

P.M.Nikolić, Univerzitet u Beogradu, P.Fah 816
 S.S.Vujatović, Elektrotehnički fakultet, Beograd
 V.Bлагоjević, Elektrotehnički fakultet, Beograd
 V.Zlatić, Građevinski fakultet, Niš
 P.Dimitrijević, Filozofski fakultet, Niš
 M.Pavlović, Institut za fiziku, Beograd

POSTUPAK DOBIJANJA I OPTIČKE OSOBINE

AMORFNIH $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{S}_{1-x-y}$ JEDINJENJA

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF

SEMICONDUCTING $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{S}_{1-x-y}$ GLASS

SADRŽAJ - Određena je oblast formiranja amorfni uzoraka sastava Ge-Sb-S i gornja granica prisustva antimona 20 at%, u navedenom sastavu, kada je sadržaj germanijuma takodje 20 at%. Izmerena je specifična električna otpornost i koeficijent optičke transmisije za načinjene uzorke, kada je $x \leq 20$. Pokazano je da se energetska proces povećava sa povećanjem sadržaja antimona. Rezultati su diskutovani sa aspekta prisutnih hemijskih veza u ovom amorfnom materijalu.

ABSTRACT- The glass-forming region was determined for the system Ge-Sb-S; 20 at% Sb was formed to be incorporated at its maximum content into glass, the Ge contents of which was 20 at%. Electrical resistivity and the optical transmission coefficient were measured mainly on a series of $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{S}_{1-x-y}$ glasses ($x \leq 20$). The optical band gap increased with the incorporation of a bigger quantity of Sb. The results were discussed with reference to the chemical bonds present in these glasses.

1. U V O D

Halkogenidna stakla su predmet interesovanja, pre svega kao mogući materijali za primenu u optičkim komunikacijama. Naročito velika pažnja je do sada bila posvećena halkogenidima germanijuma dopiranim sa nekim metalima. Tu su pre svega bila proučavana $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ stakla dopirana sa Cu ili Fe [1]. Veći broj radova je objavljen o Ge-Bi-Se staklima, gde je sadržaj germanijuma uvek bio 20 at% [2,3,4,5].

U ovom radu po prvi put se razmatraju postupci dobijanja i optičke

osobine još jedne grupe IV-V-VI (Ge-Sb-S) stakala, gde je umesto selena korišćen sumpor, a umesto bizmuta antimon.

2. POSTUPAK DOBIJANJA Ge-Sb-S STAKALA I NJIHOVE TRANSPORTNE I OPTIČKE OSOBINE

Uzorci su bili pripremljeni topljenjem pogodne smeše spektroskopski čistih elemenata u prethodno evakuisanim kvarcnim ampulama unutrašnjeg prečnika oko 5 mm na temperaturama između 1000 i 1050 °C oko 24 časa. Potom je rastopljena masa naglo rashladjena na sobnoj temperaturi ubacivanjem ampule u posudu sa vodom. Pravljeni su bili uzorci sa sadržajem $\text{Ge}_{20}\text{-Sb}_y\text{-S}_{80-y}$, gde je y varirano između jedan i četrdeset. Uzorci su bili relativno malih dimenzija jer je zbog visokog napona pare sumpora i mogućih eksplozija bilo neophodno raditi sa količinama sumpora manjim od jednog grama po uzorku.

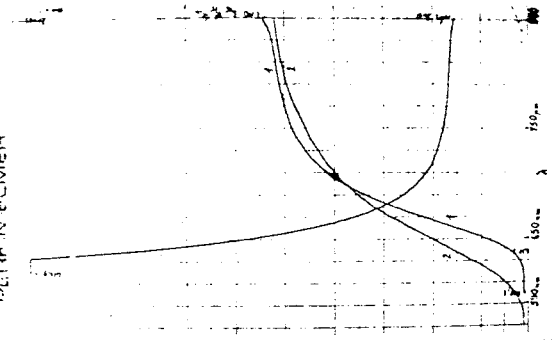
Amorfna forma dobijenih uzoraka je bila konstatovana na bazi rentgenske analize, koristeći filipsov rentgenski difraktometar. Na slici 1 dat je tipičan difraktogram za uzorak sa sastavom $\text{Ge}_{0,20}\text{-Sb}_{0,20}\text{-S}_{0,60}$ u opsegu $12^\circ < 2\theta < 46^\circ$. Tu je očigledno da ne postoji nijedna Bragova refleksija, čine se i potvrđuje da je uzorak amornog karaktera. Strukturnom analizom uzoraka različitog sastava pokazalo se da su isti bili amornog karaktera samo za $15 < y < 20$ at%. Ostali uzorci su bili tipično polikristalni.

