri konstantnoj struji.

1.2.2. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti amorfnih poluprovodnika pri konstantnoj struji

U skladu sa napred datim modelom gustine stanja u amorfnom poluprovodniku treba razlikovati tri mehanizma elektroprovodnosti.

a) Elektroprovodnost, uslovljena nosiocima naelektrisanja, koji su pobudjeni u nelokalizovana stanja. Ako se struja u osnovi prenosi šupljinama (što se može očekivati na osnovu znaka termo - elektromotorne sile, koji za većinu amorfnih poluprovodnika, odgovara p - tipu provodnosti) onda doprinos, koji u elektroprovodnost unose nosioci naelektrisanja sa nelokalizovanim talasnim funkcijama iznosi

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \frac{E_f - E_v}{k T} \right\} \quad (1.1)$$

Veličina se može napisati u obliku

$$\sigma_0 = e N(E_v) k T \mu_0 \quad (1.2)$$

i za većinu materijala leži u intervalu od 100 do 500 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ukoliko se očekuje da σ_0 ne zavisi od temperature, onda pokretljivost u nelokalizovanim stanjima mora biti obrnuto proporcionalna temperaturi /4/.

Grafik funkcije $\ln \sigma$ u zavisnosti od $1/T$ treba da bude prava linija, samo ako veličina $(E_f - E_v)$, u temperaturnom intervalu u kom se izvode merenja, može biti interpolirana linearnom zavisnošću

$$E_f - E_v = E(0) - \gamma T \quad (1.3)$$

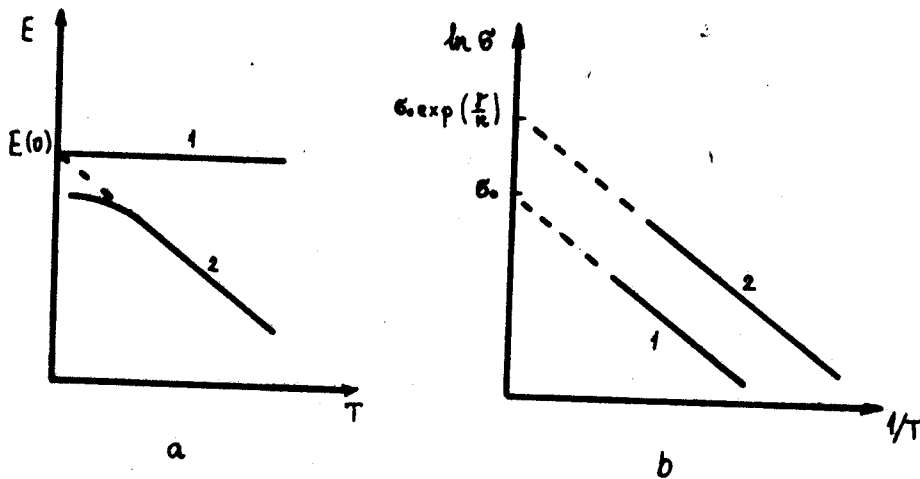
Pri tome nagib prave $\ln \sigma$ mora biti $E(0)/k$ i presek sa ordinatnom osom mora dati $\sigma_0 \exp (\gamma/k)$, što je ilustrovano na slici 6.

b) Elektroprovodnost, uslovljena nosiocima naelektrisanja, koji se pobudjuju u lokalizovana stanja na ivicama zona, tj. blizu E_a ili E_b . Ako se struja prenosi šupljinama, elektroprovodnost se ostvaruje na račun termički aktiviranih preskoka i

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left\{ - \frac{E_f - E_b + \Delta W_1}{k T} \right\} \quad (1.4)$$

gde je ΔW_1 energija aktivacije preskoka, a E_D energija ivice zone.

Za veličinu σ_1 se može očekivati da je $10^2 - 10^4$ puta manja od σ_0 . To smanjenje je delimično povezano sa smanjenjem gustine stanja (približno $E_D - E_V / kT$ puta), a uglavnom je posledica znatno niže pokretljivosti.



Sl. 6. Uticaj temperaturne zavisnosti širine energetske pukotine na nagib zavisnosti $\ln \sigma$ od $1/T$ i na ekstrapoliranu tačku preseka.

Grafik zavisnosti $\ln \sigma$ od $1/T$ je prava linija samo u slučaju, ako se pokretljivost ne smanjuje jako u intervalu energija od E_V do E_D .

c) Elektroprovodnost, uslovljena nosiocima naelektrisanja, koji vrše preskoke (ili tuneluju) medju lokalizovanim stanjima blizu Fermijevog nivoa. Taj proces je analogan primesnoj provodljivosti u jako legiranim poluprovodnicima i može se pisati

$$\sigma = \sigma_2 \exp \left(- \frac{\Delta W_2}{k T} \right) \quad (1.5)$$

gde je $\sigma_2 \ll \sigma_1$ i energija aktivacije preskoka ΔW_2 , koja iznosi polovinu širine "defektne" zone, prikazane na slici 5.d.

Zavisnost $\ln \sigma$ od $1/T$ će imati oblik prave, samo ako se preskoci dešavaju izmedju najbližih suseda. Snižavanjem temperature, raste verovatnoća tunelovanja nosilaca naelektrisanja prema udaljenijim centrima, čije energije leže bliže energiji centra, koji je zauzet nosiocem i veličina ΔW_2 se smanjuje. Krajnji zakon pri niskim tempe-

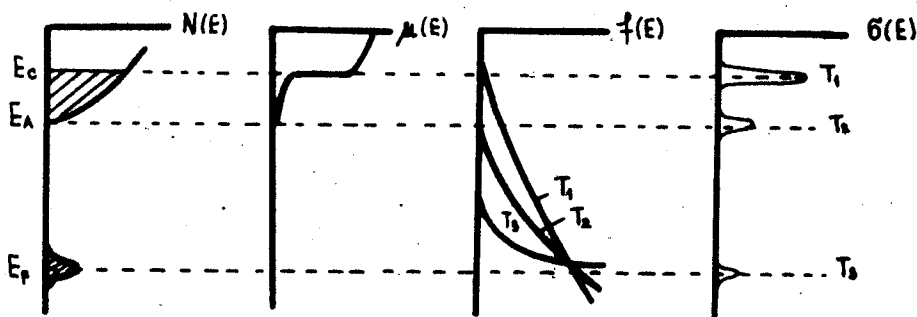
turama je

$$\ln \sigma = A - B T^{-1/4} \quad (1.6)$$

Ukupna provodljivost, koja se dobija pri učešću sva tri nabrojana mehanizma, može se predstaviti integralom po svim energetskim stanjima elektrona. Ako se smatra da se stanja sa energijom iznad E_f opisuju Bolcmanovom raspodelom, onda je

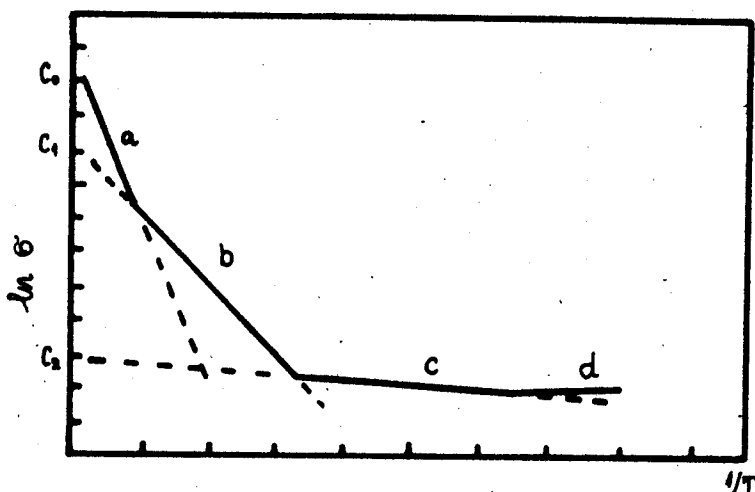
$$\sigma = e \int N(E) \mu(E) f(E) dE \quad (1.7)$$

gde je $f(E)$ - Bolcmanova funkcija raspodele. Na slici 7. su prikazane zavisnosti $N(E)$, $\mu(E)$, $f(E)$ i $\sigma(E)$ na različitim temperaturama.



Sl.7. Uticaj temperature na karakter provodnosti /4/.

Na slici 8. je predstavljen opšti karakter zavisnosti $\ln \sigma$ od $1/T$ pri učešću svih nabrojanih procesa prenosa naelektrisanja.

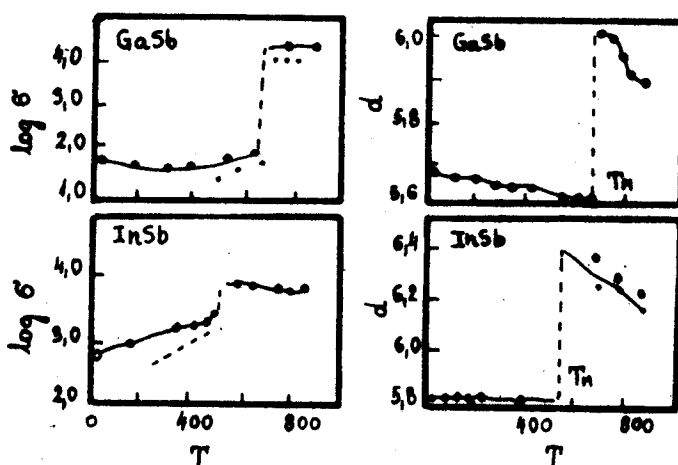


Sl. 8. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti, koju treba očekivati na osnovu modela gustine stanja sa slike 7.

Ukoliko je gustina stanja, povezanih sa defektima, velika onda ne postoji temperaturni interval, gde bi proces b bio dominantan, i deo a prelazi neposredno u deo c. Deo krive, obeležen na grafiku sa d, odgovara nekom krajnjem slučaju elektroprovodnosti tipa "c" pri niskim temperatura-

ma. U zavisnosti od ponašanja elektroprovodnosti pri topljenju, amorfni poluprovodnici se dele na dve klase materijala.

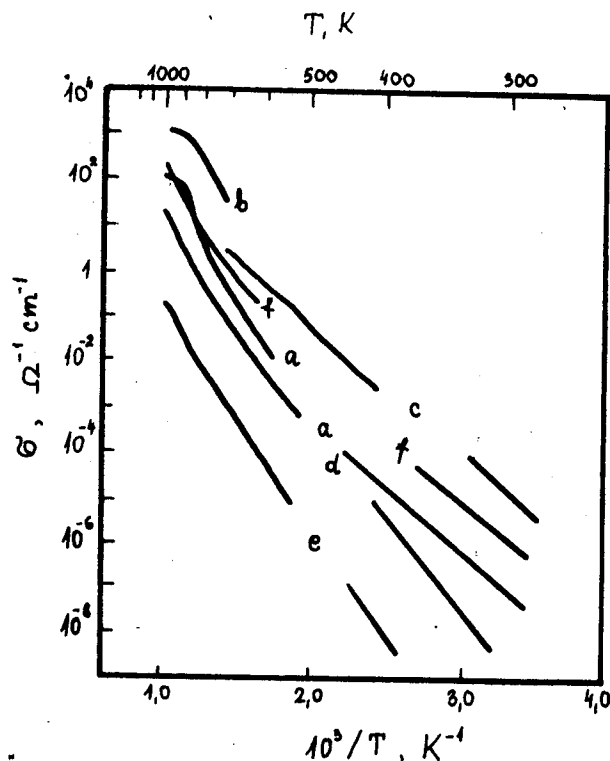
1) Amorfni materijali, koje nije moguće dobiti brzim hladjenjem rastopa, takvi kao Ge, Te i jedinjenja $A^{III} B^V$. U tečnom stanju, oni poseduju provodnost metalnog tipa. Takav amorfni poluprovodnik pri zagrevanju obično kristališe; pri topljenju se elektroprovodnost oštro povećava (slika 9.). Koordinacioni brojevi u tečnoj i čvrstoj fazi se ne poklapaju. Na slici 9. je prikazan prelaz u nekoliko takvih materijala; pri topljenju se oštro menja i gustina.



Sl. 9. Oštra promena elektroprovodnosti ($\sigma, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) i gustine ($d, \text{g cm}^{-3}$) pri topljenju nekih materijala, koji ne obrazuju staklo /33/.

2) Amorfni poluprovodnici, koji se mogu dobiti hladjenjem rastopa. Ovde postoje dve potklase: stabilna stakla, koja ne kristališu čak ni pri sporom zagrevanju i stakla, koja ne kristališu pri brzom zagrevanju, a kristališu pri sporom. U oba slučaja poluprovodnički karakter elektroprovodljivosti očuvan je i u tečnom stanju. Nagib krive zavisnosti $\ln \sigma$ od $1/T$ u tečnosti je često veći nego u čvrstom telu. Ako taj nagib karakteriše energiju aktivacije, ekstrapoliranu na $T=0$, onda povećanje nagiba

navodi na ideju o tome, da sa povišenjem temperature apsolutna vrednost temperaturnog koeficijenta energije aktivacije se povećava i kao posledica toga širina zabranjene zone se smanjuje, a pri vrlo visokim temperaturama može težiti nuli. Dokaz za to se može videti na slici 10. na krivoj za As_2Te_3 , koja izlazi na horizontalni deo blizu vrednosti $\sigma \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Smatra se da u tom slučaju



Sl. 10. Temperaturna zavisnost provodnosti nekkih halogenidnih stakala u čvrstom i tečnom stanju /34/.

a - $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$; b - As_2Te_3 ; c - $\text{As}_2\text{S}_3\text{Tl}_2\text{Te}$; d - As_2SeTe_2 ; e - $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; f - As_2Se_3 .

u zavisnosti od stepena zagrejanosti tečnosti, dolazi do postepenog porasta koordinacionog broja.

