D-388

## UNIVERZITET U NOVOM SADU

# PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET INSTITUT ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО	13
ОРГАНИЗ ЈЕД	БРОЈ
0603	9/226

Ičević Tatjana

# ODREĐIVANJE VELIČINE ENERGIJSKOG PROCEPA KOD AMORFNIH MATERIJALA OPTIČKOM METODOM

diplomski rad

NOVI SAD, 1999. godine

# SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Karakteristike poluprovodničkih materijala	2
2. 1. Zonalna struktura materijala	2
2. 2. Energijski procep	5
2. 3. Sopstvena koncentracija nosilaca	10
<ul> <li>2. 4. Primesna stanja i primesna provodnost</li> <li>2. 5. Elektronska zonalna struktura amorfnih poluprovodnika</li> </ul>	10 12
3. Vrste energijskih procepa kod amorfnih poluprovodnika	17
3. 1. Širina električno i širina optički zabranjene zone	17
3. 2. Metode za određivanje veličine i vrste energijskog procepa	24
4. Određivanje optički zabranjene zone kod amorfnih poluprovodnika	28
4. 1. Određivanje transparencije u oblasti apsorpcione granice	28
4. 2. Određivanje apsorpcionog koeficijenta u oblasti Urbahovog kraja	32
4. 3. Određivanje indeksa prelamanja materijala	34
4. 4. Određivanje širine optički zabranjene zone	38
5. Zaključak	40

6. Literatura

Tek kad bi zasluženo prošao kroz ispit velikih iskušenja, grčki mladić je mogao da kroči u eleuzinski hram.

.... Hoćeš li imati dovoljno snage da vodiš veliku bitku, da razum i srce tvoje, osećanje i misao pomiriš?

Hoćeš li imati hrabrsosti da se boriš s besmrtnom hidrom sumnje, da smelo stupiš u borbu protiv samog sebe?

Hoće li biti dovoljno oštrine oka, nevinosti čistog srca, da bi sa obmane skinuo svetli venac istine?

Šiler

Radost videti i razumeti je najlepši dar prirode, a sve što znamo o prirodi proističe iz ogleda i završava se njime.

1

Ajnštajn

#### 1. UVOD

Amorfni, neuređeni, nekristalni su termini koji se mogu upotrebljavati za stanje između tečnog i kristalnog stanja. Odsustvo uređenosti dugog dometa, haotičan raspored atoma i atomskih grupa, tj. uzajamni raspored najbližih suseda u prvoj koordinacionoj sferi, u prvoj aproksimaciji je isti kao kod tečnosti / 1 /.

Amorfni sistemi se karakterišu odsustvom prostorne periodičnosti, a to neperiodično uređenje atoma odgovara termodinamičkom neravnotežnom stanju, koje vremenom može da pređe u kristalno stanje.

Amorfno stanje okarakterisano je pojavom izotropije a ukoliko se anizotropija električnih, mehaničkih ili optičkih svojstava i javlja, biće to rezultat dejstava spoljašnjih faktora /2/.

Amorfna poluprovodnička stakla, osim pomenute izotropije, krta su, imaju školjkast izlom, a odlikuju se takođe širokim intervalom prozračnosti u vidljivom i IC delu spektra / 3 /. Transparentni spektar im je veoma širok i u zavisnosti od sastava kreće se od 0. 5 do 20 µm. Električna provodljivost kreće se od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-18</sup>  $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> i raste eksponencijalno sa temperaturom. Razlika koja ih jasno odvaja od kristalnih supstanci je nepostojanje primesne provodljivosti i niska pokretljivost nosilaca ( < 0.1 cm<sup>-1</sup> Vs ), što se objašnjava visokom koncentracijom defekata, punim zasićenjem valentnih veza u uređenom materijalu i velikoj vrednosti efektivnih masa nosilaca naelektrisanja.

Naročiti interes za staklaste halkogenidne poluprovodnike, je posledica specifičnih električnih i optičkih svojstava, koje omogućuju njihovo korišćenje u izradi specijalnih optičkih elemenata. Indeks prelamanja im se menja u intervalu  $\sim 1.8 - 2.95$ , dok postoje i stakla sa vrednošću indeksa prelamanja od 3.55 / 4/.

U ovom radu date su osnovne karakteristike zonalne strukture kako kristalnog tako i amorfnog stanja, sa posebnim osvrtom na amorfne poluprovodnike. U cilju određivanja veličine energijskog procepa poluprovodničkog stakla As  $_{20}$  Sb  $_{17}$  S  $_{48}$  I  $_{15}$  odabrana je optička metoda.



# 2. KARAKTERISTIKE POLUPROVODNIČKIH MATERIJALA

#### 2.1. ZONALNA STRUKTURA MATERIJALA

Čvrsta tela sadrže veliki broj čestica pa nema osnova posmatrati pojedinačna stanja osnovnih konstituenata. U pristupima izgradnje odgovarajućih modela se zato reflektira na srednje energije konstituenata i definišu odgovarajuće zavisnosti.

Kada su atomi međusobno jako udaljeni oni će posedovati pojedinačne karakteristične nizove energijskih nivoa / 5 /.

Atomi na velikoj udaljenosti nemaju značajnu međusobnu interakciju, oni imaju svoju energijsku konfiguraciju koja je karakteristična za određeni element i njegovo jonsko stanje.





Na slici 2. 1. 1. prikazana su tri najbliža energijska nivoa atoma označena njihovim glavnim kvantnim brojevima. Naseljenost nivoa elektronima pokorava se principu isključenja. Ukoliko posmatramo dva atoma na takvom rastojanju da se njihove krive potencijalne energije preklapaju, a kako je potencijalana energija skalarna veličina, totalna potencijalna energija atoma će se smanjiti. Jedan elektron koji se nalazi se na nivou n=3 atoma, kao što je to prikazano na slici 2. 1. 2. može da luta i da se nađe u blizini drugog atoma. Takav elektron u klasičnoj fizici zovemo *slobodan elektron / 5 /*.



Slika 2. 1. 2. Jama potencijalne energije dva bliska susedna atoma /5/.

Postavlja se pitanje kako dolazi do formiranja energijskih nivoa? Princip isključenja kaže, da talasne funkcije elektrona koji pripadaju ovim spojenim atomima, moraju biti različite, zato što dva atoma čine zajedno jedan jedinstveni atomski sistem. Kako te pojedinačne talasne funkcije moraju biti različite, neće nas iznenaditi ako stanja koja su u početku imala istu energiju imaju u slučaju više atoma različite energije. Pojaviće se dva ili više energijskih nivoa umesto jednog, a ako su N atoma zbijeni zajedno, energijski nivoi grupisaće se u zone koje predstavljaju umnoške od N blisko raspoređenih nivoa / 5 /.



Slika 2. 1. 3. Cepanje tri najbliža energijska nivoa pet atoma u funkciji međuatomskog. rastojanja /5/.

Sa slike 2. 1. 3. se vidi da se viši energijski nivoi cepaju na većim rastojanjima, zato što su elektroni u ovim nivoima u proseku udaljeniji od svojih jezgara pa ih je lakše poremetiti. Totalna širina svake energijske zone zavisi od međuatomskog rastojanja i ne zavisi od broja grupisanih atoma. Cepanja osnovnih energijskih nivoa na N bliskih, u određenim energijskim opsezima, dovode do formiranja *energijskih zona* koje mogu da se preklapaju, a u nekim slučajevima se nalaze na određenoj udaljenosti u energijskom smislu. *Zabranjene zone* ( energijski procepi ) ukazuju na odsustvo mogućnosti da se tu nađu elektroni, pa se zato ta područja i nazivaju zabranjena. ( slika 2. 1. 4. )



Gustina stanja unutar dozvoljenih zona je vrlo visoka, a kao ilustracija reda veličine može poslužiti podatak da je širina zone reda 10 eV, a da je realno operisati sa 10<sup>28</sup> konstituenata koji interaguju, "generišu" toliki broj podnivoa, te se na ovaj način procenjuje da je energijska razlika između podnivoa 10<sup>-27</sup> eV.

Može se smatrati da su toliko bliski da je zona praktično kontinuirano popunjena dozvoljenim stanjima. Zato se često energijski spektar unutar zone naziva kontinualnim /6/.

Manja širina takozvanih dubljih zona ( onih koje su bliže atomskom jezgru ) se objašnjava time, da su one više zaklonjene od spoljašnjih uticaja, nego što je to slučaj sa perifernim elektronima, koji su slabije vezani za atomsko jezgro.

Širina zabranjenog procepa je uporediva sa širinom dozvoljenih energijskih zona, dok dozvoljene zone mogu biti različito popunjene elektronima. Električna struja može teći samo u kristalima koji imaju zonu delimično popunjenu elektronima. Ako je zona potpuno popunjena elektronima onda oni ne mogu nositi struju. Pomoću ovakve predstave može se objasniti električna provodnost metala, izolatora i poluprovodnika.

Kod metala delimično popunjena zona uvek postoji, dok se primenom električnog polja može promeniti naseljenost stanja, pa se tako proizvodi električna struja.

Kod izolatora na temperaturi do nekoliko stotina stepeni Kelvina, i poluprovodnika na temperaturi apsolutne nule, sve su zone potpuno popunjene ili praktično potpuno prazne.

Najviša "napunjena" zona naziva se valentnom zonom, a odmah iza nje nalazi se provodna zona / 5 /.

Na slici 2. 1. 5. prikazan je dijagram energijskih nivoa za provodnik, izolator i besprimesni poluprovodnik.



#### 2.2. ENERGIJSKI PROCEP

U mnogim slučajevima, zonska struktura kristala može se objasniti modelom skoro slobodnih elektrona. Kod tog modela zonski elektroni se tretiraju kao da su samo slabo perturbovani periodičnim potencijalom jona, pa taj model daje odgovore na skoro sva kvalitativna pitanja u vezi sa ponašanjem elektrona u metalima /7/.

Da bi se razumeo razlog za postojanje zabranjenih zona, posmatraćemo problem jednodomenzione rešetke sa konstantom a. Delove zonske strukture pri niskim energijama kvalitativno su prikazani na slici 2. 2. 1. a) za potpuno slobodne elektrone i za elektrone koji su skoro slobodni, ali imaju energijski procep za  $k = \pm \pi/a$ , što je prikazano na slici 2. 2. 1. b.



Slika 2.2.1.a) Grafik energije E u funkciji talasnog vektora k za slobodan elektron; b) grafik energije E u funkciji talasnog vektora k za elektron u jednoatomskoj jednodimenzionoj rešetki konstante a. Prikazan energijski procep Eg je povezan sa prvom Bragovom refleksijom za  $k = \pm \pi/a$ , a ostali procepi se nalaze kod  $\pm n\pi/a$ , za celobrojne vrednosti n /7/.

