

FIZIČKI FAKULTET  
UNIVERZITET U BEOGRADU

Magistarska teza  
**Uticaj dopiranja niklom na optička, transportna i neka  
toplotna svojstva olovo-telurida**

Danijela Luković

Beograd 2005.

## ZAHVALNOST

Magistarska teza "Uticaj dopiranja niklom na optička, transportna i neka toplotna svojstva olovo-telurida" urađena je u okviru angažovanja na projektu 0296 "Novi elektronski materijali za izradu optoelektronskih i planarnih NTC senzora" Ministarstva nauke i životne sredine Republike Srbije. Teza je urađena pod rukovodstvom Akademika Pantelije Nikolića u Laboratoriji međuodeljenskog odbora za fizičku hemiju materijala SANU. Želim da iskažem iskrenu zahvalnost:

- mom mentoru, Akademiku Panteliji Nikoliću, na velikom i nesebičnom zalaganju i pomoći u svim fazama izrade teze
- redovnim profesorima na Fizičkom fakultetu u Beogradu, Jablanu Dojčiloviću i Lazaru Novakoviću, na čitanju rukopisa i korisnim primedbama
- gospodinu Wolfgang König-u iz Instituta "Max Planck" u Štutgartu na izvršenim merenjima refleksionih spektara u dalekoj IC oblasti
- profesoru Stevanu Đuriću sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu na omogućenim rendgenskim mernjima
- dr Antonu Zalaru sa Instituta "Jožef Štefan" u Ljubljani na snimanju Auger-ovih spektara
- Olgi Jakšić, dipl. ing. iz Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju na pomoći pri Hall-ovom eksperimentu
- kolegama dr Dani Vasiljević Radović i dr Draganu Uroševiću na pomoći pri tehničkoj obradi pojedinih grafika
- Stevanu Vujatoviću, penzionisanom višem tehničaru specijalisti, na izradi visokokvalitetnih uzoraka
- mojim kolegama i saradnicima na podršci

## SADRŽAJ:

UVOD	1
1. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA OLOVO-TELURIDA	2
2. EKSPERIMENTALNE METODE DOBIJANJA MONOKRISTALNOG PbTe	6
3. MERNE METODE	10
3.1. Rendgenostruktorna analiza	10
3.2. Merenje reflektivnosti u dalekom infracrvenom (IC) delu spektra	12
3.3. Merenje transportnih svojstava materijala	14
3.4. Merenje toplotnih svojstava materijala fotoakustičnom metodom	17
3.5. Elektronska disperziona spektroskopija (EDS)	23
3.6. Emisiona spektroskopska analiza	23
3.7. Auger-ova elektronska spektroskopija (AES)	24
4. REZULTATI MERENJA	25
4.1. Rezultati EDS i ESA	25
4.2. Rezultati rendgenostrukturne analize	25
4.3. Rezultati merenja u dalekoj infracrvenoj oblasti spektra	27
4.4. Rezultati merenja metodama Van der Pauw i Hall-a	32
4.5. Rezultati merenja fotoakustičnom metodom	32
5. ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA	40
5.1. Daleki IC spektri refleksije i Auger-ova elektronska spektroskopija	40
5.2. Fotoakustična merenja	57
6. ZAKLJUČAK	61
REFERENCE	63

## UVOD

Jedinjenja na bazi olovo-telurida predstavljaju vrlo važne materijale za infracrvenu optoelektroniku. Ona se uglavnom koriste za izradu lasera i fotodioda u srednjoj i dalekoj IC oblasti, kao i detektora u dalekoj IC oblasti. Uzak energijski procep i svojstvo da se smanjuje prilikom hlađenja (pozitivan temperaturni koeficijent promene) čini ovaj poluprovodnički materijal pogodnim za navedene optoelektronske naprave.

Jedan od prvih IC detektora bio je izrađen od InSb čiji energijski procep na sobnoj temperaturi iznosi  $E_g=0.17$  eV. Hlađenjem, u cilju smanjenja šumova, njegov energijski procep se povećavao što je sužavalo opseg primene. Za razliku od InSb olovo-halkogenidi (PbTe, PbSe, PbS) imaju pozitivan temperaturni koeficijent promene energijskog procepa, pa se radni opseg proširuje sa sniženjem temperature. Takođe je ustanovljeno da se dopiranjem olovo-halkogenida kalaj-teluridom, SnTe, energijski procep smanjuje [1, 2] što znači da je PbSnTe poluprovodni materijal čiji se energijski procep smanjuje kako sa snižavanjem temperature tako i sa povećanjem sadržaja SnTe. Zbog toga je PbSnTe materijal od koga su pravljani prvi IC detektori za opseg drugog atmosferskog prozora ( $\lambda=6-14$   $\mu\text{m}$ ). CdHgTe je korišćen kasnije u iste svrhe zbog vrlo sličnih svojstava, a koristi se i danas [3]. Poslednjih godina se ponovo intenzivno izučavaju PbTe i PbSnTe dopirani različitim metalima sa namerom da im se smanji koncentracija slobodnih nosilaca kako bi se od njih pravili IC detektori koji bi, pokazalo se, bili otporni na nuklearno zračenje i, u tom smislu, bolji od CdHgTe.

Do sada su proučavana jedinjenja PbTe i PbSnTe dopirana elementima III grupe (Ga, In, B) koji ispoljavaju efekat stabilizacije Fermijevog nivoa, pojavu zadržane fotoprovodnosti, kao i strukturnog faznog prelaza na nižim temperaturama [4-13]. Takođe su izučavana svojstva PbTe dopiranog različitim prelaznim metalima (Fe, Cr, Mn, Pt, Pd) [14-18], kao i retkim zemljama (Ce, Sm, Yb) [19-22].