Na kraju, treba istaći i dve vrlo važne osobine amorfni poluprovodnika, koje su posledica specifične strukture energetskog spektra. Verovatno, najčudnija osobina amorfni poluprovodnika u poredjenju sa kristalnim, je nemogućnost promene veličine i tipa provodnosti legiranjem. Dodavanje atoma, koji ima valencu, različitu od valence atoma poluprovodnika, po pravilu, ne dovodi do značajne promene provodnosti (izuzeci od tog pravila su: ponašanje srebra u As_2S_3 i kiseonika u Se). Ovo je posledica toga, što se amorfni poluprovodnik uvek ponaša kao sistem sa zasićenim

vezama. Neki podaci ukazuju na to, da strukturni defekti, u amorfnim poluprovodnicima, utiču na provodnost daleko jače, nego primese.

Druga značajna osobina amorfnih poluprovodnikase sastoji u sledećem. Energija aktivacije elektroprovodnosti u intervalu temperatura bliskih sobnoj (tj. nagib prave $\ln \sigma$ u funkciji od $1/kT$) je približno jednaka energiji fotona, koja odgovara pragu snažne optičke apsorpcije.

1.3. Osnovna fizička svojstva staklastih halogenidnih poluprovodnika

Izučavanje fizičkih svojstava poluprovodničkih jedinjenja sa neuredjenom strukturom je značajno kako sa teorijske, tako i sa praktične tačke gledišta. S jedne strane to je povezano sa činjenicom, da izučavanje takvih sistema daje mogućnost da se dobiju novi podaci, koji omogućavaju širenje znanja o fizici čvrstog stanja, a posebno izgradnju osnova fizike neuredjenih sredina. Sa druge strane, složenost i raznovrsnost pojava i efekata u neuredjenim sredinama su interesantni za razradu aktivnih elektronskih i specijalnih optičkih elemenata.

Osnovna fizičko - hemijska svojstva amorfni poluprovodnika su opisana u velikom broju radova. Zbog toga će biti navedena svojstva samo nekih materijala, čije komponente ulaze u sastav petokomponentnog sistema Ge-As-S-Se-I, a kome pripadaju uzorci tretirani u eksperimentalnom delu ovog rada.

U sistemu As - Ge - Te gustina se menja u granicama $(5,2 - 5,6) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ i povećava se linearno sa povećanjem sadržaja telura. Mikrotvrdoća sistema iznosi $(75 - 300) \cdot 10^6 \text{ kg/m}^2$ i povećava se pri povećanju sadržaja Ge, a snižava povećanjem sadržaja Te. Temperatura razmekšavanja, pri kojoj dinamička viskoznost materijala iznosi oko $10^{12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, se menja u granicama od $112 - 302 \text{ }^\circ\text{C}$. Povećanjem koncentracije Te se snižava temperatura razmekšavanja. Kristalizaciona sposobnost stakla, koja se odredjuje razlikom temperature razmekšavanja (T_g) i temperature kristalizacije (T_{kr}), se menja u zavisnosti od sadržaja Te od $50 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$, pri kretanju od granice obrazovanja stakla prema sredini oblasti. Temperatura topljenja je oko $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Koeficijent toplotnog širenja halogenidnih stakala je $(2 - 4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, a koeficijent toplotne provodnosti - oko $10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ i porastom temperature raste.

Halogenidna stakla hemijski ne reaguju sa vodom, kiselinama i organskim rastvaračima; rastvaraju se u azotnoj ki-

selini i u koncentrovanim bazama.

Stakla sistema As - Ge - Te imaju značajnu termo-elektromotornu silu (α), koja po znaku odgovara p - tipu provodnosti. Pri $t = 20^\circ\text{C}$ ona iznosi $\alpha = (1030 - 2000) \mu\text{V/K}$. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja, određena iz Halovog efekta je mala i iznosi $(0,043 - 0,065) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Znak Halovog napona odgovara n - tipu provodnosti. Elektroprovodnost $-\log \sigma_{20^\circ\text{C}}$ se menja od $3,8 - 7,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; povećava se povećanjem sadržaja Te i smanjuje povećanjem sadržaja Ge. Energija aktivacije se menja u granicama $0,88 - 1,26 \text{ eV}$ i linearno raste povećanjem sadržaja Ge /1/.

Sistem As - Si - Te se po karakteru interakcije komponenata malo razlikuje od prethodnog, ali je kristalizaciona sposobnost daleko niža. Gustina tog sistema je u intervalu $(4,3 - 5,9) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, mikrotvrdoća iznosi $(125 - 370) \cdot 10^6 \text{ kg/m}^2$. Po vrednostima termičkih karakteristika ovaj sistem je blizak prethodnom. Za sistem As-Si-Te $-\log \sigma_{20^\circ\text{C}} = (4,0 - 10,6) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a energija termičke aktivacije provodnosti iznosi od $(0,6 - 1,5) \text{ eV}$ /1/.

U poluprovodničkim staklima je pravilo, da zamenom jednog elementa drugim, koji u periodnom sistemu ima niži redni broj, dolazi do povećanja elektroprovodnosti i smanjenja aktivacione energije. Zbog toga se izborom komponenata u staklu, uzimajući u obzir karakter hemijske veze medju atomima, može dobiti neprekidan prelaz od poluprovodnika ka dielektricima, što se može videti iz tabele 1. / 35, 36 - 38 /.

Sastav	$d \cdot 10^3$ kg/m^3	mikrotvr. 10^6 kg/m^2	t_g , $^\circ\text{C}$	$-\log \sigma_{20^\circ\text{C}}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
As-Se-S	3,65	95	180	13-16
As-(S,Se,Te)-I	3,20-5,40	40-140	40-210	4-14
Ag-As-S	3,73-5,39	128-160	148-176	6-7
(Cu,Ag)-As-(S,Se,Te)-I	3,20-5,60	26-200	60-223	3-14
(Cd,Hg)-Sb-S-I	2,80-4,56	70-150	20-200	10-14,5
In-Sb-S-I	2,65-2,73	75-95	180-190	8-10
Ge-As-(S,Se,Te)-I	4,10-4,80	60-290	70-410	4-14

Tabela 1. Fizičko-hemijski parametri nekih sistema halogenidnih poluprovodničkih stakala /35 - 38/.

Jedna od posebno interesantnih osobina halogenidnih staklastih poluprovodnika je mogućnost menjanja svojstava stakla, promenom uslova sinteze, ne menjajući njegov sastav (efekat tehnološkog modifikovanja).

Kao primer za to će poslužiti rezultati ispitivanja zavisnosti fizičko-hemijskih parametara staklastog AsSI od uslova sinteze /39/. Staklasti AsSI je sintetizovan na tri različite temperature: $T_1 = 750$ K; $T_2 = 950$ K i $T_3 = 1150$ K i hladjen brzinama: $v_1 = 10^{-2}$ K/s; $v_2 = 1,5$ K/s i $v_3 = 1,5 \cdot 10^2$ K/s. Režimi sinteze su birani na sledeći način: T_1 je minimalna temperatura, pri kojoj je moguće, u realnim uslovima sintetisati staklasti AsSI; T_2 je temperatura pri kojoj se sinteza obično vrši, a T_3 je maksimalna temperatura, pri kojoj je još moguća sinteza AsSI u kvarcnim ampulama. Brzine hladjenja v_1 i v_3 su određene eksperimentalnim mogućnostima, a v_2 je optimalna za dobijanje staklastog AsSI. U tabeli 2. su dati osnovni fizičko-hemijski parametri staklastog AsSI, dobijenog u različitim tehnološkim režimima.

T K	v K/s	$d \cdot 10^3$ kg/m ³	mikrotvrdoća 10^6 kg/m ²	E_g (eV) ($\alpha = 10^2$ cm ⁻¹)
750	10^{-2}	3,927	54,5	2,214
	1,5	3,907	50,0	2,235
	$1,5 \cdot 10^2$	3,885	48,5	2,254
950	10^{-2}	3,905	52,0	2,240
	1,5	3,892	49,5	2,268
	$1,5 \cdot 10^2$	3,880	47,0	2,285
1150	10^{-2}	3,889	50,5	2,245
	1,5	3,882	48,5	2,285
	$1,5 \cdot 10^2$	3,775	46,5	2,315

Tabela 2. Osnovni fizičko-hemijski parametri staklastog AsSI, dobijenog u različitim tehnološkim režimima /39/.

Iz tabele se vidi, da pri povećanju temperature sinteze, kao i brzine hladjenja, gustina i mikrotvrdoća opadaju,

dok širina zabranjene zone raste. Parametri stakla, dobijenog u prvom i trećem režimu sinteze, se bitno razlikuju.

Halogenidni staklasti poluprovodnici poseduju unutrašnji fotoefekat. Pri osvetljavanju je moguća pojava foto-elektromotorne sile, čija veličina dostiže 0,5 - 0,7 V. Transparentni spektar tih materijala je vrlo širok od (0,7 - 20) μm /40/.

Staklasti poluprovodnici imaju izuzetnu izdržljivost u odnosu na radijacije. Istraživanja su pokazala da uređjaji, koji su zasnovani na halogenidnim staklastim poluprovodnicima, podnose, bez bitne izmene parametara, jonizujuće zračenje do $10^9 \text{ J kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i neutronske zračenje do 10^{20} n/m^2 /41/. Ova osobina staklastih poluprovodnika se objašnjava neuredjenošću njihove strukture.

Jedna od najznačajnijih osobina staklastih poluprovodnika je slaba osetljivost električnih osobina na dejstvo primesa, što se objašnjava visokom koncentracijom defekata /24,42/ i zasićenošću valentnih veza u neuredjenom materijalu /25/.

Staklasti poluprovodnici poseduju dijamagnetne osobine, što ukazuje na zasićenost valentnih veza, tj. na odsustvo primetnih koncentracija paramagnetnih centara u osnovnoj mreži stakla, a takodje raskinutih veza i značajnih primesa.

1.4. Optička svojstva halogenidnih staklastih poluprovodnika

Staklasti halogenidni poluprovodnički sistemi su interesantni za proučavanje, kao perspektivni materijali za široku praktičnu primenu u optici, pre svega u laserskoj tehnici, a takodje i za izradu specijalnih optičkih elemenata (prizme, sočiva, planparalelne pločice, stakla) za vidljivu i blisku infracrvenu oblast.

U slučajevima, kada se staklasti halogenidni poluprovodnici koriste kao optički materijali, neophodno je da njihova oblast prozračnosti obuhvata vidljivu i infracrvenu oblast, a naročito talasne dužine He - Ne ($0,6238 \mu\text{m}$) i CO_2 lasera ($10,6 \mu\text{m}$).

Ako se analiziraju podaci iz literature /43,44/, može se zaključiti, da su samo neki sastavi stakla binarnog sistema As - S prozračni pri 623 i 10600 nm. Medjutim, termodinamički parametri i uslovi sinteze tih materijala ne dozvoljavaju da se dobiju optički homogena stakla većih dimenzija sa unapred zadatim kompleksom fizičko-hemijskih i optičkih parametara. Zbog toga se u sistem As - S uvode druge komponente: I, Ge, Se ili Sb.

Stakla sistema Ge - As - S imaju oblast prozračnosti od $0,7 - 13 \mu\text{m}$. Optička širina zabranjene zone se, za temperaturu od 20°C , kreće u intervalu od $1,6 - 2,0 \text{ eV}$, a indeks prelamanja, za talasnu dužinu $\lambda = 5 \mu\text{m}$, se kreće u intervalu od $2,1 - 2,8$ /45/.

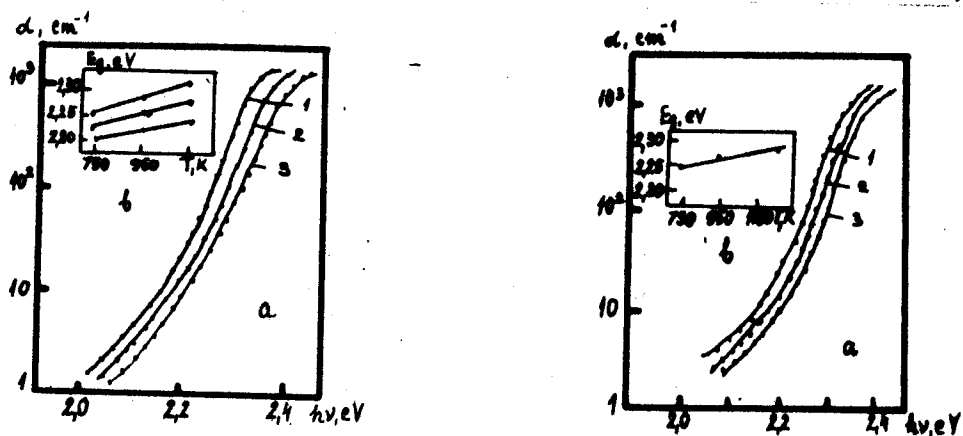
Ukoliko se u datom sistemu germanijum zameni antimonom, dobijaju se stakla koja imaju vrlo veliku sposobnost kristalizacije, što otežava sintezu optički jednorodnih stakala većih dimenzija.

Poznato je, da variranjem sastava halogenidnih staklastih poluprovodnika, se mogu menjati i optička svojstva. Tako, ako se u sistemu Ge - As - S izvrši zamena sumpora selenom, onda se povećava oblast prozračnosti i za sistem Ge - As - Se se kreće od $0,6 - 14 \mu\text{m}$. Optička širina zabranjene zone, pri temperaturi od 20°C , iznosi od $1,5 - 2,0 \text{ eV}$, a indeks prelamanja, za talasnu dužinu $\lambda = 5 \mu\text{m}$ se nalazi u intervalu od $2,4 - 2,9$ /45/.

Optička svojstva stakla se mogu menjati i promenom uslova sinteze, ne menjajući sastav. Ovaj, tzv. efekat tehnološkog modifikovanja se može ilustrovati na primeru staklastog AsSI, dobijenog pri različitim tehnološkim režimima /39/.

Na slici 11.a se vidi, da povećanje brzine hladjenja rastopa (pri temperaturi sinteze T_3) dovodi do pomeranja apsorpcione granice u kratkotalasni deo spektra. Optička širina zabranjene zone stakla pri tom raste (slika 11.b). Kao što se može videti iz tabele 2, gde su date vrednosti E_g pri $\alpha = 10^2 \text{ cm}^{-1}$, takva se situacija zapaža i pri temperaturama sinteze T_1 i T_2 .