Bragov uslov  $(k+G) = k^2$  za difrakciju sa talasnim vektorom k biće u jednoj dimenziji :

$$k = \pm 1/2 G = \pm n\pi/a$$
 2.2.1.

gde je G =  $\pm 2n\pi/a$  vektor recipročne rešetke, a n ceo broj. Prva refleksija i prvi energijski procep se javljaju za  $k = \pm \pi/a$ . Ostali energijski procepi se javljaju za druge vrednosti celog broja n.

Refleksija sa  $k = \pm \pi/a$  se pojavljuje jer dolazi do konstruktivne interferencije talasa reflektovanog od jednog atoma jednodimenzione rešetke sa talasom reflektovanim od najbližeg susednog atoma. Za te dve vrednosti k,

l

razlika u fazi reflektovanog talasa je upravo  $\pm 2\pi$ . Oblast u k - prostoru između -  $\pi/a$  i  $\pi/a$  naziva se *prva Briluenova zona*.

Za  $k = \pm \pi/a$  talasne funkcije nisu progresivni talasi  $e^{i\pi x/a}$  i  $e^{-i\pi x/a}$  modela slobodnih elektrona. Rešenja za te posebne vrednosti sadrže podjednako talase koji se kreću na desno i na levo, odnosno, rešenja su *stojeći talasi*. Kada je Bragov uslov zadovoljen, talas koji se prostire u jednom smeru biće skoro reflektovan i tada se prostire u suprotnom smeru. Svaka sledeća Bragova refleksija ponovo menja smer prostiranja. Jedino stanje koje se ne menja u vremenu, formiraju stojeći talasi. Možemo obrazovati dva različita stojeća talasa od progresivnih talasa  $e^{i\pi x/a}$  i  $e^{-i\pi x/a}$ :

$$\Psi(+) \propto (e^{i \pi x/a} + e^{-i \pi x/a}) = 2 \cos(\pi x/a)$$
 2.2.2.

$$\Psi(-) \propto (e^{i \pi x/a} - e^{-i \pi x/a}) = 2i \cos(\pi x/a)$$
 2.2.3.

Stojeći talasi označeni su sa (+) ili (-) prema tome da li si funkcije parne ili neparne.

Dva stojeća talasa  $\Psi(+)$  i  $\Psi(-)$  odgovaraju u rešetki različitim vrednostima energije. U kvantnoj mehanici gustina verovatnoće nalaženja čestice  $\rho$  jednaka je  $|\Psi|^2$  a kako je za čist progresivan talas:  $\Psi \propto e^{ikx}$ , sledi da je:

$$\rho \propto e^{-i kx} e^{i kx} = 1$$

Drugim rečima, u tom slučaju  $\rho$  je konstantno.

Ali  $\rho$  nije konstantno za linearnu kombinaciju ravanskih talasa. Posmatraćemo linearnu kombinaciju  $\Psi(+)$ : za  $\Psi(+)$  imamo  $\rho \propto \cos^2(\pi x/a)$ .



Slika 2. 2. 2. Varijacija energije provodnog elektrona u polju jona jednodimenzione rešetke / 7/.

Na slici 2. 2. je šematski predstavljena promena elektrostatičke potencijalne energije provodnog elektrona u polju pozitivnih jona jednoatomske jednodimenzione rešetke. Joni nose pozitivno naelektrisanje pošto je prilikom formiranja metala svaki izgubio jedan ili više valentnih elektrona. Potencijalna energija u polju pozitivnog jona biće negativna. Na slici 2. 2. 3. predstavljena je raspodela gustine elektrona koja odgovara stojećim talasima  $\Psi(+), \Psi(-)$  i progresivnom talasu /7/.



Slika 2. 2. 3. Raspodela gustine verovatnoće  $\rho$  u rešetki za  $|\Psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ ,  $|\Psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$  i za progresivan talas /7/.

Kod progresivnog talasa e<sup>ikx</sup> elektroni su ravnomerno raspodeljeni po liniji; kod stojećeg talasa  $\Psi(-) \propto \sin \pi x/a$  elektroni su pretežno raspodeljeni na sredini (koordinatni početak je u centru jednog od jona) između jona; dok kod stojećeg talasa  $\Psi(-) \propto \cos \pi x/a$  elektroni su raspodeljeni pretežno oko samih jona, a tu je potencijalna energija najniža. Ako se izračunaju prosečne vrednosti potencijalne energije za sve tri raspodele naelektrisanja, trebalo bi da potencijalna energija za  $\Psi(-)$  bude manja nego za progresivan talas. Ako se potencijalne energije za  $\Psi(+)$  i  $\Psi(-)$  razlikuju za iznos Eg, imaćemo *energijski procep* širine *Eg* između ova dva rešenja za  $k = \pi/a$  (slika 2. 2. 1. b.) ili između rešenja za  $k = -\pi/a$ . Tačkama A na slici 2. 2. 1. b. će odgovarati talasna funkcija  $\Psi(+)$ , a tačkama B iznad energijskog procepa talasna funkcija  $\Psi(-)$ .

#### 2.3. SOPSTVENA KONCENTRACIJA NOSILACA

Besprimesni poluprovodnički kristali sadrže hemijske primese u veoma malim koncentracijama tako da te primese ne utiču na njihova električna svojstva / 5 /. Njihova zonska struktura prikazana je na slikama 2. 1. 5. c. kao i 2. 1. 5. d.

Ovakvi poluprovodnici mogu biti elementarni (Si, Ge) ili u obliku jedinjenja (GaAs, InSb), dok im je kristalna struktura takozvana dijamantska koju čini, kao što je poznato, osnova od dva ugljenikova atoma sa koordinatama

atoma (0, 0, 0) odnosno, (a/4, a/4, a/4), pa se ta osnova ponavlja u površinski centriranoj kubnoj rešetki / 5 /. U sledećoj tabeli data su svojstva nekih poluprovodničkih kristala.

Materijal	Osnova	Struktura rešetke	Konstanta rešetke (Å)	Energijski procep ( eV )
Ge	$(000)\left(\frac{a}{4}  \frac{a}{4}  \frac{a}{4}\right)$	Površinski centrirana kubna	5,66	<b>0,782−3,9×10−4</b> <i>T</i> (K)
Si	$(000)\left(\frac{a}{4} \frac{a}{4} \frac{a}{4}\right)$	n	5,43	$1,205-2,8\times10^{-4}T(K)$
InSb	In (000), Sb $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$	>>	6,46	0,18
InAs	In (000), As $\left(\frac{a}{4} \frac{a}{4} \frac{a}{4}\right)$	>>	6,04	0,33
InP	In (000), P $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$	23	5,86	1,25
GaAs	Ga (000), As $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$		5,64	1,4
GaSb	Ga (000) Sb $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$	>>	6,12	0,78
PbSe	Pb (000), Se $\left(\frac{a}{2}00\right)$	**	6,14	0,27

#### Tabela 1. Svojstva nekih poluprovodničkih kristala /7/.

Kod poluprovodnika u toplotnoj ravnoteži je izvestan broj nosilaca naelektrisanja pokretan. Na apsolutnoj nuli čist, savršen kristal za većinu poluprovodnika bi bio izolator. U praksi se pod poluprovodnicima podrazumevaju provodnici čije električne otpornosti, na sobnoj temperaturi, leže u intervalu (~  $10^{-3}$  do  $10^{6}$   $\Omega$ cm ), odnosno na sredini između dobrih provodnika ~  $10^{-6}$   $\Omega$ cm i izolatora (~  $10^{12} - 10^{22} \Omega$ cm ) / 8 /. Kod poluprovodnika električna otpornost jako zavisi od temperature.

Sem na niskim temperaturama, visoko prečišćeni poluprovodnici pokazuju sopstvenu provodnost, a ona se razlikuje od primesne provodnosti manje čistih uzoraka. U sopstvenoj temperaturnoj oblasti se električne osobine poluprovodnika ne menjaju bitno prisustvom primesa u kristalu.

Na slici 2. 3. 1. prikazana je skica zona za sopstvenu provodnost u poluprovodniku.

Slika 2. 3. 1. Na 0K provodnost je nula, jer su sva stanja u valentnoj zoni popunjena, a sva stanja u provodnoj zoni prazna. Kako temperatura raste, elektroni se toplotno eksituju iz valentne u provodnu zonu, gde postaju pokretni /7/. Prazna provodna zond Zabranjena zona Popunjena valentna zona

Vrednost sopstvene provodnosti u velikoj meri je određena vrednošću količnika energijskog procepa i temperature:  $E_g / k_B T$  ( $k_B$  - Bolcmanova konstanta, T - apsolutna temperatura). Kada je taj količnik velik, koncentracija sopstvenih jonizovanih nosilaca će biti mala. Vrednosti energijskih procepa tipičnih poluprovodnika obično se mogu dobiti ili na osnovu optičke apsorpcije ili analize zavisnosti provodnosti od temperature.

Za besprimesni poluprovodnik koncentracija elektrona jednaka je koncentraciji šupljina, odnosno:

$$n = p$$
 2. 3. 1.

Toplotno eksitovan elektron iz valentne zone ostavlja za sobom šupljinu. Ako sa indeksom i označimo besprimesnost imaćemo:

$$n_i = n_p = 2 (2\pi k_B T/h^2)^{3/2} (m_e m_p)^{3/4} e^{-Eg\beta/2}$$
 2.3.2.

gde je  $\beta = 1 / k_BT$ ,  $m_e$  - masa elektrona,  $m_p$  - masa šupljine, h - Plankova konstanta.

Eksitacija sopstvenih nosilaca zavisi eksponencijalno od  $E_g / 2k_BT$ , gde je  $E_g$  širina energijskog procepa.

Ako se izjednače relacije koje daju broj elektrona i šupljina po jedinici zapremine u provodnoj zoni, za elektrone i šupljine respektivno:

$$(E_{\rm F}-E_{\rm g}) \cdot \beta$$
  
n = 2  $(2\pi m_{\rm e}k_{\rm B}T/h^2)^{3/2}$  e 2. 3. 3.

$$-E_{\rm F} \cdot \beta$$
  
p = 2 (  $2\pi m_{\rm p} k_{\rm B} T/h^2$ )<sup>3/2</sup> e 2. 3. 4.

gde je  $E_F$ - Fermijev nivo, te dobijamo:

$$E_F = 1/2 E_g + 3/4 k_B T \log (m_p m_e)$$
 2.3.5.

