

D-310

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет  
Рад је заједнице заједничких посава  
г. С. В. И. Г. Р.  
Архивски број: 2.1. Јуна 1994.  
Орг. јед. (560) | Абакус | Некадашњи  
0603/9/114

Gajić Saša

NEKI FIZIČKO-HEMIJSKI PARAMETRI  
AMORFNOG SISTEMA

$Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$

- Diplomski rad -

Novi Sad 1994.

Ovim putem želeo bih da se zahvalim doc. dr Svetlani Lukić, mentoru, na ukazanoj pomoći oko izbora teme i realizacije ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr Dragoslavu Petroviću, rukovodiocu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja na korisnim sugestijama i svesrdnoj pomoći.

Takođe bih želeo da se zahvalim asistentima Sonji i Fedoru Skubanu na pomoći oko realizacije eksperimentalnog dela ovog rada.

Zahvaljujem se Branislavu Šešumu i Srdjanu Rakiću za kvalitetnu tehničku obradu teksta.

## SADRŽAJ

Uvod .....	1
1. Amorfni halkogenidni poluprovodnici .....	2
2. Dobijanje amorfnih uzoraka.....	4
2.1 Osobenosti obrazovanja stakla.....	4
2.2 Metode dobijanja amorfnih poluprovodnika.....	6
2.3 Režim sinteze amorsnog sistema $Ge - As - Se - S - I$ .....	8
3. Određivanje zapreminske mase uzoraka iz ispitivanog sistema.....	10
4. Hemijska stabilnost.....	14
4.1 Zakonomernosti rastvaranja amorfnih poluprovodnika.....	14
4.2 Rastvaranje halkogenidnih staklastih poluprovodnika .....	15
4.3 Određivanje brzine rastvorljivosti sistema $Ge - As - Se - S - I$ .....	18
5. Apsorpcioni spektri .....	25
5.1 Kratkotalasna granica .....	25
5.2 Određivanje koeficijenta apsorpcije .....	30
Zaključak .....	35
Literatura .....	36

## UVOD

Od sredine pedesetih godina ovog veka, u oblasti proučavanja amorsnih poluprovodničkih materijala sve veća pažnja se poklanja materijalima složenog sastava, s obzirom da ovakvi poluprovodnici poseduju kompleks osobina daleko bogatiji od osobina elementarnih i binarnih poluprovodnika.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da je kovalentni karakter međuatomskih veza u osnovi odgovoran za poluprovodničke osobine materijala. Kada se govori o pretežno kovalentnoj vezi kao faktoru koji karakteriše poluprovodničke osobine, mora se uzeti u obzir da se ovakva interakcija, sem u kristalima, javlja i kod čvrstih tela koja nemaju kristalnu strukturu. Kod takvih nekristalnih sistema postoji mogućnost očuvanja uredjene strukture u najbližim okruženjima, te se mogu očekivati poluprovodničke osobine. Zato poluprovodnička svojstva pored kristalnih materijala sa dominirajućom kovalentnom vezom, pokazuju i neki amorsni sistemi, stakla i rastopi koji nemaju kristalnu strukturu [39].

U Laboratoriji za fiziku čvrstog stanja Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu sintetizovani su i ispitivani različiti tro-, četvoro- i petokomponentni amorsni sistemi. Kao najinteresantniji sa fizičko-tehnološke tačke gledišta, izdvojeni su sistemi  $Ge - As - Se - I$  i  $Ge - As - S - I$ . Dobijena stakla na bazi sumpora prozračna su u delu spektra od  $0.52 - 11.5\mu m$ , a na bazi selena od  $0.7 - 12.5\mu m$  [3]. Indeks prelamanja se kod prvih nalazi u intervalu od 1.90 do 2.80, dok je za drugu grupu ta veličina od 2.30 do 3.25 na  $2\mu m$  [3]. Ove značajne osobine inicirale su sintezu i istraživanje novog petokomponentnog sistema  $Ge-As-Se-S-I$ , iz kojeg je izdvojeno više varijacija sadržaja pojedinih komponenti u sastavu stakla.

U cilju upotpunjavanja skupa fizičko hemijskih karakteristika stakla na bazi ovih pet elemenata, izvršena su istraživanja koja su se odnosila na ispitivanje hemijske stabilnosti, određivanje zapreminske mase i apsorpcionog spektra amorsnog sistema  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$ .

Dobijeni rezultati su prezentovani u ovom radu.

## 1. AMORFNI HALKOGENIDNI POLUPROVODNICI

Amorfni poluprovodnici su nekristalni materijali. Kod njih je uredjenost kratkog dometa. Nepostojanje daljnog uredjenja, ne znači da su ovi materijali potpuno neuredjeni i u atomskim razmerama. Lokalne hemijske veze obezbedjuju skoro strogo fiksiranu dužinu veze i malo odstupanje uglova izmedju veza u bližem okruženju atoma. Upravo je bliže okruženje odgovorno za poluprovodničke osobine izražene kroz postojanje zabranjenih zona analognih i energetski bliskih kao kod kristalih poluprovodnika [6].

Halkogenidna poluprovodnička stakla (Chalcogenide Vitreous Semiconductors - CVS) su ona poluprovodnička stakla u čiji sastav obavezno ulaze elementi šeste grupe periodnog sistema (sumpor, selen i telur). Tako su binarna stakla tipa  $A^{IV} - B^{VI}$  ili  $A^V - B^{VI}$ , trokomponentna  $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ ,  $M - A^V - B^{VI}$ , četvorokomponentna  $M - A^V - B^{VI} - C^{VII}$  ili još složenija  $A^{IV} - A^V - B^{VI} - C^{VII}$ , gde je  $M$  - bilo koji element periodnog sistema,  $A^{IV}$  - Si, Ge, Pb,  $A^V$  - P, Sb, Bi,  $B^{VI}$  - S, Se, Te,  $C^{VII}$  - Cl, Br, I.

Široke mogućnosti praktične primene amorfnih materijala su povezane sa velikom različitošću njihovih osobina, jednostavnijim i jestinijim postupkom dobijanja u odnosu na kristalne, kao i većom stabilnošću prema spoljašnjim dejstvima. Amorfna poluprovodnička stakla osim što su izotropna, krta i školjkastog izloma [3], odlikuju se veoma širokim intervalom prozračnosti u vidljivom i IC delu spektra. Transparentni spektar je veoma širok i u zavisnosti od sastava stakla kreće se u intervalu od 0.5 do  $20\mu m$  [3]. Stakla sistema  $Ge - As - S$  imaju oblast prozračnosti od 0.7 do  $13\mu m$ . Optička širina zabranjene zone se, za temperaturu od  $20^\circ C$ , kreće u intervalu od 1.6 do  $2eV$  a indeks prelamanja za talasnu dužinu od  $5\mu m$  u intervalu 2.1 – 2.8 [36]. Stakla sistema  $Ge - As - Se$  optički su prozračna u intervalu od 0.6 do  $14\mu m$ . Optička širina zabranjene zone pri temperaturi od  $20^\circ C$  iznosi od 1.5 do  $2eV$  a indeks prelamanja za talasnu dužinu od  $5\mu m$  se nalazi u intervalu od 2.4 do 2.9 [36].

U zavisnosti od sastava stakla električna provodljivost se kreće u intervalu od  $10^{-3}$  do  $10^{-18} \Omega^{-1} cm^{-1}$  [3] i raste eksponencijalno sa temperaturom. Bitna razlika amornih od kristalnih poluprovodnika je nepostojanje primesne provodnosti i veoma niska pokretljivost nosilaca nanelektrisanja ( $\leq 0.1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ) [8].

Mikrotvrdića ( $H$ ) stakla je složena funkcija, ali relativno slabo zavisi od sastava i praktično se menja najviše za faktor 2 [2]. Kod halkogenidnih stakala je nešto drugačija situacija, jer je razlika izmedju minimalnih i maksimalnih vrednosti nešto veća. Kao primer uzećemo binarna i trokomponentna halkogenidna stakla. Za sistem  $As - S$  mikrotvrdića iznosi od 15 do  $130 \times 10^{-7} Pa$ ,  $As - Se$  od 40 do  $150 \times 10^{-7} Pa$ ,  $As - Te$  od 120 do  $140 \times 10^{-7} Pa$ ,  $As - Se - I$  od 20 do  $130 \times 10^{-7} Pa$  i  $As - S - I$  od 10 do  $120 \times 10^{-7} Pa$  [2].

Poznato je da iz rastopa lako kristališu supstance koje u tečnom stanju imaju mali koeficijent viskoznosti pri čemu ovaj parametar sa hladjenjem rastopa raste relativno sporo sve do momenta kristalizacije [5].

Tabela 1.1 Koeficijenti viskoznosti pojedinih materijala pri temperaturi topljenja [5]

Red. br.	supstanca	$T_t[^\circ C]$	$\eta[Pz]$
1	$Na$	98	$10^{-2}$
2	$Fe$	1535	$7 \times 10^{-2}$
3	$H_2O$	0	$2 \times 10^{-2}$
4	$Al_2O_3$	2050	$6 \times 10^{-1}$
5	$LiCl$	613	$2 \times 10^{-2}$
6	$As_2Se_3$	370	$\sim 5 \times 10^4$
7	$As_2S_3$	310	$\sim 5 \times 10^5$
8	$As_2Te_3$	381	$\sim 10^3$

Visoka vrednosti koeficijenta viskoznosti za supstance pod rednim brojem 6, 7 i 8 (Tabela 1.1) predstavlja jedan od bitnih faktora formiranja staklastog stanja.

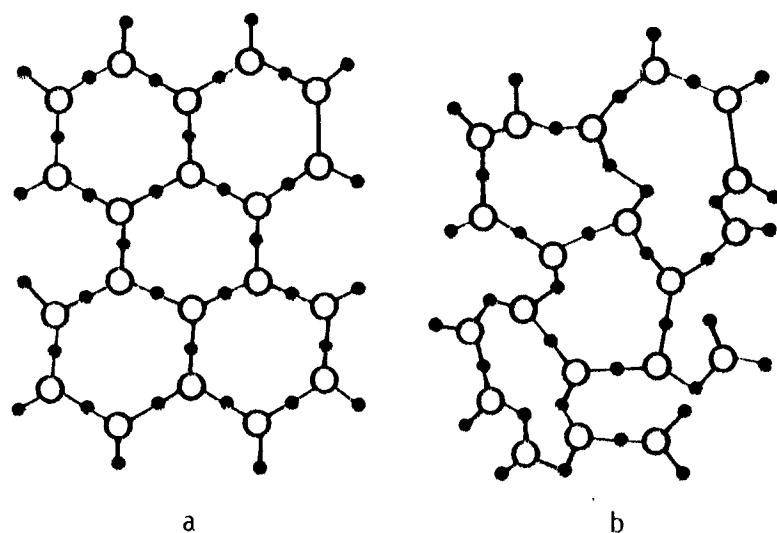
Istraživanja su pokazala da uredjaji koji u svom sastavu imaju halkogenidne staklaste poluprovodnike podnose, bez bitne promene parametara, jonizujuće zračenje do  $10^9 J kg^{-1} s^{-1}$  i neutronsko zračenje do  $10^{20} neutron/m^2$  [26]. Ova osobina staklastih poluprovodnika se objašnjava neuredjenošću njihove strukture.

Široke mogućnosti primene amorfnih staklastih poluprovodnika [6,5] dovele su do naglog interesa za osvajanje novih materijala i njihovog istraživanja. Zbog njihove optičke prozračnosti i hemijske stabilnosti, stabilnosti na radijaciju, mehaničke čvrstoće, mogućnosti dobijanja materijala sa zadatim svojstvima, ciljevi istraživanja su usmereni u više pravaca.

## 2. DOBIJANJE AMORFNIH UZORAKA

### 2.1. OSOBENOSTI OBRAZOVANJA STAKLA

U amorfnim čvrstim telima ne postoji trodimenzionalna periodičnost. Atomi su u staklu rasporedjeni u vidu trodimenzionalne neprekidne mreže, slično kristalnoj rešetki odgovarajućeg kristala. Međutim, za razliku od pravilne kristalne rešetke, ova rešetka je nepravilna, svaka celija je malo deformisana. Kao posledica toga, udaljavanjem od centralnog atoma, čiji su najbliži susedi rasporedjeni približno pravilno, slučajne deformacije se nagomilavaju tako da se izolovani atomi, ili njihove grupe, čine proizvoljno orijentisanim. 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 među susednim atomima (slika 2.1) [17].



Slika 2.1 Shematska struktura odgovarajuće kristalne rešetke (a) i odgovarajuće mreže staklaste materije (b)

"Amorphno" stanje se može smatrati prelaznim izmedju tečnog i kristalnog stanja materije. Međutim, mnoga mehanička svojstva (npr. viskoznost teži beskonačnosti) dozvoljavaju da se staklo smatra čvrstim telom [39]. Ipak, nasuprot kristalu, amorfne supstance su izotropne, u odnosu na optičke, električne, mehaničke i druge karakteristike, a eventualna odstupanja su posledica delovanja spoljašnjih faktora [26].

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 [38]

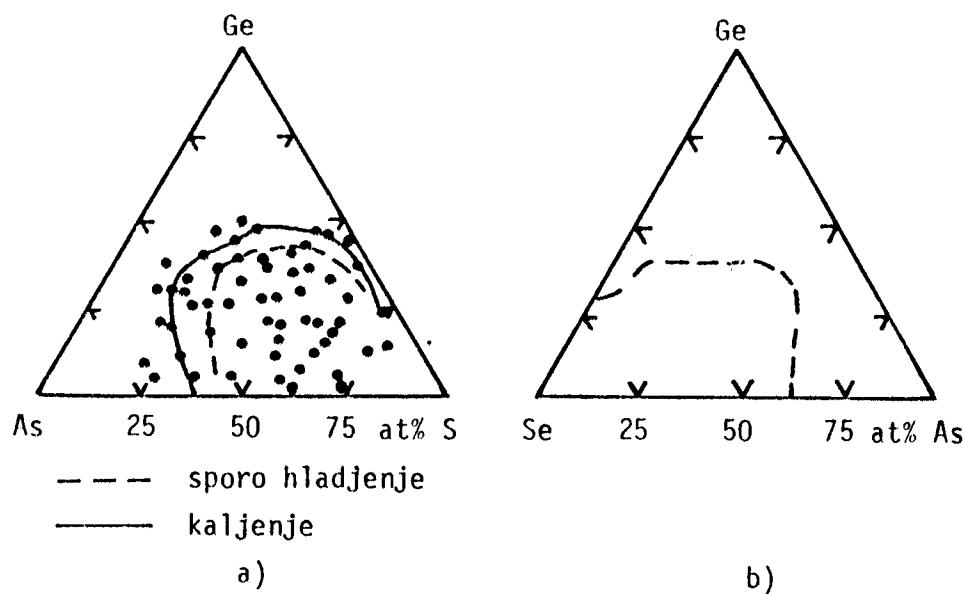
Najmanju sklonost za formiranje stakla u binarnim sistemima imaju rastopi sa stehiometrijskim odnosom komponenti. Na primer, sastav  $GeS_2$  u kome su elementi u stehiometrijskom sastavu ne može se dobiti u amorfnom stanju, čak ni u najstrože regulisanom režimu brzog hladjenja [5].