Povećanjem temperature sinteze, pri konstantnoj brzini hladjenja rastopa, apsorpciona granica stakla se pomera u kratkotalasnu oblast spektra (slika 12. a), a širina zabranjene zone stakla se pri tome povećava (slika 12.b).

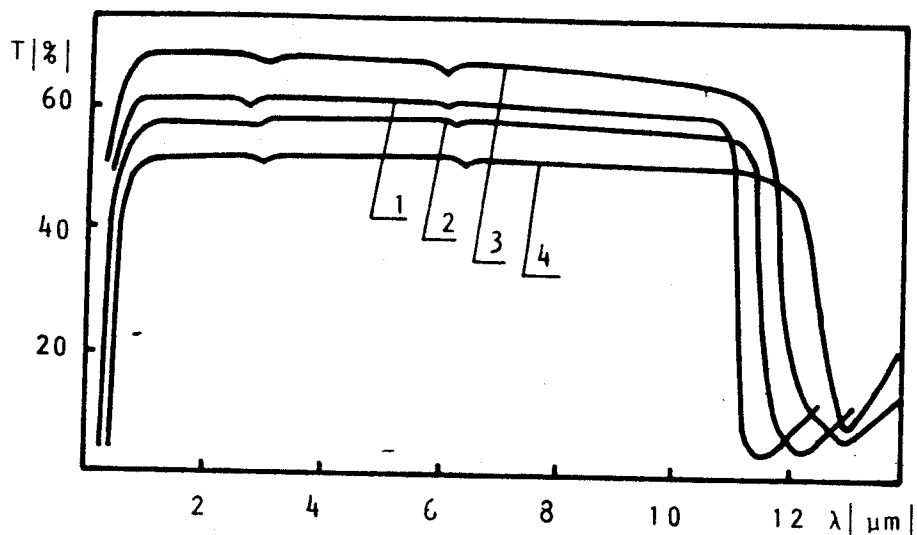


Sl. 11. Zavisnost apsorpcione granice (a) i širine zabranjene zone (b) staklastog AsSI, sintetisanog pri 1150 K i hladjenog brzinama 10^{-2} K/s (1); $1,5 \text{ K/s}$ (2) i $1,5 \cdot 10^2 \text{ K/s}$ (3).

Sl. 12. Zavisnost apsorpcione granice (a) i širine zabranjene zone (b) od temperature sinteze: 1 - 750 K, 2 - 950 K, 3 - 1150 K; $v = 1,5 \text{ K/s}$ /39/.

U cilju dobijanja što povoljnijih optičkih karakteristika, vršeno je ispitivanje sve složenijih, pre svega četvorokomponentnih sistema tipa $M - A^V - B^{VI} - C^{VII}$ (gde je M - bilo koji element periodnog sistema; A^V - P, As, Sb, Bi; B^{VI} - S, Se, Te; C^{VII} - Cl, Br, I) i izdvojen je sistem Ge - As - S (Se) - I kao najoptimalniji sa stanovišta fizičkih osobina i tehnologije dobijanja.

Sva stakla sistema Ge - As - S - I su prozračna u spektralnoj oblasti od 0,52 - 12,5 μm (slika 13) / 55 /. U spektrima svih stakala ovog sistema su prisutne apsorpcione trake pri 2,8; 6,3 i 7,9 μm . Apsorpcione trake pri 2,8 i 6,3 μm su uslovljene prisustvom adsorbovane molekularne vode u sastavu stakla. Pri 6,3 μm je moguća pojava OH oscilacija. Apsorpciona traka u oblasti 7,9 μm se pripisuje



Sl.13. Transparentni spektri stakala kvazibinarne kombinacije $(\text{GeS}_2)_x (\text{AsSI})_{1-x}$:

- 1 - $(\text{GeS}_2)_{0,9} (\text{AsSI})_{0,1}$; 2 - $(\text{GeS}_2)_{0,7} (\text{AsSI})_{0,3}$
 3 - $(\text{GeS}_2)_{0,5} (\text{AsSI})_{0,5}$; 4 - $(\text{GeS}_2)_{0,3} (\text{AsSI})_{0,7}$

oscilacijama frekvencije 3ν piramide $\text{AsO}_3/2$, čija se osnovna frekvencija javlja u oblasti 23,8 μm /46 /. Pogodnim tehnološkim postupkom, moguće je potpuno eliminirati sve tri apsorpcione trake.

Za razliku od vode, koja utiče na prozračnost stakla u srednjem delu transparentnog IC spektra, prisustvo kiseonika, određuje dugotalasnu granicu njihove prozračnosti. Stakla sistema Ge - As - S - I imaju indeks prelamanja, koji se kreće u oblasti od 1,90 - 2,85 za talasnu dužinu od $\lambda = 2 \mu\text{m}$ / 55 /.

U cilju istraživanja daljih mogućnosti poboljšanja svojstava staklastih halogenidnih poluprovodnika, u toku su ispitivanja petokomponentnog sistema Ge-As-S-Se-I. Optičke osobine pojedinih sastava ovog sistema su date u eksperimentalnom delu ovog rada.

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

2.1. Uvod

Novi zadaci, koji se postavljaju pred poluprovodnike, su usloveli pojavu sve složenijih mnogokomponentnih materijala. U poslednje vreme, sintetizovan je niz novih jedinjenja staklastih poluprovodnika četvorokomponentnog sistema Ge - As - S(Se) -I, od kojih se posebno optimalnom pokazala kombinacija $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ i u varijanti kada se sumpor zameni selenom.

U cilju ispitivanja opštih fizičko-tehnoloških karakteristika i mogućnosti dobijanja materijala sa unapred zadatim kompleksom osobina, na bazi variranja sadržaja sumpora i selena, sintetizovali smo i ispitivali i petokomponentne uzorke tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

Na uzorcima stakala ovog sistema smo vršili ispitivanja nekih optičkih osobina, pre svega indeksa prelamanja i apsorpcionih spektara. Ta su merenja pokazala, da se promenom sastava materijala, mogu dobiti uzorci sa željenim parametrima.

Eksperimentalni deo se odvijao u tri etape: sinteza uzoraka, priprema uzoraka i merenje. O svakoj od pomenutih etapa biće više reči u izlaganju koje sledi.

2.2. Sinteza stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$

Za sintezu staklastih spojeva tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$, kao i za većinu halogenidnih stakala, su korišćene elementarne komponente Ge, As, S, Se, I i kvarcne ampule evakuirane do $13,33 \cdot 10^{-3}$ Pa. Čistoća polaznih elementarnih komponentata je iznosila 99,9999%.

Ampule za sintezu, pre unošenja komponentata, se peru destilovanom vodom, ispiraju alkoholom i suše u ormaru za sušenje na temperaturi od 700 K u trajanju 5 - 6 sati.

Merenje mase pojedinih komponentata je vršeno na analitičkim terazijama tipa "Mettler B-6", sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g. Ukupna masa uzorka je iznosila 20 g u sledećim kombinacijama:

1. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$
2. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{40}\text{S}_{12}\text{I}_{14}$
3. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{34}\text{S}_{18}\text{I}_{14}$
4. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{18}\text{S}_{34}\text{I}_{14}$
5. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$

Pre nego što se pristupi odmeravanju komponentata, potrebno je proračunati kolika je potrebna masa svake komponente u svakom uzorku, da bi se dobila stakla željenog sastava.

Ilustracije radi, navodimo proračun za jedan od nabrojanih sastava - $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{34}\text{S}_{18}\text{I}_{14}$.

Potrebno je prvo odrediti molekulsku masu ovog jedinjenja i ona iznosi

$$M = 7539,48.$$

Ukupna molekulska masa Ge u datom jedinjenju je 1452 a to je $x = 19,2586 \%$

ukupne molekulske mase jedinjenja.

Analogno se dobija da ukupna molekulska masa As iznosi 13,9183 %; S - 7,6541 %; Se - 35,6078 % a I - 23,5677 %

ukupne molekulske mase jedinjenja. Pošto masa uzorka

$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{34}\text{S}_{18}\text{I}_{14}$ iznosi 20 g, onda je potrebno Ge - 3,8517 g,

As - 2,7824 g ; S - 1,5308 g ; Se - 7,1216 g i I - 4,7135 g.

Sličan se proračun vrši i za ostale sastave. U tabeli 3 su date mase svih komponentata za svih pet sintetizovanih

spojeva. Prilikom odmeravanja komponenata treba ići sledećim redom: I, S, Se, Ge i As. Prvo se odmerava I, a zatim S koji interaguje se I i sprečava njegovo isparavanje; poslednji se dodaje As.

Sastav	masa (g)				
	Ge	As	S	Se	I
$Ge_{20}As_{14}Se_{52}I_{14}$	3,4639	2,5022	-	9,7950	4,2389
$Ge_{20}As_{14}Se_{40}S_{12}I_{14}$	3,7131	2,6822	0,9838	8,0768	4,5439
$Ge_{20}As_{14}Se_{34}S_{18}I_{14}$	3,8517	2,7824	1,5308	7,1216	4,7135
$Ge_{20}As_{14}Se_{18}S_{34}I_{14}$	4,2775	3,0899	3,2112	4,1869	5,2345
$Ge_{20}As_{14}S_{52}I_{14}$	4,8849	3,5287	5,6086	-	5,9779

Tabela 3.

Ampule sa odmerenim komponentama se vakuumiraju pomoću vakuum pumpe i zatvaraju (zatapaju) na kiseonično-acetilenskom plamenu.

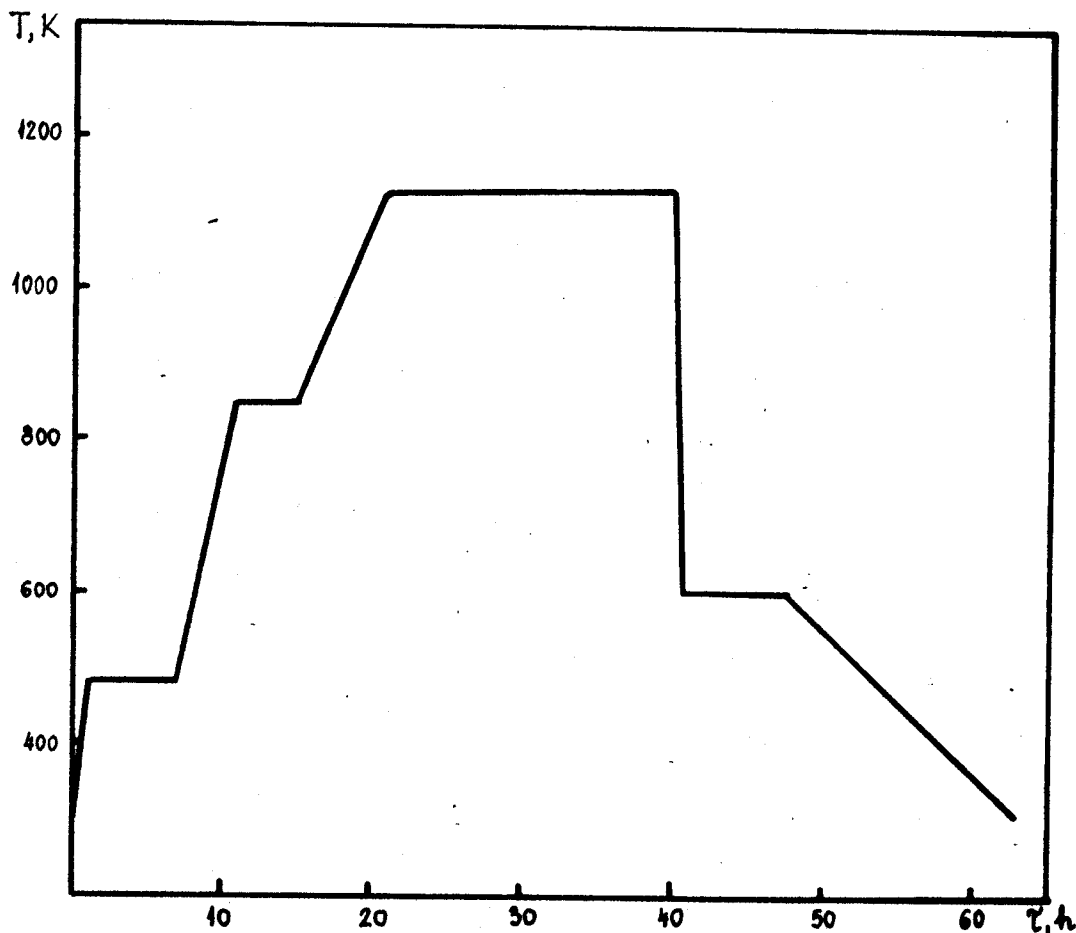
S obzirom, da se polazne komponente odlikuju temperaturama topljenja, koje se znatno razlikuju (T_t Ge = 1231 K; T_t I = 386,7 K), sinteza je vršena po sledećoj metodici. U početku su ampule, sa doziranom polaznom smešom, zagrevane u peći brzinom 100 K/h do temperature od 480 K i držane na njoj 6 - 8 sati. Nakon toga, zagrevanje je vršeno istom brzinom do temperature od 850 K. Pri tim uslovima, uzorak je držan 4 - 6 sati, posle čega je temperatura, u zavisnosti od sastava povećana do 1100 - 1120 K, brzinom 50 K/h. Primenjeni postepeni način zagrevanja omogućava smanjenje pritiska para joda i sumpora, koji za vreme održavanja konstantne temperature, stupaju u reakciju sa As i Ge, što sprečava pucanje ampula u toku sinteze.

Relativno visoke temperature sinteze stakala tipa $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ su neophodne za sprečavanje likvacionih pojava u rastopima, koji sadrže velike količine halogena S i Se.

U cilju homogenizacije, rastop je pri maksimalnoj tempe-

raturi držan 20 sati. Nakon toga je vršeno postepeno hladjenje brzinom 800 K/h do temperature razmekšavanja datog stakla. Za postizanje optičke homogenosti, rastop je držan na ovoj temperaturi 5 - 6 sati, a zatim brzinom, ne većom od 50 K/h hladjen do sobne temperature.

Na slici 14. je prikazana tehnološka karta sinteze stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.