## 1. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA OLOVO-TELURIDA

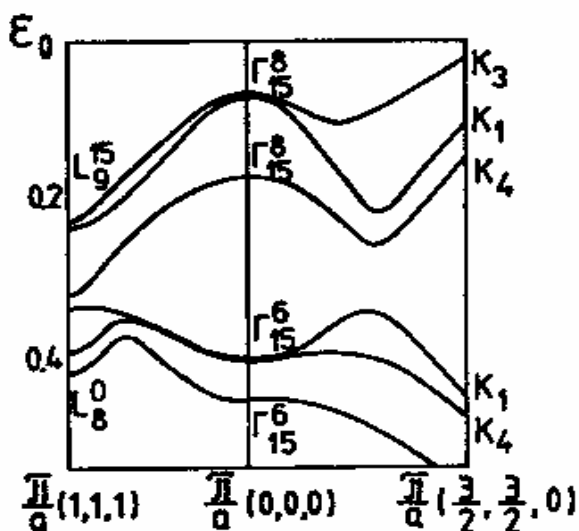
Olovo telurid (PbTe) je poluprovodničko jedinjenje koje pripada grupi halkogenida tipa  $A^{IV}B^{VI}$ . Kao i ostali halkogenidi olova, ima kubnu NaCl kristalnu strukturu, klase simetrije ( $m\bar{3}m$ ) [23]. Elementarna ćelija je kubna površinski centrirana, a svaki atom jedne vrste okružen je sa 6 atoma druge vrste. Konstanta rešetke iznosi  $6.46 \text{ \AA}$ , dok je eksperimentalna gustina materijala jednaka  $8.2 \text{ g/cm}^3$ . Po spoljašnjem izgledu halkogenidi olova su neprozirni i imaju karakterističan metalni sjaj. Veoma su kruti i monokristali se lako cepaju duž ravni [100], naročito pri nižim temperaturama. Prema tipu hemijske veze svi oni pripadaju polarnim poluprovodnicima sa mešanom jonsko-kovalentnom vezom. Ipak, kod PbTe preovlađuje jonska veza.

Važna zajednička karakteristika olovo halkogenida je velika polarizabilnost rešetke ( $\epsilon_0 \sim 10^2$ ,  $10^3$  i veća), kao i velika razlika (za red veličine i više) između statičke  $\epsilon_0$  i visokofrekventne  $\epsilon_\infty$  dielektrične propustljivosti. Na osnovu Lyddane-Sach-Teller-ove relacije, ovo svojstvo daje za posledicu razliku između longitudinalnog ( $\omega_{LO}$ ) i transverzalnog ( $\omega_{TO}$ ) dugotalasnog optičkog fonona.

Olovo halkogenidi grade kristale sa znatnim odstupanjem od stehiometrije. Kao dominantni unutrašnji defekti javljaju se vakancije. U zavisnosti od toga da li su brojnije u podrešeci olova ili podrešeci halkogenida, one imaju efekat akceptorske, odnosno, donorske primese. Stoga, vakancije u ovim jedinjenjima predstavljaju elektroaktivne unutrašnje defekte. Visoka koncentracija vakancija ( $10^{18}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) uslovljava i visoku koncentraciju slobodnih nosilaca naelektrisanja. Koncentracija nosilaca se specijalnim metodama može smanjiti do  $10^{16}$ - $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Jedan od načina je dopiranje primesama različitih metala (In, Ga, Mn, Fe, Ni,...).

Zonska struktura ovih poluprovodnika kubne strukture je veoma složena. Oni se ubrajaju među uskozonske poluprovodnike jer je širina zabranjene zone  $E_g \sim (0.2-0.3) \text{ eV}$ . Energijski procep za PbTe na 300K iznosi  $E_g = 0.32 \text{ eV}$ , dok je njegov temperaturni koeficijent promene  $\partial E_g / \partial T (77-300K) = 4 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ . Apsolutni ekstremumi provodne i valentne zone kod halkogenida olova nalaze se u istoj tački Brillouin-ove zone. To je tzv. L-tačka na kraju Brillouin-ove zone u pravcu [111]. Struktura energijskih zona za PbTe za talasni vektor  $\vec{k}$  duž pravaca [111] i [110] je prikazana na slici 1.1. Pri sopstvenoj apsorpciji svetlosti dozvoljeni

su direktni optički prelazi. Talasne funkcije elektrona u ekstremumima provodne zone transformišu se po neparnoj reprezentaciji  $L_6^-$ , a talasne funkcije elektrona u ekstremumima valentne zone- po parnoj reprezentaciji  $L_6^+$ , ako se za centar simetrije uzme čvor Pb. Takođe postoji maksimum valentne zone i u  $\Sigma$  tački Brillouin-ove zone (pravac  $[110]$ ) kao što se vidi na slici 1.1.



*Slika 1.1. Struktura energijskih zona u PbTe za talasni vektor  $k$  duž pravaca  $[111](\Gamma-L)$  i  $[110](\Gamma-\Sigma-K)$ .*

Efektivna masa nosilaca naelektrisanja  $m^*$  kod olovo halkogenida je mala za talasne vektore na krajevima Brillouin-ove zone, a sa udaljavanjem od krajeva raste, što je povezano sa postojanjem uske "direktno" zabranjene zone. Širina zabranjene zone i efektivna masa se uvećavaju sa porastom temperature, što je suprotno ponašanju većine poluprovodnika (Si, Ge, GaAs). Pri izotropnom sabijanju materijala ove promene imaju suprotan karakter. Koefficient promene energijskog procepa sa promenom pritiska za PbTe iznosi  $\partial E_g / \partial p = -8 \times 10^{-6} \text{ eVcm}^2/\text{kg}$ .

Osnovni mehanizmi rasejanja nosilaca naelektrisanja kod ovih poluprovodnih jedinjenja, na ne suviše niskim temperaturama, su rasejanje na akustičkim fononima i polarizovano rasejanje na optičkim fononima. Pokretljivost nosilaca na vrlo niskim temperaturama je veoma velika (do reda veličine  $10^5$ - $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Glavni doprinos karakteru pokretljivosti na niskim temperaturama daje rasejavanje nosilaca na jonizovanim primesama i različitim defektima u rešeci (vakancije, dislokacije, istezanje, smicanje). Columb-ovo rasejanje na primesama oslabljeno je visokom dielektričnom propustljivošću. Stoga, čak i

jonizovane primese rasejavaju nosioce prvenstveno svojim jezgrima čije su dimenzije reda veličine atoma. To dovodi do velike pokretljivosti na niskim temperaturama, čak i u uzorcima čije su koncentracije defekata ili primesa  $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Na srednjim i visokim temperaturama pokretljivost nosilaca opada po zakonu  $\mu \sim m^*^{-5/2} T^{-3/2}$ . Ovakva zavisnost se objašnjava, pre svega, rasejavanjem nosilaca na dugotalasnim akustičnim fononima. Uračunavanjem i zavisnosti efektivne mase od temperature dobija se rezultujuća veza između pokretljivosti i temperature ( $\mu \sim T^{-5/2}$ ).