A ako je  $m_e = m_p$ , tada će biti:

$$E_{\rm F} = 1/2 E_{\rm g}$$
 2.3.6.

odnosno, Fermijev nivo leži na sredini zabranjene zone.

*Pokretljivost*  $\mu$  se definiše kao veličina driftovske brzine po jedinici električnog polja:

$$\mu = |v| / E \qquad 2.3.7.$$

Pokretljivost je definisana kao pozitivna i za elektrone i za šupljine, iako su njihove driftovske brzine suprotnog smera. U besprimesnom poluprovodniku, pokretljivost je određena rasejavanjem na rešetki, odnosno sudarima između elektrona i fonona. U realnim besprimesnim uzorcima postoji uvek nešto primesnih atoma, koji mogu da imaju dominantan uticaj na rasejavanje elektrona na niskom temperaturama, kada nema fonona, ali na višim temperaturama rasejanje na rešetki je dominantno /7/.

Električna provodnost  $\sigma$  u prisustvu i elektrona i šupljina je data kao:

$$\sigma = (n e \mu_e + p e \mu_p) \qquad 2.3.8.$$

gde su n, p koncentracije elektrona i šupljina.

U jednom određenom intervalu pokretljivost zavisi od temperature kao prosta stepena funkcija. Na temperatursku zavisnost provodnosti u sopstvenoj oblasti dominantan uticaj ima eksponencijalna zavisnost exp  $(-E_g/2k_BT)$  koncentracije nosilaca. To predstavlja osnovu u korišćenju podataka o provodnosti u određivanju energijskog procepa.

#### 2.4. PRIMESNA STANJA I PRIMESNA PROVODNOST

Određene vrste primesa i raznih nesavršenosti veoma utiču na električne osobine poluprovodnika. Ilustracije radi, dodavanje bora silicijumu u razmeri od: 1 borov atom na 105 atoma silicijuma, povećava provodnost čistog silicijuma za faktor 103 na sobnoj temperaturi /7/. Ako u poluprovodničkim jedinjenjima postoji stehiometrijski manjak jedne od sastavnih komponenti, onda će se taj manjak ponašati kao primesa i takve poluprovodnike zovemo deficitnim poluprovodnicima. Kada se primese u poluprovodnik dodaju kontrolisano, taj postupak naziva se *dopiranje*. U cilju izučavanja uticaja primesa, uobičajeno je razmatranje ovog efekta na Si i Ge kao tipične predstavnike poluprovodnika. Pri tome treba napomenuti da oni kristališu sa dijamantskom strukturom. Svaki od atoma gradi četiri kovalentne veze, po jednu sa svakim od svojih najbližih suseda, što znači, da su ovi elementi, četvorovalentni. Ako se neki petovalentni atom u rešetki zameni sa jednim od

i

atoma germanijuma ili silicijuma (fosfor, antimon, arsen, ....) onda će jedan valentni elektron primesnog atoma preostati, jer će se preostale četiri kovalentne veze uspostaviti sa najbližim susedima, nakon smeštanja primesnog atoma u strukturu sa što manje poremećaja, što je prikazano na slici 2. 4. 1.

Slika 2. 4. 1. Naelektrisanja povezana sa primesnim atomom u silicijumu: arsen kao primesa može dati jedan provodni elektron, pa se zato atom arsena naziva donorskim atomom /7/.

Pri proučavanju konstanti i određivanju gustine rešetke potvrđeno da nosilaca je petovalentne primese pre ulaze u zamenjujući normalne rešetku atome, nego što zauzimaju intersticijalne položaje. Primesni atomi, koji mogu biti jonizovani da elektron, nazivaju daju se donorima, dok kristal kao celina ostaje neutralan.

Kao što elektron može da bude vezan za petovalentnu primesu, šupljina može da bude vezana za trovalentnu primesu u germanijumu ili silicijumu ( slika 2. 4. 2. ).

Tipične trovalentne primese su: bor, aluminijum, galijum i indijum. Te primese nazivaju se *akceptorskim*. One mogu da preuzmu elektron iz valentne zone, ostavljajući šupljinu u zoni. Da bi se jonizovao akceptor, mora se povećati energija jednog elektrona: dovodi se elektron na akceptor a šupljinu odvodimo u valentnu zonu.

Slika 2.4.2. Bor kao primesa daje šupljinu i može biti jonizovan doprinoseći provođenju. Atom bora naziva se akceptorski /7/.



Materijal	Atomski broj	Tip	Jonizaciona energija (eV) u Ge	Jonizaciona energija (eV) u Si
Bor	5	Akceptor	0,0104	0,045
Aluminijum	13	Akceptor	0,0102	0,057
Fosfor	15	Donor	0,0120	0,044
Galijum	31	Akceptor	0,0108	0,065
Arsenik	33	Donor	0,0127	0,049
Indijum	49	Akceptor	0,0112	0,16
Antimon	51	Donor	0,0096	0,039

U tabeli 2. data su svojstva elemenata koji se koriste kao primese za germanjium i silicijum.

Tabela 2. Svojstva primesa koje se koriste za Ge i Si /7/.

#### 2. 5. ELEKTRONSKA ZONALNA STRUKTURA AMORFNIH POLUPROVODNIKA

Uobičajeno je da se pod poluprovodnicima, kao što je to već rečeno u poglavlju 2. (odeljak 2. 3.) podrazumevaju oni materijali čije električne otpornosti, na sobnoj temperaturi, leže u intervalu, između dobrih provodnika i izolatora. Ali pokazalo se da se poluprovodnik karakteriše skupom svojih karakterističnih osobina, koje su obično prouzrokovane toplotnim kretanjem, primesama, defektima rešetke i slično, te je teško izvršiti sistematizaciju u odnosu na tri grubo definisane klase prema isključivo provodnim osobinama.

Tako je, na primer, kriterijum porasta otpora sa temperaturom samo po pravilu dobar da bi se neki materijal mogao isključiti iz klase poluprovodnika. Bolji kriterijum je svakako, kriterijum detektovanja zabranjenih energijskih zona po pravilu manjih od 2 eV. To bi omogućilo da elektron, odnosno šupljina može učestvovati u elektroprovodnosti već zahvaljujući toplotnom, odnosno optičkom pobuđivanju.

Kako je to već pomenuto, za opisivanje elektronske strukture u kristalnim čvrstim telima, u okviru modela kvazislobodnih elektrona, obrazovanje delokalizovanih elektronskih stanja povezano je sa translacionom invarijantnošću rešetke, odnosno, sa periodičnim rasporedom elementarnih ćelija i postojanjem dugodometnog uređenja. Kod amorfnih i staklastih čvrstih tela ne postoji skup paralelnih atomskih ravni karakterističnih za kristale, zbog odsustva kristalografske periodičnosti. Postavlja se pitanje da li treba koristiti koncepciju zonskog modela, kao osnovu za interpretiranje elektronskih stanja u takvim nekristalnim čvrstim telima? Mnogi eksperimentalni podaci međutim

L

govore o tome da su amorfna tela i stakla bliska po nizu svojstava odgovarajućim kristalnim jedinjenjima: optički su prozračna, manifestuju poluprovodnička svojstva. Stoga se mora zakljičiti da u zonskom modelu, u slučaju amorfnih i staklastih materijala, treba napraviti značajne izmene.

*N. F. Mott* i *M. H. Cohen / 9 / su otvorili put ka rešenju, pretpostavljajući da se u uslovima dejstva na blizinu mogu obrazovati energijske zone, pa je predloženo više modela zonske strukture. Za svaki taj model karakteristična je pojava " repova ", koji se nalaze na krajevima provodne i valentne zone.* 

*P. W. Anderson | 10 |, N. F. Mott | 11 | i M. H. Cohen | 12 | pokazali su da mogu egzistirati "rasplinuta" stanja, tj. stanja sa talasnom funkcijom koja se prostire na oblast makroskopskih dimenzija. Pored "rasplinutih " postoje i "vezana " stanja, sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblastima dimenzija nešto većih od međuatomskih rastojanja. Za datu energiju ne postoje oba stanja.* 

Rasplinuta stanja daju energijsku zonu slično kao kod kristala, a lokalizovana stanja definišu energijske nivoe u blizini krajeva zona. Tako dobijamo sliku, koju možemo opisati kao sliku zabranjene zone sa proširenim energijskim nivoima. Pokazano je / 13, 14 / da se ivice provodne i valentne zone rasplinjuju na račun lokalizovanih fluktuacionih stanja, čiji je spektar kvazineprekidan, sa gustinom stanja koja opada pri pomeranju dublje u zabranjenu zonu ( slika 2. 5. 1. a ). Takvo razmatranje zasnovano je na ideji o odlučujućoj ulozi bliskog uređenja, prema kojoj su glavni faktori u energijskoj raspodeli stanja nosilaca naelektrisanja za dati sistem, prvi koordinacioni broj i srednje međuatomsko rastojanje / 15 /, dok naseljenost u strukturi dovodi do izmene i raspodele gustine stanja u konfiguraciji zona / 16 /.

Do pojave lokalizovanih stanja pored defekata koji su povezani sa narušavanjem periodičnosti na račun fluktuacionih deformacija potencijala, mogu dovesti primese na bazi ugrađivanja ili zamene atoma u rešetki, dislokacije i druga narušavanja strukture, koja su karakteristična i za kristalne poluprovodnike / 17, 18/.

Uobičajeno je da se granica između delokalizovanih i lokalizovanih elektronskih stanja označava kao  $E_C$  i  $E_V$ . Ukoliko energija nosilaca prolazi kroz graničnu vrednost, dolazi do skokovite promene pokretljivosti  $\mu$  kao što je prikazano na slici 2. 5. 1. b., dok se procep te veličine određuje kao razlika energija ( $E_C - E_V$ ).



gde su:  $E_F$  - Fermijev nivo

- $E_v$ ,  $E_c$  granica valentne i provodne zone poluprovodnika u kristalnom stanju
- $E_V$ ,  $E_C$  granice rasplinutih i lokalizovanih stanja.

Na osnovu ideja *N. F. Mott* - a / 19 /, eksperimentalnih rezultata koji su ukazivali na veliku gustinu lokalizovanih stanja u procepu pukotine pokretljivosti ( $\sim 10^{17} - 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> eV<sup>-1</sup>) / 20, 21, 22 / i postavke da se Fermijev nivo nalazi približno na sredini procepa / 23 /, *M. H. Cohen, H. Fritzsche i S. R. Ovshinsky*, predložili su jedan od modela energijske strukture - model *CFO*.