Sl.14. Tehnološka karta sinteze stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

Pored toga, pri izboru uslova sinteze, uzimane su u obzir temperature topljenja binarnih i trokomponentnih jedinjenja, koja se obrazuju u petokomponentnom sistemu Ge - As - S - Se - I (tabela 4).

Jedinjenje	T_t K	Litera- tura
As_2S_3	573	/ 47 /
As_2Se_3	633	/ 47 /
GeS_2	1073	/ 47 /
GeI_4	417	/ 47 /
$AsSI$	384	/ 48 /
$GeAsS$	943	/ 48 /

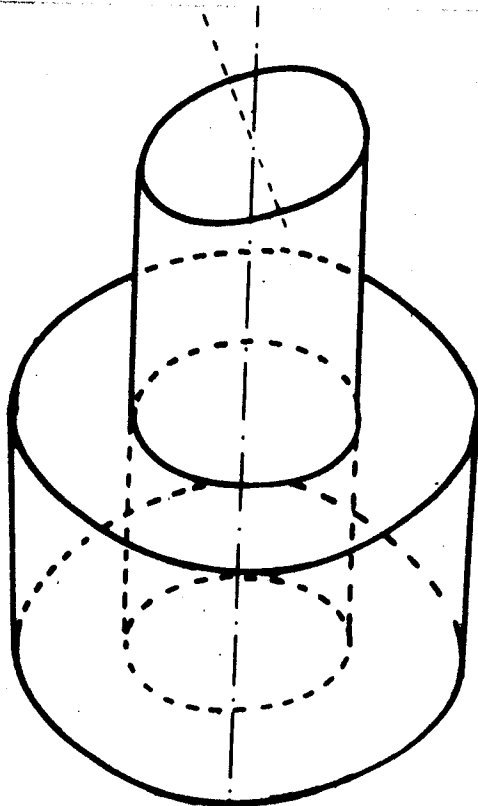
Tabela 4. Temperature topljenja jedinjenja, koje se obrazuju u sistemu Ge - As - S - Se - I.

Rezultati rentgensko-difraktometrijske, mikrostrukturne i diferencijalno-termičke analize ukazuju na puni amorfni karakter sintetizovanih uzoraka.

2.3. Priprema uzoraka

Uzorci dobijeni opisanim procesom sinteze, su masivni i imaju oblik ampule u kojoj je sinteza vršena. Da bi se mogla vršiti bilo kakva merenja, uzorke je potrebno na odgovarajući način pripremiti.

Priprema uzorka se odvija u dve faze. Prva se sastoji u tome, da se uzorku da oblik planparalelne ploče ili prizme, u zavisnosti od toga kakva se merenja na njemu vrše. Za ovu operaciju se koristi metalni držač, koji se sastoji od dva koaksijalna cilindra (slika 15.).



Sl.15. Metalni držač za izradu planparalelnih pločica i prizama.

Cilindar većeg prečnika ima šupljinu u koju ulazi masivni cilindar. Jedna baza masivnog cilindra je normalna na omotač, a ugao koji normala na drugu bazu gradi sa osom cilindra iznosi 16° .

Druga faza u pripremi uzoraka se sastoji u poliranju uzoraka. Za to se koristi poseban uređaj za poliranje "MPL - 1", čiji je najznačajniji deo glatka metalna horizontalna kružna ploča, koju pokreće elektromotor. Brzina obrtanja ploče se može regulisati. Uređaj se mora priklju-

čiti na dovod vode, kako bi se preko posebno ugrađene tanke cevi obezbedilo postepeno kvašenje ploče.

Za glačanje (brušenje) uzoraka se koristi prah karborunduma različite granulacije zrna. Oznake za finoću zrna su: F 600; 220; 80 i ukoliko je broj veći zrno je sitnije. Pored abraziva u obliku praha, koristi se abraziv nanet u tankom sloju na hartiju, a za poliranje uzoraka se koristi sitan prah specijalne rumene boje i baršun.

Postupak je sledeći. Na ravnu staklenu ploču se stavi prvo malo praha karborunduma najkrupnijeg zrna i sa vodom se napravi pasta. Od masivnog uzorka se odvoji manji komad, čije dimenzije treba da su nešto veće, nego dimenzije gotovog uzorka, a to znači ne veći od (15 x 10) mm. Prvo se glačanjem po staklu, obrade ivice, tako da međusobno budu normalne. Zatim se glača jedna strana uzorka, najpre ona ravna. Najkrupnijim abrazivom se uklone sve veće neravnine na površini, a zatim se glačanje nastavlja korišćenjem abraziva sve sitnijeg zrna. Proces se prekida kada na površini više nema izbočina ni pukotina. Uzorak u tom stanju ima mat površinu. Da bi se dobila sjajna površina, glačanje se nastavlja korišćenjem abraziva nanetog na hartiju u tankom sloju; hartija se povremeno kvasi vodom, a glačanje se prekida kada sa površine nestanu sve tačkice nastale abrazijom. Posle ovog tretmana, uzorak ima sjaj, ali na površini još uvek ima ogrebotina.

Završna faza je poliranje. Na kružnu ploču uredjaja za poliranje se zategne svilena tkanina i u tankom prstenu se pospe rumeni prah. Kada se priključi dovod vode, onda se rumeni prah polako kvasi, a kada se uključi motor, onda se ploča obrće odabranom brzinom. Tada se uzorak postavi na ploču, i to na ono mesto gde je posuto rumenilo i drži. Povremeno je potrebno uzorak prati i kontrolisati uglačanost površine. Površina je dobro uglačana kada na njoj nema ogrebotina i tačkica i kada ima ogledalski odsjaj.

Ako je uzorak potrebno pripremiti u obliku plan-paralelne pločice, onda se on ispoliranim površinom pričvrsti na plastičnu pločicu, koja ima otvor u sredini i koja služi kao nosač uzorka prilikom snimanja apsorpcionih spektara, pa onda parafinom zatopi na normalnu bazu masiv-

nog cilindra, ili se to isto učini sa uzorkom, bez lepljenja na nosač. Masivni cilindar prolazi kroz šuplji, koji se postavi na staklenu ploču sa abrazivima i koji vodi uzorak po površini stakla, tako da druga površina postaje paralelna prvoj. Glačanje se nastavlja, uz korišćenje abraziva sve sitnijeg zrna, sve dok se ne postigne željena debljina uzorka. Potom se uzorak skida sa metalnog cilindra, glača pomoću abraziva nanetog na hartiju i polira po već opisanom postupku.

Ukoliko je potrebno napraviti prizmu, postupak se razlikuje samo u tome, što se uzorak ispoliranim površinom pričvršćuje za koso postavljenu bazu masivnog cilindra i postupak dalje teče analogno, kao u prethodnom slučaju. Korišćenjem držača na ovaj način, omogućeno je da ugao između površine koja se glača i već ispolirane površine bude isti onaj ugao, koji zaklapa normala na bazu cilindra sa osom cilindra.

Pri kraju poliranja, poželjno je rumenilo, umesto vodom, kvasiti alkoholom. Završno poliranje se vrši baršunom.

Korišćenjem opisanog postupka pripremljeni su sledeći uzorci: planparalelna pločica dimenzija 8x8x0,51 mm od $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ i prizme od $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$ i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$. Ugao prizme je meren na dvokružnom optičkom goniometru "ENRAF NONIUS Y-881", sa tačnošću od $\pm 2'$. Rezultati merenja su dati u tabeli 5.

Tabela 5.

Sastav	φ (°)
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$	16,81
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$	16,09
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$	16,38
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$	16,35

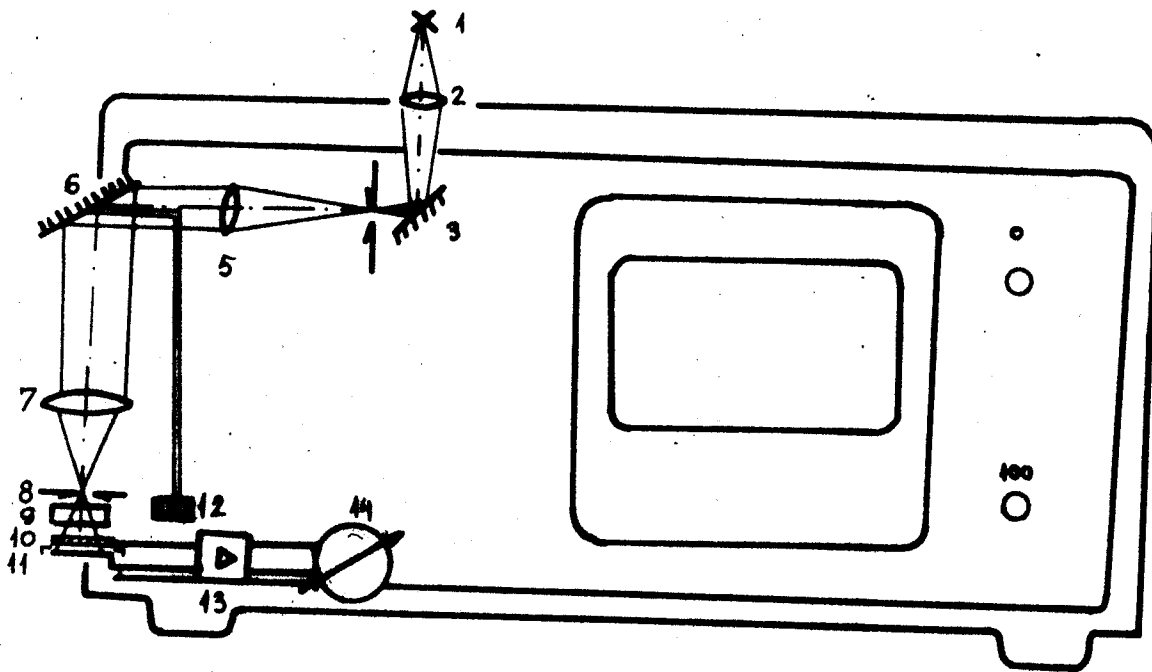
2.4. Uredjaj za merenje optičkih svojstava

a) Uredjaj za snimanje apsorpcionih spektara

Ispitivanje apsorpcionih osobina staklastih halogenidnih poluprovodnika se vrši na uzorcima u obliku plan-paralelne pločice, korišćenjem uređjaja "Spekol-lo" sa adapterom za apsorpciju.

"Spekol-lo" je radijacioni spektralni jednocanalni fotometar sa skretnom iglom. Kao izvor svetlosti služi sijalica napona 6 V, snage 30 W. Priključenje se vrši preko magnetskog stabilizatora napona, koji je istovremeno izvor energije za ugradjeni pojačavač sa tranzistorima. Najvažniji sastavni deo je monohromator, koji je poput umetka smešten u kućištu glavnog aparata, i koji kao disperziono sredstvo koristi preciznu difrakcionu rešetku. Kao prijemnik radijacija služi odabrani selenski fotoelement, čija se fotostruja provodi preko tranzistorskog pojačavača do instrumenta za pokazivanje / 49 /.

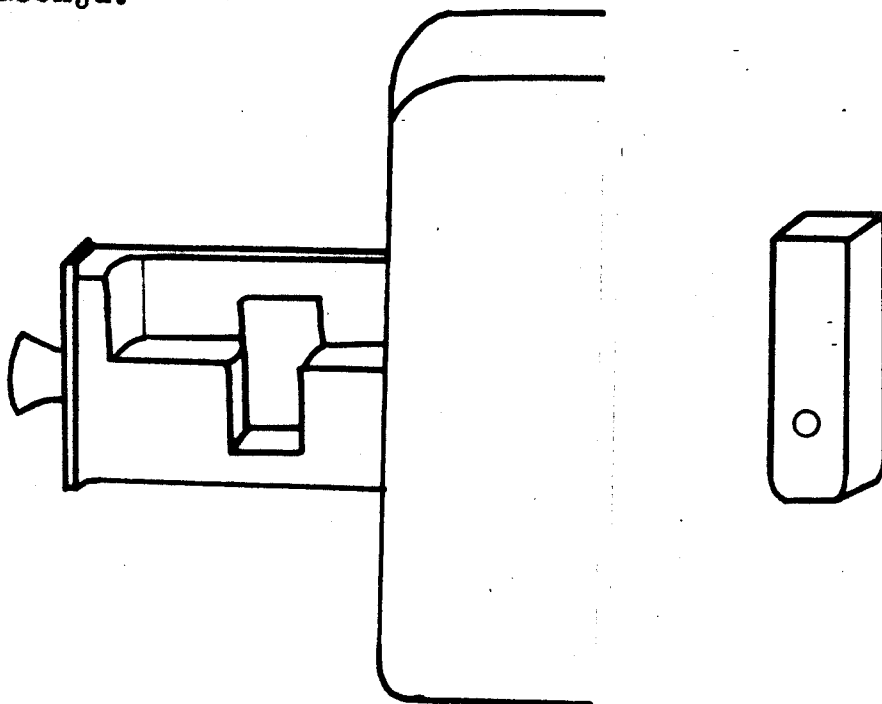
Na slici 16. je prikazana skica puta svetlosnog zraka u mernom uređjaju.



Sl. 16. Uredjaj za snimanje apsorpcionih spektara "Spekol-lo" (put svetlosnog zraka u mernom uređjaju).

Svetlosni izvor (1) se projektuje pomoću svetlosnog kondenzora (2) i ogledala (3) na ulazni otvor. Svetlost koja dolazi do otvora, ahromat (5) usmerava paralelno na preciznu difrakcionu rešetku. Svetlost prelomljenu na rešeci, ahromat (7) sakuplja u izlaznoj pukotini. Po prolasku kroz probni uzorak (9), svetlost pada na radijacioni prijemnik, čija se fotostruja dovodi preko tranzistorskog pojačavača (13) do instrumenta za pokazivanje (14). Očitavanje podešene talasne dužine se vrši na bubnju talasnih dužina (12), baždarenim sa podeocima u nm, pomoću kojeg se pomera rešetka tako da u opsegu od 330 - 850 nm može svaka talasna dužina da se dovede na izlaznu pukotinu / 49 /.

Dodatni deo za merenje apsorpcije sa ugradjenim selenskim fotoelementom, odredjen je za merenje transparentije sa nosačima uzorka, kao na slici 17.b. U menjač uzorka (slika 17.a.) se mogu staviti dva nosača (probni uzorak i supstanca za uporedjivanje), od kojih je uvek samo jedan izložen zračenju.