U tabeli 1.1. [24] su date vrednosti pojedinih parametara za olovo-telurida.

**Tabela 1.1.** Vrednosti za pojedine optičke i transportne veličine olovo telurida [24]

<b>Parametri</b>	<b>PbTe</b>	<b>Način određivanja</b>
$\epsilon_0$ (300K)	400	Lyddane-Sach-Teller-ova relacija
$\epsilon_\infty$	33	Daleka IC refleksija
$\omega_{LO}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	104	Tunelski efekti na $p$ - $n$ prelazu
$\omega_{TO}$ (300K) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	32	Daleka IC refleksija
$E_g$ [eV] (300K)	0.32	Optička apsorpcija
$\partial E_g / \partial T$ [eV/K]	$4 \times 10^{-4}$	Optička apsorpcija
$m^*$ [ $m_0$ ] (300K)		Efekat Shubnikov de Haas u paralelnom i normalnom magnetnom polju
$m^* / (p\text{-tip})$	0.31	
$m^* / (n\text{-tip})$	0.24	
$m^* \perp (p\text{-tip})$	0.022	
$m^* \perp (n\text{-tip})$	0.024	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] (4.2K)		Hall-ova merenja
$\mu$ ( $p$ -tip)	$2.5 \times 10^5$	
$\mu$ ( $n$ -tip)	$8 \times 10^5$	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] (300 K)		
$\mu$ ( $p$ -tip)	840	
$\mu$ ( $n$ -tip)	1730	
$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]		
$n$ ( $p$ -tip, zasićen telurom, 993 K)	$5 \times 10^{18}$	[25]
$n$ ( $n$ -tip, zasićen olovom, 1053 K)	$1.5 \times 10^{19}$	[25]
$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] (77 K)		
$n$ ( $p$ -tip)	$3.5 \times 10^{18}$	[26]
$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] (300 K)		
$n$ ( $p$ -tip)	$1 \times 10^{18}$	[26]

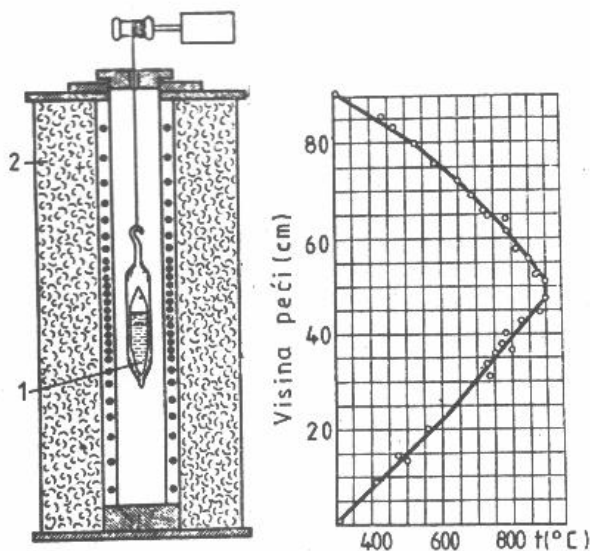
U literaturi nisu nađeni podaci o koncentraciji nosilaca za  $n$ -tip čistog PbTe na sobnoj i niskim temperaturama jer ga pod tim uslovima nije moguće dobiti. Prilikom rasta monokristala čistog PbTe, ugrađuje se više telura nego olova što daje za posledicu nestehiometrijsku strukturu  $p$ -tipa. PbTe sa elektronima kao većinskim nosiocima naelektrisanja može se dobiti tek odgrevanjem pa su ovi rezultati prikazani u tabeli 1.1.



## 2. EKSPERIMENTALNE METODE DOBIJANJA MONOKRISTALNOG PbTe

Monokristalni uzorci PbTe se najčešće dobijaju rastom iz rastopa metodom Bridgeman-a i metodom Czochralski.

a) Metoda Bridgeman-a je najjednostavnija i najjeftinija metoda izrade poluprovodnih monokristala [27, 28]. Šema uređaja za izvlačenje monokristala ovom metodom prikazana je na slici 2.1. (levo). Uređaj obuhvata nekoliko radnih delova: peć, reduktor i ampulu. Materijal od koga raste monokristal topi se u kvarcnoj ampuli čiji su zidovi sa unutrašnje strane prevučeni tankim filmom (garavljenjem) da bi se eliminisalo kvašenje ampule materijalom. Vrh kvarcne ampule je konusnog oblika zbog lakšeg formiranja klice tj. centra kristalizacije. Ampula se vakuumira do  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  Pa, a potom zatopi. Uobičajeno je da se ona stavlja u drugu-spoljašnju ampulu koja se takođe vakuumira i zatopi.



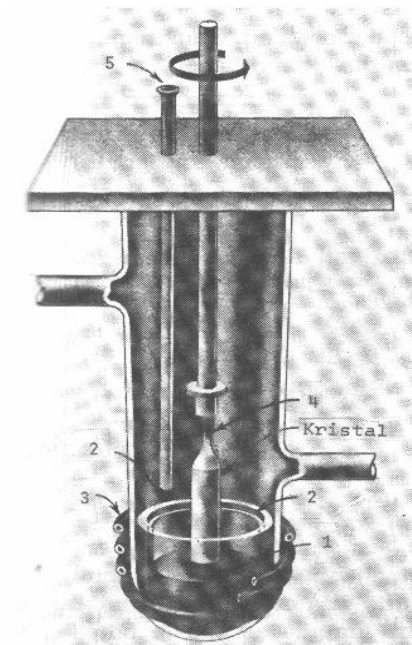
**Slika 2.1.** Šematski prikaz uređaja (peći) za izvlačenje monokristala metodom Bridgeman-a

Peć u koju se stavlja ampula sa materijalom ima svoj "temperturni profil" prikazan na slici 2.1.(desno). Temperatura centralnog dela peći je nešto viša od temperature topljenja materijala. Ampula se u oblast peći spušta određenom brzinom (0.8-1.5) mm/h. Kada dospe u "hladniju" oblast peći, gde je temperatura niža od temperature topljenja materijala, u konusnom delu ampule započinje kristalizacija formiranjem klice. Postepenim spuštanjem ampule i preostali deo materijala očvršćava. Pošto se većina poluprovodnih materijala širi pri

hlađenju to dolazi do prskanja unutrašnje ampule, ali prisustvom spoljašnje ampule sprečava se oksidacija materijala koji je još uvek na visokoj temperaturi.