Osnovne pretpostavke na kojima se model CFO bazira su:

- nekristalni poluprovodnički materijali ponašaju se kao "sopstveni", tj. sve valentne veze atoma su zasićene;

- postoje provodna i valentna stanja;
- krajevi zona se završavaju repovima lokalizovanih stanja;
- između lokalizovanih i delokalizovanih stanja postoje granice  $E_C$  i  $E_V$ ;
- dolazi do izmene karaktera provodnosti: ispod  $E_C$  i iznad  $E_V$  transport nosilaca naelektrisanja se vrši putem skoka, a iznad  $E_C$  i ispod  $E_V$  je analogan prenosu u zonama u kristalu;
- može doći do delimičnog prekrivanja repova lokalizovanih stanja provodne i valentne zone;
- 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.

CFO model može da objasni većinu eksperimentalnih činjenica kod halkogenidnih stakala, polazeći od postavke da se zbog neuređenosti strukture "repovi" zona prekrivaju (slika 2. 5. 1. c), mada i u toj oblasti one zadržavaju svoje specifičnosti kao posledicu njihove prirode. Zato se kod halkogenodnih stakala pojavljuju nova svojstva, jer valentni "rep" može da ima energiju višu od "repa" provodne zone. Elektroni valentne zone će biti tada zahvaćeni neutralnim nivoima provodne zone - prelaze u stanje sa nižom energijom. Tako će "rep" valentne zone imati pozitivno naelektrisana lokalizovana stanja iznad Fermijevog nivoa, a "rep" provodne zone - negativno naelektrisane nivoe popunjene elektronima /24/.

Prema ovakvom tumačenju provodna zona pri visokim temperaturama je prazna dok je valentna u potpunosti popunjena, a analogno kristalnim poluprovodnicima, u tim je uslovima provodljivost staklastog materijala minimalna.

Ako su "repovi" valentne i provodne zone asimetrični, onda se Fermijev nivo pomera naviše, sužavajući pri tome "rep" valentne zone, pa materijal sa neuređenom strukturom dobija provodnost p - tipa.

Modelom CFO može se sa zadovoljavajućom tačnošću objasniti aktivacioni karakter provodnosti i njen tip, rekombinaciono zračenje, efekti jakog polja i niz drugih pojava u amorfnim poluprovodnicima.

Značajno je napomenuti da se u modelu CFO uvodi novi pojam - "pukotina pokretljivosti" (slika 2. 5. 1. b), koja je analog zabranjnoj zoni u kristalu, a ograničena je energijama  $E_C$  i  $E_V$ . Uvođenje pojma "pukotine pokretljivosti" je od suštinskog značaja, jer bi u realnim sistemima repovi lokalizovanih stanja u potpunosti prekrili interval  $E_C - E_V$ , pa bi zabranjena zona, proistekla iz odsustva energijskih nivoa, bila eliminisana. Prilikom prolaska kroz ove granične vrednost, pokretljivost nosilaca menja se i do hiljadu puta /25/, a to je uslovljeno različitim karakterom transporta nosilaca naelektrisanja u amorfnim sistemima.



Modelom CFO, međutim nije moglo biti objašnjeno zašto dolazi do različitosti znaka provodljivosti koji sledi iz određivanja termo-elektromotorne sile i Halovog efekta, kao i nepostojanje saglasnosti sa rezultatima merenja provodnosti u promenljivim električnim poljima i njene temperaturne zavisnosti. Pored toga interpretacija visoke transparentnosti C V S stakala (*chalcogenide vitreous semiconductors*) u optičkom intervalu nema čvrstu osnovu u postavkama ovog modela.

Modifikaciju CFO modela izvršili su *E. A. Davis* i *N. F. Mott* / 26 /, a koja pruža šire mogućnosti za interpretaciju pomentuih fenomena. *Davis* i *Mott* predložili su drugu konfiguraciju raspodele gustine stanja po energijama kao što je to ilustrativno prikazano na slici 2. 5. 2.



Kod modifikovanog CFO modela polazna hipoteza je bila, da u blizini sredine zabranjene zone - oko sredine pukotine pokretljivosti, postoji dovoljno uska zona lokalizovanih stanja - reda veličine oko 0.1 eV, u kojoj je gustina stanja toliko velika da fiksira Fermijev nivo u tom energijskom području u dovoljno širokom temperaturnom intervalu.

Ta stanja potiču od defekata u strukturi - prekinute veze, primese, a čiji broj zavisi od izabranih metoda kojima se uzorci dobijaju. Lokalizovana stanja između  $E_C$  i  $E_A$ , kao i između  $E_B$  i  $E_V$  interpretiraju se kao fluktuacioni nivoi povezani sa narušavanjem uređenja dugog dometa. Ovaj model pretpostavlja postojanje realne pukotine u kojoj je gustina lokalizovanih nivoa praktično jednaka nuli, što sledi iz zahteva da su prvi koordinacioni broj i srednje međuatomsko rastojanje očuvani pri prelasku materijala iz kristalnog u amorfno stanje.

Ako je  $E_B - E_V < E_C - E_A$ , Fermijev nivo pomera se bliže valentnoj zoni, pa provodnost koja se javlja odgovara p - tipu.

Modifikovani CFO model objašnjava bolje transparenciju CVS pri energijama fotona manjim od apsorpcione granice / 18 /, dok se na njegovim postavkama bazira objašnjenje mehanizma provodnosti kod amorfnih poluprovodnika pri naizmeničnoj struju i skokovite provodnosti pri jednosmernoj struji na niskim temperaturama / 27 /.

# 3. VRSTE ENERGIJSKIH PROCEPA KOD AMORFNIH POLUPROVODNIKA

# 3.1. ŠIRINA ELEKTRIČNO I ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

Postoje dve vrlo važne osobine amorfnih poluprovodnika koje su posledica specifične strukture energijskog spektra. Prva je nemogućnost promene veličine i tipa provodnosti legiranjem a to je posledica činjenice da se amorfni poluprovodnik uvek ponaša kao sistem sa zasićenim vezama, pa dodavanja atoma sa različitom valencom, po pravilu, ne izaziva značajnu promenu provodnosti.

Druga važna karakteristika koja amorfne čini toliko specifičnim u odnosu na kristalne supstance, sastoji se u tome da je energija aktivacije elektroprovodnosti u intervalu temperatura bliskih sobnoj, približno jednaka energiji fotona koja odgovara pragu snažne optičke apsorpcije.

Zbog nesavršenosti realnih amorfnih materijala - primese, tačkasti defekti ili mikropore, javljaju se primesni nivoi (slika 2. 5. 2.), čija gustina zavisi od uslova sinteze. Kod halkogenidnih stakala ta stanja ne učestvuju u provođenju jednosmerne struje pri temperaturama na kojima se uobičajeno mogu vršiti merenja. Fermijev nivo ostaje "pričvršćen" kao što je to rečeno u odeljku 2. 5. u blizini sredine zabranjene zone.

Na slici 3. 1. 1. prikazana je gustina elektronskih stanja za "realno" staklo sa defektnim centrima, proisteklih iz defekata koji se mogu javiti i kao donor i kao akceptor.



Slika 3. 1. 1. Raspodela gustine stanja amorfnih poluprovodnika /28/ a) prema Davis - Mott - ovom modelu b) za "realno" staklo sa defektnim stanjima.

U skladu sa teorijskim modelima zonskih struktura amorfnih materijala i odgovarajućim modelima gustine stanja ( odeljak 2. 5. ), proces električnog transporta u nekristalnim čvrstim telima, gde je makroskopska provodnost uslovljena termičkim pobuđenjima u supstanciji, razmatra se na osnovu tri mehanizma:

- prenos naelektrisanja po delokalizovanim stanjima u provodnoj  $(E > E_C)$  i u valentnoj zoni  $(E < E_V)$ ;
- preskok nosilaca naelektrisanja među lokalizovanim stanjima u repovima zona ( $E_C$   $E_A$  ) i ( $E_B$   $E_V$  ) i
- preskok nosilaca među lokalizovanim stanjima koja leže u zonama blizu Fermijevog nivoa.

1) Temperaturska zavisnost elektroprovodnosti koja potiče od nosilaca naelektrisanja pobuđenih sa "kraja pokretljivosti" (slika 3. 1. 2.) u nelokalizovana (rasplinuta) stanja sa energijom  $E_C$  ili  $E_V$ , opisuje je funkcijom /16/:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-E_\sigma / kT\right] \qquad 3.1.1.$$

gde su: k - Bolcmanova konstanta

#### T - apsolutna temperatura

 $\sigma_0$  - predeksponencijalni faktor ( za većinu materijala ima vrednost između 100 - 500  $\Omega^{\text{-1}}\text{cm}^{\text{-1}}$  / 18 /

 $E_{\sigma} = E_{C} - E_{F}$  (ili  $E_{F} - E_{V}$ ) je energija aktivacije





Ako je energija aktivacije linearna funkcija od temperature u zadatom temperaturnom intervalu, grafik  $\ln \sigma$  od 1/T biće prava linija. Tada možemo pisati:

$$E_{\rm C} - E_{\rm F} = E_{\rm a} - \gamma \, {\rm T}$$
 3.1.2.

gde je  $E_a$  - aktivaciona energija pri T = 0K, a  $\gamma$  - temperaturni koeficijent aktivacione energije.

Ovaj tip provodnosti dominira pri višim temperaturama i malim vrednostima  $E_a$ .

2) Prenos vezanih nosilaca naelektrisanja pobuđenih u lokalizovanim stanjima na ivicama zona, blizu  $E_A$  ili  $E_B$  opisuje se sledećom funkcijom:

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left[ -(E_A - E_F + \Delta W_1) / kT \right] \qquad 3.1.3.$$

koja ukazuje da provodnost ima skokovit karakter / 16/, dok su:

 $\Delta W_1$  - aktivaciona energija skoka

 $E_A$  - energija kraja zone, uz pretpostavku da se provodnost realizuje elektronima.

Iako  $\Delta W_1$  mora opadati sa temperaturom, pošto provodnost ima skokovit karakter sa promenom dužine skoka, linearna zavisnost  $\ln \sigma = f (1/T)$  se približno očuvava jer opredeljujuću ulogu ima koeficijent  $\sigma_1$ . Iako su procene za  $\sigma_1$  vrlo problematične, polazeći od činjenice da je u blizini  $E_A$  manja gustina stanja pokretljivosti nosilaca, očekuje se da je vrednost za  $\sigma_1$  za nekoliko reda veličine manje od  $\sigma_0 (10^2 - 10^4)$  puta manje ) / 18 /.

3) Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti koja je uslovljena prelazima nosilaca naelektrisanja među lokalizovanim stanjima blizu Fermijevog nivoa opisana je funkcilom / 18 /:

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\Delta W_2 / kT) \qquad 3.1.4.$$

gde je  $\sigma_2 \leq \sigma_1$ ,  $\Delta W_2$  - energija aktivacije skoka.

Vrednost energije  $\Delta W_2$  približno odgovara poluširini zone lokalizovanih stanja ( $\Delta W_2 \approx 0.1 \text{ eV}, /18/$ ).

Zavisnost  $\ln \sigma$  od 1/T imaće oblik prave samo ukoliko se preskoci dešavaju između najbližih suseda. Ukoliko se temperatura snižava, raste verovatnoća tunelovanja nosilaca naelektrisanja prema udaljenim centrima čije su energije bliže energiji centra koji je zauzet nosiocem, pa se  $\Delta W_2$  smanjuje.

Za različite sisteme koji obrazuju stakla, aktivaciona energija provodnosti se uvećava pri povećanju sadržaja komponenata sa manjom atomskom masom. Na sličan način se menja i optička širina zabranjene zone ( određena u merenjima spektara transparencije) i veličina procepa pokretljivosti.

Vrlo veliki aplikativni značaj amorfnih materijala posebno halkogenidnih stakala kao optičkih elemenata, zasnovan je na karakteristikama osnovnih optičkih parametara - apsorpcionog koeficijenta ( $\alpha$ ), koeficijenta transparencije (T), koeficijenta refleksije (R) i indeksa prelamanja (n) /6/.

Eksperimentalni rezultati ukazali su na visoku transparenciju u vidljivoj i IC oblasti spektra i relativno lako dobijanje optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije / 30 /.

Transparentne osobine amorfnih poluprovodnika u različitim oblastima spektra, uslovljene su različitim mehanizmom i interakcijama unutar materijala. Pojava apsorpcije u dalekoj IC oblasti (400 cm<sup>-1</sup> - 1000 cm<sup>-1</sup>) posledica je slabih interakcija amorfnih strukturnih jedinica / 31 /.

U oblasti malih talasnih dužina granica transparentnog intervala predstavlja apsorpciju do koje dolazi pri prelazu elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ta kratkotalasna granica transparencije naziva se *apsorpciona granica* (apsorpcioni kraj ili ivica) i odgovara *širini optički zabranjene zone /* 30/.

Kriva apsorpcije u vidljivom delu spektra za mnoge amorfne poluprovodnike ima tok, sličan toku prikazanom na slici 3. 1. 3.



Spektar prikazan na slici 3. 1. 3. uslovno se može podeliti na tri oblasti. Prva oblast predstavlja kraj apsorpcije ili Urbahov "rep" (*F. Urbach*) / 32 / i može se povezati sa prelazima unutar zone, odnosno gustinom stanja. Veza između apsorpcionog koeficijenta i energije fotona u ovoj oblasti je:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\gamma' \frac{E_0 - h\nu}{kT}\right) \qquad 3.1.5.$$

Slika 3. 1. 3. Zavisnost  $\alpha = \alpha$  (hv) za tipično halkogenidno staklo /29/.

gde su:  $\gamma'$  - konstanta svakog konkretnog sistema  $\alpha_0$  - koeficijent apsorpcije pri h $\nu = E_0$  $E_0$  - širina zabranjene zone.

U oblasti (2) apsorpcioni koeficijent za sve amorfne poluprovodnike menja se po eksponencijalnom zakonu:

$$\alpha = c \exp \frac{hv}{E_t} \qquad 3.1.6.$$

gde je  $E_t > kT / \gamma'$ 

r

Nagib krive ne zavisi od temperature sem u slučajevima kada se radi o visokim temperaturama.

U ovoj oblasti se pretpostavlja da su za apsorpciju odgovorni prelazi iz "rasplinutih" stanja u blizini dna provodne zone kao i prelazi sa "lokalizovanih" stanja u blizini vrha valentne na "rasplinuta" u blizini dna provodne zone / 33 /.

Uobičajeno je da se za središnji region koristi i termin oblast važenja Urbahovog pravila.

U oblasti (3) postoji jaka apsorpcija koja se može opisati relacijom /8/:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g^{0})^m}{h\nu} \qquad 3.1.7.$$

gde je  $E_g^{\ 0}$  "širina optički zabranjene zone", dok m uzima vrednost 2 ili 3.

Apsorpcija u ovom intervalu uslovljena je prelaskom elektrona iz "rasplinutih" stanja kod vrha valentne zone na "rasplinuta" stanja u provodnoj zoni / 33 /.

Na osnovu ovakve zavisnosti apsorpcije nastaje problem vezan za određivanje vrednosti širine optički zabranjene zone. Kod kristalnih poluprovodnika, uz pretpostavku da  $E_0$  linearno zavisi od temperature, odnosno,  $E_0 = E_0 (0) - \beta T$ , jednačina 3. 1. 5. će imati sledeći oblik:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\gamma' \left( E_0 \left( 0 \right) - \beta T - h\nu \right) / kT \right) \qquad 3.1.8.$$

dok apsorpcioni koeficijent ne zavisi od temperature za  $hv = E_0 (0)$ .

Ovakvo razmatranje međutim, ne može se koristiti za određivanje širine optički zabranjene zone kod amorfnih poluprovodnika, pošto se kod ovakvih sistema obično ne zapaža zavisnost kraja apsorpcije od temperature.

Jedan od načina da se odredi širina optički zabranjene zone  $E_g^0$  je ekstrapolacija linearnog dela krive prikazane na slici 3. 1. 4. To je samo grub pristup, pa su vrednosti  $E_g^0$  tako određene manje od širine procepa po pokretljivosti.





S druge strane, na osnovu činjenice da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda  $10^4$  cm<sup>-1</sup> (slika 3. 1. 4. b) ova vrednost uzima se kao karakteristika za određivanje  $E_g^0 / 34$  /. Treba naglasiti da se pri tome zabranjena zona po pokretljivosti određuje kao dvostruka vrednost energije aktivacije elektroprovodnosti, odnosno, udvostručena veličina nagiba zavisnosti ln $\sigma$  od 1/kT, pri čemu se smatra da je provodnost sopstvena.

U opštem slučaju prostiranje elektromagnetnog zračenja kroz poluprovodnik zavisi od njegove strukture i sastava, kao i od spoljašnjih faktora - temperature, pritiska, prisustva električnog ili magnetnog polja. Osnovne formule koje se koriste kod kristala za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnos između koeficijenta refleksije i transparencije, mogu se uz eventualne korekcije primeniti i na amorfne materijale.

Tako apsorpcioni koeficijent definišemo relacijom / 8 /:

$$\alpha = \frac{4 \pi k}{\lambda} = \frac{4 \pi k n}{\lambda_0} \qquad 3.1.9.$$

gde su:  $\lambda$ ,  $\lambda_0$  - talasne dužine elektromagnetnog zračenja u materijalu, i u vakuumu pri frekvenciji v, respektivno, k- indeks apsorpcije.

Ako koeficijent apsorpcije povežemo, na osnovu relacija klasične teorije elektromagnetizma, sa dielektričnom propustljivošću  $\varepsilon$  i električnom provodljivošću  $\sigma$  dobićemo sledeću relaciju:

$$\alpha = \frac{\sigma}{n^2 \lambda v \varepsilon_0} = \frac{\sigma}{n c \varepsilon_0} \qquad 3.1.10.$$

Pri tome treba imati u vidu da je vrednost koeficijenta apsorpcije indikator transparentnosti materijala.

U aproksimaciji normalnog upadnog snopa elektromagnetnog zračenja u slučaju višestruke refleksije na konačno debelom uzorku (d), koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji se definiše izrazom / 30/;

$$\mathbf{r} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
3.1.11.

Za male vrednosti  $\alpha$  ( $\alpha \le 10^{-2}$  cm<sup>-1</sup>), može se smatrati da je apsorpcija jednaka nuli, pa će izrazi za refleksiju i transparenciju (transmisiju) imati sledeći oblik / 30 /:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1}$$
 3. 1. 12.

$$T = \frac{2 n}{n^2 + 1}$$
 3. 1. 13.

Ako je vrednost indeksa prelamanja poznata, izraz za određivanje apsorpcionog koeficijenta imaće sledeći oblik:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \qquad 3.1.14.$$

### 3. 2. METODE ZA ODREĐIVANJE VELIČINE I VRSTE ENERGIJSKOG PROCEPA

Poznavanje veličine i vrste energijskog procepa materijala je od izuzetnog značaja za njegovu primenu. Veličine energijskog procepa mogu se kretati od nule do nekoliko eV. Veličina i karakter energijskog procepa (direktan ili indirektan) može se odrediti svetlosnim ili toplotnim eksitacijama elektrona iz valentne u provodnu zonu / 35 /.

Jedna od najjednostavnijih optičkih metoda za procenu veličine energijskog procepa nekog materijala je na osnovu njegove boje.

$$Eg = hv = hc / \lambda \qquad 3.2.1.$$

Naime, ako znamo talasnu dužinu elektromagnetnog zračenja određene boje, veza data relacijom 3. 2. 1. ukazuje na veličinu energijskog procepa. Međutim, ova metoda može da se koristi samo za procenu energijskog procepa, zbog subjektivnosti pri određivanju boje. Smatra se sa je ovo približna metoda ograničena na dijapazon vidljivih zračenja i ne može se primenjivati za materijale čiji energijski procep odgovara talasnoj dužini zračenja iz IC ili UV spektra / 35 /.

Pouzdanija od prethodne metode, a i tačnija od nje, je metoda zasnovana na snimanju krive transparencije (T) svetlosti u funkciji talasne dužine upadnog zračenja.



Kada se strmi deo krive koji je prikazan na slici 3. 2. 1. produži do preseka sa apscisnom osom, dobiće se talasna držina apsorpcionog praga  $\lambda_g$ . Ta  $\lambda_g$  odgovara graničnoj talasnoj dužini upadne monohromatske svetlosti, pri kojoj je energija fotona dovoljna za pobuđivanje elektrona sa vrha valentne zone na dno provodne zone. Nedostatak ove metode je to što ona ne omogućava određivanje vrste energijskog procepa.