Za amorfne uzorke graničnog sastava načinjene su pogodne pločice za merenje optičkih veličina. Uzorci su sečeni karborundum diskovima, debljine 250 μm , a potom su sa obe strane polirani dok nije dobijena veoma glatka i bez vidnih oštećenja površina. Debljine uzoraka su bile između 150 i 300 μm i uzorci su bili jarko crvene boje.

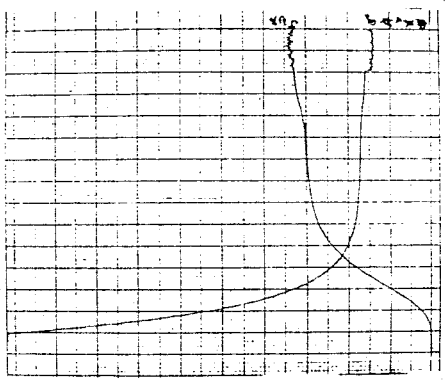
Optičke osobine ovih uzoraka bile su merene koristeći Perkin Elmer UV Visible spektrofotometre Lambda-3 i Lambda-5. Na slici 2 data su dva uporedna dijagrama načina promene koeficijenta transmisije i apsorpcije u funkciji talasne dužine u nm za uzorak sa sastavom $\text{Ge}_{0,2}\text{-Sb}_{0,2}\text{-S}_{0,6}$ koji su snimljeni sa kompjuterizovanim spektrofotometrom Perkin Elmer Lambda-5. Koeficijent transmisije se menjao u granicama od nule za oko 620 nm do oko 33% za talasne dužine veće od one koja odgovara apsorpcionom pragu. Koeficijent apsorpcije se na istom dijagramu menja u granicama od 0,15 do 0,97 za talasne dužine od oko 900 nm do 620 nm, respektivno.

Za uzorke istog sastava (uzorak 2) i sa smanjenim sadržajem antimo-

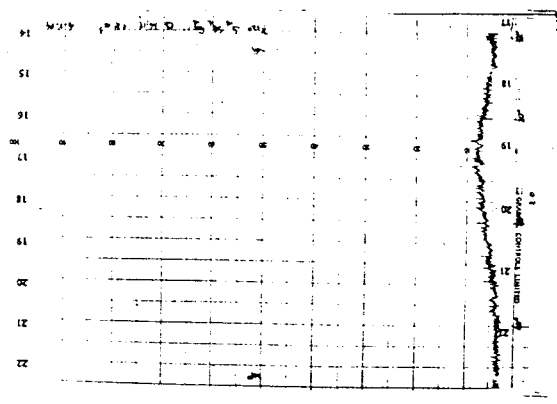
ELMER



Sl.3. Koeficijent transmisije za uzorke 1 i 2 i apsorpcije za uzorak 1



Sl.2. Koeficijent transmisije i apsorpcija za uzorak sa slike 1



Sl.1. Difraktogram za uzorak sastava $Ge_{0,2}Sb_{0,2}S_{0,6}$

na ($\text{Ge}_{0,20}\text{Sb}_{0,15}\text{S}_{0,65}$ - uzorak 1), uporedno je snimljena na istom dijagramu (slika 3) promena koeficijenta transmisije u funkciji talasne dužine spektrofotometrom Perkin Elmer-Lambda3. Na istoj slici je snimljen i koeficijent apsorpcije za uzorak 1. Na ovoj slici koeficijenti transmisije su u oblasti većih talasnih dužina (nešto preko 50%). Takođe se jasno vidi na ovoj slici da je apsorpciono prag za uzorak sa većim sadržajem antimona pomeren ka manjim talasnim dužinama u odnosu na uzorak 1, koji sadrži 15 at% antimona.

Specifična električna otpornost na sobnoj temperaturi je merena za uzorke pomenutog sastava ($\text{Ge}_{0,20}\text{Sb}_{0,15}\text{S}_{0,65}$ i $\text{Ge}_{0,20}\text{Sb}_{0,20}\text{S}_{0,60}$) i dobijena vrednost je reda veličine 10^{13} Ωcm . U preliminarnim merenjima dobijena je oko dva puta veća vrednost za specifičnu električnu otpornost uzorka sa većim sadržajem antimona (20 at%) u odnosu na uzorak, čiji je sadržaj antimona bio 15 at%.

3. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

Iako su bili načinjeni uzorci sa sadržajem između jedan i četrdeset atomskih procenata antimona, pokazalo se da su uzorci bili amorfni samo u jednom relativno uskom intervalu, to jest sa sadržajem antimona između 15 i 20 at%. Za sličan sistem IV-V-VI (Ge-Bi-Se) Tohge i saradnici [5] su dobijali staklastu strukturu za uzorke sa sadržajem biznuta između nula i 14 at%, naglim hladjenjem rastopljene mase na temperaturu tečnog azota. I u našem slučaju, ovakvo hladjenje bi verovatno proširilo opseg amorfnih uzoraka u pravcu sadržaja antimona manjeg od 15 at%.