Dobre strane ovog postupka su jednostavnost dobijanja monokristala i mogućnost rada sa vrlo malim količinama materijala. Najveći nedostatak metode je to što je veličina monokristala ograničena veličinom ampule i dužinom peći. Takođe, ovako dobijen monokristal je relativno lošeg kvaliteta zbog prisustva velikog broja defekata. (To je uglavnom posledica različitih koeficijenata termičkog širenja monokristala i kvarca, ali i težeg mešanja različitih komponenata.)

b) Metoda Czochralski (metoda izvlačenja) se veoma mnogo koristi za izradu monokristala u laboratorijskim uslovima, ali, pre svega, u industrijskoj proizvodnji poluprovodnika.



**Slika 2.2.** Šema uređaja za dobijanje monokristala po metodi Czochralski. 1-rastop; 2-tigl; 3-otporni grejači; 4-seme (klica); 5-cev za ubacivanje primesa

Šema uređaja za dobijanje monokristala ovom metodom prikazana je na [slici 2.2.](#) [27, 28]. Materijal (1) od kojeg se izvlači monokristal rastopljen je u vatrostalnoj posudi (tiglu) (2) pomoću otpornih grejača (3) ili pomoću visokofrekventnog generatora. Pre početka zagrevanja tigla, sistem u zatvorenoj i izolovanoj komori se ispira inertnim gasom oko 30 minuta brzinom protoka 10 l/min. Pri izvlačenju monokristala monokristalna klica (4) se najpre uroni u rastop, a zatim se lagano izvlači iz rastopa (brzinom u granicama od 0.7 mm/h do 2 cm/h u zavisnosti

od tipa materijala) uz istovremenu rotaciju i klice i tigla. Time se obezbeđuje koncentričan rast kristala, ravnomerniji raspored temperature rastopa i raspodele primese duž monokristala. Klica ima nešto nižu temperaturu od rastopa, a hemijski sastav klice je vrlo blizak hemijskom sastavu rastopa. Da bi se izbegla oksidacija monokristala, kao i ugrađivanje neželjenih primesa, monokristali se izvlače ili u vakuumu, ili u zaštitnoj atmosferi nekog gasa (argon, azot). Dopiranje (ugrađivanje primesa) monokristala vrši se na dva načina, u zavisnosti od željene koncentracije primesa i slobodnih nosilaca. Ukoliko se želi velika koncentracija primesa u monokristalu ( $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) unapred proračunata količina primese se uvodi direktno u tigl kroz cev (5).

Za dobijanje monokristala sa malom koncentracijom primesa i slobodnih nosilaca rastopljenjnoj masi se, kao primesa, dodaje jedinjenje osnovne poluprovodničke materije i elemenata primese. Monokristali su obično prečnika od nekoliko centimetara, a dužine i veće od 10 cm. Danas se, međutim, rade monokristali Si prečnika 30cm i dužine do 1m. Željena vrednost prečnika monokristala se održava kontrolom temperature rastopa, brzine rotacije klice i brzine izvlačenja. Postoji nekoliko načina automatske kontrole prečnika kristala u toku njegovog rasta.

Za izvlačenje monokristalnih materijala koji imaju visok napon pare (npr. GaAs) ovaj metod se malo modifikuje. Inertan gas se uvodi u komoru uređaja pod pritiskom koji mora biti viši od napona pare materijala u rastopljenom stanju. Da bi se povećala efikasnost, na površinu rastopljenog materijala se stavlja rastopljeni transparentni oksid bora,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , koji ima nizak napon pare pa njegov rastopljen, plivajući sloj sprečava isparavanje atoma konstituenata rastopljenog materijala [28].

Prednost ove metode je višestruka. Pre svega, mogu se načiniti kristali velikih dimenzija. Pored toga ovaj postupak dobijanja kristala je prilično jednostavan, a njihov kvalitet je veoma dobar (skoro bez dislokacija). Jedini nedostatak se ispoljava u postupku dobijanja *n*-tipa Si zato što Si reaguje sa B koga uvek ima u kvarcnim posudama (B se ugrađuje u kristal Si kao akceptorska primesa).

*Naši uzorci PbTe(Ni)* dobijeni su Bridgeman-ovim postupkom rasta monokristala u Laboratoriji međuodjelenskog odbora za fizičku hemiju materijala SANU. Kao polazni materijali korišćeni su metali i halkogenid visoke čistoće (99.9999%). Rast kristala je ostvaren

u evakuisanoj kvarcnoj ampuli sa dvostrukim zidovima prečnika 8 mm, odnosno 12 mm. Brzina rasta kristala je bila 4 mm/h, a konačna dužina je iznosila 6 cm. Pre početka rasta monokristala čvrsti sastojci su otapani 72 h na temperaturi od 980°C, da bi nakon toga započelo kretanje ampule ka "hladnijoj" oblasti unutar peći.

Uzorci oblika diska su sečeni sa ingota karborundum diskom i njihove debljine su se kretale u opsegu 1-2 mm. Za potrebe refleksionih merenja mehanički su polirani na SiC papiru različite krupnoće zrna, a potom i dijamantskim prahom (veličina zrna 3 μm).

S druge strane, merenja transportnih svojstava zahtevaju posebnu pripremu kontakata. U tu svrhu su korišćeni fluks i Pb-Sn lem kao vezivna sredstva kojima se vrši lemljenje, kao i tečni kalofonijum za topljenje izolacije i čišćenje vrhova bakarnih žica.

### 3. MERNE METODE

Proučavanje svojstava jedinjenja PbTe(Ni) vršeno je sledećim mernim metodama: rendgenostrukturnom analizom, dalekom infracrvenom spektroskopijom, galvanomagnetnim merenjima (Hall-ova i Van der Pauw metoda) i fotoakustičnom metodom.