Da bi se utvrdila vrsta energijskog procepa umesto zavisnosti T ( $\lambda$ ) posmatra se zavisnost koeficijenta apsorpcije ( $\alpha$ ) svetlosti u funkciji energije upadnog zračenja  $\alpha = \alpha$  ( $h\nu$ ). Iz prethodno snimljenog koeficijenta transmisije korišćenjem relacije 3. 2. 2. izračunava se koeficijent apsorpcije  $\alpha$ :

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$$
 3.2.2.

gde su: d - debljina uzorka R - koeficijent refleksije

Ako je R nepoznato, problem se praktično razrešava merenjem transmisije T za dva uzorka debljina  $d_1 i d_2$ :

$$T_1/T_2 \approx \exp [\alpha (d_2 - d_1)]$$
 3.2.3.

Kada su u pitanju amorfni materijali za određivanje energijskog procepa koristi se obrazac:

$$\alpha_{\text{amorf}}(h\nu) \approx (h\nu - \text{Eg})^2 \qquad 3.2.4.$$

jer su kod ovih matrijala dozvoljeni prelazi elektrona iz valentne u provodnu zonu sa promenom kvazitalasnog vektora i bez učešća fonona / 35 /. Kako se može odrediti veličina energijskog procepa kod amorfnih materijala prikazano je na slici 3. 2. 2.

l



Slika 3. 2. 2. Određivanje indirektnog energijskog procepa amorfnih materijala / 35 /.

Sem optičkih metoda koje su navedene, a koje omogućavaju veličine određivanje i vrste energijskog procepa, postoji i termička metoda kojom se može veličina energijskog odrediti bez mogućnosti procepa, određivanja njegove vrste. Metoda je zasnovana na osobini promene specifične električne otpornosti u zavisnosti od temperature kao što je prikazano na slici 3. 2. 3.





Ova metoda može da se koristi kako za kristalne, tako i za amorfne materijale, kod kojih postoji temperaturna promena specifične električne provodnosti, karakteristična za aktivacione mehanizme električne provodnosti.

Kao što je već rečeno u odeljku 3. 1. za razliku od kristalnog, kod amorfnog stanja, mogu da se manje ili više razlikuju: širina optički, kao i širina električno zabranjene zone. Uopšteno govoreći, amorfni poluprovodnici karakterišu se po električnoj provodnosti koja zavisi od režima sinteze, čistoće pojedinih komponenata i drugih faktora / 36 /. Poređenjem širine optički zabranjene zone sa energijom aktivacije elektroprovodnosti uočava se relacija:

$$E_a \approx E_e^0 / 2$$
 3.2.5.

gde su:  $E_a$  - energija aktivacije  $E_g^0$  - širina optički zabranjene zone

Činjenica da su vrednosti  $2 E_a$  bliske vrednostima energija  $E_g^0$  ukazuje da se radi o obliku sopstvene provodnosti, svojstvene za kristalne poluprovodnike. Odnos dat relacijom 3. 2. 5. karakterističan je za većinu amorfnih poluprovodnika.

Kao ilustracija navedenog, mogu poslužiti eksperimentalni rezultati za jedan složen sistem halkogenidnih staklastih poluprovodnika.

U sledećoj tabeli ilustrativno su prikazane vrednosti širine optički zabranjene zone kao i energije aktivacije za sistem  $Cu_x$  (As  $Se_{1.4} I_{0.2}$ )<sub>100-x</sub> / 37 /.

	$\Delta E_{c}$ (+0.02 eV)	$\Delta E_{\rm g}/2$ (eV)	$-\log \sigma_{290 \text{ K}}$ (±0.02 ( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup> )	$\frac{\sigma}{(\Omega \ \mathrm{cm})^{-1}}$
	0.74	0.95	12.40	$4.4 \pm 0.2$
$AsSe_{14}I_{0,2}$	0.70	0.92	11.20	$22.9 \pm 1.1$
$Cu_1(AsSe_{14}I_{0.2})_{99}$	0.75	- 0.88	10.10	$251.2 \pm 11.6$
$Cu_{5}(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{95}$	0.72	0.00	9.05	$91.2 \pm 4.2$
$Cu_{10}(AsSe_{1.4}u_{0.2})_{90}$	0.54	0.83	7.80	$30.2\pm1.4$

# Tabela 3. Vrednosti energije aktivacije i širine optički zabranjene zone za sistem $Cu_x (As Se_{1.4} I_{0.2})_{100-x} / 38 /.$

Vrednost polovine širine optički zabranjene zone ( $\Delta E_g / 2$ ) / 38 / za sve koncentracije ispitivanog sistema povezana je sa energijom elektroprovodnosti / 38 / preko zavisnosti:

1

$$\Delta E_{\sigma} < \Delta E_{g} / 2$$

koja je karakteristična za p - tip provodnosti ovih materijala / 37 /.

# 4. ODREĐIVANJE OPTIČKI ZABRANJENE ZONE KOD AMORFNIH MATERIJALA

### 4. 1. ODREĐIVANJE TRANSPARENCIJE U OBLASTI APSORPCIONE GRANICE

Kao što je već rečeno, u odeljku 3. 2. amorfni materijali karakterišu se visokom transparencijom u vidljivoj i IC oblasti spektra, kao i pomeranjem intervala optičke propustljivosti ka IC oblasti spektra (slika 3. 1. 5.).

U ovom delu rada su prikazani eksperimentalni rezultati vezani za optičke parametre staklastog poluprovodnika  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$ . Merenja transparencije u vidljivoj oblasti, kao i indeksa prelamanja, omogućile su da se izračuna veličina optički zabranjene zone.

Uzorak As  $_{20}$  Sb  $_{17}$  S  $_{48}$  I  $_{15}$  spada u grupu halkogenidnih stakala složenog tipa, i to u četvorokomponentne sisteme:

$$M - A^{V} - B^{VI} - C^{VII}$$

Izuzetno veliki interes za proučavanje "neoksidnih" stakala, poslednjih decenija dvadesetog veka, usledio je posle kompleksa ispitivanja staklastog selena, a takođe i posle otkrića da su stakla na osnovi arsen sulfida optički prozračna u IC oblasti elektromagnetnog spektra.

Ispitivano staklo As 20 Sb 17 S 48 I 15 je tamno crvene boje.

Zapreminska masa  $\rho$  (gustina), kao jedna od važnih karaktristika uzoraka, određena je metodom piknometra, dok je masa potrebnih veličina za izračunavanje zapreminske mase, merena pomoću METTLER B - 6 vage sa tačnošću do  $\pm 5 \cdot 10^{-8}$  kg.

Za uzorak As  $_{20}$  Sb  $_{17}$  S  $_{48}$  I  $_{15}$  dobijena je vrednost za gustinu:

$$\rho = 3502.8 (23) \text{ kg/m}^3$$

Kada je uzorak posmatran pod polarizacionim mikroskopom nije ustanovljena pojava "paljenja" i "gašenja" refleksa, tako da se može gotovo sigurno tvrditi da se radi o amorfnom materijalu, u kome nema mogućih centara kristalizacije.

Ukoliko se sastav tretiranog materijala napiše na drugi način:

15 SbSI 
$$\times$$
 10 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $\times$  Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

vrlo je upadljivo da se ovo staklo može posmatrati kao rezultat interakcije pre svega elementarnih strukturnih jedinica, SbSI ;  $As_2S_3$  ;  $Sb_2S_3$ . Kako udeo feroelektričnih centara SbSI / 39 / dominira najverovatnije da osobenosti materijala proizilaze iz njegovih osnovnih karakteristika. Pre svega treba napomenuti tačku faznog prelaza približno od 295 K, kao i apsorpcionu granicu u vidljivom području, približno 630 nm, što čini ove materijale lako dostupnim u eksperimentalnom smislu i povećava mogućnost njihove primene / 40 /.

Transparentne osobine stakla snimane su na uzorcima u formi visokopoliranih planparalelnih pločica malih debljina.

Brušenje je vršeno pomoću uobičajenih abrazivnih sredstava ( prah karborunduma različitog stepena granulacije zrna od 260 - 28  $\mu$ m), na staklenoj podlozi, a poliranje juvelirskim crvenilom CeO<sub>2</sub> do ogledalskog sjaja, na svilenoj tkanini.

U cilju dobijanja što veće vrednosti apsorpcionog koeficijenta, neophodno je da uzorci budu što tanji. U ovom slučaju "šlifovanjem" su dobijene tri različite debljine uzorka od: 1. 27 mm; 0. 52 mm i 0. 19 mm, koje su omogućile snimanje transparentnog spektra, a samom tim, i određivanje širine optički zabranjene zone. Transparentni spektar snimljen je pomoću aparature prikazane na slici 4. 1. 1.



Slika 4. 1. 1. Blok šema spektrometra /41/.

Snimanje je vršeno u intervalu od 400 -1000 nm, sa korakom od 10 nm. Kao izvor svetlosti upotrebljena je sijalica sa volframovom niti. Za monohromatizaciju svetlosti korišćen je uređaj SPM -2 (CARL ZEISS, JENA) sa kvarcnom optikom. Širina pukotine je iznosila 0.5 mm. Ispred izlazne pukotine tokom snimanja postavljani su filtri, i to za područje talasnih dužina od 400 - 580 nm VG-5, a za područje talasnih dužina od 580 - 1000 nm, OG - 5.

Radni napon na fotomultiplikatoru je iznosio 1. 3 kV, jer je tada najosetljiviji odnos osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora. Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa DS - milivoltmetar RM - 2436/06 (PHILIPS). Merenja su vršena relativnom metodom, za uzorak ( na držaču sa kružnim otvorom prečnika 2 mm ) i za standard ( isti nosač, sa otvorom, bez uzorka ), te je transparencija za svaku talasnu dužinu inicijalnog zračenja, izračunavana na osnovu jednostavne relacije:

$$T = \frac{I_{uz}}{I_{st}}$$
 4.1.1

gde je: I <sub>uz</sub> - struja fotomultiplikatora izmerena na uzorku I <sub>st</sub> - struja fotomultiplikatora izmerena na standardu

Na slici 4. 1. 2. prikazani su rezultati merenja transparencije ispitivanog stakla  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$  u oblasti talasnih dužina gde je transparencija značajna, koji su dobijeni na pločicama različitih debljina. Sa grafičkog prikaza se vidi da se maksimum transparencije nalazi u području talasnih dužina od 660 - 820 nm.

Smanjenje transparencije u oblasti 860 - 940 nm nije karakteristično za stakla sa halkogenidnim elementima, ali je uočeno u nekim ranijim eksperimentima / 42, 43 /. Najverovatnije da je ta pojava posledica nečistoća u staklu.

Maksimum koji se javlja na talasnoj dužini od približno 770 nm, odnosno naglo povećanje transparencije u intervalu talasnih dužina od 750 - 790 nm, takođe nije karakterističan za ovu vrstu materijala / 44, 45, 46 /. Najverovatnije da on potiče od moguće fluorescencije u tom intervalu talasnih dužina.