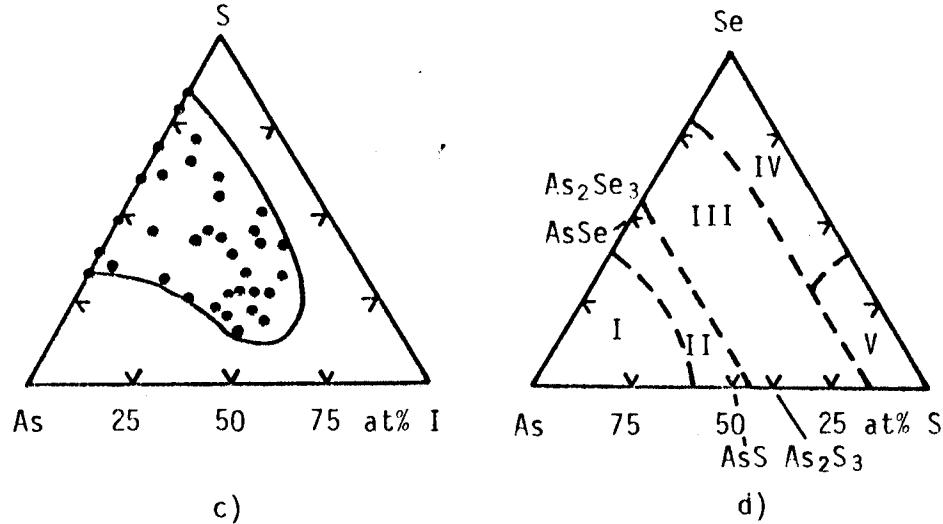
Sa porastom broja komponenti u sistemu povećava se sposobnost obrazovanja stakla. Ukoliko se sastav usložnjava, utoliko se povećava mogućnost formiranja različitih strukturnih jedinica, što otežava izdvajanje određenih kristalnih faza. Međutim, kod izuzetno složenih sistema, javlja se i suprotan efekat da uz veće mogućnosti obrazovanja različitih strukturnih jedinica raste i verovatnoća da neki od njih eksponiraju svoj negativan uticaj zbog sposobnosti kristalizacije [20].

Potrebni i dovoljni uslovi za obrazovanje stakla su:

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

Eksperimenti su pokazali da najveću sposobnost za formiranje stakla sa halkogenidima imaju elementi četvrte i pete grupe jedne iste periode, ili u susednim periodama. Pri interakciji ovih elemenata udeo jonske veze koji se po svojoj prirodi suprotstavlja procesu ostakljavanja je minimalan. Ove činjenice potvrđuju postojanje velikih oblasti formiranja stakla u binarnim sistemima  $As - Se$  i  $As - S$  [12],  $Ge - Se$  [1] a takođe i u složenijim kombinacijama, kao što su  $As - S - Se$ ,  $Ge - As - S$ ,  $Ge - As - Se$  i  $As - S - I$ .





Slika 2.2 Oblast formiranja stakla u sistemima  $As - S - I$  [42],  
 $Ge - As - S$  [42]  $Ge - As - Se$  [1] i  $As - Se - S$  [42]

## 2.2. METODE DOBIJANJA AMORFNIH POLUPROVODNIKA

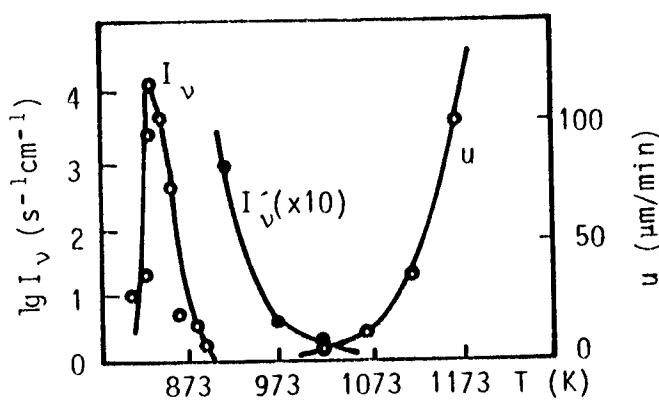
Generalno se amorfni poluprovodnici mogu dobiti na dva načina:

- hladjenjem iz rastopa, i
- kondenzacijom iz gasovite faze.

Amorfni materijali koji su dobijeni iz rastopa nazivaju se, u opštem slučaju, **stakla**. Osnovni zadatak je da se u procesu hladjenja očuva homogenost i izotropno stanje rastopa, odnosno da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i proces kristalizacije. U temperaturnom intervalu ispod likvidus krive, maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala su na različitim temepraturama (slika 2.3) [32]. Zbog toga, za formiranje amorfne čvrste faze brzina hladjenja mora biti dovoljno velika da onemogući poklapanje tih dveju krivih u kritičnoj oblasti, odnosno u oblasti gde je kristalizacija konkurent obrazovanju amorfne faze. Pošto procesi formiranja kristalne klice i kristalizacije imaju statistički karakter, neophodno je ispunjavanje odgovarajućih dopunskih uslova.

Slika 2.3

Temperaturna zavisnost brzine homogenog formiranja klice ( $I_v$ ); brzine ( $I'_v$ ) formiranja klice na površini pothladjenog rastopa i brzine rasta kristala ( $u$ ) za stakla sastava:  
 $(Na_2O)_{21,25}(CaO)_{21,25}(SiO_2)_{57,5}$



Režim zagrevanja uzoraka pri sintezi staklastih poluprovodnika može se sprovesti na dva načina: kaskadno i kontinualno. Kaskadno zagrevanje je proces zagrevanja u nekoliko etapa, pri čemu se brzina zagrevanja u svakom temperaturnom intervalu i temperatura na kojoj se rastop održava tokom vremena, određuje u zavisnosti od osobenosti komponenata.

Proces hladjenja svakog pojedinačnog rastopa određuje se u zavisnosti od sastava, odnosno od njihove kristalizacione sposobnosti. Hladjenje rastopa može se izvršiti sporim ili brzim procesom. Pri sporom hladjenju rastopa dolazi do postepene izmene strukture i nastaje komplikovanija ravnoteža strukturalnih jedinica koja se ne može uvek reprodukovati, što izuzetno utiče na fizičko-hemiske osobine dobijenih stakala [5]. Zato je prihvativiji metod brzog hladjenja rastopa, što podrazumeva izvlačenje ampula sa rastopom pri maksimalnoj temperaturi sinteze iz peći na vazduhu, sa ciljem da se očuva odredjena struktura stakla, koja odgovara gradji rastopa na maksimalnoj temperaturi sinteze.

Jedna od posebno interesantnih osobina halkogenidnih poluprovodnika je mogućnost menjanja svojstava stakla promenom uslova sinteze, ne menjajući njegov sastav (efekat tehnološkog modifikovanja) [5].

U cilju dobijanja optički homogenih uzoraka, hladjenje rastopa se može vršiti do temperature razmekšavanja  $T_g$ , na kojoj se rastop drži od 5 do 6 časova. Hladjenje do sobne temperature se nastavlja brzinom od  $50\text{ Kh}^{-1}$  [3].

Specifičnosti metode dobijanja tankih filmova su posledica pre svega njihove strukture, odnosno karakteristika procesa, do kojih dolazi za vreme njihovog formiranja. Metodika dobijanja tankih filmova je bila poznata još u prošlom veku. M. Faradej je još 1857 godine dobio tanke filmove u eksperimentima sa metalnim poluprovodnicima, u inertnoj atmosferi [10]. Poslednjih godina tanki filmovi su bili predmet mnogobrojnih kompleksnih ispitivanja. Naglo proširenje oblasti njihove primene (u katodnim cevima, mikroelektronskim šemama, transparentne prevlake naočara i tkanina) iniciralo je usavršavanje tehnike dobijanja istih.

Metodi koji se obično koriste za preparaciju tankih filmova su:

- katodno raspršenje,

- taloženje iz gasne faze električnim tinjavim pražnjenjem,
- hemijsko taloženje iz gasovite faze,
- elektrolitičko (galvansko) taloženje pri visokom gustinama struje, i
- termičko ili lasersko isparavanje i kondenzovanje u vakuumu.

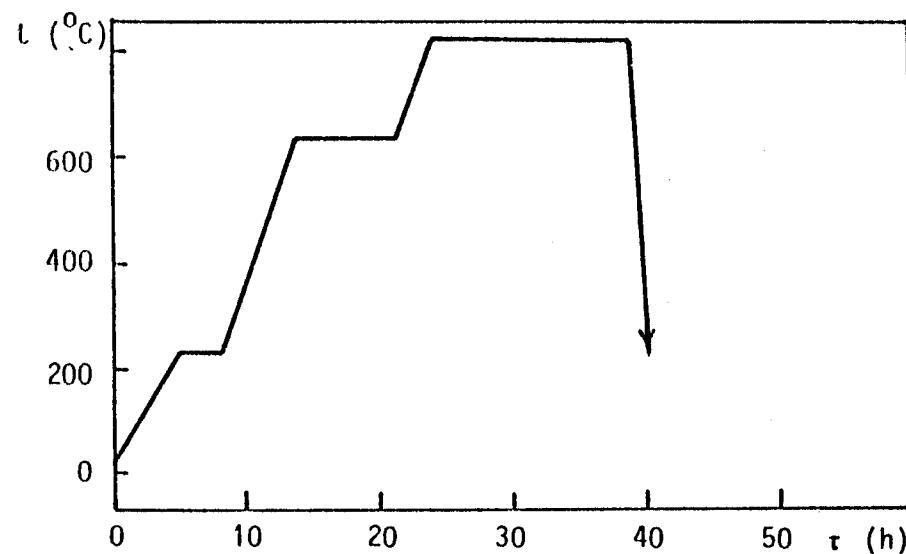
### 2.3. REŽIM SINTEZE AMORFNOG SISTEMA $Ge - As - Se - S - I$

Za sintezu staklastih spojeva tipa  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$  koriste se elementarne komponente germanijum, arsen, selen, sumpor i jod čistoće 99.9999% [3]. Ampule u kojima se vrši sinteza moraju biti od kvarcnog stakla, obzirom da se dobijanje stakala vrši u procesu višednevног zagrevanja do maksimalne temperature od oko  $900^{\circ}C$ . Pre započinjanja procesa sinteze ampule se moraju očistiti prema tačno opisanom postupku [3].

Prilikom odmeravanja komponenata i punjenja ampula moraju se ispoštovati neka pravila vezana za redosled upotrebljenih elemenata. Prvo se odmerava jod, a zatim sumpor koji reaguje sa jodom i sprečava njegovo isparavanje. Poslednji se odmerava i dodaje arsen.

Ampule sa polaznim elementima se vakuumiraju do  $10^{-2} Pa$ , a potom zatapaju u acetilen-kisoničkom plamenu [3].

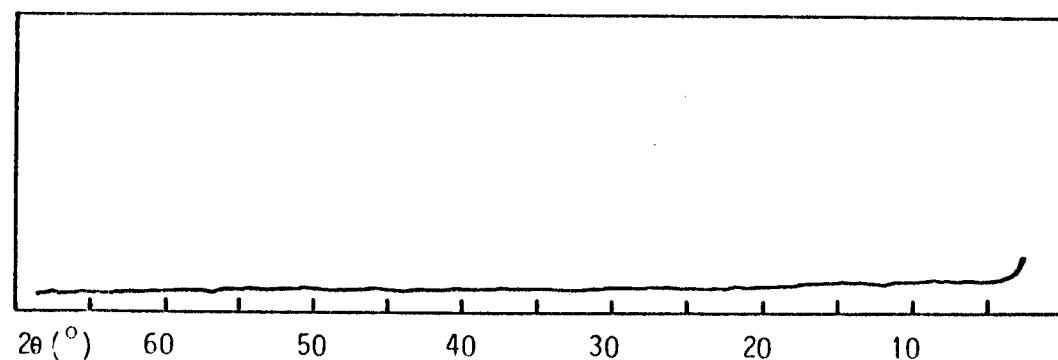
Temperaturno-vremenski dijagram sinteze za stakla  $Ge - As - Se - S - I$  dat je na slici 2.4, prema kome su ranije sintetizovana stakla koja su ispitivana u ovom radu [3].



Slika 2.4 Temperatursko-vremenski dijagram sinteze uzorka  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$

Amorfni karakter ispitivanih uzoraka kontrolisan je rentgenskim difraktometrom za prah PW-1965/50 (PHILIPS), korišćenjem  $CuK\alpha$  radijacije. Na slici 2.5 prikazan je intenzitet difraktovanog zračenja u zavisnosti od upadnog ugla za uzorak sa 10 at% I kao reprezent ispitivanog sistema.

Nepostojanje karakterističnih pikova za kristalnu fazu jasno govori o visokom stepenu amorfnosti dobijenih uzoraka.



Slika 2.5 Difraktogram uzorka  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$

### 3. ODREDJIVANJE ZAPREMINSKЕ МАСЕ УЗОРАКА ИZ ISPITIVANOG СИСТЕМА

Стакла испитиваног система  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$  карактеришу се високим степеном аморфности.

Оптичким микроскопом "REICHERT" (Аустрија) са увећањем објектива 1 : 1, 4 : 1, 10 : 1, испитивана је хомогеност узорака. Непостојање пукотина унутар узорка и карактеристична равномерна оbojenost стакла, указују на то да су испитивани узорци хомогени.

Карактеристична хомогеност узорака омогућава прецизно одредjivanje заприминске мase u гранicама greške merenja.

Заприминска мasa испитиваних узорака стакла свих полупроводника система:  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$  одредјена је стандардном методом хидростатичких теразија [28]. Маса узорака одмерена је u vazduhu i u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi, помоћу аналитичке ваге "METTLER" B-6 sa tačnošću  $\pm 5 \times 10^{-4}g$ .

Заприминска мasa одредјена је помоћу relacije 3.1.