Sl.17. a- menjač uzoraka na adapteru za merenje apsorpcije
b- nosač uzorka

Za merenje transparentije su korišćeni nosači uzoraka kao na slici 17.b. izradjeni od plastične mase. Na otvor jednog nosača se zalepi planparalelna ispolirana pločica, a otvor drugog nosača ostaje slobodan. Oba nosača se postave u menjač uzoraka na adapteru za apsorpciju.

Merenje se vrši na sledeći način. Pre početka mere-

nja se podesi nula instrumenta. Zatim se na put svetlosti dovede nosač bez uzorka i pomoću posebnog dugmeta podesi da igla na skali transparentije pokazuje 100 %. To odgovara slučaju bez apsorpcije. Zatim se na put svetlosti dovede nosač sa uzorkom i direktno očitava transparentija. Postupak se ponavlja menjanjem talasnih dužina u intervalu od 330 - 850 nm sa korakom od 10 nm.

b) Uredjaj za merenje indeksa prelamanja

Merenje indeksa prelamanja staklastih halogenidnih poluprovodnika tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ nije moguće nijednim standardnim refraktometrom.

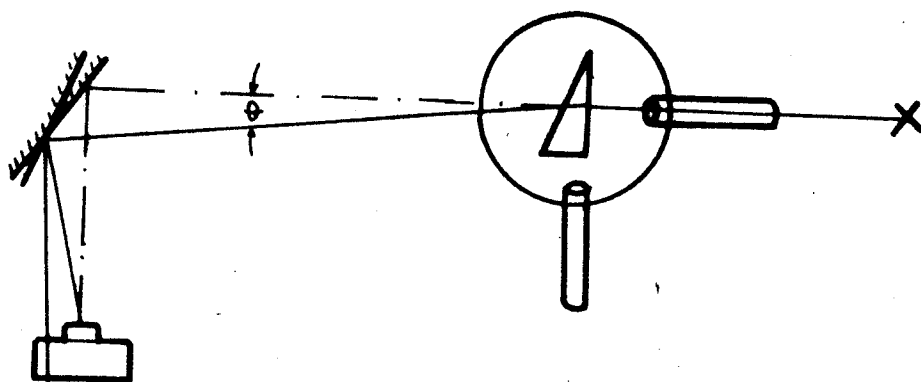
Zbog toga se koristi metod odredjivanja indeksa prelamanja, pomoću izraza u kojem figurišu ugao skretanja zraka Θ posle prolaska kroz prizmu i ugao prizme φ :

$$n = \frac{\sin(\Theta + \varphi)}{\sin \varphi} \quad (2.1)$$

Ugao prizme se meri na dvokružnom optičkom goniometru sa tačnošću ± 2 :

Za odredjivanje ugla skretanja zraka, prvobitno je predložena sledeća shema (slika 18). Zrak iz svetlosnog izvora, u odsustvu prizme, pada na ravno ogledalo, koje se može obrtati, i reflektuje se u detektor (fotoćelija, fotomultiplikator), koji registruje maksimum osvetljenosti. Ako se normalno na put svetlosnog zraka postavi prizma, zrak će posle prolaska kroz prizmu, skrenuti za ugao Θ i posle refleksije na ogledalu, neće pasti u detektor. Da bi se ovaj zrak detektovao potrebno je zakrenuti ogledalo za ugao Θ , u odnosu na slučaj kada nema prizme. Praktična realizacija ove ideje je bila sledeća. Kao izvor monohromatskog zračenja je korišćen monohromator "Spekol"-a

koji daje monohromatsku svetlost u intervalu od 330 - 850 nm.



Sl.18. Shema uređaja za određivanje ugla skretanja.

Svetlost iz monohromatora pada na pukotinu kolimatora jednokružnog optičkog goniometra, u čije središte se postavlja prizma. S obzirom da izraz za određivanje indeksa prelamanja (2.1.) važi samo u slučaju kada svetlosni zrak pada normalno na prizmu, položaj prizme se mora kontrolisati. Prizma se nalazi na stočiću, koji se može obrtati. Durbin se postavi pod uglom od 90° u odnosu na kolimator. Kada se obrtanjem stočića, u okularu durbina primeti refleks, onda se prizma nalazi pod uglom od 45° u odnosu na upadni zrak. Obrtanjem stočića za 45° u odnosu na taj položaj, prizma postaje normalna na upadni zrak. Ogledalo se učvršćuje na goniometarsku glavu, na drugom goniometru, čime je omogućeno direktno očitavanje ugla skretanja zraka .

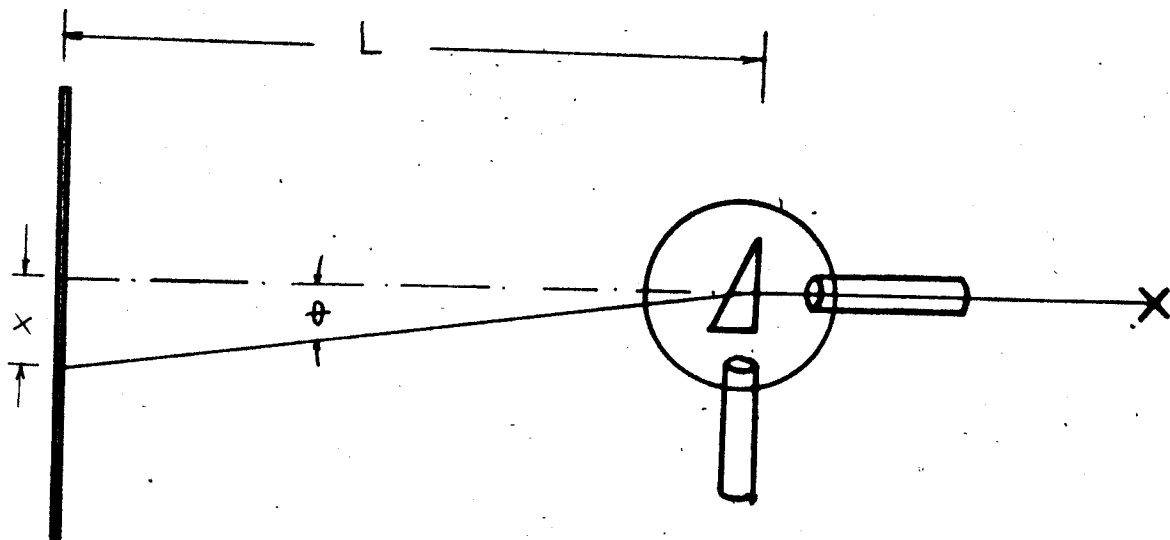
Ova varijanta se pokazala nepovoljnom iz više razloga. Prvo, nije moguće korišćenje ravnog, već sfernog ogledala, jer je potrebno da se zrak uvek reflektuje u detektor iz iste tačke, jer je samo tada ugao, koji očitavamo na goniometru, ugao skretanja zraka θ .

Drugi osnovni razlog je u tome što se ugao na goniometru ne može odrediti sa većom tačnošću od $\pm 2'$.

Ugao skretanja je velik, pa bi se moralo koristiti ili veliko ogledalo, koje je teško učvrstiti na goniometar, ili bi se moralo smanjiti rastojanje između prizme i ogledala, što znači da bi se goniometri morali približiti više, nego što je to stvarno moguće.

- 44 -

Zbog svega navedenog, metod za određivanje ugla skretanja zraka θ je modifikovan. To je učinjeno na sledeći način. Svetlost, posle prolaska kroz prizmu, skreće za ugao θ u odnosu na direktan snop, i pada na zaklon u tački,



Sl.19. Modifikovana shema za određivanje ugla skretanja.

udaljenoj za rastojanje x od spota direktnog snopa (slika 19). Ugao skretanja θ se određuje iz relacije

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{x}{L} \quad (2.2.)$$

gde je L - rastojanje od prizme do zaklona, a x - rastojanje između spota direktnog i skrenutog zraka. Obe veličine se mogu meriti sa tačnošću većom od ± 1 mm.

Praktična realizacija ove ideje je sledeća. Izvor svetlosti je monohromator "Spekol" - a, u kojem se kao izvor kontinualnog zračenja koristi sijalica snage 30 W. Svetlost iz izvora pada na pukotinu kolimatarske cevi jednokružnog optičkog goniometra, u čijem se centru nalazi prizma. Zaklon, na kome se registruje skretanje zraka, se učvršćuje na katetometar, koji je postavljen u horizontalan položaj i koji se koristi za merenje rastojanja x sa tačnošću $\pm 0,02$ mm. Rastojanje od prizme do zaklona L , se meri čeličnim metrom sa tačnošću ± 1 mm.

Orjentacija prizme se vrši po napred opisanom postupku. Merenje se vrši tako, što se promenom talasne dužine od

330 - 850 nm sa korakom od 10 nm, vrši očitavanje vrednosti x . Pomoću vrednosti x i L se određuje ugao θ korišćenjem relacije (2.2.), a indeks prelamanja iz relacije (2.1.).

Nedostatak ove metode je u tome, što se može ispitati disperzija indeksa prelamanja samo u uskom intervalu talasnih dužina. Jedan od razloga je u tome, što većina uzoraka propušta svetlost tek od 600 nm. Drugi razlog je u tome što i zračenje koje uzorci propuštaju, ili je vrlo slabog intenziteta, ili se nalazi u infracrvenoj oblasti spektra, pa se ne može detektovati na opisani način.

Za one uzorke, koji u vidljivom delu spektra, nisu propuštali zračenje dovoljnog intenziteta, da bi se moglo detektovati, umesto monohromatora, kao svetlosni izvor je korišćen He - Ne laser "Iskra", snage 1 mW. Za te uzorke je određena vrednost indeksa prelamanja samo za jednu talasnu dužinu, koja iznosi $\lambda = 632,8$ nm.

2.5. Rezultati i diskusija

2.5.1. Apsorpcioni spektri

Transparentni spektar stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$ je snimljen na spektrofotometru "SPM-2" (Zeiss, Jena) u oblasti od $10000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$, a molekularni apsorpcioni spektar na IC spektrometru "Perkin Elmer Infracord, model 457" u oblasti od $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Transparentni spektar stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ u oblasti apsorpcione granice je snimljen pomoću spektrofotometra "Spekol-10". Korišćen je uzorak u vidu visoko polirane planparalelne pločice dimenzija $8 \times 8 \times 0,51 \text{ mm}$.

Transparentni spektar stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$ (slika 2a) pokazuje, da u intervalu od $600 - 700 \text{ nm}$, apsorpcija naglo raste, dok u oblasti većih talasnih dužina, uključujući i blisku infracrvenu oblast, uzorak ima visoku prozračnost (od $650 - 12000 \text{ nm}$).

Apsorpciona traka u oblasti 10000 cm^{-1} nije tipična za sistem, nego je posledica nečistoća i može se izbeći pažljivim tehnološkim postupkom.

Priroda apsorpcionih traka, sa maksimumima blizu 3500 cm^{-1} i 2500 cm^{-1} , je povezana sa oscilacijama slobodnih hidrosilnih grupa OH / 50 /. Pored ovih traka, u transparentnom spektru se primećuje apsorpciona traka, sa maksimumom blizu 1600 cm^{-1} , uslovljena deformacionim oscilacijama vode HOH / 50 /.

Apsorpciona traka u oblasti 1100 cm^{-1} odgovara oscilacijama frekvencije ν_3 jona $[\text{SO}_4]^{2-}$ / 51 /, a široka apsorpciona traka u oblasti 800 cm^{-1} potiče od oscilacija jona $[\text{SeO}_4]^{2-}$ / 51 / ; $[\text{SO}_4]^{2-}$ / 51 / ; $[\text{AsO}_4]^{3-}$ / 52 / i $[\text{IO}_4]^-$ / 53 /.

Traka u oblasti 1300 cm^{-1} se pripisuje oscilacijama frekvencije 3ν piramide $\text{AsO}_3/2$, čija se osnovna frekvencija javlja u oblasti oko 420 cm^{-1} / 46 /.

Ako uporedimo transparentni spektar ovog stakla, sa transparentnim spektrima drugih stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ možemo zapaziti, da se navedene apsorpcione trake javljaju

uglavnom u svim spektrima. Transparentni spektri se razlikuju samo po položaju kratkotalasne apsorpcione granice, koja se povećanjem koncentracije sumpora pomera u oblast kraćih talasnih dužina /54/.

Transparentni spektr stakla $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_{34}I_{14}$, snimljen u oblasti apsorpcione granice, prikazan je na slici 21. Sa grafika se vidi da je u oblasti većih talasnih dužina uzorak prozračan, dok u oblasti od 690 - 590 nm apsorpcija naglo raste.

Korišćenjem ovog spektra, odredili smo funkcionalnu zavisnost koeficijenta apsorpcije od talasne dužine u oblasti apsorpcione granice. Ekstrapolacijom je određena optička širina zabranjene zone.

Za određivanje apsorpcionog koeficijenta α , koristi se relacija, koja opisuje slabljenje zračenja, pri prolasku kroz materijalnu sredinu debljine d :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.3)$$

gde je I_t - intenzitet propuštenog zračenja, I_0 - intenzitet upadnog zračenja, a α - apsorpcioni koeficijent. Kako je $I_t/I_0 = T$, sledi:

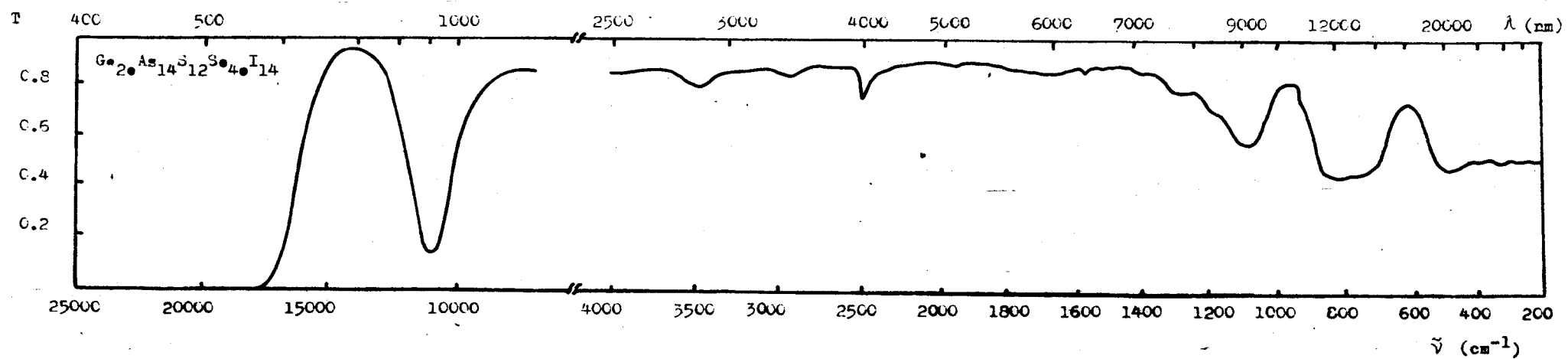
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (2.4)$$

Funkcionalna zavisnost $\alpha = f(\lambda)$, za staklo $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_{34}I_{14}$, je data u tabeli 6. i na slici 22.