İ



Slika 4. 1. 2. Transparentni spektri za staklo As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub> prikazan za tri različite debljine uzorka.

l

### 4. 2. ODREĐIVANJE APSORPCIONOG KOEFICIJENTA U OBLASTI URBAHOVOG KRAJA

Vrednost apsorpcionog koeficijenta u oblasti Urbahovog kraja, određen je metodom "smanjivanja" debljina tj. merenja spektara transparencije za tri različite debljine uzorka od : 1. 27 mm; 0. 52 mm i 0. 19 mm.

Koeficijent apsorpcije  $\alpha$  je računat prema aproksimativnoj formuli koja proizilazi iz relacije 3. 1. 14., kada se zanemari efekat refleksije:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$
 4.2.1.

gde je d - debljina uzorka; T - transparencija uzorka.

Na slici 4. 2. 1. grafički je prikazana zavisnost ovako određenog koeficijenta apsorpcije od talasne dužine inicijalnog zračenja.

S obzirom da su realizovani eksperimenti omogućili određivanje koeficijenta apsorpcije od maksimalno nekoliko stotina recipročnih santimetara, Štukeov metod daljih proračuna nije mogao biti primenjen. Stoga je ekstrapolacijom linearnog dela krive zavisnosti  $\alpha = \alpha$  ( $\lambda$ ) do preseka sa apscisnom osom, određena je kratkotalasna granica, koja iznosi:

 $\lambda g = 620 (5) \text{ nm}$ 

1



koeficijent apsorpcijez [cm1]

Slika 4. 2. 1. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od talasne dužine  $\alpha = \alpha (\lambda)$  za uzorak As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub>S<sub>48</sub> I<sub>15</sub> kada u obzir nije uzimana regularna refleksija.

#### 4. 3. ODREĐIVANJE INDEKSA PRELAMANJA MATERIJALA

Jedna od značajnih karakteristika halkogenidnih stakala je velika vrednost indeksa prelamanja / 4 /, pa je to osnovni razlog što je za njegovo merenje nemoguće primeniti standardni refraktometar, te se koristi jedna od metoda:

1) pomoću prizmi, ukoliko se mogu napraviti optički homogeni uzorci, dovoljno velikih dimenzija.

2) u suprotnom, ako to nije moguće, koriste se tanki slojevi amorfnih materijala i pojava interferencionih maksimuma.

U ovom radu koristio se prvi metod, pri čemu je napravljena minijaturna prizma dimenzija  $0.7 \times 0.5 \times 0.2$  cm od stakla As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub>.

Postupak brušenja i poliranja prizme je isti kao kod dobijanja visokopoliranih planparalelnih pločica male debljine. Ugao prizme je izmeren dvokružnim goniometrom ENRAF - NONIUS Y-1 sa tačnošću od  $\pm 2'$ . Izmereni ugao prizme iznosi:

$$\phi = 15.500 (17)^{\circ}$$

Pri merenju indeksa prelamanja postoji zahtev, a to je maksimalan ugao prizme. Ako svetlost pada normalno na stranicu prizme kao što je to prikazano na slici 4. 3. 1. standardna jednačina prelamanja na prizmi /47 / transformiše se u oblik:

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

$$n = \frac{\sin \theta}{\sin \phi} \Rightarrow n = \frac{\sin (\phi + \delta)}{\sin \phi}$$
4.3.1.

gde su:  $\phi$  - ugao prizme;  $\theta$  - ugao prelamanja zraka; n <sub>vaz</sub>- indeks prelamanja vazduha; n - indeks prelamanja materijala, a  $\delta$  - ugao skretanja zraka.



Maksimalni ugao prelamanja mora biti samo toliki da se zrak ne vrati u prizmu, tj.  $\theta_{max} = 90^{\circ}$ , pa zbog tog ograničenja dobijamo sledeće uslove:

$$\sin \theta_{max} = 1 \Rightarrow$$

$$\sin \phi = \frac{\sin \theta}{n} \le \frac{1}{n} \Rightarrow$$

$$\phi = \arcsin \frac{1}{n} \qquad 4.3.2.$$

Slika 4. 3. 1. Prelamanje na prizmi.

Na osnovu relacije 4. 3. 2. moguće je unapred izabrati vrednost karakterističnog ugla prizme koji će omogućiti da se relativno jednostavnim postupkom merenja ugla skretanja zraka na prizmi, odredi indeks prelamanja materijala od koga je ona napravljena.

Indeks prelamanja ispitivanog stakla određen je na osnovu merenja izvršenog pomoću aparature čija je šema prikazana na slici 4. 3. 2.

ł



Slika 4. 3. 2. Šema aparature za određivanje ugla skretanja

1. zaklon 2. i	uzorak
----------------	--------

3. durbin 4. svetlosni izvor

Ugao skretanja zraka posle prolaska kroz prizmu računa se iz obrasca:

$$\delta = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x}{1}$$
 4.3.3.

gde su: x - rastojanje između traga direktnog zraka i traga prelomljenog na prizmi; l - udaljenost prizme od zaklona.

Veličine x i l su merene čeličnim metrom sa tačnošću do  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  m. Kao izvor svetlosti poslužio je He - Ne laser snage 1 mW. Da bi se u svakom trenutku omogućilo precizno manipulisanje uzorkom u toku merenja, prizma se nalazila na goniometarskoj glavi i zajedno sa njom je postavljena na specilajno postolje. Ovakva geometrija omogućava da se prizma orijentiše u prostoru pomoću tri međusobno normalne rotacije i tri translacije.

Treba napomenuti i to da je izraz 4. 3. 1. koji je korišćen za izračunavanje indeksa prelamanja, korektan samo u slučaju kada svetlosni zrak pada normalno na prizmu. Zato je u toku izvođenja eksperimenta neophodno kontrolisati položaj prizme u odnosu na laserski snop. U tom smislu deo upadnog snopa, koji se ogledalski reflektuje od prizme, usmerava se na izlazni otvor lasera pomoću orijentacija na goniometarskoj glavi.

Konkretno, određivanje indeksa prelamanja stakla  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$  vršena su na sledeći način: udaljenost prizme do zaklona menjana je u koracima od po 5 cm, pri čemu se krenulo od udaljenosti od 232. 5 cm, sve do 162. 5 cm. Merenja su vršena 15 puta. Kako se smanjivala udaljenost prizme do zaklona, sukcesivno se smanjivalo skretanje laserskog snopa propuštenog kroz prizmu, pri čemu se vodilo računa da laserskim snopom "pogodimo" prizmu na njenom vrhu, gde je i najtanja, kako bi se obezbedo dovoljno intenzivan snop zraka. Na osnovu merenja udaljenosti prizme do zaklona (1), skretanja laserskog snopa posle prolaska kroz prizmu (x), mogao se izračunati indeks prelamanja ispitivanog stakla. Rezultati merenja dati su u tabeli 4.

Br. m.	x (cm)	1 (cm)	n	Δn
1	138,0	232,5	2,700	0,0071
2	136,0	227,5	2,708	0,0069
3	135,1	222,5	2,726	0,0059
4	133,4	217, 5	2,737	0,0082
5	127,4	212,5	2,712	0,0065
6	125,4	207,5	2,721	0,0053
7	123,0	202,5	2,727	0,0085
8	121,8	197, 5	2,744	0,0075
9	120,2	192,5	2,758	0,0072
10	118,0	187,5	2,767	0,0068
11	109,8	182,5	2,716	0,0073
12	107,6	177, 5	2,724	0,0068
13	105,3	172,5	2,732	0,0073
14	104,8	167, 5	2,760	0,0066
15	102,3	162,5	2,767	0,0073

Tabela 4. Rezultati merenja indeksa prelamanja

5

.

Indeks prelamanja određen za staklo  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$  iznosi:

## n = 2.773 ( 6 )

Ovaj podatak je bio ne samo od značaja kao karakteristika optičkih svojstava relevantnih za primenu materijala u optičkim elementima, nego je omogućio i da se koriguje izračunata vrednost šitine optički zabranjene zone.

i

37

\$

## 4. 4. ODREĐIVANJE ŠIRINE OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

Širina optički zabranjene zone četvorokomponentnog stakla As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub> je određena na osnovu karakterističnog transparentnog spektra u oblasti Urbahovog kraja. S obzirom da vrednosti apsorpcionog koeficijenta nisu omogućile primenu Štukeovog metoda (*J. Stuke*) / 34 / pribeglo se ekstrapolaciji linearnog dela krivih zavisnosti  $\alpha = \alpha$  ( $\lambda$ ) tj.  $\alpha = \alpha$  ( $h\nu$ ) za uzorak različitih debljina, kao što je to prikazano na slici 4. 2. 1. Granična talasna dužina od 620 nm ukazala je da se za širinu optički zabranjene zone stakla As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub> dobija vrednost:

$$E_{e}^{0} = 1.999(2) eV$$

Kako su izvršenim eksperimentom vezanim za određivanje indeksa prelamanja mogle biti eliminisane i eventualne korekcije na refleksiju / 48 /, napravljeni su proračuni koji su omogućili izračunavanje apsorpcionog koeficijenta korišćenjem relacije 3. 1. 14. Tako dobijene vrednosti prikazane su na slici 4. 4. 1.



Slika 4. 4. 1. Zavisnost koeficijenta apsorpcije korigovanog na refleksiju od energije upadnog zračenja za staklo As<sub>20</sub> Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub>.

Identičnim postupkom ekstrapolacije linearnog dela krivih, određena je apsorpciona granica koja iznosi:

$$\lambda_{g}^{\text{kor.}} = 614(5) \text{ nm}$$

a njoj odgovara korigovana vrednost širine zabranjene zone koja iznosi:

$$E_g^{\text{kor.}} = 2.019(4) \text{ eV}$$

1

ļ

Kako se vrednost  $E_g^{kor}$  vrlo malo razlikuje od vrednosti  $E_g^0$ , zaključujemo da uračunavanje regularne refleksije nije bitno uticalo na rezultat, pa proizilazi da se za određivanje apsorpcionog koeficijenta može koristiti aproksimativni izraz dat relacijom 4.2.1.

# 5. ZAKLJUČAK

Halkogenidno staklo  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$  čije su osobine, pre svega optičke, ispitivane odlikuje se sledećim osobinama:

1) Zapreminskom masom:

$$\rho = 3052.8 (23) \text{ kg/m}^3$$

2) Staklo  $As_{20}$  Sb<sub>17</sub> S<sub>48</sub> I<sub>15</sub> je crvene boje, krto, odlikuje se veoma širokim intervalom prozračnosti u vidljivom i IC delu spektra što su potvrdili transparentni spektri u pomenutom opsegu talasnih dužina.