#### 3.1. Rendgenostrukturna analiza

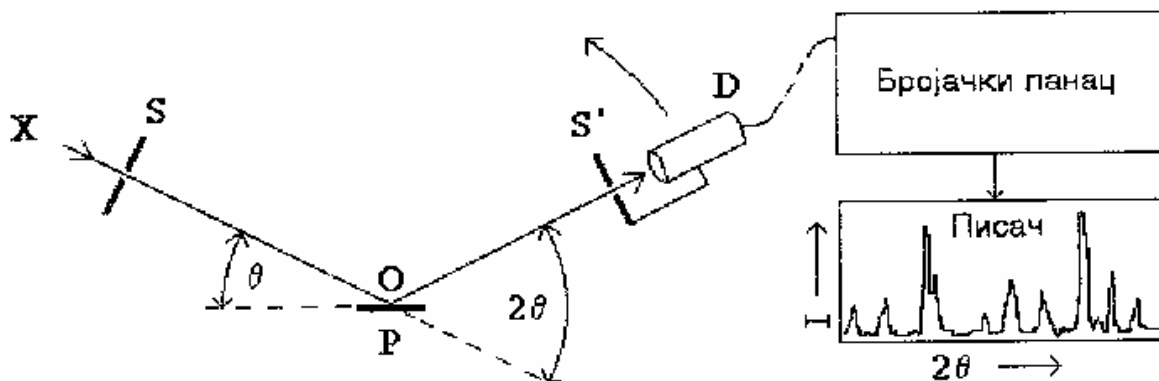
Konstante rešetke monokristalnog PbTe(Ni) su određene difrakcijom X-zračenja. Snimanje je urađeno na uređaju Norelco-Philips tip 42275, zračenjem sa bakarne anode ( $\text{CuK}_\alpha$ ) koje je monohromatizovano filterom od nikla. Ipak, ovo zračenje nije u potpunosti monohromatsko. Naime, bakarna anoda emituje dve  $\text{K}_\alpha$  linije ( $\text{K}_\alpha$  dublet) bliskih talasnih dužina. Budući da je zračenje  $\lambda(\text{K}_{\alpha 1})=1.54051 \text{ \AA}$  dvostruko većeg intenziteta od zračenja  $\lambda(\text{K}_{\alpha 2})=1.54434 \text{ \AA}$  za jedinstvenu vrednost se uzima srednja vrednost data izrazom:

$$\lambda(K_{\alpha 1,2}) = \frac{1}{3}(2\lambda(K_{\alpha 1}) + \lambda(K_{\alpha 2})) \quad (3.1.)$$

U tom smislu, uzeto je da je srednja talasna dužina R $\ddot{o}$  zračenja sa bakarne anode  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54178 \text{ \AA}$ . Napon doveden na anodu iznosio je  $U_a=35 \text{ kV}$ , a anodna struja  $I_a=20 \text{ mA}$ . Uglovi difrakcije R $\ddot{o}$  zračenja ( $2\theta$ ) mereni su u intervalu ( $10^0$ - $100^0$ ), sa korakom  $0.02^0$ .

Princip rada difraktometra je prikazan na slici 3.1. [29]. Snop R $\ddot{o}$  zraka koji polazi iz izvora-rendgenske cevi **X** ograničava se po širini prolaskom kroz prorez **S**, a zatim pada na uzorak (preparat) **P**. Komadić monokristalnog materijala ili prah se postavlja u aluminijumski ram dimenzija  $20 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}$ . Površina uzorka se dovodi u ravan rama pomoću staklenih graničnih površina. Uzorak se postavlja u centar goniometra tako da gornja površina ispitivanog uzorka bude tačno u osi goniometra **O**. Difraktovani snop zraka će sa preparata proći kroz prorez **S'** i pasti na detektor zračenja **D**. Tokom snimanja (prikupljanja) podataka o difrakciji detektor se kreće lučno konstantnom brzinom  $\mathbf{v}_g$  oko ose goniometra **O**, dok se uzorak kreće u istom smeru ali polovinom ove brzine. Uobičajena brzina kretanja detektora pri identifikaciji faza iznosi  $2^0/\text{min}$ . Ugao koji zaklapa detektor sa neskrenutim snopom zraka iznosi  $2\theta$ , a površina preparata je bisektrisa ovog ugla tj. ugao  $\theta$ . Impulsi sa detektora se koaksijalnim kablom odvođe na brojački lanac koji čine pojačavač, uobličavač impulsa,

integrator i pisač. U brojački lanac se ponekad uključuje i analizator visine impulsa, skaler sa tajmerom, štampač i računar. Pojačani i uobličeni impulsi se sa detektora dovode na integrator (rejtmetar). On omogućava da se srednji broj impulsa u jedinici vremena predstavi kao naponska veličina koja se može meriti voltmetrom. Prema tome, integrator izražava broj impulsa u sekundi za određeni vremenski interval. Dobijene tačke za zadati vremenski interval se integrišu menjanjem vremenske konstante ( $T=RC$ ). Pisač beleži na papirnoj traci visinu ovog napona, odnosno broj impulsa u sekundi. Papirna traka se kreće konstantnom brzinom, sinhrono sa lučnim kretanjem detektora na goniometru. Na taj način apscisa dobijenog dijagrama predstavlja ugao  $2\theta$ , a ordinata intenzitet difraktovanog zraka tj. broj impulsa u sekundi. Brzina kretanja detektora na goniometru može se menjati prema potrebi i zahtevima korisnika za različite vrste uzoraka. Uobičajeno je da početak prikupljanja podataka bude na uglu  $2\theta$ , nešto većem od nule ( $10^0$ ) i ide ka većim uglovima. Na difraktometru se može ograničiti područje prikupljanja podataka (često je dovoljno završiti ga na  $2\theta=70^0$ , a po potrebi maksimalan ugao može ići do  $140^0$ ). Detektor se nikada ne postavlja u položaj  $2\theta=0^0$ , jer bi to izazvalo trajno oštećenje detektora zbog direktne izloženosti rendgenskim zracima.