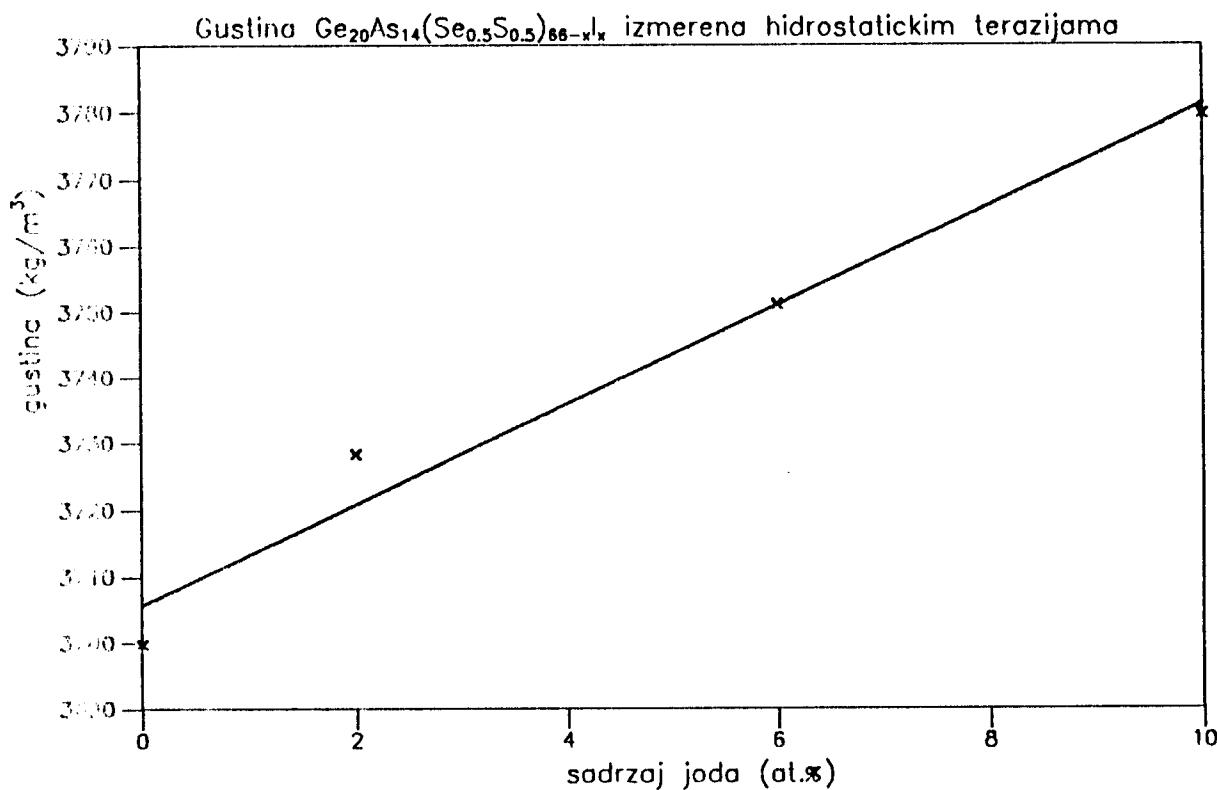
$$\rho = \frac{m_v}{m_v - m_{H_2O}} \cdot \rho_{H_2O}$$

где је  $m_v$  - маса узорака u vazduhu, a  $m_{H_2O}$  маса узорака измерена u destilованој vodi.  $\rho_{H_2O}$  је заприминска мasa destilovane воде.

U табели 3.1 дати су резултати мерења а на слици 3.1 data је графичка зависност промене заприминске мase испитиваног система u функцији атомског процента садржаја јода u сastavu стакла.

Tabela 3.1

R.b.	Узорак	$m_v[g]$	$m_{H_2O}[g]$	$\rho[gcm^{-3}]$	$\Delta\rho[gcm^{-3}]$
1	$Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33}$	4.2481	3.0999	3.700	0.007
2	$Ge_{20}As_{14}Se_{32}S_{32}I_2$	4.1920	3.0676	3.730	0.007
3	$Ge_{20}As_{14}Se_{30}S_{30}I_6$	4.1117	3.0156	3.750	0.008
4	$Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$	2.8416	2.0818	3.780	0.008

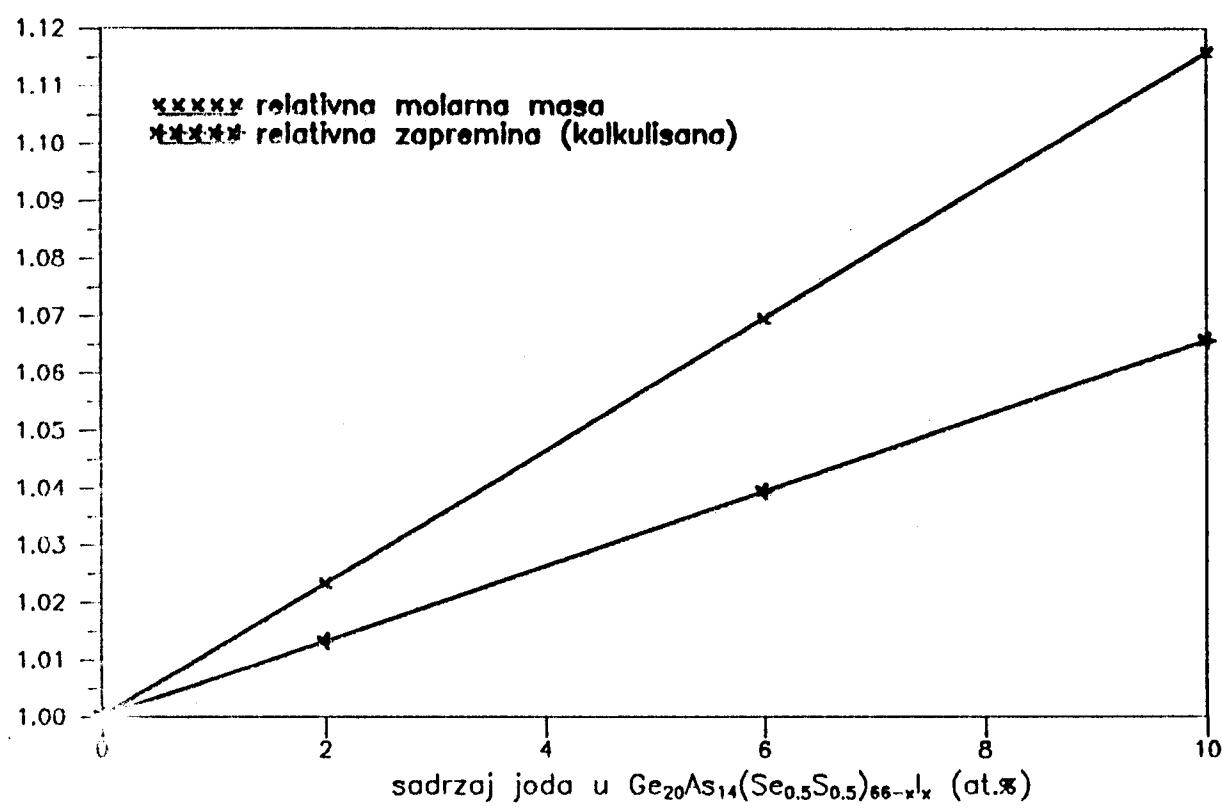


Slika 3.1.

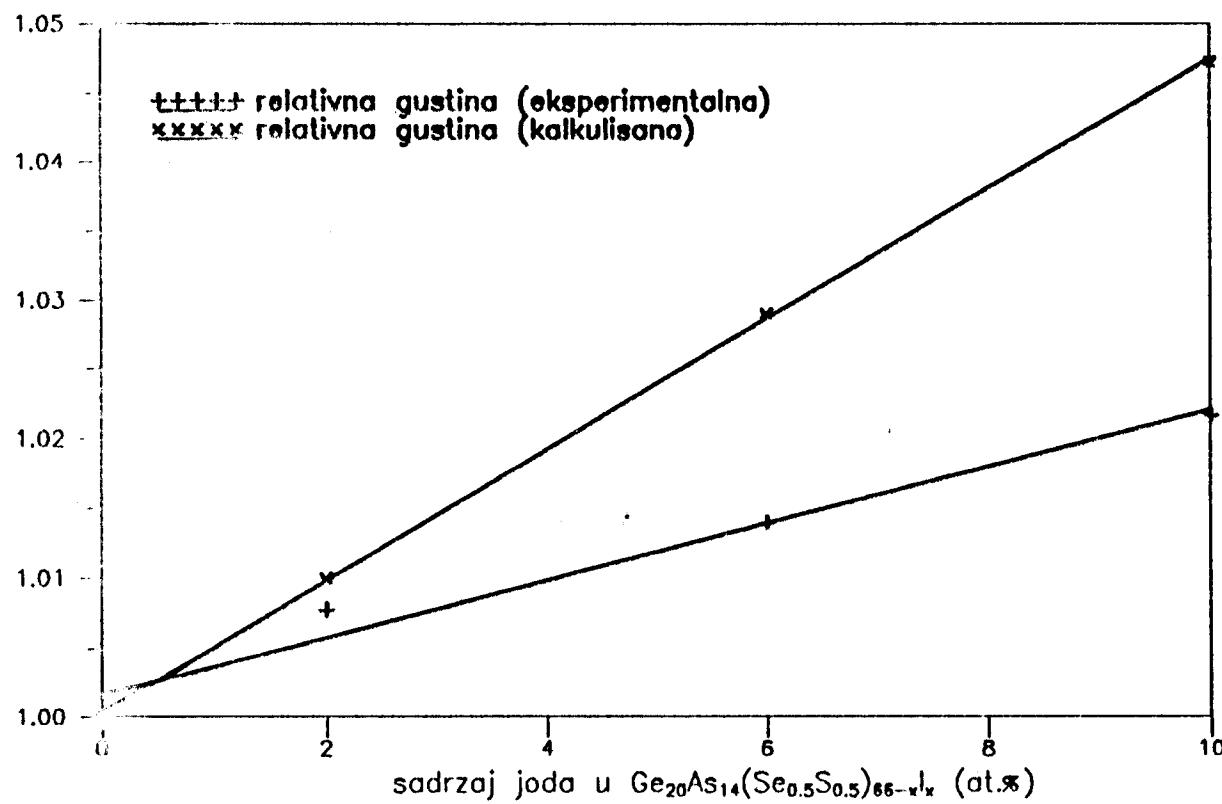
Kao što se na slici vidi, zapreminska masa se linearno menja u intervalu od  $3.70\text{g}\text{cm}^{-3}$  za uzorke bez joda do  $3.78\text{g}\text{cm}^{-3}$  za uzorke sa  $I_{10}$ . Evidentno je da zamenom lakših atoma  $Se$  i  $S$  težim atomima joda zapreminska masa stakla se povećava. Linearna promena gustine ukazuje da se ovde radi o čvrstim rastvorima [35]. Na slici 3.2 prikazana je kalkulisana relativna molarna masa:

$$M_r(x) = M(Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x)/M(Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33})$$

i promena zapremine koja bi se mogla očekivati kao posledica delimične zamene atoma ( $Se$ ,  $S$ ) sa atomima joda, uzimajući u obzir isključivo uticaj razlike u kovalentnim radiusima. Jasno je da unošenje težih atoma joda povećava relativnu molarnu masu, ali to ne mora da dovede do direktnе promene gustine čak i ako se radi o očekivanim tvrdim rastvorima. Naime, atomi joda imaju veći kovalentni radius, te kao što se vidi utiču i na povećanje relativne zapremine. Na slici 3.3 prikazana je odgovarajuća kalkulisana promena gustine kao posledica proumene relativne mase i zapremine. Kao što se vidi postoji značajna razlika u



Slika 3.2.



Slika 3.3.

brzini promene gustine pri ovako dobijenim vrednostima i promene relativne gustine dobijene eksperimentalno:

$$\rho_r(x) = \rho(Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_{14}) / \rho(Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33})$$

Da se radi samo o preraspodeli strukturalnih jedinica trebalo bi očekivati upravo obrnut odnos tj. da se eksperimentalna gustina brže menja, jer je prilikom proračuna krive relativne promene zapremine (slika 3.2) aproksimativno tretirana kao da je u celokupnom uzorku ostvareno gosto geometrijsko pakovanje sa odgovarajućom veličinom kovalentnog radijusa. Obzirom da to nije sigurno slučaj i stvaran efekat uticaja većih kovalentnih radijusa joda je manji nego kako je to reprezentovano na slici 3.3. Sve ovo govori da se unošenjem joda i povećanjem njegovog procentualnog sadržaja formiraju nove strukturne jedinice, koje dalje destruktivno deluju na ukupnu gustinu pakovanja, te kao što se vidi gustina raste nešto sporije.

## **4. HEMIJSKA STABILNOST**

### **4.1. ZAKONOMERNOSTI RASTVARANJA AMORFNIH POLUPROVODNIKA**

Praktična primena amorfnih poluprovodnika u aparaturama, a posebno u aparaturama za optičku obradu informacija, zahteva od ovih materijala visoku hemijsku stabilnost u odnosu na spoljašnju sredinu, vlagu, kiseline i baze.

Ispitivanja koja su sprovedena od strane velikog broja autora [39,6,5,4] pokazala su da amorsni poluprovodnici ispoljavaju hemijsku stabilnost prema većini agresivnih sredina.

Proces razgradjivanja stakla u agresivnim tečnostima može biti tipa rastvaranja i ispiranja (ekstrahovanja). Pri rastvaranju komponente stakla prelaze u rastvor u istim odnosima u kojima su bile u staklu, dok proces ekstrahovanja karakteriše mehanizam interakcije stakla sa vodom i kiselinama, izuzimajući  $H_2F_2$  [20]. Pri ovom procesu u rastvor pretežno prelaze odredjene komponente. Za silikatna stakla to su uglavnom oksidi alkalnih i zemnoalkalnih elemenata [2].

Rastvaranje čvrstih tela je složen i heterogen proces, pri kojem istovremeno teku dve reakcije. Prva je reakcija uzajamanog dejstva površinskih čestica čvrstih tela sa rastvaračem, a druga je hidratacija produkata tog uzajamnog dejstva. Ove heterogene reakcije su kinetički povezani sa procesima difuzije rastvarača iz rastvora ka površini čvrstog tela i difuzije hidratizovanih produkata u rastvarač.

Brzina rastvaranja čvrstog tela je u prvom redu odredjena energijom aktivacije prelaza površinske čestice čvrstog tela u rastvor pri njihovoj interakciji sa česticama rastvarača.

Energija aktivacije rastvaranja se u osnovi definiše energijom veze čestica čvrstog tela i stepenom elastičnosti tih veza.[5].

Pri niskim vrednostima energije aktivacije rastvaranje je ograničeno procesom difuzije reagenata ili produkata rastvaranja koji se nalaze u sloju tečnosti neposredno uz čvrsto telo. U ovom slučaju, brzina rastvaranja će zavisiti od intenziteta mešanja rastvora.

Pri povišenoj vrednosti energije aktivacije [ $E_a \geq 10 Kcal/mol^{-1}$ ] brzina rastvaranja je odredjena brzinom fizičko-hemijskih reakcija na granici razdvajanja faze. Za ove vrednosti energije aktivacije, brzina rastvaranja ostaje nepromenjena za slučaj mešanja i za slučaj nemešanja rastvora [5].