3) Indeksom prelamanja:

$$n = 2.733(6)$$

koji je određen merenjem ugla skretanja posle prolaska kroz minijaturnu prizmu napravljenu na uobičajen način za ovu vrstu merenja.

4) Optičkom širinom zabranjene zone:

$$E_{\circ}^{0} = 1.999(2) \text{ eV}$$

koja je određena na osnovu merenja zavisnosti koeficijenta apsorpcije od talasne dužine, odnosno energije, u oblasti apsorpcionog praga. Njena vrednost dobijena je ekstrapolacijom linearnog dela krivih  $\alpha = \alpha (\lambda)$  tj.  $\alpha = \alpha (h\nu)$  i bez uračunavanja regularne refleksije, pri čemu je za ovu vrednost optičke širine zabranjene zone kratkotalasna granica iznosila:

$$\lambda_{p} = 620 (5) \text{ nm}.$$

Proračun vezan za izračunavanje regularne refleksije omogućio je da se odredi korigovana vrednost optičke širine zabranjene zone  $E_g^{kor}$  koja iznosi:

1

$$E_{e}^{kor.} = 2.019 (4) eV.$$

## **6. LITERATURA**

- 1. Угай Р. А. "Введение в химию полупроводниковс, Высшая школа, Москва (1975)
- 2. Скрышевски А. Ф. "Структурный анализ жидкостей и аморфных тел", Высшая школа, Москва, (1980)
- Petrović D. M., Lukić S. R., Avramov M. I., Khiminets V. V., J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 290
- 4. Hilton A. R., Glass Ind., 48 (1967) 550
- 5. Hemenway C.L., Henry R. W., Caulton M. "Fizička elektronika", Građevinska knjiga, Beograd, (1974)
- 6. Petrović D. M., Lukić S. R. "Osnovi eksperimentalne fizike kondenzovanog stanja materije", (skripta), Novi Sad, (1999)
- 7. Kittel C. "Uvod u fiziku čvrstog stanja", Savremena administracija, Beograd, (1970)
- 8. Smith R. A. "Semiconductors", Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
- 9. Мотт Н., Дэвис Э., Электронные процессы в некристаллических вешествах, Мир, Москва, (1982)
- 10. Anderson P. W., Phys. Rev., 109 (1958) 1492
- 11. Mott N. F., Adv. Phys., 16 (1967) 49
- 12. Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R., Phys. Rev. Lett, 22 (1969) 1065
- 13. Губанов А. И., ФТТ, 4, 10 (1962) 2873
- 14. Губанов А. И., ФТП, 6, 7 (1972) 1378

- Иоффе А. Ф. "Прогресс полупроводников" В. кн. "Обилейный сборник посвященный 30-летию Великой Октябрской социалистической революции", Т. 1, М. - Л., (1947) с. 305-309
- 16. Костылев С. А., Шкут В. А. "Электронное переключение в аморфных полупроводниках", Наукова думка, Киев, (1978)

- 17. Губанов А. И. "Квантово-электронная теория аморфных проводников", М. Л., Изд-во АН СССР. (1963)
- Mott N. F., Davis E. A. "Electron Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, (1979)
- 19. Мотт Х. "Электроны в неупорядоченных структурах", Мир, Москва, (1969)
- 20. Thilo E., Wieker W., Stade H., Z. anorg. allg. Chem., 340 (1965) 261
- 21. Wieker W., Hoebbel D., Z. anorg. allg. Chem., 366 (1969) 307
- 22. Wieker W., Hoebbel D., Z. anorg. allg. Chem., 366 (1969) 139
- Fritzsche H. "Elektronic and Structural Properties of Amorphous Semiconuctors", P. G. Le Comber, J. Mort, Academic Press. London, (1973)
- 24. Cohen M. H., J. Non-cryst. Sol., 4, (1970) 391
- 25. Cohen M. H., J. Non-cryst. Sol. 2, (1970) 432
- 26. Davis E. A., Mott N. F., Phill. Mag., 22, 179 (1970) 903
- 27. Clark A. H., Phys. Rev., 154 (1967) 750
- Brodsky M. H., Carlsön D., Connel G. A. N., Davis E. A., Fischer 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", Springer-Verlag Berlin-Heldelberg-New York, (1979)
- 29. Košek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B20 (1970) 94
- 30. Feltz A. "Amorphe und glasartige anorganische festkörper", Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
- 31. Химинец В. В., Квантовая электроника, 23 (1982) 64
- 32. Urbach F., Phys. Rev., 92 (1953) 1324
- 33. Tauc J. "Amorphous nad Liquid Semiconductors", Plenum Press, (1974)
- 34. Stuke J., J. Non-cryst, Sol., 4 (1970) 1

35. Nikolić P. M., Raković D. I., "Elektrotehnički materijali", Naučna knjiga, Beograd, (1987)

- Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović A. F. Journal of Non-Crystalline Solids 241 (1998) 74-77
- 37. Bleckan D. I., Gerasimenko I. M., Mitrovciy I. M., Polazhinets N. V., Khiminets V. V., Ukr. Fiz. Zh. 29 (1984) 1074
- 38. Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović A. F., Rosola I. I., J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1796
- 39. Герзанич Е. И., Фридкин В. М. "Сегнето электрики типа А<sup>∨</sup> V<sup>∨</sup> C<sup>∨</sup>", Наука, Москва (1982)
- 40. Petrović A. F., Petrović D. M., Avramov M., Etran, Zbornik radova, sveska IV, Beograd, (1996), 482-485
- 41. Carić S., Petrović D. M., Lukić S. R. "Fizika čvrstog stanja eksperimentalne vežbe", Naučna knjiga, Beograd, (1990)
- 42. mr Avramov M. I. "Amorfna halkogenidna poluprovodnička stakla sistema  $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ ", doktorska disertacija, Novi Sad, (1991)
- 43. Petrović D. M., Lukić S. R., Avramov M. I., Khiminets V. V., J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 290
- 44. Немошкаленко В. В., Уваров В. Н., Литвин Е. Г., УФЖ, 29, 10, (1984) 1532-1535
- 45. Гусак Н. В., Иваницкии В. П., Литинска Л. И., Лукша О. В., УФЖ, 35, 5, (1990) 703-708
- 46. Рубиш Б. М., Орлюкас А. С., Микученис В. Ф., Туряница И. Д., Валюкенас Б., ФХС, 15, 1, (1989) 129-131
- 47. Sears F. W., "Optika", Naučna knjiga, Beograd (1963)

48. Petrović D. M., Avramov M. I., Lukić S. R., Journal of Materials Science 25 (1990) 3557-3560

Ì

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

Redni broj: RBR Identifikacioni broj: IBR Tip dokumentacije: TD Monografska dokumentacija Tip zapisa: TZ Tekstualni štampani materijal Vrsta rada: VR Diplomski rad Autor: AU Tatjana Ičević Mentor: MN Dr Svetlana Lukić, vanr. prof. Naslov rada: Određivanje veličine energijskog procepa kod amorfnih materijala NR optičkom metodom

Jezik publikacije: JP Srpski (latinica) Jezik izvoda: JI Srpski (latinica) / engleski Zemlja publikovanja: ZP SR Jugoslavija Uže geografsko područje: UGP Vojvodina Godina: GO 1999

Izdavač: IZ Autorski reprint Mesto i adresa: MA 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4 Fizički opis rada: FO Broj poglavlja (5), strana (43), lit. citata (48), tabela (4), slika (7), grafika (29)

l

Naučna oblast: NO Fizika Naučna disciplina: ND Fizika kondenzovane materije

Predmetna odrednica / Ključne reči:

PO Amorfni poluprovodnici, halkogenidna stakla, širina optičkog procepa

UDK:

Čuva se:

ČU U biblioteci PMF Novi Sad, 21000 N. Sad, Trg D. Obradovića 4 Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ U radu su prikazani rezultati istraživanja spektra fundamentalne apsorpcije poluprovodničkog stakla  $As_{20} Sb_{17} S_{48} I_{15}$ . Širina optički zabranjene zone, koja iznosi 1. 999 (2) eV određena je iz

Širina optički zabranjene zone, koja iznosi 1. 999 (2) eV određena je iz zavisnosti koeficijenta apsorpcije od talasne dužine u oblasti apsorpcionog praga.

Korišćenjem He - Ne lasera, na osnovu eksperimentalnih podataka određen je indeks prelamanja ispitivanog stakla.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP 13. 9. 1999. Datum odbrane: DO 17. 9. 1999. Članovi komisije: (Naučni stepen / ime i prezime / zvanje / fakultet) KO Predsednik: Dr Dragoslav Petrović, red prof. član: Dr Stevica Đurović, vanr. prof.

i

član: Dr Svetlana Lukić, vanr. prof.

# UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO Identification number: INO Document type: DT Monographic publication Type of record: TR Textual material, printed Contens code: CC B. S. thesis Author: AU Tatjana Ičević Mentor: MN Dr Svetlana Lukić, professor

Title: TI Disposition of dimension energy gap at amorphous materials with optical method Language of text: LT Serbian (Roman) (Sr) Language of abstract: LA Serbian (Roman) (Sr) / English Country of publication: CP Yugoslavia Locality of publication: LP Vojvodina Publication year: PY 1999.

Publisher:
PU Author reprint
Publ. place:
PP 21000 N. S. YU, Trg. D. Obr. 4
Physical description:
PD Chapters (5), pages (43), literature (48), tables (4), pictures (7), graphs (29)

Scientific field: SF PHYSICS Scientific discipline: SD PHYSICS OF CONDENSED MATTER Subject / key words: SKW Amorphous Semiconductors, Chalcogenide Glasses, Optical energy gap

#### UC:

Holding data:

HD Library of Faculty of Sciences Novi Sad, 21000 N. Sad, YU, Trg D. Obr. 4 Note:

Ν

Abstract:

AB The paper presents the results of investigations of spectra fundamental absorption of the  $As_{20}Sb_{17}S_{48}I_{15}$  glass.

The optical energy gap, with 1.999 (2) eV was detremined from the absorption coefficient vs. wavelengths plots in the absorption band edge region.

The refraction index of the investigated glass have been determined on the basis of experiment results to use the He - Ne laser.

Accepted by the Scientific Board on: ASB 13. 9. 1999. Defended: DE 17. 9. 1999. Thesis defended board: ( Degree / name / surname / title / faculty ) DB President: Dr Dragoslav Petrović, professor Member: Dr Stevica Đurović, professor Member: Dr Svetlana Lukić, professor