Što se tiče specifične električne otpornosti, koju smo merili samo na sobnoj temperaturi, dobijene vrednosti su oko 10^{13} Ωcm mogle bi da se uporede sa vrednostima koje su Tohge i saradnici [5] dobili za sastav $\text{Ge}_{0,20}\text{Bi}_{0,13}\text{Se}_{0,87}$. Oni su za ovaj sastav dobijali vrednos specifične električne otpornosti od samo $5 \cdot 10^6$ Ωcm , a ista je dostizala vrednost oko 10^{12} Ωcm tek na temperaturi blizu 200 K. To bi značilo da amorfni poluprovodnik $\text{Ge}_{0,20}\text{Sb}_{0,15}\text{S}_{0,65}$ ima znatno povoljniju vrednost specifične električne otpornosti u poredjenju sa sličnim legurama Ge-Bi-Se tipa.

Dok su uzorci Ge-Bi-Se, prema Tohge-u bili n-tipa, za naše uzorke "metodom vruće tačke" nije mogla da se proceni vrsta slobodnih većin-

skih nosilaca, očigledno i zbog njihove znatno veće električne otpornosti.

Na osnovu merenja načina promene koeficijenata transmisije i apsorpcije za Ge-Sb-S uzorke datih na slikama 2 i 3 računane su vrednosti energetskog procepa za ovo jedinjenje. Za uzorak sa 15 at% antimona on je bio oko 1,95 eV, dok je za uzorak sa većim sadržajem antimona (20 at%) energetski procep dostizao vrednost od 2,06 eV. Očigledno je da se zamenom "lakih" atoma sumpora sa znatno "težim" atomima antimona povećavaju međuatomske energije veza, a time i energetski procep.

Diskusija kovalentnih veza u našem jedinjenju može se zasnovati na dijagramima načina promene koncentracije kovalentnih veza u Ge-Bi-Se staklima [5], gde je pokazano da ova koncentracija opada u pogledu Se-Se veza dodatkom petovalentnog bizmuta, na račun sve veće koncentracije jakih kovalentnih veza Bi-Se vrste. Naime, s obzirom da su energije veza Sb-S veće od energija veza Sb-Ge, povećanjem koncentracije atoma antimona raste koncentracija kovalentnih Sb-S veza što konačno dovodi do povećanja energetskog procepa.

4. ZAKLJUČAK

Za jedinjenje Ge-Sb-S tipa je pokazano po prvi put da je moguće dobiti amorfne uzorke slične veoma kvalitetnom staklu sastava $Ge_{0,20}Sb_yS_{0,8-y}$, gde je 15 <y< 20 at%. Uzorci su imali za šest redova veličine veće vrednosti specifične električne otpornosti u odnosu na slične u literaturi izučavane Ge-Bi-Se staklaste materijale [5]. Po našem mišljenju razlog je obrazovanje jakih kovalentnih veza Sb-S, gde su atomi antimona "okruženi" sa po šest atoma sumpora. Rad na ispitivanju ovog materijala biće nastavljen, jer isti po našem mišljenju ima interesantne karakteristike za eventualnu primenu u trećoj generaciji materijala za optičke komunikacije.

Autori se zahvaljuju Prof. L.J. Challis-u, Department of Physics, Nottingham University, Engleska, koji je omogućio obavljanje većeg dela eksperimentalnih ispitivanja.

LITERATURA

- [1] Chamberlain J.M., Mosely A.J., "Photoconduction in Metal-Doped Ge_ySe_{1-y} Glasses", Jap. J. Appl. Phys., 21, 13-17, 1982.
 [2] Tohge Noboru et al., "Preparation of n-type semiconducting

- Ge₂₀Bi₁₀Se₇₀ glass", Appl. Phys. Lett., 34, 640-641, 1979.
- [3] Tohge Noboru et al., "Electrical transport in n-type semiconducting Ge₂₀Bi_xSe_{70-x}Te₁₀ glasses", J.Non.Cryst.Solids, 37, 23-30, 1980.
- [4] Tohge Noboru et al., "Preparation and conduction mechanism of n-type semiconducting chalcogenide glasses chemically modified by bismut", J.Non.Cryst.Solids, 38, 283-288, 1980.
- [5] Tohge Noboru et al., "Electrical and optical properties of n type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge-Bi-Se", J.Appl.Phys., 51, 1048-1052, 1980.