Energija koju površinska čestica utroši na savladjivanje vezivnih sila sa drugim česticama mora se kompenzovati sa energijom koja se oslobodi pri interakciji istih sa česticama rastvarača.

U rastop prelaze samo one površinske čestice čvrstog tela koje u procesu termičkog oscilatornog kretanja skreću normalno od granice razdvajanja faza na kritična rastojanja.

Kvantitativno se hemijska stabilnost najčešće izražava preko gubitka mase uzorka

posle obrade u agresivnoj sredini za zadati vremenski interval, ili selektivnim određivanjem komponenti koje su prešle u rastvor.

Za karakterizaciju hemijske stabilnosti stakla u rastvorima pri visokim temperaturama i pritiscima, pored gubitka mase, određuje se i dubina razrušenog sloja i karakter razorene površine.

#### 4.2.RASTVARANJE HALKOGENIDNIH STAKLASTIH POLUPROVODNIKA

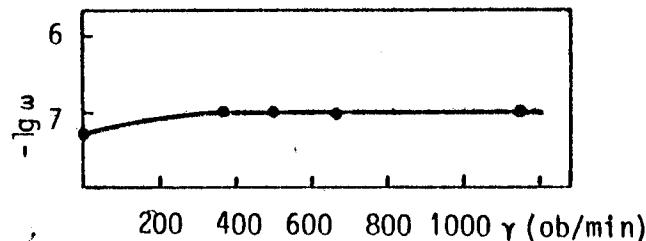
Halkogenidni poluprovodnici i filmovi dobijeni na njihovoј osnovi su izuzetno stabilni u vodenoj pari, uglavnom se ne rastvaraju u kiselinama [40], a manje su stabilni prema rastvorima baznog tipa. Rastvorljivost stakala u rastvorima baza se dešava uslovno u četiri uzastopna stadijuma:

- dovodenje rastvarača na površinu materijala koji se rastvara,
- interakcija rastvarača sa površinskim slojem uzorka (najčešće se radi o procesima jednosmerne solvatacije jona, molekula ili strukturnih jedinica koje su rasporedjene na površini),
- prelazak ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu i
- odvodjenje rastvorenog materijala duboko u rastvor [25].

Karakteristika halkogenidnih staklastih poluprovodnika je da na njihovu rastvorljivost ne utiče proces difuzije. Ovo potvrđuje činjenica da na brzinu rastvorljivosti veoma slabo utiče mešanje rastvora [25]. Naime, kao što se na primeru stakla  $AsS_{1.5}$  (slika 4.1) brzina rastvaranja kao funkcija mešanja rastvora može se okarakterisati skoro konstantnom vrednošću [5].

Slika 4.1

Zavisnost brzine rastvaranja stakla  $AsS_{1.5}$  od intenziteta mešanja rastvora ( $\gamma$ )



Brzina rastvaranja halkogenidnih stakala u rastvorima baza je veoma mala i kreće se u intervalu od  $10^{-7}$  do  $10^{-9} mol cm^{-2}s^{-1}$  [5]. Utvrđeno je da izraz za brzinu rastvaranja (4.1.) CVS ima eksponencijalni karakter [5]. Ako se grafički predstavi, brzina rastvaranja u funkciji od temperature pokazuje tipičnu zavisnost prikazanu na slici 4.2 [4].

$$\omega = C_e e^{[-\frac{E_a}{RT}]} \quad 4.1.$$

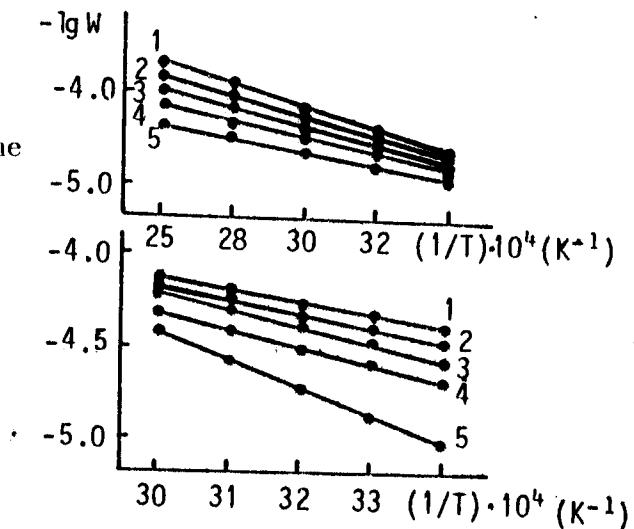
gde  $E_a$  predstavlja aktivacionu energiju a  $C_e$  predeksponencijalni množitelj [22].

Slika 4.2

Temperaturska zavisnost brzine rastvaranja stakala sistema:  
 $Ge - As - S - I$

a) -  $(AsSI)_x(SeS_2)_{1-x}$  u  
 1N  $NaOH$

b) -  $(As_2S_3)_x(SeS_2)_{1-x}$  u  
 5N  $NaOH$



Ispitivanje temperaturske zavisnosti od brzine rastvaranja omogućava da se izračuna aktivaciona energija  $E_a$  i predeksponecijalni statistički množitelj koji figuriše u empirijskom izrazu 4.1.

Naime, ako se logaritmuje izraz 4.1. dobija se

$$\lg \omega = -\frac{1}{RT} E_a \lg e + \lg C \quad 4.2.$$

uvodjenjem novih konstanti  $A$  i  $B$  kao:

$$C = 10^B \quad 4.3.a.$$

i

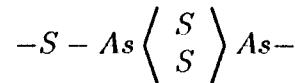
$$E_a = \frac{AR}{0.4343} \quad 4.3.b.$$

zavisnost  $\omega = f(T)$  postaje oblika:

$$\lg \omega = -\frac{A}{T} + B \quad 4.4.$$

Rastvaranje CVS u bazama, se određuje u osnovi brzinom heterogene hemijske reakcije na površini uzorka. Stakla sistema  $As - S$  su najmanje stabilna pri tretiranju u baznom rastvoru. Značajna brzina rastvaranja utvrđena je i u razblaženim rastvorima baza koncentracija od 0.10 do 0.15N  $NaOH$  [5].

Za amorfne dvokomponentne sisteme  $AsS_3$  i  $AsSe_3$  je utvrđeno da imaju polimernu lančanu strukturu [13,27]. Prva etapa rastvaranja očito je vezana za kidanje polimernih veza  $-S - (Se) - As$  i izdvajanje iz polimernog molekula strukturnog prstena:



koji stupa u hemijsku reakciju sa molekulima baznih rastvora. Mehanizam rastvaranja  $As_2S_3$  i  $As_2Se_3$  u baznim rastvorima se vezuje za sposobnost atoma arsena,

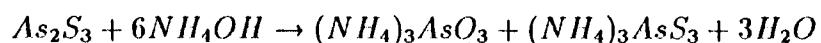
sumpora i selenia da formiraju anjone promenljivog sastava kao što su:  $[AsO_3]^{3-}$ ,  $[AsS]^{3-}$ ,  $[AsO_3S]^{3-}$ ,  $[AsS_4]^{3-}$ ,  $[AsOS_3]^{3-}$ ,  $[SeO_3]^{3-}$  i drugi [37]

Rastvaranje  $As_2S_3$  i  $As_2Se_3$  u bazama može se predstaviti sledećim hemijskim reakcijama:

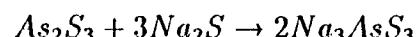
u bazi



u amonijaku



u sulfidima alkalnih metala



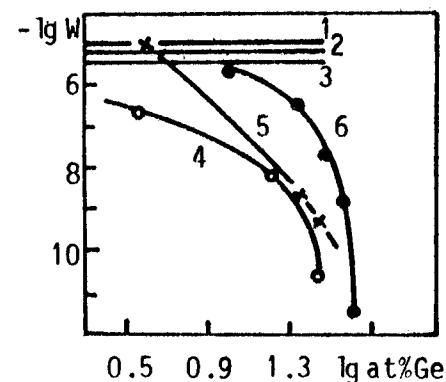
Trokomponentna stakla sistema  $As - Ge - S$  i  $As - Ge - Se$  karakterišu se povišenom hemijskom stabilnošću i visokim vrednostima energija aktivacije [5].

Pokazalo se da su hemijski najstabilnija stakla  $AsSe_{1.5}Ge_{1.5}$  i  $AsS_{1.5}Ge_{1.5}$ , koji se ne rastvaraju čak ni u 15N rastvoru baze  $NaOH$ .

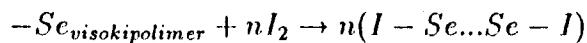
Na slici 4.3 prikazana je zavisnost brzine rastvaranja sulfida i selenida arsena od procentualnog sadržaja germanijuma u sastavima stakla. Vidi se da su stakla sa većim procentnim sadržajem germanijuma hemijski stabilnija.

Slika 4.3

Zavisnost brzine rastvaranja sulfida i selenida arsena od sadržaja germanijuma u staklastoim stanju. 1 –  $AsS_{1.5}$ ; 2 –  $AsS_{2.5}$ ; 3 –  $AsSe_{1.5}$ ; 4 –  $AsSe_{1.5}Ge_x$ ; 5 –  $AsS_{1.5}Ge_x$ ; 6 –  $AsS_{2.5}Ge_x$  [5]



će se narušiti neprekidnost rešetke stakla i stvorice se prekidni lanci, čiji su krajevi zasićeni jodom [5].



U koncentrovanim bazama sistem  $AsSe_xI_y$  se raspada brzo i neravnomerno. Od površine stakla se otkidaju celi "blokovi", koji se zatim rastvaraju u baznom rastvoru. U razblaženim rastvorima baza ovi sistemi se sporo rastvaraju [5].

#### 4.3. ODREDJIVANJE BRZINE RASTVORLJIVOSTI SISTEMA $Ge - As - Se - S - I$

Odredjivanje brzine rastvorljivosti ispitivanog sistema u 2N i 5N rastvoru  $KOH$  respektivno u funkciji vremena izvršeno je metodom merenja mase [5].

Brzina rastvaranja ispitivanih uzoraka odredjena je pomoću relacije:

$$\omega = \frac{\Delta m}{SM\Delta t} \left[ \frac{mol}{cm^2 s} \right] \quad 4.5.$$

gde je  $\Delta m$  - promena mase za vreme rastvaranja  $\Delta t$ ,  $S$  - promena površine uzorka,  $M$  - molekulska masa uslovne hemijske jedinice.

S obzirom da uzorci koji su ranije dobijeni u procesu sinteze opisanom u poglavљу 2.3. imaju oblik ampule u kojoj je sinteza izvršena, za odredjivanje brzine rastvorljivosti halkogenidnih staklastih poluprovodnika, bilo je potrebno uzorku svesti na pogodan oblik (kvadra) u cilju tačnijeg odredjivanja površine.

Priprema uzorka odvijala se u više faza. Prva faza sastoji se u tome, da se uzorku da oblik planparalelne ploče. Za ovu operaciju se koristi metalni držač, koji se sastoji od dva koaksijalna cilindra, prečnika 3 i 6 cm. Cilindar većeg prečnika ima šupljinu u koju ulazi masivni cilindar, pri čemu je baza masivnog cilindra normalna na omotač.

Za brušenje uzorka korišćen je prah različite krupnoće zrna ( $260 - 28\mu m$ ). Postupak brušenja uzorka je sledeći: uzorak se zalepi na ravnu bazu cilindra pomoću specijalnog neutralnog sredstva (SALOL). Potom se na staklenu ravnu ploču stavi malo praha veće krupnoće zrna, i sa vodom se napravi pasta. Prvo se glačanjem po staklu bruse ivice, tako da su medjusobno normalne, a zatim se brusi jedna strana uzorka. Prahom najkrupnijeg zrna se najpre uklone sve veće neravnine na površini uzorka, pa se potom brušenje nastavlja prahovima sve manje krupnoće zrna. Proces brušenja se prekida kada se dobije uzorak željenog oblika (kvadra) i kada na površinama na postoje uočljivne neravnine i pukotine. Uzorci brušeni ovom metodom imaju mat površinu.