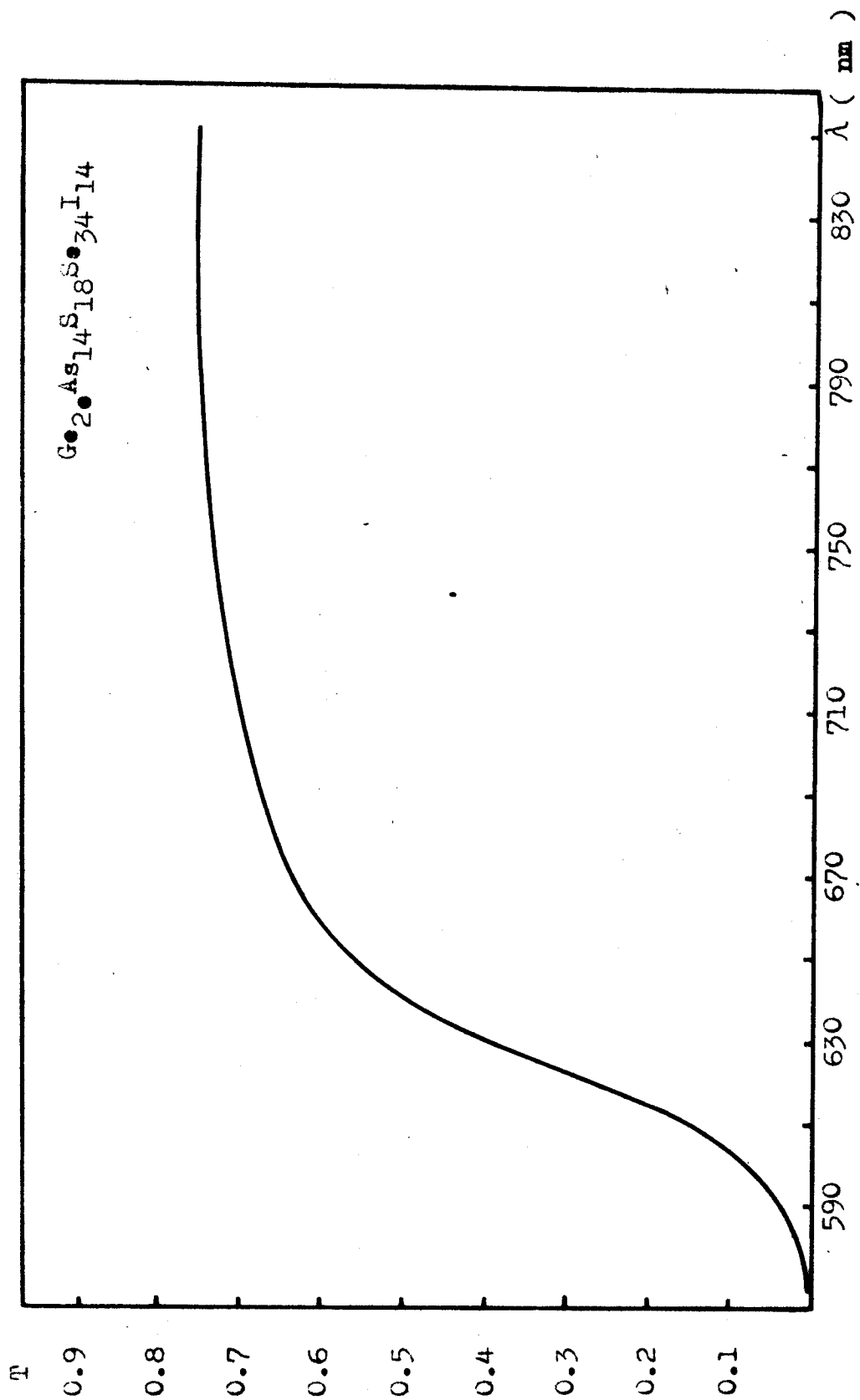
Tabela 6.

λ (nm)	T	α (cm ⁻¹)	λ (nm)	T	α (cm ⁻¹)
570	0,001	135,4	660	0,625	9,25
580	0,005	103,9	670	0,640	8,75
590	0,035	65,5	680	0,665	8,00
600	0,100	45,0	690	0,650	8,45
610	0,190	35,5	700	0,665	8,00
620	0,280	25,0	710	0,675	7,71
630	0,410	17,5	720	0,675	7,71
640	0,465	15,0	730	0,700	6,99
650	0,555	11,5	740	0,745	5,77

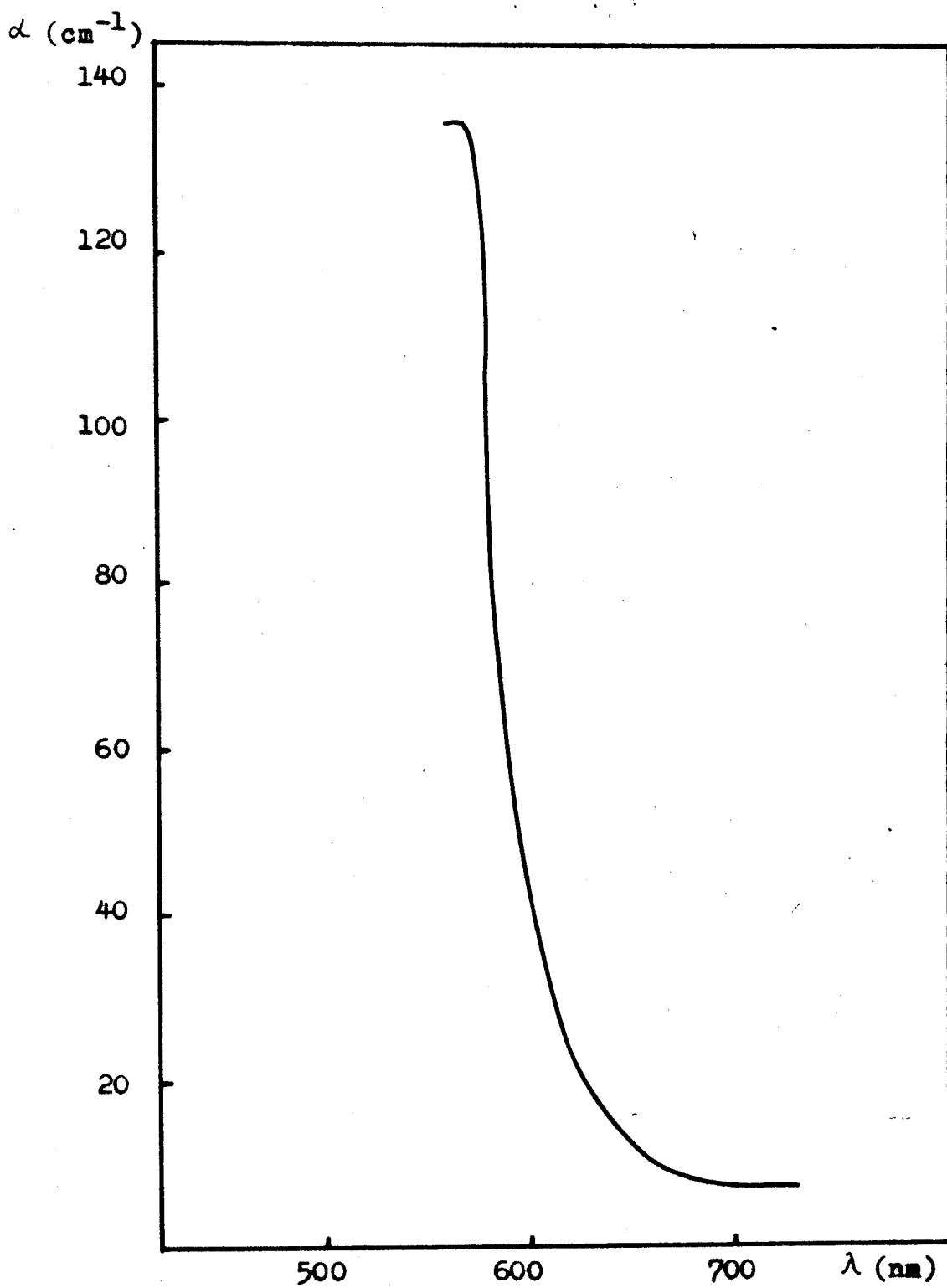
Optička širina zabranjene zone je određena kao ona energija, koja odgovara talasnoj dužini, dobijenoj ekstrapolacijom linearnog dela krive $\alpha = f(\lambda)$. Za staklo $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$, granična talasna dužina iznosi $\lambda = 586 \text{ nm}$, a njoj odgovarajuća energija optičke širine zabranjene zone $E_g = 2,12 \text{ eV}$.



Sl. 20. Transparentni spektar stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$



Sl.21. Transparentni spektar stakla Ge₂₀As₁₄S₁₈Se₃₄I₁₄ u oblasti apsorpcione granice



Sl.22. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od talasne dužine u oblasti apsorpcione granice stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$.

2.5.2. Disperzija indeksa prelamanja

Ispitana je disperzija indeksa prelamanja stakala $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$. Merenja su vršena na uzorcima u vidu visoko poliranih prizama. Ugao prizme φ je meren pomoću dvo-kružnog optičkog goniometra "ENRAF NONIUS Y-881", sa tačnošću od $\pm 2'$. Rezultati merenja ugla prizme su dati u tabeli 5.

Ugao skretanja θ je određen korišćenjem aparature opisane u 2.4.b, sa tačnošću $\pm 10^{-4}$ °, i to za uzorak $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ u oblasti od 550 - 650 nm, a za sva četiri uzorka za talasnu dužinu $\lambda = 632,8$ nm.

Disperzija indeksa prelamanja uzoraka $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$ je snimana na specijalno konstruisanom uređjaju, sa tačnošću od $\pm 10^{-4}$, u intervalu talasnih dužina od 0,75 - 12 μm .

Rezultati merenja disperzije indeksa prelamanja stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ su dati u tabeli 7. Indeks prelamanja se određuje iz relacije (2.1), a ugao θ iz relacije (2.2).

Tabela 7.

λ (nm)	x (mm)	θ (°)	$\Delta\theta$ (°)	n	Δn
550	720,96	23,5516	0,0001	2,239	0,076
560	718,10	23,4685	0,0001	2,235	0,076
570	713,60	23,3372	0,0001	2,229	0,076
580	709,40	23,2145	0,0001	2,224	0,076
590	705,10	23,0885	0,0001	2,218	0,075
600	701,56	22,9844	0,0001	2,213	0,075
610	699,00	22,9095	0,0001	2,209	0,074
620	695,20	22,7977	0,0001	2,204	0,074
630	693,30	22,7418	0,0001	2,203	0,074
640	690,96	22,6725	0,0001	2,199	0,074
650	686,36	22,5367	0,0001	2,192	0,073

U ovom slučaju $L = 1654$ mm, a ugao $\varphi = 16,81^\circ$.

Apsolutna greška indeksa prelamanja se računa iz relacije

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\cos^2(\theta + \varphi)}{\sin^2 \varphi} (\Delta \theta)^2 + \frac{\sin^2 \theta}{\sin^4 \varphi} (\Delta \varphi)^2}$$

gde je $\Delta\varphi = \pm 1'$, $\Delta L = \pm 0,5 \text{ mm}$, $\Delta x = \pm 0,01 \text{ mm}$, a

$$\Delta \theta = \sqrt{\frac{x^2}{(x^2 + L^2)^2} (\Delta L)^2 + \frac{L^2}{(x^2 + L^2)^2} (\Delta x)^2}$$

Iz tabele 7 se vidi, da je greška pri određivanju indeksa prelamanja reda 10^{-2} , što je posledica velike greške (male tačnosti) pri određivanju ugla prizme $\Delta\varphi$. U izrazu za Δn , član koji sadrži $\Delta\varphi$ se javlja kao sabirak u zbiru, čiji je drugi član manji 10^5 puta i koji potiče od greške pri određivanju ugla skretanja θ . S obzirom da je ugao θ određen sa tačnošću $\pm 0,001^\circ$, možemo smatrati da se indeks prelamanja može dati na tri decimale i da je doprinos $\Delta\varphi$ u izrazu za Δn sistematska greška merenja, na koju ne možemo uticati.

Na slici 23. je prikazana disperzija indeksa prelamanja stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$ u intervalu talasnih dužina od 550 - 650 nm.

Na slici 24. je prikazana disperzija indeksa prelamanja stakala $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ (kriva 1) i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$ (kriva 2), a na slici 25. stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$.