*Slika 3.1. Princip rada rendgenskog difraktograma*

Difrakcija Rő zračenja na kristalnoj rešeci započinje refleksijom snopa monohromatskih Rő zraka talasne dužine  $\lambda$  na različitim slojevima paralelnih kristalnih ravni ( $hkl$ ) koje se nalaze na međusobnom rastojanju  $d$ . Talasi reflektovani o čvorove rešetke, koji se razlikuju u fazi za ceo broj talasnih dužina  $n\lambda$ , interferuju, a svako odstupanje u fazi od ovih

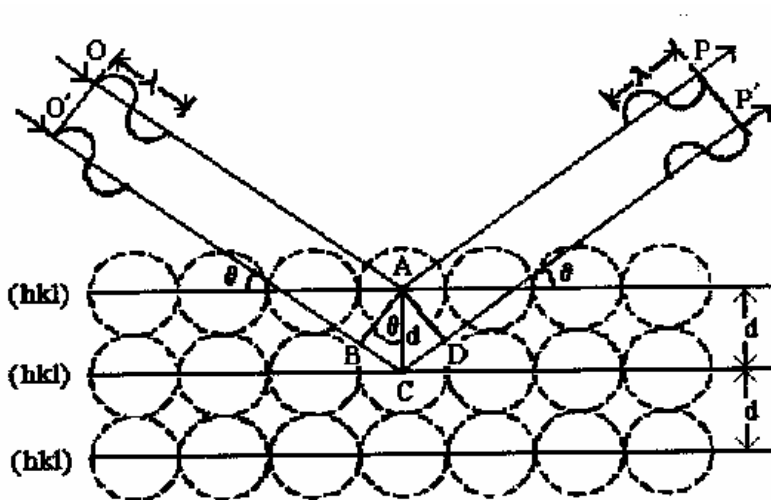
vrednosti rezultuje smanjenim intenzitetom "složenog" talasa (slika 3.2.). Čitava pojava se opisuje Brag-ovim zakonom difrakcije X-zraka:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2.)$$

gde je  $d$ -međuravansko rastojanje u kristalu,  $\lambda$ -talasna dužina monohromatskog X-zračenja,  $n$ -red difrakcije,  $\theta$ -ugao difrakcije zraka. Svakom uglu  $\theta$  za koji se dobija reflektovan talas odgovara određeno međuravansko rastojanje  $d$ , odnosno, paralelne ravni ( $hkl$ ). Za kristale kubične strukture važi relacija:

$$d = \frac{a_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.3.)$$

gde  $a_0$  predstavlja konstantu rešetke, a  $h, k, l$  su Miller-ovi indeksi datih ravni. Na osnovu ove relacije određuje se konstanta rešetke  $a_0$  za date  $h, k, l$  i izračunato  $d$  iz jednačine (3.2).



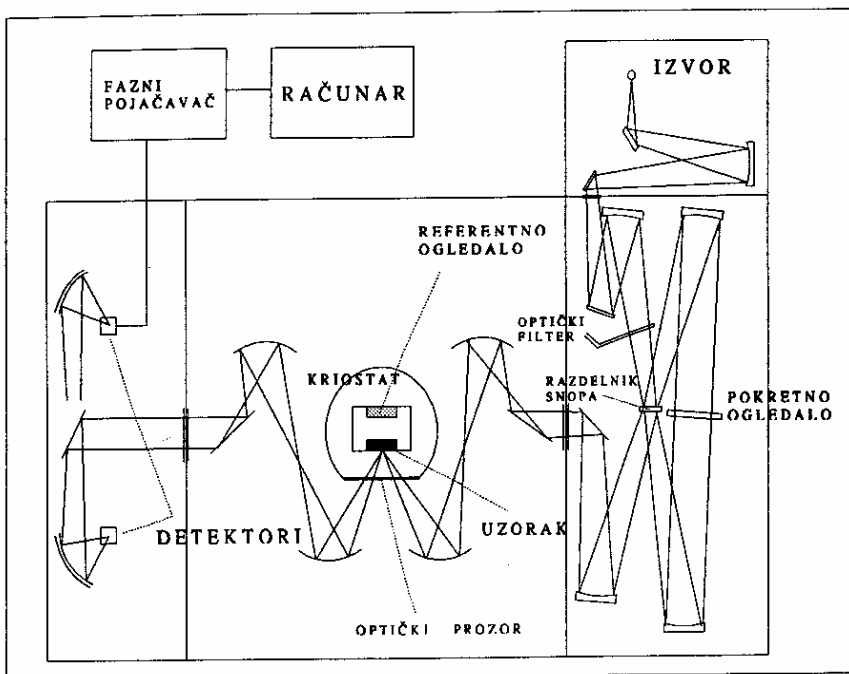
Slika 3.2. Brag-ov zakon difrakcije

### 3.2. Merenje reflektivnosti u dalekom infracrvenom (IC) delu spektra

U cilju određivanja optičkih svojstava našeg materijala, PbTe(Ni), mereni su spektri refleksije u dalekoj infracrvenoj oblasti.

Spektri refleksije na sobnoj i niskim temperaturama mereni su na Bruker IFS 113 spektrometru sa Oxford kriostatom na Institutu za čvrsto stanje "Max Planck" u Štutgartu.

Bruker IFS113 je Fourier-ov spektrometar koji radi u srednjoj i dalekoj IC oblasti spektra sa visokom rezolucijom. Merenja se mogu vršiti u talasnom opsegu  $10\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , pri čemu je potreban vakuum od  $10^{-2}$  mmHg. Ovaj optički sistem se sastoji od odvojenih komora za izvore IC zračenja, interferometra, nosača uzorka i detektora i šematski je prikazan na slici 3.3. Ovakva konstrukcija omogućava nezavisan pristup određenim delovima kako se pri tome ne bi narušavali uslovi visokog vakuuma u drugim delovima uređaja. Visoki vakuum eliminiše atmosferske apsorpcije koje u dalekoj IC oblasti mogu da zaklone slabe i uske pojave.



*Slika 3.3. Šematski prikaz Bruker-ovog interferometra*

Kao izvor zračenja se koristi živina lampa sa temperaturom  $T=5000\text{ K}$ . Snop svetlosti se kroz optički filter usmerava u interferencionu komoru, gde se posredstvom dielektričnog delitelja snopa (*beamsplitter*) deli na dva snopa istog intenziteta. Snopovi se usmeravaju na pokretno ogledalo čije je pomeranje laserski kontrolisano. Posle ponovnog prolaska kroz delitelj snopa, dva snopa interferuju formirajući jedan snop koji se fokusira na uzorak. Reflektovana ili transmitovana svetlost sa uzorka se sistemom sočiva ili ogledala usmerava na detektor (hlađeni bolometar). Električni signal iz detektora pojačava se faznim pojačavačem (Lock-In/ADC sistemom), a zatim se obrađuje u računaru, gde može biti prikazan kao



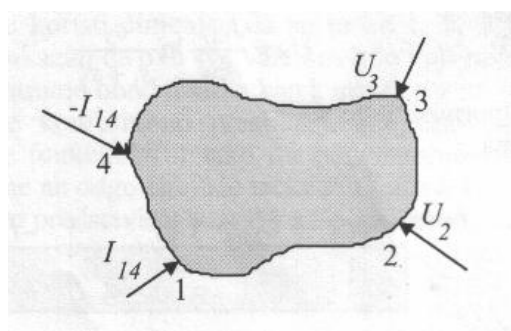
interferogram ili Fourier-transformisan u refleksioni spektar. Neophodno je meriti dva interferograma, jedan od uzorka i drugi od referentnog ogledala ("background").