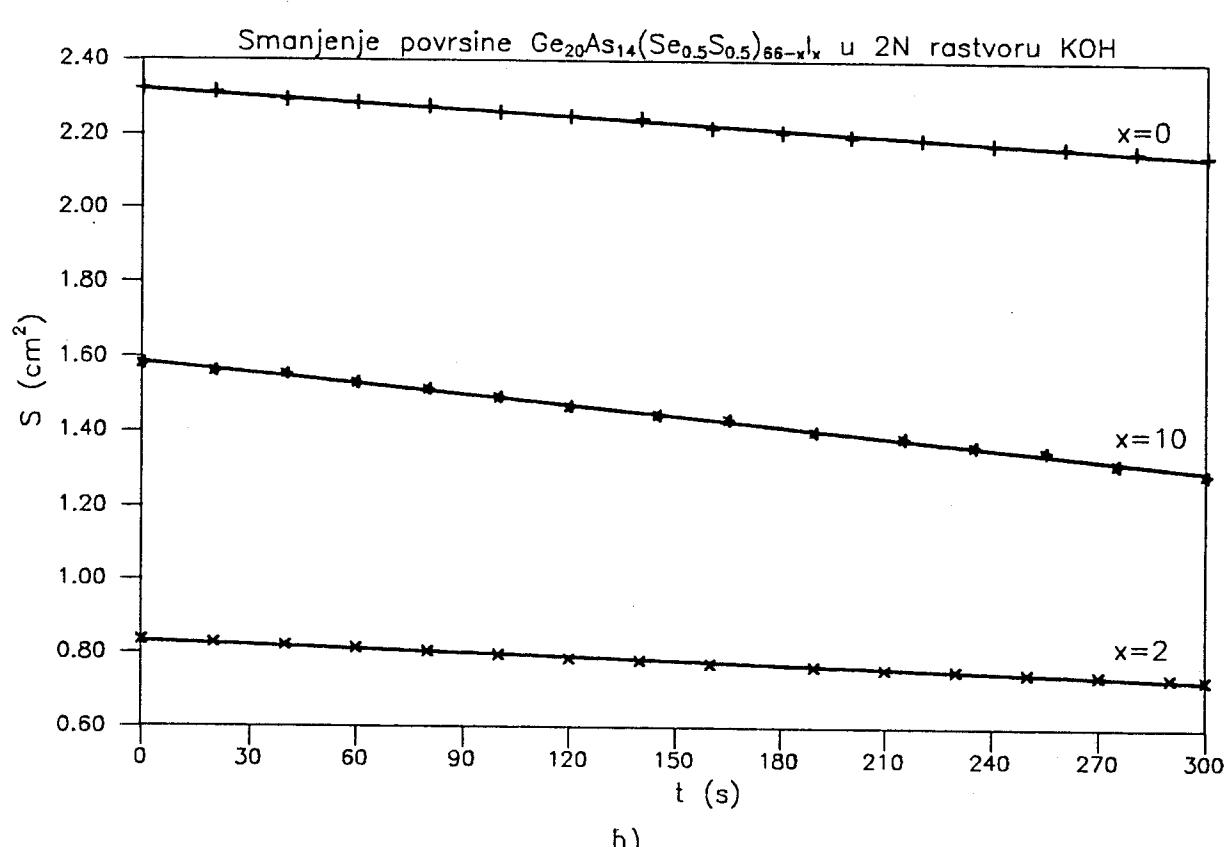
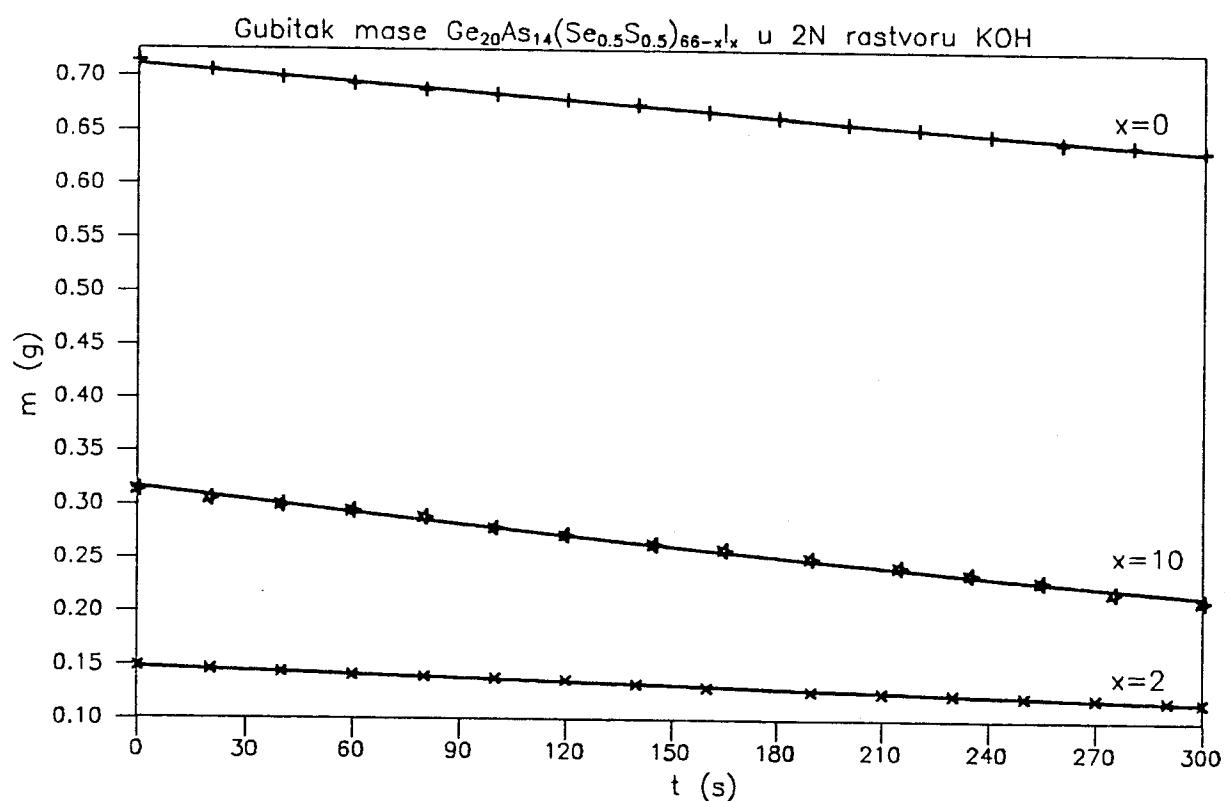
U eksperimentima odredjivanja brzine rastvaranja halkogenidnih staklastih poluprovodnika nisu od značaja polirane površine uzorka, pa je proces pripreme uzorka metodom brušenja ovim bio završen.

Merenje mase uzorka vršeno je pomoću analitičke vase "METTLER" B-6 sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5} g$  a dimenzije pomoću mikrometra "KARL ZEISS - JENA" tačnosti  $\pm 0.005 mm$ . Postupak merenja sproveden je sledećim redosledom. Prvo su merene početne vrednosti mase i dimenzije uzorka. Potom su uzorci tretirani u odgovarajućem rastvoru baze, u intervalu vremena od 20s. Nakon 20s uzorak je izvlačen iz rastvora i potapan u posudu sa destilovanom vodom u cilju prekidanja hemijske reakcije. Uzorci su prosušivani u filter papiru i nakon toga merene su dimenzije i mase ovako tretiranog uzorka. Ovaj postupak je ponavljan petnaest puta za svaki uzorak pojedinačno sa ukupnom vremenom tretiranja od 300s.

Eksperimentalni rezultati merenja gubitaka mase i promene površina u funkciji vremena tretiranja u 2N i 5N KOH dati su tabelama 4.1 i 4.2, a grafički prikaz ovih rezultata dat je na slikama 4.4 i 4.5

Tabela 4.1

2N rastvor KOH								
$I_0$			$I_2$			$I_{10}$		
$t[s]$	$S[cm^2]$	$m[g]$	$t[s]$	$S[cm^2]$	$m[g]$	$t[s]$	$S[cm^2]$	$m[g]$
0	2.3216	0.7139	0	0.8341	0.1488	0	1.5797	0.3132
20	2.3132	0.7054	20	0.8276	0.1461	20	1.5612	0.3052
40	2.2931	0.6988	40	0.8204	0.1440	40	1.5532	0.2996
60	2.2855	0.6930	60	0.8125	0.1416	60	1.5293	0.2944
80	2.2759	0.6876	80	0.8039	0.1398	80	1.5130	0.2887
100	2.2604	0.6832	100	0.7949	0.1380	100	1.4921	0.2788
120	2.2516	0.6788	120	0.7861	0.1366	120	1.4677	0.2722
140	2.2444	0.6745	140	0.7804	0.1332	145	1.4456	0.2640
160	2.2196	0.6685	160	0.7728	0.1301	165	1.4341	0.2590
180	2.2098	0.6635	180	0.7665	0.1271	190	1.4013	0.2512
200	2.1979	0.6580	200	0.7581	0.1256	215	1.3840	0.2435
220	2.1914	0.6534	220	0.7556	0.1242	235	1.3640	0.2372
240	2.1785	0.6484	240	0.7480	0.1226	255	1.3510	0.2307
260	2.1711	0.6414	260	0.7442	0.1212	275	1.3190	0.2212
280	2.1616	0.6394	280	0.7380	0.1196	300	1.2921	0.2140
300	2.1498	0.6350	300	0.7323	0.1184			



Slika 4.4.

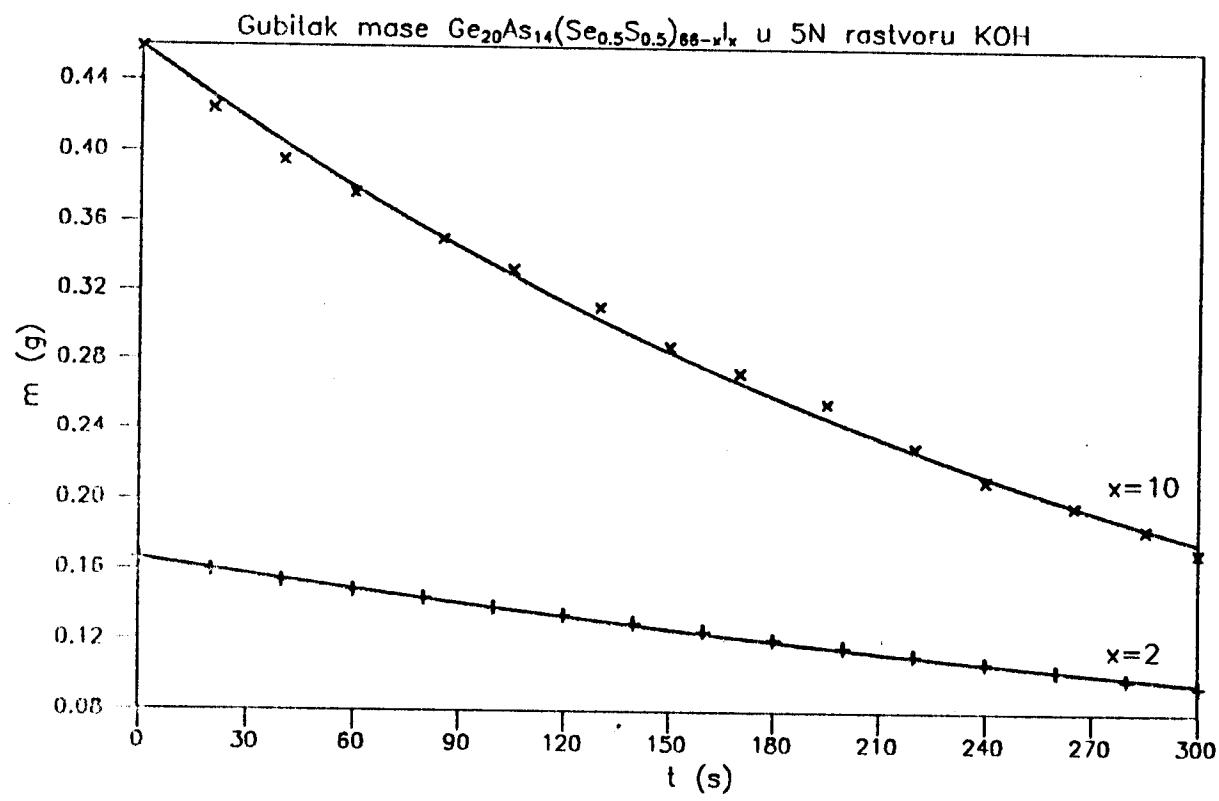
Tabela 4.2

5N rastvor KOH					
$I_2$			$I_{10}$		
$t[s]$	$S[cm^2]$	$m[g]$	$t[s]$	$S[cm^2]$	$m[g]$
0	0.8789	0.1657	0	1.8184	0.4586
20	0.8532	0.1590	20	1.7297	0.4239
40	0.8357	0.1532	40	1.6586	0.3949
60	0.8216	0.1484	60	1.6111	0.3764
80	0.8101	0.1440	85	1.5513	0.3498
100	0.7934	0.1386	105	1.4963	0.3324
120	0.7818	0.1344	130	1.4443	0.3112
140	0.7677	0.1301	150	1.3822	0.2886
160	0.7476	0.1258	170	1.3383	0.2736
180	0.7304	0.1212	195	1.2754	0.2556
200	0.7149	0.1168	220	1.2142	0.2306
220	0.6991	0.1126	240	1.1424	0.2120
240	0.6846	0.1084	265	1.0988	0.1976
260	0.6654	0.1037	285	1.0574	0.1848
280	0.6491	0.0993	300	1.0027	0.1715
300	0.6368	0.0956			

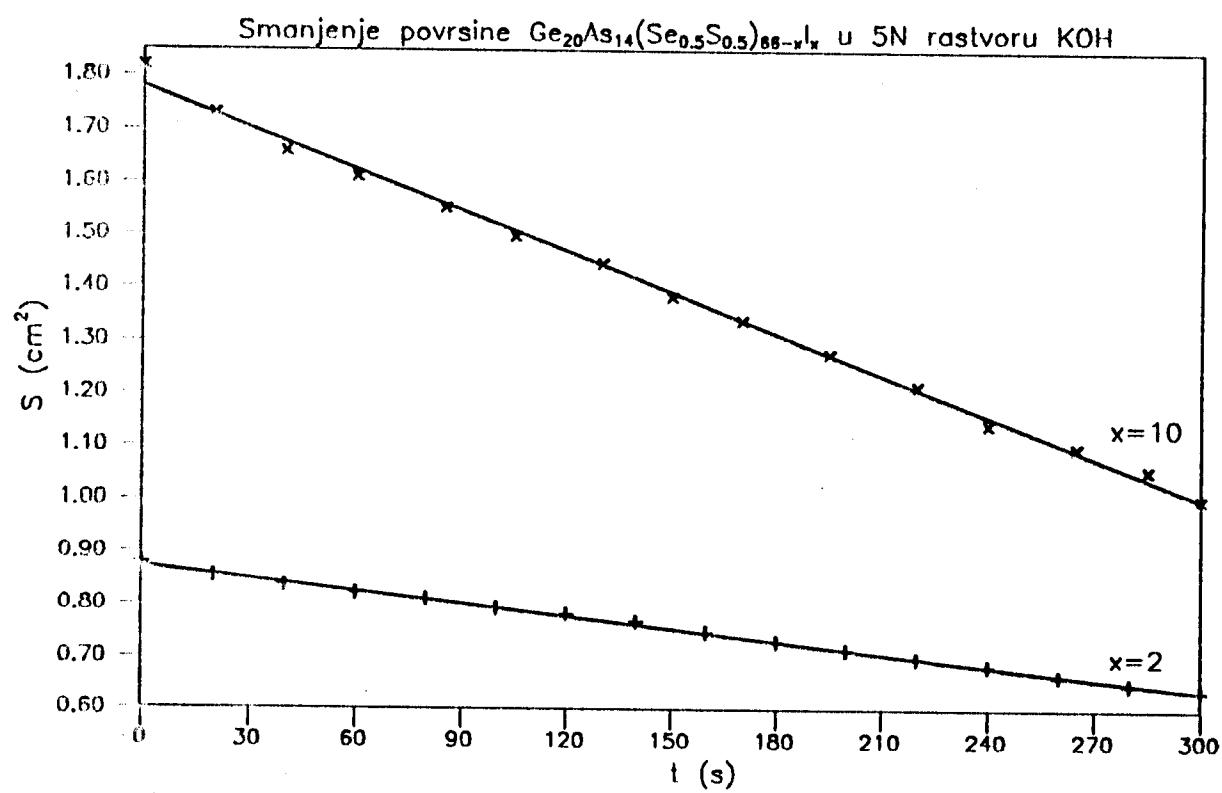
Tokom ispitivanja brzine rastvorljivosti uočeno je obojenje rastvora od blagožute do crvene boje, u zavisnosti od sastava uzorka i koncentracije rastvora baze.

Brzine rastvorljivosti ispitivanih uzoraka odredjene su na osnovu obrasca 4.5 tako što je promena mase u vremenu aproksimirana eksponencijalnom zavisnošću, a odgovarajuća promena površine aproksimirana linearnom zavisnošću.