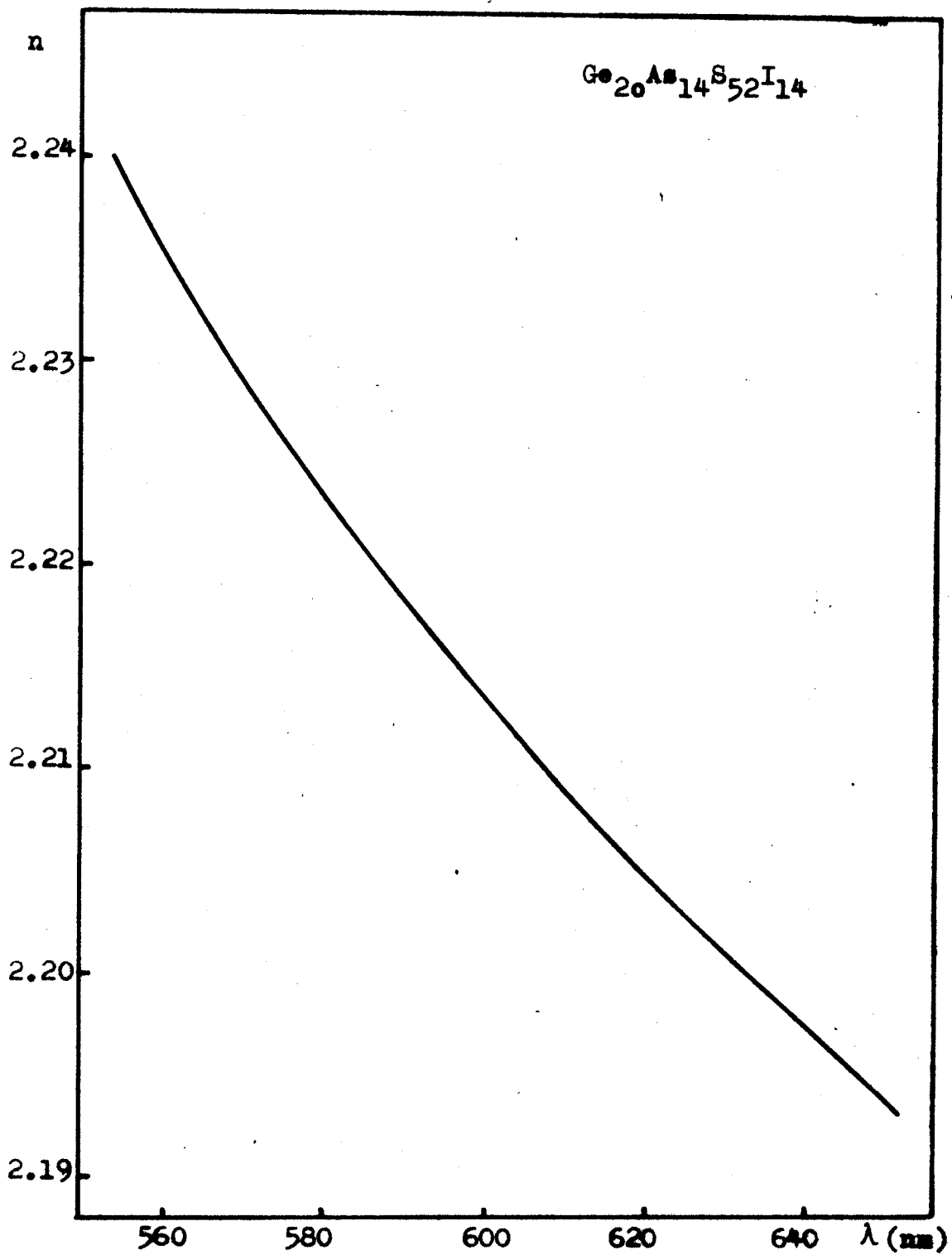
Indeks prelamanja navedenih uzoraka pokazuje istu tendenciju kao i kod većine drugih materijala - opada sa porastom talasne dužine. Pored toga, indeks prelamanja stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ opada i pri povećanju koncentracije sumpora u sastavu stakla.

Tabela 8.

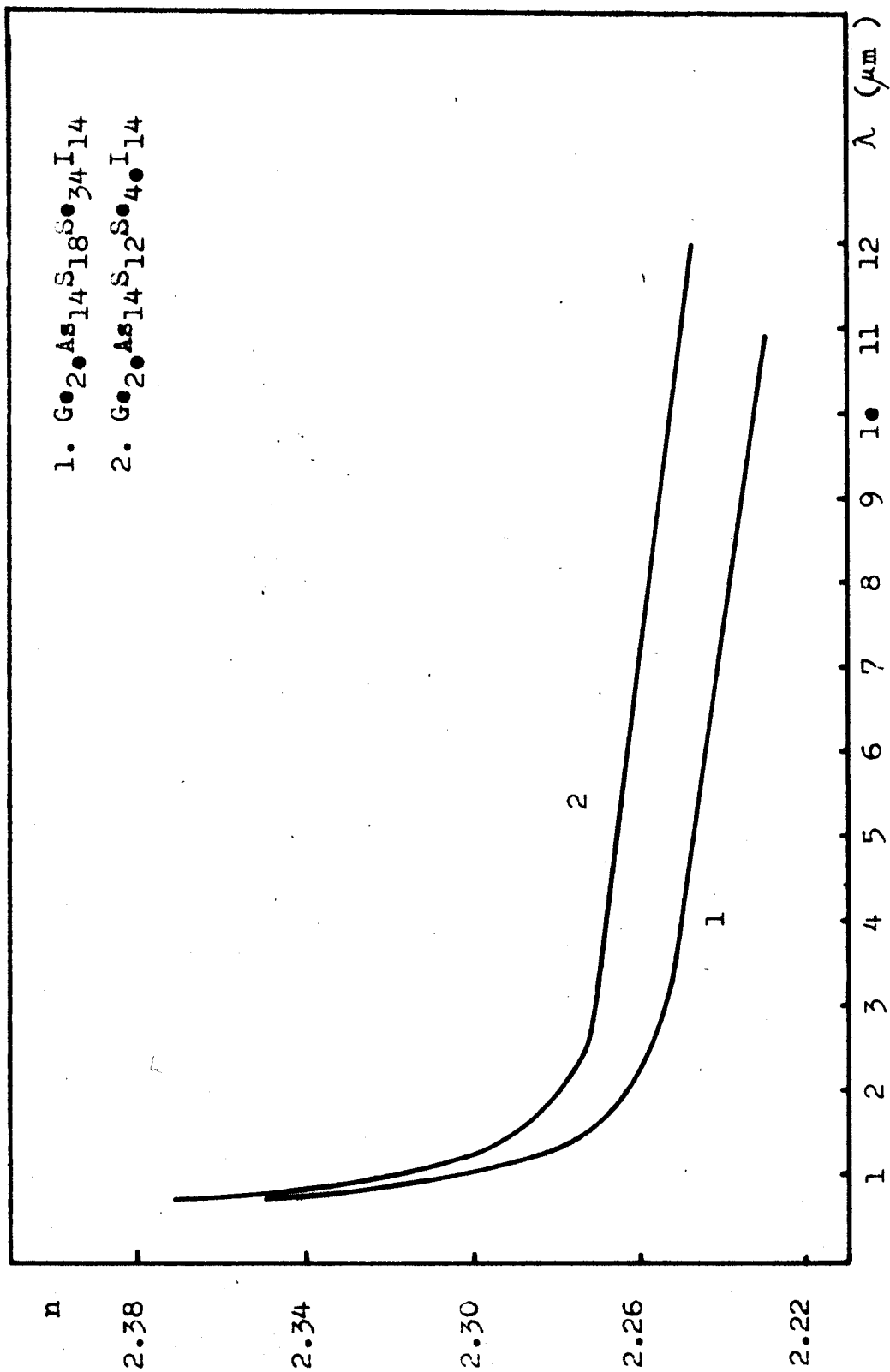
Sastav	$n (\lambda = 632,8 \text{ nm})$
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$	2,201
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$	2,415
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$	2,427
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$	2,436

Indeks prelamanja stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ se za talasnu dužinu $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ kreće u intervalu od 2,20 - 2,44 (tabela 8.).

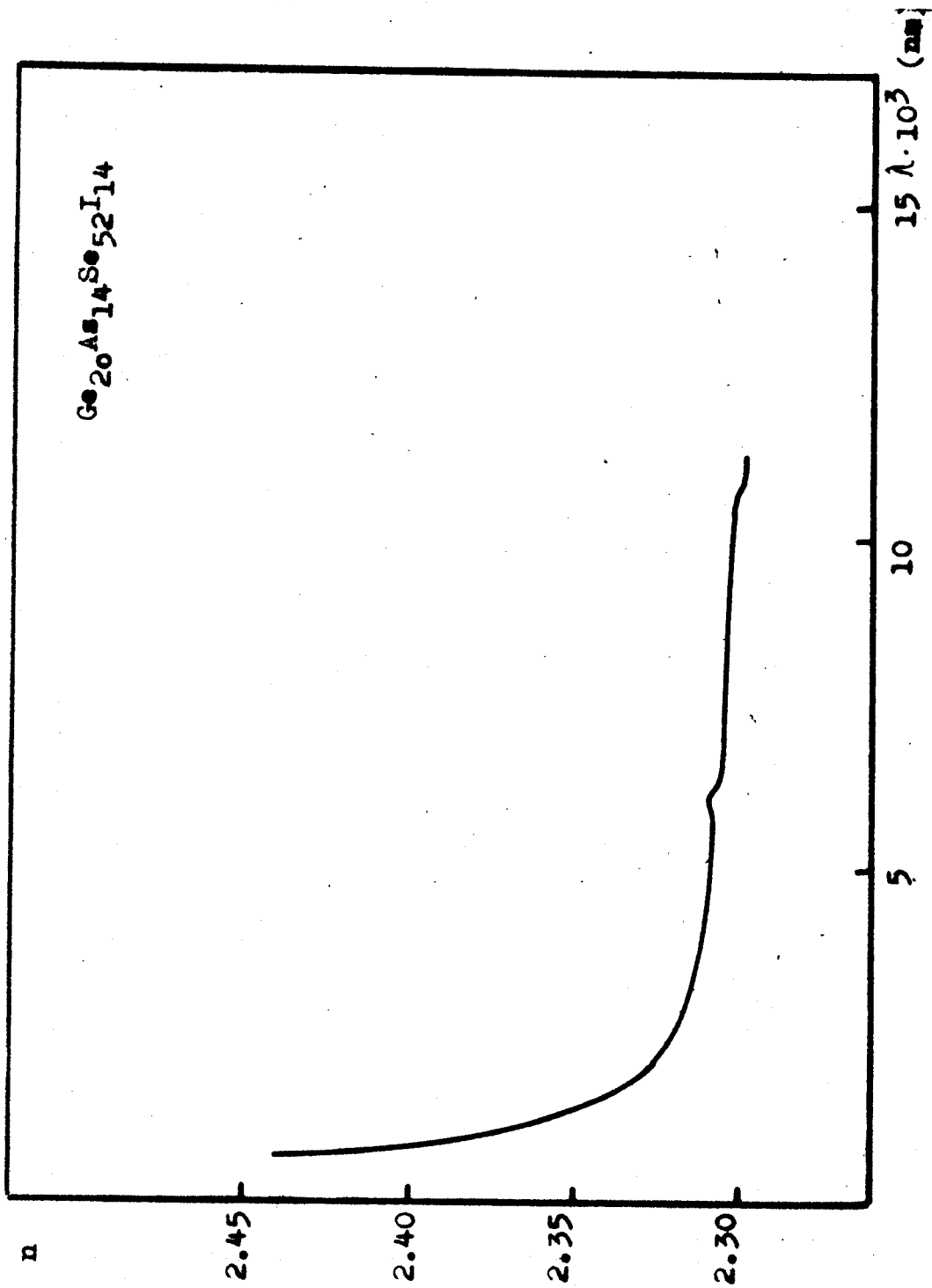
Na slici 26 je prikazana zavisnost indeksa prelamanja (za talasnu dužinu $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) od koncentracije Se. S obzirom na relativno mali broj tačaka, kriva sa slike 26 se ne može smatrati verifikovanom funkcionalnom zavisnošću indeksa prelamanja u funkciji koncentracije Se (ili S). Bilo bi potrebno izvršiti bar još nekoliko merenja i to pre svega u intervalu do 10 % Se, jer saturacioni deo krive, verovatno, nije sporan. To bi omogućilo, da se dobijena kriva "fituje" na odgovarajući analitički izraz, koji bi omogućio sintezu uzoraka programiranog indeksa prelamanja.



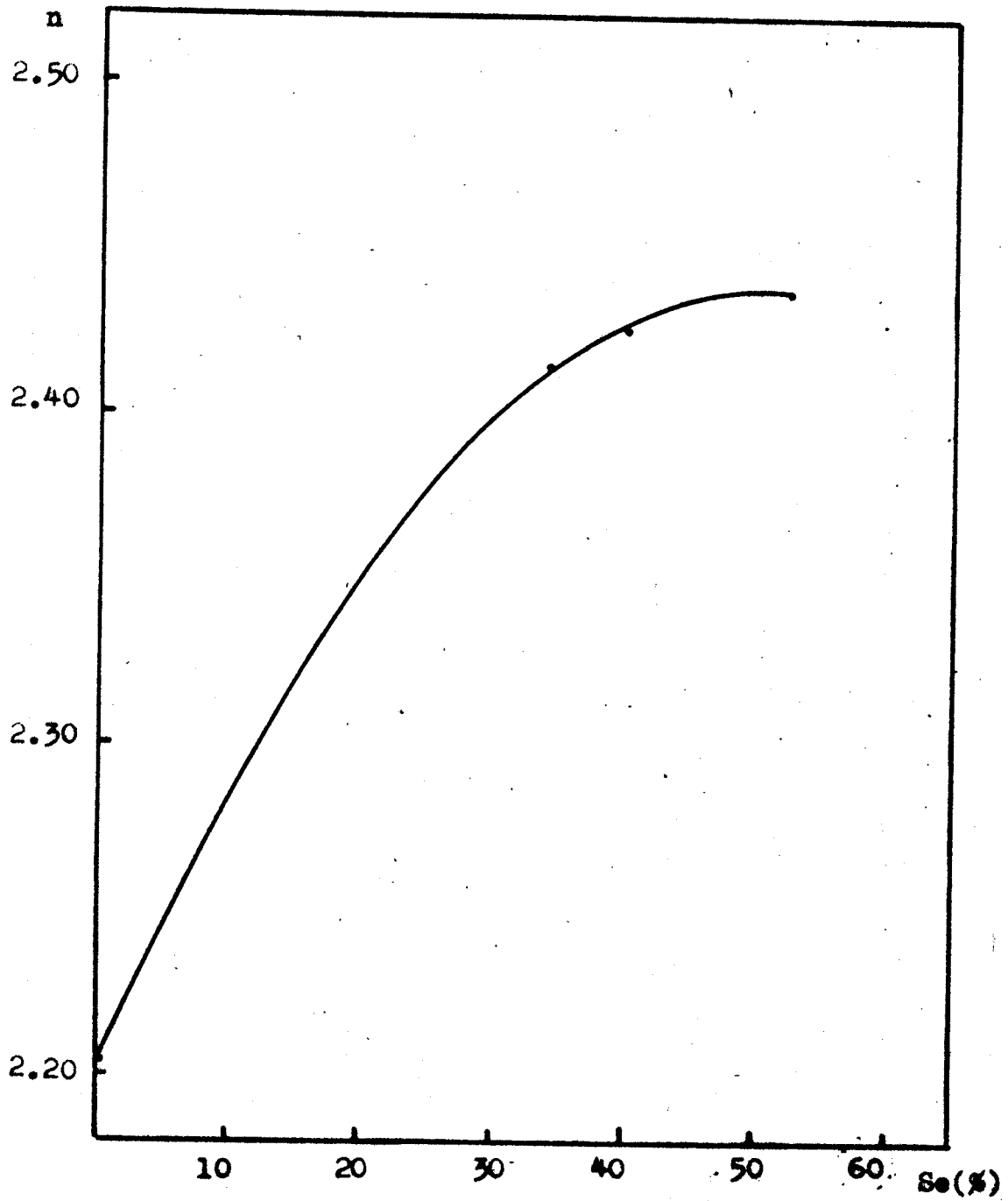
Sl. 23. Disperzija indeksa prelamanja stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$.