Michelson-ov interferometar se koristi u Bruker IFS 113 spektrometru kao disperzioni element. On ima sledeće karakteristike: IC zračenje je fokusirano na delitelj snopa (*beamsplitter*), upadni ugao iznosi do  $10^0$  od normale, korišćenjem dvostranog interferometarskog ogledala rezolucija se povećava za faktor 2. Ovakva konstrukcija daje nekoliko pogodnosti: rezolucija može da iznosi  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ , promena *beamsplitter*-a je automatizovana, vibracije u *beamsplitter*-u su eliminisane, polarizacioni efekti su zanemarljivi.

### 3.3. Merenje transportnih svojstava materijala

Za odeređivanje specifične otpornosti, koncentracije i pokretljivosti većinskih nosilaca koristili smo Van der Pauw i Hall metodu.

Van der Pauw metoda omogućava merenje specifične otpornosti pločice uzorka proizvoljnog oblika uz sledeće zahteve: da kontakti budu omski i postavljeni na obod uzorka, da budu dovoljno mali, da je uzorak homogene debljine i da ne sadrži izolatorska ostrva. Za pripremu četiri kontakta koristili smo bakarne žice izolovane lakom. Sa njih je bilo potrebno skinuti izolaciju na krajevima, što se postiglo istovremenim potapanjem vrha žice i vrha lemilice u mešavinu istopljenog kalaja i kalofonijuma dok se lak nije istopio. Nakon toga, na uzorak je nanet kalofonijum da bi se, potom, vrh žice pričvrstio za uzorak rastopljenim lemom Pb-Sn.



*Slika 3.4. Pločica sa izvedenim kontaktima u eksperimentu Hall-a i Van der Pauw-a*

Kada su svi prethodni uslovi zadovoljeni i kontakti napravljeni pristupa se merenju na dve temperature: 300 K i 77 K. Najpre se kroz kontakte 1 i 4 (slika 3.4.) propušta struja zadate jačine, dok se napon meri između kontakata 2 i 3. Zatim se struja propušta kroz kontakte 1 i 2, a napon meri između kontakata 3 i 4. Dobijene vrednosti se koriste za izračunavanje specifične otpornosti na osnovu jednačine [30]

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3.4)$$

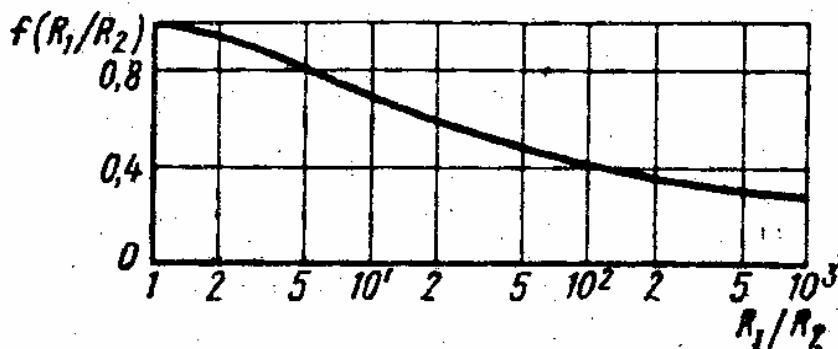
gde je  $d$ -debljina pločice,  $R_1 = \frac{U_{23}}{I_{14}}$ ,  $R_2 = \frac{U_{34}}{I_{12}}$ ,  $f$  je korelaciona funkcija čiji je izraz dat kao

$$f = 1 - \left( \frac{\frac{R_1}{R_2} - 1}{\frac{R_1}{R_2} + 1} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{\frac{R_1}{R_2} - 1}{\frac{R_1}{R_2} + 1} \right)^4 \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right). \quad (3.5)$$

Zavisnost korelacione funkcije od argumenta [30] data je na slici 3.5.

U eksperimentu je korišćen strujni izvor KEITHLEY 620 koji ima mogućnost da generiše struju u opsegu (1 nA-101 mA) uz naponsko ograničenje od najviše 105 V. Da bi dostigao tačnost od 0.1% i stabilnost od 0.01% uređaj je potrebno uključiti sat vremena pre početka merenja.

Kao merač napona korišćen je uređaj KEITHLEY 619 koji ima radni opseg od  $\pm 1 \mu\text{V}$  do 200 V i ograničenje da na ulazu ne sme biti napon čija je *ems* veća od 30 V odnosno, struja koja ulazi u instrument ne sme biti veća od 30 mA.



Slika 3.5. Zavisnost korelacione funkcije od količnika otpornosti  $R_1$  i  $R_2$

Jačina magnetnog polja elektromagneta reguliše se jačinom struje koja protiče kroz njegove namotaje, kao i širinom vazdušnog procepa između polova magneta. U našim merenjima procep između polova magneta je fiksiran na  $45 \text{ mm}$  ( $I=15 \text{ mA}$ ) i postignuta jačina magnetnog polja iznosila je  $200 \text{ mT}$ . Uzorak je živom gumom pričvršćen za nosač koji je sastavni deo poklopca Dewar-ovog suda. Izvodi koji polaze od kontakata na uzorku provučeni su kroz vrh zaptivnog poklopca i povezani u paru sa strujnim izvorom, odnosno, meračem napona. Na obodu Dewar-ovog suda se nalazi mali otvor kroz koji se uz pomoć levka naliva tečni azot. Bitno je da tokom merenja uzorak bude potopljen u tečni azot koji isparava pa ga treba dolivati. Smatra se da je temperatura tečnog azota postignuta kada tečnost prestane da "vri" i tada treba očitavati rezultate.