Na slici 4.6 prikazana je brzina rastvaranja stakala  $Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33}$ ,  $Ge_{20}As_{14}Se_{32}S_{32}I_2$  i  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$  u 2N KOH u funkciji vremena, a takodje i brzina rastvaranja stakala  $Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33}$  i  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$  u 5N KOH.

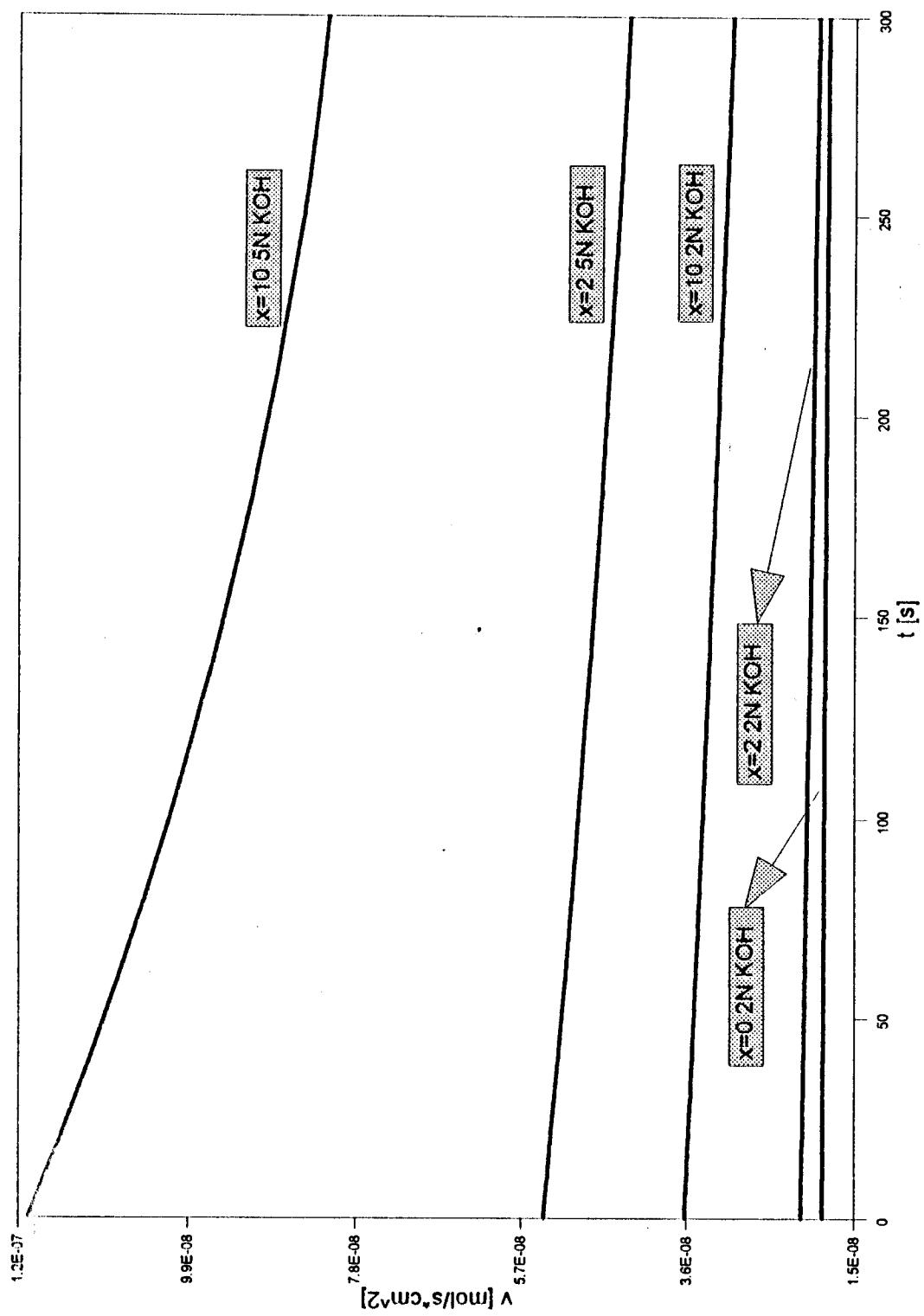


a)



b)

Slika 4.5.



Slika 4.6.

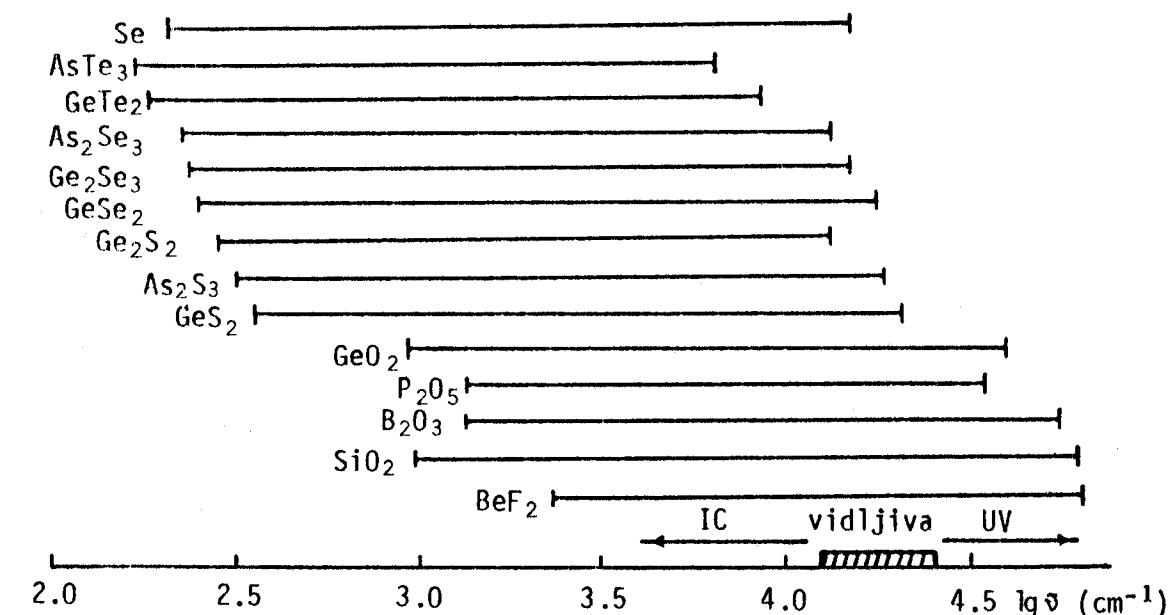
Kao što se sa slike 4.6 može videti, zavisnost brzine rastvaranja u funkciji vremena je eksponencijalnog oblika, jer se brzine rastvaranja smanjuju zbog zasićenja rastvora u kojima su tretirani ispitivani uzorci. Brzina rastvaranja dobijena za uzorak  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$  u 5N KOH kreće se u intervalu od  $0.86 \times 10^{-8}$  do  $1.23 \times 10^{-7}$   $molcm^{-2}s^{-1}$ , a za uzorak  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_2$  u 5N KOH u intervalu od  $0.47 \times 10^{-8}$  do  $0.59 \times 10^{-8}$   $molcm^{-2}s^{-1}$ . Najveću brzinu rastvorljivosti u 2N KOH ima uzorak  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_{10}$  i kreće se u intervalu od  $0.35 \times 10^{-8}$  do  $0.41 \times 10^{-8}$   $molcm^{-2}s^{-1}$ , potom uzorak  $Ge_{20}As_{14}Se_{28}S_{28}I_2$  čija je brzina u intervalu od  $0.26$  do  $0.27 \times 10^{-8}$   $molcm^{-2}s^{-1}$ . Najmanju brzinu rastvaranja ima uzorak  $Ge_{20}As_{14}Se_{33}S_{33}$  čija se brzina rastvaranja nalazi u intervalu  $0.24$  do  $0.245 \times 10^{-8}$   $molcm^{-2}s^{-1}$ . Uvodjenjem joda u sistem može se konstatovati povećanje brzine rastvaranja sa povećanjem udela joda u sastavu stakla. Poredjenjem dobijenih vrednosti brzina sa literaturnim podacima [5] uočava se dobra saglasnost istih.

## 5. APSORPCIONI SPEKTRI

### 5.1. KRATKOTALASNA GRANICA

Primenljivost amorsnih materijala, posebno halkogenidnih poluprovodnika u optici, a naročito u laserskoj tehnici i proizvodi nekih optičkih elemenata (prizmi, sočiva), za vidljivu i blisku IC oblast, zasnovana je pre svega na karakteristikama osnovnih optičkih parametara - apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$ , koeficijenta refleksije  $R$  i indeksa prelamanja  $n$ .

Eksperimentalni rezultati ukazali su na visoku transparentnost CVS u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra i relativno lako dobijanje optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije [11]. Ukoliko se izvrši komparacija između klasičnih oksidnih i halkogenidnih stakala, na osnovu literaturnih podataka, može se kod halkogenidnih stakala uočiti pomeranje intervala optičke propustljivosti ka infracrvenoj oblasti spektra (slika 5.1), odgovarajuće smanjenje širine zabranjene zone i povećanje elektroprovodnosti [11].

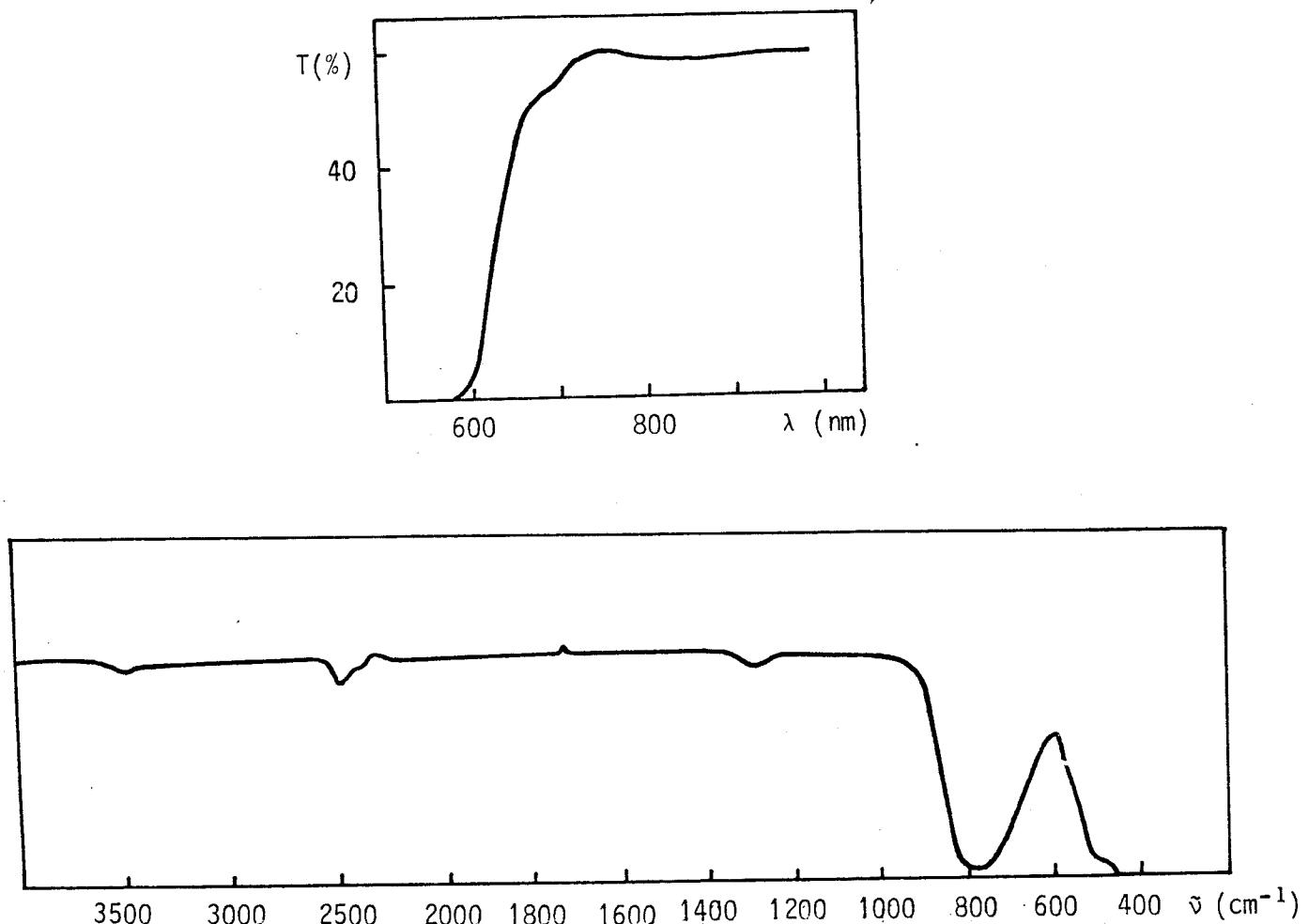


Slika 5.1 Interval optičke propustljivosti za tipična stakla [11]

Neuredjena struktura, kao i postojanje defekata u amorskim poluprovodnicima dovodi do izmene gustine elektronskih stanja u poređenju sa kristalnim materijalima. Inicirana osobina evidentno dovodi i do njihovog različitog apsorpcionog spektra.

Pokazalo se da je karakteristika apsorpcionog spektra CVS smanjena transparentnost u oblasti većih talasnih dužina ( $400 - 800\text{cm}^{-1}$ ), kao posledica fononske

apsorpcije. Pri povećanju talasne dužine počinje neprekidan spektar fononske apsorpcije koji je uslovjen strukturnom neuredjenošću stakla. Transparentnost u oblasti kratkih talasnih dužina je ograničena sopstvenom apsorpcijom usled elektronskih prelaza iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparentnosti se naziva apsorpcioni prag i odgovara optičkoj širini zabranjene zone. Kao ilustracija gore navedenog na slici 5.2 prikazan je apsorpcioni spektar sistema  $Ge_{20}As_{14}Se_{12}S_{40}I_6$  [30].

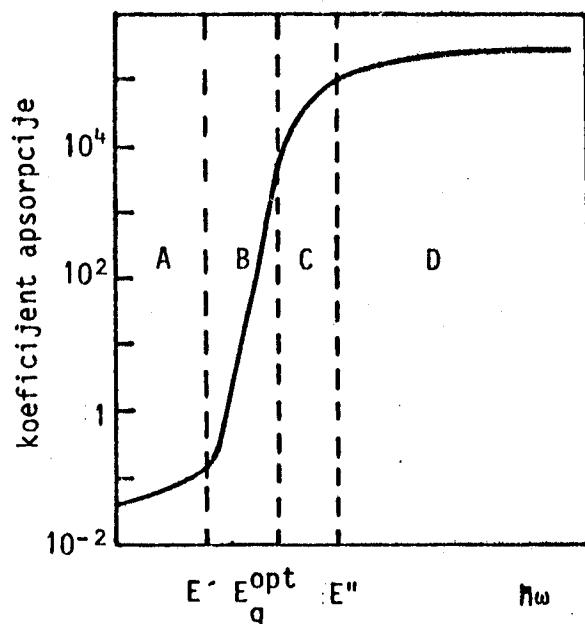


Slika 5.2 Apsorpcioni spektar stakla  $Ge_{20}As_{14}Se_{30}S_{30}I_6$  [30]

Ukoliko se, medjutim, apsorpcija javlja u bliskoj IC oblasti, ona više nije posledica osnovnih komponenata amorfног sistema nego je uslovljena postojanjem eventualnih nečistoća u ispitivanom uzorku [30]. Na slici 5.3 predstavljen je opšti oblik apsorpcionog spektra amorfног poluprovodnika u oblasti apsorpcionog praga.