Sl. 24. Disperzija indeksa prelamanja stakala $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ (kriva 1) i $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{12}\text{Se}_{40}\text{I}_{14}$ (kriva 2).



Sl.25. Disperzija indeksa prelamanja stakla $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$.



Sl.26. Zavisnost indeksa prelamanja (za $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) od koncentracije Se za stakla tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$.

2.6. Zaključak

U ovom radu je eksperimentalno tretiran sistem složenih petokomponentnih stakala tipa $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$. Četvorokomponentni sistem u ovakvom odnosu elementarnih komponenata se pokazao najoptimalnijim sa aspekta fizičko-tehnoloških osobina. Prisustvo S ili Se je dovelo do toga, da su numeričke vrednosti fizičkih karakteristika bitno različite. Ispitivanje odgovarajućeg petokomponentnog sistema treba da pokaže, da li su ostvarljivi kvalitetni amorfni spojevi, čije bi fizičke karakteristike bile u intervalu ekstremalnih vrednosti četvorokomponentnih spojeva.

U eksperimentalnom delu rada je izvršena kompletna sinteza pet ovakvih uzoraka, čiji se kvalitet, u smislu homogenizacije, može smatrati zadovoljavajućim.

Izvršena merenja apsorpcionih osobina u širokom intervalu talasnih dužina, su pokazala, da sistem zadržava visoku transparentnost, poput jednostavnijih analognih spojeva u intervalu 650 - 12500 nm. Na osnovu kratkotalasne apsorpcione granice, procenjena je optička širina zabranjene zone za $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$ na $E_g = 2,12$ eV, što se može smatrati očekivanom vrednošću.

Dalja istraživanja treba da pokažu, da li postoji mogućnost utvrđivanja funkcionalne zavisnosti energije optičke širine zabranjene zone od odnosa S i Se. U tom smislu bi trebalo očekivati pozitivan rezultat, s obzirom da dosadašnja ispitivanja ukazuju na to, da se radi o čvrstim rastvorima visokog stepena.

Merenjem indeksa prelamanja, dobijene su očekivane disperzione zavisnosti i grafički je okarakterisana najverovatnija zavisnost indeksa prelamanja od koncentracije Se za monohromatsko zračenje He - Ne lasera ($\lambda = 632,8$ nm).

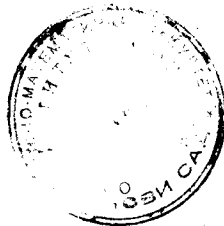
LITERATURA

1. Костылев С.А., Шнут В.А. - Электронное переключение в аморфных полупроводниках, Киев "Наукова думка", 1978. с. 5-25
2. Скрышевски А.Ф. - Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Москва, "Высшая школа", 1980. с. 302.
3. Стеклообразное состояние, Тр. V Всесоюз. совещ. 26-30 V 1969. П. "Наука", 1971. с. 400.
4. Мотт Н., Дэвис Э. - Электронные процессы в некристаллических веществах, М., "Мир", 1974. 472 с.
5. Fritzche H., Ovshinky S.R., Journ. non-cryst. Solids, 2, 148 (1970)
6. Haisty R.W., Krebs H., Journ. non-cryst Solids, 1, 427, (1969)
7. Hilton A.R., Journ. non-cryst. Solids, 2, 28 (1970)
8. Hilton A.R., Brau M., Infrared Phys., 3, 69 (1963)
9. Krebs H., Journ. non-cryst. Solids, 1, 455 (1969)
10. Krebs H., Fisher P., Disc. Farad. Soc., № 50, 35 (1971)
11. Pearson A.D., Dewald J.F., Northover W.R., Peck W.F., Advances in Glass Technology, part I, New York, 1970, p. 357
12. Zachariasen W.N., Theory of the Strusture of Glasses - J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, N 10, p. 3841-3848
13. Винтер-Клайн А., Структура и физические свойства стекла, В. кн. Стеклообразное состояние, Тр. IV Всесоюз. совещ. М.-Л., 1965, с. 45-48
14. Дембовский С.А., Сопоставление физико-химических свойств халькогенов и основных халькогенидных соединений (стеклообразователей)., Изв. АН СССР, Норг. материалы, 1969, № 3, с. 463-471
15. Мюллер Р.Л. Энергия связи, ионизация и модуль электропроводности у стеклообразных полупроводниковых соединений переменного состава - Изв. АН СССР. Физика, 1964, 28, № 8, с. 1279-1289
16. Немилев С.В. - Исследование структуры полупроводниковых стекол системы Se-As и Se-Ge. - Изв. АН СССР Физика, 1964, 28, № 8, с.1283-1284.
17. Торюнова Н.А., Коломиец Б.Т. - Новые стеклообразные полупроводники - Изв. АН СССР, сер. физ 1956, 20, № 12, с. 1496-1501
18. Конорина В.Ф. - Влияние химической связи на стеклообразование и свойства стекол - В.кн. Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюз. совещ. 26-30. V 1969. Л, 1971, с.87-91.

19. Richter H., Breitling G., Zs. Naturf., 13a, 988 (1958)
20. Иоффе А.Ф. - Прогресс полупроводников - В.кн. Юбилейный сборник посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции Т.1. М.-Л., 1947. с.305-309.
21. Губанов А.И., Зонная теория трехмерной модели жидкости - ЖЕТФ 1955, 28, № 2, с. 401-403.
22. Губанов А.И., Зонная теория трехмерной модели жидкости - ЖЕТФ 1954, 26, № 1, с. 139-143.
23. Губанов А.И., Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках, ФТП, 1962, 4, № 10, с. 2873-2876.
24. Губанов А.И., Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, М.Л., Изд-во АН СССР, 1963, 250 с.
25. Мотт Н., Электроны в неупорядоченных структурах, М., "Мир" 1969, 172 с.
26. Аверьянов В.Л., Карпова Л.Н., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Федорова Е.И., - Исследование локальных состояний в стеклообразных полупроводниках системы Se-As. ФТП, 1972, 6 № 9. с. 1709-1715
27. Губанов А.И., О флуктуационных уровнях в аморфных полупроводниках с поперечной и слоистой структурой ФТП, 1972, 6, 7, с. 1378-1381.
28. Davis E.A., Mott N.F., Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity. Optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors - Phil. Mag., 1970, 22, № 179, p. 903-922
29. Banyai L., Theorie de conductibilite electrique des semiconducteurs, In: Physique des semiconducteurs. Ed. M. Hulin, Paris, 1964, p.417-419-
30. Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R., Simple band model for amorphous semiconducting alloys, Phys. Rev. Lett. 1969, 22, № 20, p. 1065-1068
31. Mott N.F., Allgaier R.S., Localized states in disordered lattices - Phys. Status Solidi, 1967, 21, № 61, p.343-357
32. Cohen M.H., Review of theory of amorphous semiconductors, J. Non-cryst. Solids, 1970, 4 p. 391-409
33. Иоффе А.Ф., Регель А.Р., Prog. Semicond., 4, 237 (1960)
34. Male J.C., Electronics Lett., 6, 91 (1970)

35. Полупроводниковые стекла сложного состава, Проспект ВД НХ СССР, Ужгород, Изд-во Ужгород, ун-та 1975. 2с.
36. Химинец В.В., Исследования и возможностей практического применения халькогенидных стекол четверных систем $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ Нанд. дис. Ужгород, 1975. 136 с.
37. Химинец В.В., Туряница И.Д., Чепур Д.В., Цитровский В.В., Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в четверных халькогенидных системах $Hg-A^V-B^{VI}-C^{VII}$, В.нд. Вопросы физики полупроводников. Стеклообразные и аморфные полупроводники, Калининград, 1975., с. 79-85.
38. Химинец В.В., Чепур Д.В., Туряница И.Д., Стеклообразование, эффекты переключения и памяти стекол в системах $K-As(Sb)-S(Se, Te)-Br(I)$. Изв. Вузов. Физика, 1974, № 9, с.11-15
39. Химинец В.В., Баранова Л.П., Росола И.И., Ковач Д.Ш., Влияние условий синтеза на оптические свойства стеклообразного $AsSI$. - Украинский физический журнал, Т. 29, № 4, 1984, с. 507-510.
40. Любин В.М., Практическое использование стеклообразных полупроводников. Современное состояние и перспективы. В.ки. Материалы VI Зимней школы по теории ядра и физике высоких энергий. Ч.З.Л., 1971, с. 332-356.
41. Ovshinsky S.R., Evans E.J., Nelson D.I., Fritzsche H., Radiation Hardness of Ovonic Devices - IEEE Trans. Nucl. Sci. 1968. NS-16, N 6, p. 311-319
42. Губанов А.И., Мозец Т.Ф., Исследование электропроводности полупроводников типа As_2Te_3 - Изв. АН СССР, сер. физ. 1964. 28, № 8, с. 1276-1279
43. Борисова Э.У., Химия стеклообразных полупроводников - Л. Изд-во Ленинград, ун-та, 1972, с. 247.
44. Роусон Т, Неорганические стеклообразующие системы, Изд-во "Мир", 1970.
45. Тонкие пленки новых сложных полупроводников, Ужгород, 1977
46. Edmond J.F., Anderson A., Gebbie A.A., Far infrared study of As_2Se_3 -- type glasses - Pros. Phys. Soc., 1963, 81, N2, p. 378-379.
47. Handbook of Chemistry and physics, Chemical Rubber Publishing CO, Cleveland, Ohio.

48. Виноградова Т.Э., Дембовский С.А., Исследование соединений GeAsS и GeAsSe, В.кн. Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава, Ужгород, 1970, с.98-100.
49. Prospekt za upotrebu spektrofotometra „SPEKOL“
50. Литл Л., Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969, 514 с.
51. Landolt - Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2, Teil, 1951.
52. Siebert H., Z. Anorg. Allg. Chem., 275,225 (1954)
53. Siebert H., Z. Anorg. Allg. Chem., 273,21 (1953)
54. Petrović D.M., Khiminets V.V., Lukić S.R., Avramov M.J., . Synthesis and the absorption spectra of Ge-As-S-Se-I system glass, The Journal of Physical Chemistry (u štampi)
55. Petrović D.M., Khiminets V.V., Avramov M.J., Glass Formation and the Vibration Spectra in Ge-As-S-I system, Physica status solidi (u štampi)



Ispravke

strana	red	stoji	treba
3	15 odozdo	halogenidnih	halkogenidnih
	17 odozdo	- " -	- " -
4	5 odozgo	halogenidnim	halkogenidnim
	7 odozgo	halogenidne	halkogenidne
7	13 odozdo	halogenih	halkogenih
	11 odozdo	halogena	halkogena
	14 odozdo	halogenidni	halkogenidni
	18 odozdo	oksihalogenidna	oksihalkogenidna
8	19 odozdo	halogenidna	halkogenidna
	4 odozgo	halogenim	halkogenim
9	8 odozgo	halogenidne	halkogenidne
	naslov	halogenidnim	halkogenidnim
10	11 odozgo	- " -	- " -
	16 odozgo	Halogenidna	Halkogenidna
13	16 odozgo	halogena	halkogena
	16 odozgo	jednodimenzionalnom	jednodimenzionalnom
16	8 odozgo	slika 5.b.	slika 5.c.
	17 odozdo	slika 5.c.	slika 5.b.
17	na slici 5.d	E_A, E_B	E_a, E_b
20	ispod sl. 7.	-	$G(E) = N(E) \mu(E) f(E)$ $T_1 > T_2 > T_3$
22	ispod sl.10.	halogenidnih	halkogenidnih
24	naslov	- " -	- " -
	5 odozdo	- " -	- " -
25	2 odozdo	Halogenidna	Halkogenidna
	ispod tab. 1.	Halogenidnih	halkogenidnih
26	1 odozgo	- " -	- " -
27	3 odozgo	Halogenidni	Halkogenidni
28	naslov	halogenidnih	halkogenidnih
	1 odozgo	halogenidni	halkogenidni
	7 odozgo	- " -	- " -
	8 odozdo	halogenidnih	halkogenidnih
30	4 odozdo	- " -	- " -
33	2 odozgo	- " -	- " -
34	2 odozdo	halogena	halkogena
40	1 odozgo	halogenidnih	halkogenidnih
42	9 odozgo	- " -	- " -
48	6 odozgo	$E_g = 2,12 \text{ eV}$	$E_g = 2,12 \text{ eV}$ ili $E_g = 3,39 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
59	12 odozdo	- " -	- " -
	10 odozdo	treba	treba