Slika 5.3

Opšti oblik apsorpcionog spektra amorfног poluprovodnika u oblasti apsorpcionog praga [6]



Karakteristična su tri dela:

A - niskoenergetski deo optičkog repa, uslovljen defektnim stanjima; B - eksponencijalni optički rep i; C - deo pri višim energijama, koji se menja po zakonu  $E^n$ .

Oblast A predstavlja kraj apsorpcije (apsorpcionu granicu), gde se ponašanje koeficijenta apsorpcije u funkciji energije fotona pokorava pravilu Urbaha:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{\gamma'(E_0 - h\nu)}{kT}} \quad 5.1.$$

gde  $\gamma'$  predstavlja konstantu svakog konkretnog sistema, a  $\alpha_0$  odgovara koeficijentu apsorpcije pri  $h\nu = E_0$ , pri čemu je  $E_0$  širina zabranjene zone.

U principu mogu se izdvojiti tri prilaza u tunaćenjima kratkotalasne granice:

- interakcija vezanog elektrona sa oscilacijama rešetke [35],
- uticaj mikroelektričnog polja koje je posledica postojanja nanelektrisanih primesa [29],
- širenje eksitonskih linija pri interakciji sa električnim poljem [9].

Oblast B predstavlja deo u kome se apsorpcioni koeficijent  $\alpha$  menja po sledećem zakonu:

$$\alpha = ce^{\frac{h\nu}{E_t}} \quad 5.2.$$

gde je  $E_t > kT/\gamma'$ . U ovom delu  $\alpha \neq f(T)$ , izuzimajući slučajeve kada se radi o vrlo visokim temperaturama. Interval vrednosti koeficijenta apsorpcije je četiri reda veličine.

U oblasti C, postoji jaka apsorpcija koja se može okarakterisati relacijom:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g^o)^m}{h\nu} \quad 5.3.$$

gde je  $E_g^o$  "optička" širina zabranjene zone, a eksponent  $m$  uzima vrednost 2 ili 3.

Smatra se da je apsorpcija u ovom intervalu uslovljena prelaskom elektrona iz "rasplinutih" stanja kod vrha valentne zone na "rasplinuta" stanja u provodnoj zoni [34].

Vezano za ovakvu zavisnost apsorpcije, postavlja se problem određivanja vrednosti optičke širine zabranjene zone. Kod kristalnih poluprovodnika, uz pretpostavku da  $E_0$  linearno zavisi od temperature, tj.  $E_0 = E_0(0) - \beta T$  jednačina (5.3) daje:

$$\alpha = \alpha_0 \left\{ \frac{\gamma' [E_0 - \beta T - h\nu]}{kT} \right\} \quad 5.4.$$

Jasno je da vrednost apsorpcionog koeficijenta ne zavisi od temperature za  $h\nu = E_0(0)$ .

Međutim, ovakvo razmatranje se ne može iskoristiti za nalaženje optičke širine zabranjene zone kod amorfnih poluprovodnika, jer se kod ovih sistema obično uopšte ne zapaža zavisnost kraja apsorpcije od temperature.

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

Prema Štukeu [31] u mnogim amorfnim poluprovodnicima zabranjena zona elektropokretljivosti odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent optičke apsorpcije ima vrednost  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Međutim, ako se unese popravka za izmenu gepa elektro-pokretljivosti sa temperaturom  $E_\sigma = E_a - YT$ , tada položaju praga pokretljivosti u mnogim materijalima odgovara koeficijent apsorpcije reda  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Na slici 5.4 prikazan je eksponencijalni oblik apsorpcionog praga za nekoliko amorfnih poluprovodnika na sobnoj temperaturi. Strelicom su označene vrednosti energije  $2E_\sigma$ .

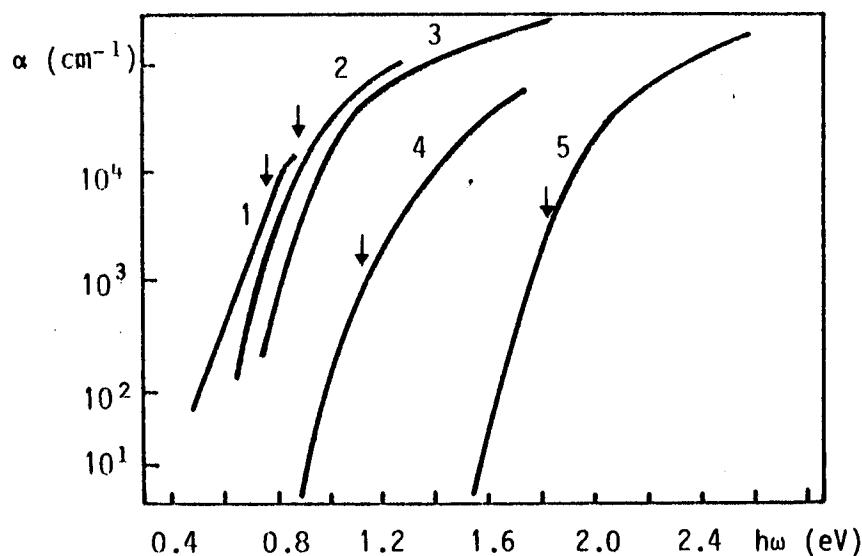
Za određivanje optičke širine zabranjene zone koristi se i ekstrapolacija krive iznad eksponencijalnog praga.

Na slici 5.5 prikazan je koeficijent apsorpcije u oblasti energija gde se  $\alpha$  opisuje jednačinom:

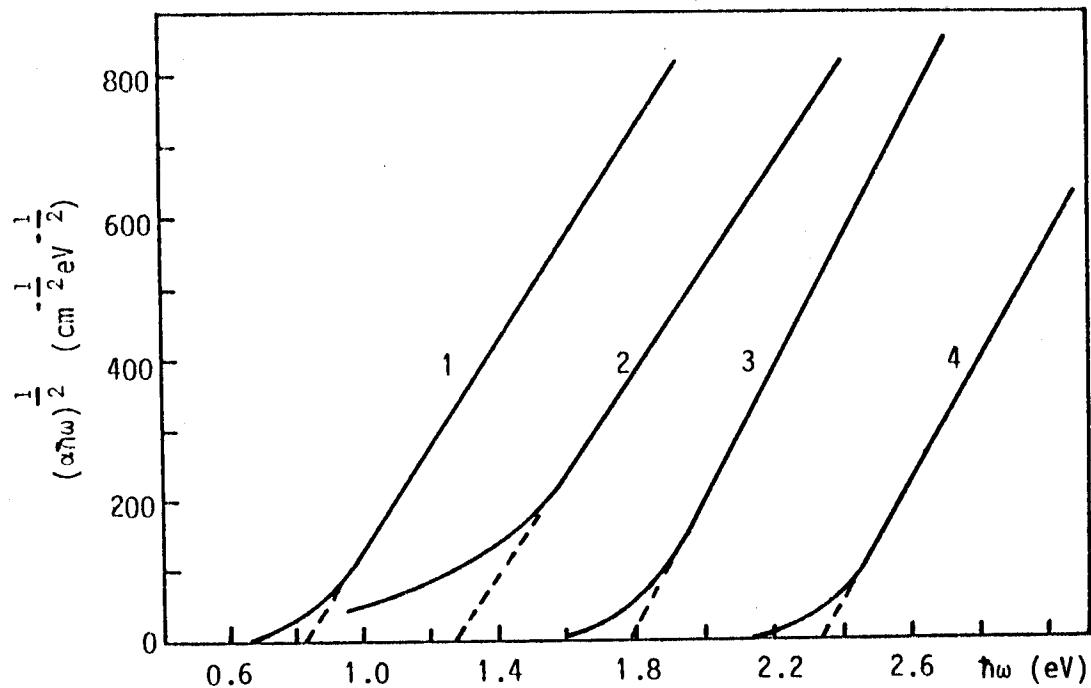
$$\alpha(\omega) = A \frac{[\hbar\omega - (E_c - E_u)]^2}{\hbar\omega} \quad 5.5.$$

Ekstrapolacija linearog dela krive do preseka sa apscisnom osom ( $\hbar\omega = E_c - E_v$ ) često se koristi za ocenu optičke širine zabranjene zone [23,18].

Veličine  $E_g^{opt}$ , odredjene na ovaj način, po pravilu su za 0.1 do 0.2 eV manje od vrednosti dobijenih po metodu Štukea (za  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).



Slika 5.4 Koefficijent apsorpcije za nekoliko amorsnih poluprovodnika na sobnoj temperaturi [23]:  
1- $\text{GeTe}$ ; 2- $\text{Te}$ ; 3- $\text{As}_2\text{Te}_3$ ; 4- $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$ ; 5- $\text{As}_2\text{Se}_3$



Slika 5.5 Apsorpcioni prag amorsnih poluprovodnika određen ekstrapolacijom funkcije  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  [23]  
1- $\text{As}_2\text{Te}_3$ ; 2-Si; 3- $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; 4- $\text{As}_2\text{S}_3$

## 5.2. ODREDJIVANJE KOEFICIJENTA APSORPCIJE

Koeficijent apsorpcije kao element za odredjivanje optičke širine zabranjene zone, u ovom radu je određen metodom apsorpcione spektroskopije.

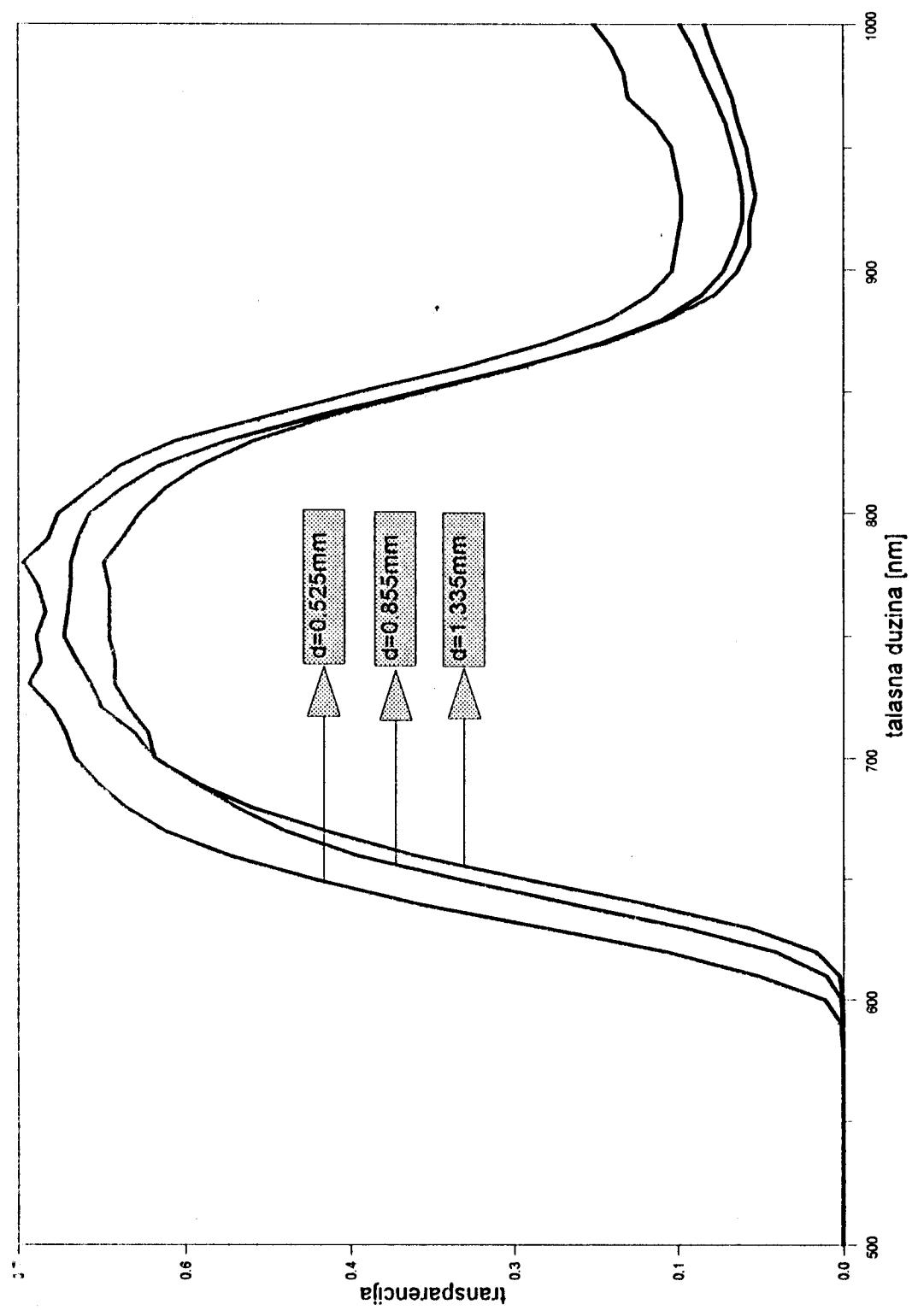
Za snimanje spektra korišćen je sistem koji čine: svetlosni izvor, filteri, monohromator, fotomultiplikator, jednosmerni ispravljač visokog napona i merni instrument.

Kao svetlosni izvor u oblasti talasnih dužina od 400 do 1000nm korišćena je sijalica sa volframovim vlaknom, a kao monohromator korišćen je uredaj SPM-2 (KARL ZEISS JENA) sa optičkom rešetkom od 650 zareza po milimetru, sa širinom pukotine od 0.30mm. Pri snimanju apsorpcionog spektra korišćeni su filteri WG-5 za interval od 400 do 580nm i OG-5 za interval od 580 do 1000nm.

Kao najoptimalniji odnos između osteljivosti i tamne struje fotomultiplikatora odabran je radni napon od 1kV.

Struja fotomultiplikatora merena je univerzalnim mernim instrumenotom tipa DC microvoltmeter PM-2436/06 (PHILIPS).

Uzorak u obliku planparalelne pločice pripremljen je metodom opisanom u odeljku 4.3., s tim što je dodatno poliran do optičke finoće prahom za poliranje (juvelirsко crvenilo  $CeO_2$ ). Kriva ovako određenog transparentnog spektra data je na slici 5.6 za tri debljine uzorka 1.335mm, 0.855mm i 0.525mm. Pri pokušaju dobijanja tanjeg uzorka isti se raspao.



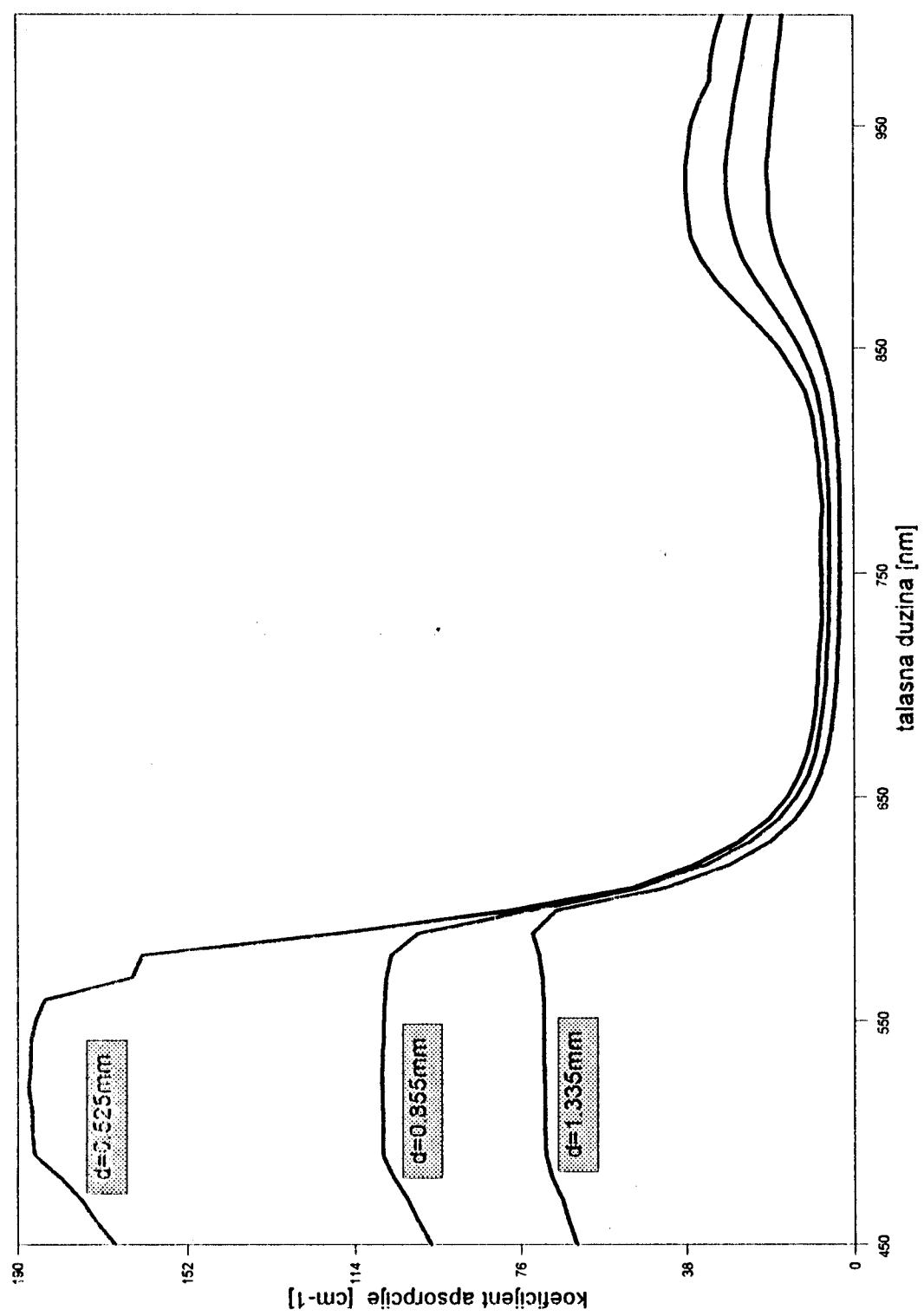
Slika 5.6.

Kao što se sa slike vidi maksimum apsorpcije je u oblasti od 580 do 600nm, što je posledica sopstvene apsorpcije. Pad transparentnosti u oblasti talasnih dužina od oko 920nm je najverovatnije posledica fundamentalne apsorpcije strukturnih jedinica Ge-S ili Ge-Se, a moguće je da se javlja i kao posledica eventualnih nečistoća u staklu [34]

Na osnovu transparentnog spektra ispitivanog stakla izračunat je koeficijent apsorpcije (slika 5.7)  $\alpha$  prema obrascu (5.6):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad 5.6.$$

gde je  $d$  - debljina uzorka, a  $T$  - transparencija.



Slika 5.7.

Ekstrapolacijom linearnog dela ovih krivih odredjena je kratkotalasna granica od  $620\text{nm}$ , kojoj odgovara optička širina zabranjene zone od  $E_0 = 2\text{eV}$ .

Dostignuta vrednost koeeficijenta apsorpcije od  $2 \times 10^2\text{cm}^{-1}$  kao što je ukazano u poglavlju 5.1 nije zadovoljavajuća. To je posledica činjenice da je minimalna postignuta debljina stakla bila  $0.525\text{mm}$ . Naime, mehanički kvaliteti sintetizovanog uzorka nisu omogućili izradu pločica manje debljine. Zbog toga se i odredjena vrednost širine zabranjene zone može smatrati samo orijentacionom.

## ZAKLJUČAK

U ovom radu razmatran je uticaj povećanja sadržaja joda u sistemu:  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$  na zapreminsку masu i rastvorljivost.

Vrednosti zapreminske mase (gustine) odredjene standardnim metodama pokazale su da se ne dobijaju vrrednosti koje odgovaraju čistoj supstituciji atoma  $Se$  i  $S$  sa atomima joda u čvrstom rastvoru. To ukazuje da unošenjem joda dolazi do pojave novih strukturnih jedinica koje bitno utiču na pakovanje konstitucnata.

Brzina rastvorljivosti stakala određivana je u  $2N$  i  $5N$  rastvoru KOH. Utvrđena je eksponencijalna zavisnost ove veličine od vremena rastvaranja i njen porast sa povećanjem sadržaja joda.

Na osnovu snimanja transparentnog spektra u oblasti kratkotalasne granice, odredjena je optička širina zabranjene zone za reprezentativan uzorak iz ove serije.

## LITERATURA

1. Ано Л.Г., Кокорина В.Ф., Оптико-механ. пром., 3 (1961) 431; 6 (1961) 48; 2 (1963) 36.
2. Ашен А.А. - „Химия Стекла“, Химия, Ленинград (1970).
3. Авгайов М.И. - "Amorfna halkogenidna poluprovodnička stakla sistema  $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ " - doktorska disertacija, Novi Sad (1991).
4. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д., Кикинцев А.А., Семак Д.Г. - „Сложные стеклообразные халькогениды“, Вища школа, Львов (1987).
5. Борисова З.У. - „Химия стеклообразных полупроводников“, ЛГУ, Ленинград (1972).
6. Brodsky M.H., Carlsön D., Connel G.A.N., Davis E.A., Fisher R., Hayes T.M., Kramer B., Le Comber P.G., Lukovsky G., Nagels P., Solomon J., Spear W.E., Weaire D.L., Wronski C.R., - "Amorphous Semiconductors",
7. Цембовский С.А., Лужная Н.П., ЖНХ, 9, 9 (1964) 660.
8. Denton E.P., Rawson H., Stanworth Y.E., Nature (London), 172 (1954) 1030.
9. Dow J.D., Redfield D., Phys. Rev., B1 (1970) 3358.
10. Faraday M., Phil. Trans., 147 (1847) 145.
11. Feltz A., "Amorphe und glashartige anorganische festkörper", Akaddemie-Verlag, Berlin (1983).
12. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R., J. Amer. Cer. Soc., 42 (1959) 450; 43 (1960) 274.
13. Химинец В.В., Квантовая электроника, 23 (1982) 64.
14. Hilton A.R., J. Non-cryst. Sol., 2 (1970) 26.
15. Klement W., Willens R.H., Duwez D., Nature (London), 187 (1960) 896.
16. Кокорина В.Ф. - Влияние химической связи на стеклообразование и свойства стекол, В.кн. Стеклообразное состояние Тр. 5 Всесоюз. совещ. 26-30. 5 (1969) Л. (1971) 87.
17. Костылев С.А., Шкут В.А., „Электронное переключение в аморфных полупроводниках“, Наукова думка, Киев, (1978).

18. Košek F., Tanc. J., Czech. J. Phys., B20 (1970) 94.
19. Kolomicc B.T., Phys. Stat. Sol., 7 (1964) 359.
20. Lukić S.R. - "Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu-As-Se-I", doktorska disertacija, Novi Sad (1991).
21. Madan A., Shaw M.P. - "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Pres, Inc. San-Diego-London, (1988).
22. Мюллер Р.Л. - „Химия твердого тела“, ЛГУ, Ленинград (1965)
23. Mott N.F., Davis E.A. - "Electron Processes in Non-crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, (1979).
24. Цемилов С.В., Теганцев Д.К., ФХС, 7, 2 (1981) 195.
25. Орлова Г.М., Алимбарашили Н.А., Кожина И.И., Дорогокуццева А.П., ЖНХ, 45, 11 (1972) 2385.
26. Ovshinsky S.R., Evans E.J., Nelson D.I., Fritzsche H., "Radiation Hardness of Omonic Devices", IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-16, 6 (1968) 311.
27. Попов А.И., Михалев Н.И., Сб. докл. межд. конф. „Аморфные полупроводники - 82“ Бухарест, (1982) 208.
28. Carić S., Petrović D.M., Lukić S.R., Praktikum eksperimentalnih vežbi iz fizike čvrstog stanja, Novi Sad (1989).
29. Redfield D., Phys. Rev., 130 (1963) 916.
30. Lukić S.R., Popović Z.V. Petrović A.F., Petrović D.M., Rev. Res. Fac. Sci., Univer. of Novi Sad, 15 (1985) 85.
31. Stuke J., J. Non-cryst. Sol., 4 (1970) 1.
32. Strnad Z., Douglas R.W., Phys. Chem. Glass, 14 (1973) 33.
33. Скрышевски А.Ф., „Структурный анализ жидкостей и аморфных тел“, Вышая школа, Москва, (1980).
34. Tanc J. - "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, (1974).
35. Toyozama Y., Prog. theor. Phys. Suppl., 12 (1959) 111; Prog. theor. Phys., 22 (1959) 455.
36. Тонкие пленки новых сложных полупроводников, Ужгород, (1977).
37. Туряница И.И., „Исследование оптической записи на слоях халькогенидов молибдена“, Авт. дис. канд. физ.-мат. наук, Киев (1982).

38. Торюнова Н.А., Коломиец Б.Т. - „Новые стеклообразные полупроводники“, Изв. АН СССР Физика, 28, 8 (1964) 1283.
39. Угай Я. А. - „Введение в химию полупроводников“, Высшая школа, Москва, (1977).
40. Власов В.И., Семак Д.Г., Чепур Д.В., Изв. ВУЗОВ сер. Физика, 12, 1 (1978) 48.
41. Винтер-Клайн А. - „Структура и физические свойства стекла“, В.кн. Стеклообразные состояния, Тр. 4 Всесоюз. совещ. М.Л. (1965) 25.
42. Виноградова Г.Е. - „Стеклообразование и фазовые равновесия и халькогенидных системах“, Наука, Москва (1984).
43. Zachariasen W.N. - "Theory of the Structure of Glasses", J. Amer. Chem. Soc., 54, 10 (1932) 3841.

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:** RBR
- Identifikacioni broj:** IBR
- Tip dokumentacije:** *Monografska dokumentacija* TD
- Tip zapisa:** *Tekstualni štampani materijal* TZ
- Vrsta rada:** *Diplomski rad* VR
- Autor:** Gajić Saša br. dos. 454/85 AU
- Mentor:** dr. Svetlana Lukić, docent, PMF Novi Sad MN
- Naslov rada:** NEKI FIZIČKO-HEMIJSKI PARAMETRI AMORFNOG SISTEMA  $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$  NR
- Jezik publikacije:** srpski (latinica) JP
- Jezik izvoda:** srpski JI
- Zemlja publikovanja:** Jugoslavija ZP
- Uže geografsko područje:** Vojvodina UGP
- Godina:** 1994. GO
- Izdavač:** Autorski reprint IZ
- Mesto i adresa:** Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad

**MA**

- Fizički opis rada:** (5/39/43/4/13/10/0)  
( broj poglavlja / strana / lit. citata / tabela / slika / grafika / priloga )  
**FO**
- Naučna oblast:** *Fizika*  
**NO**
- Naučna disciplina:** *Fizika čvrstog stanja*  
**ND**
- Predmetna odrednica / Ključne reči:** *Fizika, Amorfni poluprovodnici, Hemijska stabilnost*  
**PO**

**UDK:**

- Čuva se:**  
**ČU**
- Važna napomena:** *nema*  
**VN**
- Izvod:** *U ovom radu razmatran je uticaj povećanja sadržaja joda u sistemu: Ge<sub>20</sub>As<sub>14</sub>(Se<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>)<sub>66-x</sub>I<sub>x</sub> na zapreminsku masu i rastvorljivost.*  
*Vrednosti zapreminske mase (gustine) odredjene standardnim metodama pokazale su da se ne dobijaju vrrednosti koje odgovaraju čistoj supstituciji atoma Se i S sa atomima joda u čvrstom rastvoru. To ukazuje da unošenjem joda dolazi do pojave novih strukturnih jedinica koje bitno utiču na pakovanje konstituenata.*  
*Brzina rastvorljivosti stakala određivana je u 2N i 5N rastvoru KOH. Utvrđena je eksponencijalna zavisnost ove veličine od vremena rastvaranja i njen porast sa povećanjem sadržaja joda.*

*Na osnovu snimanja transparentnog spektra u oblasti kratkotalasne granice, određena je optička širina zabranjene zone za reprezentativan uzorak iz ove serije.*

**IZ**

- Datum prihvatanja teme od strane NN veća:** 03. 06. 1994.  
**DP**
- Datum odbrane:** . 06 . 1994 .  
**DO**

**Članovi komisije:**

( Naučni stepen / ime i prezime / zvanje / fakultet )

**KO**

- **Predsednik:** *dr. Dragoslav Petrović, redovni profesor, PMF Novi Sad*

- **Član:** *dr. Svetlana Lukić, docent, PMF Novi Sad*

- **Član:** *dr. Miladin Avramov, naučni saradnik PMF Novi Sad*