Hall-ova metoda se koristi za određivanje koncentracije i pokretljivosti većinskih nosilaca poluprovodnih uzoraka. Ova metoda nameće ista ograničenja u pogledu karakteristika samog uzorka, odnosno, nanesenih kontakata kao i za primenu Van der Pauw metode. Uzorak kroz koji protiče struja izlaže se delovanju konstantnog magnetnog polja čiji je pravac normalan na pravac prostiranja struje. Pod dejstvom Lorentz-ove sile dolazi do skretanja, a potom, i nagomilavanja različito naelektrisanih nosilaca na dva suprotna kraja uzorka. Usled toga dolazi do pojave tzv. Hall-ovog električnog polja koje se ustali nakon što broj nosilaca na površinama prestane da se povećava. Razlika potencijala između ovih površina odgovara Hall-ovom naponu ( $U_H$ ). Koncentracija i pokretljivost većinskih nosilaca se izračunavaju, respektivno iz sledećih izraza:

$$n = \frac{I_H B}{U_H e d} \quad (3.6)$$

odnosno

$$\mu = \frac{1}{ne\rho}. \quad (3.7)$$

Obzirom da je struja propuštana kroz kontakte 1 i 3, Hall-ov napon je meren između kontakata 2 i 4 prema izrazu

$$U_{H24} = U_{H24}(I_{13}, B) - U_{H24}(I_{13}, 0). \quad (3.8)$$

Zbog tačnosti merenja Hall-ov napon se uzima kao srednja vrednost rezultata izmerenih za oba smera struje i oba smera magnetnog polja:

$$\bar{U}_{H24} = \frac{1}{4} \left( |U_{H24}(I_{13}, +B)| + |U_{H24}(I_{31}, +B)| + |U_{H24}(I_{13}, -B)| + |U_{H24}(I_{31}, -B)| \right). \quad (3.9)$$

### 3.4. Merenje toplotnih svojstava materijala fotoakustičnom metodom

Fotoakustična merna metoda zasnovana je na fotoakustičnom (FA) efektu koji predstavlja pojavu stvaranja akustičnih talasa posredstvom toplotnih pojava u materijalu koji apsorbuje modulirano optičko zračenje. Kao rezultat merenja dobija se FA signal (akustični signal) koji je posledica različitih toplotnih, elastičnih i elektronskih transportnih procesa u materijalu. On se može predstaviti izrazom

$$S(\omega) = A(\omega)e^{j\varphi(\omega)} \quad (3.10)$$

gde je  $A(\omega)$ -amplituda FA signala,  $j$ -imaginarna jedinica, a  $\omega$ -učestanost modulacije pobudnog optičkog zraka.

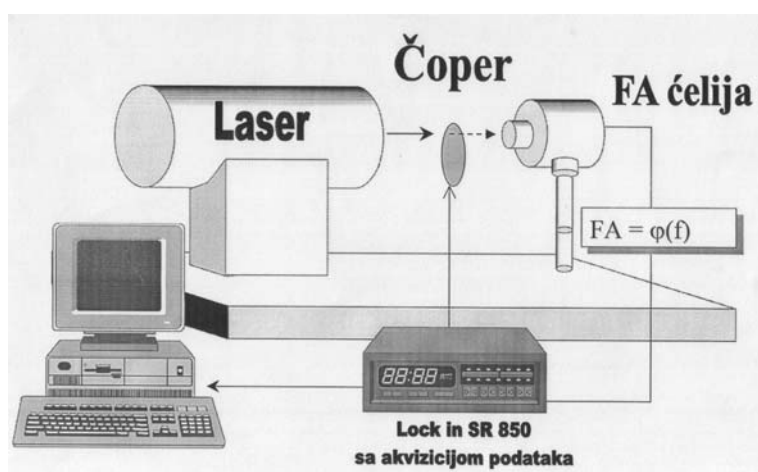
Prvi teorijski opis FA efekta u čvrstim telima dali su Rosencwaig i Gersho (1976) [31]. Oni su, za slučaj gas-mikrofonске detekcione konfiguracije, razvili model "toplotnog klipa" u kome se toplotne pojave opisuju jednodimenzionalnim toplotnim difuzionim jednačinama. Prema ovom modelu, nakon apsorpcije modulisanog zraka u materijalu se generišu toplotni talasi. Oni se prostiru do zadnje površine uzorka pri tom periodično zagrevajući površinski sloj gasa koji je u neposrednom kontaktu sa uzorkom. Usled toga se gas periodično širi i skuplja (kao "klip") izazivajući promene pritiska tj. pojavu akustičnih talasa- zvuka. Rosencwaig i Gersho su prepostavili da ovaj "toplotni klip" zadovoljava adijabatski gasni zakon.

Ovaj model je naknadno proširen [32] do tzv. modela "kompozitnog klipa", kojim se prepostavlja da na generisani akustični signal imaju uticaja i mehaničke vibracije površine uzorka ("mehanički klip"). One su posledica termoelastičnih pojava u uzorku. "Mehanički klip" i "toplotni klip" zajedno čine "kompozitni klip".

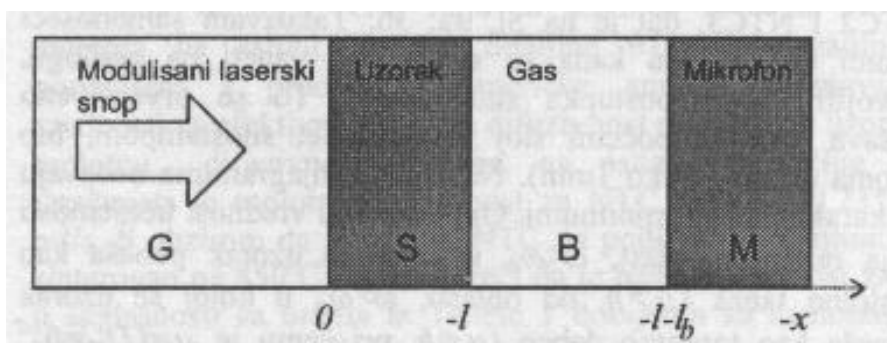
FA svojstva naših monokristalnih uzoraka PbTe(Ni) merena su primenom poluprovodničkog lasera kao svetlosnog izvora, snage 10 mW i energije  $E=1.96$  eV. Laserski zrak je modulisan mehaničkim čoperom i usmeren je na prozor FA ćelije u koju je smešten uzorak. Uzorci su mehanički polirani na SiC papiru različite krupnoće zrna (800, 1200, 2000), a zatim dijamantskom pastom. Ovako pripremljen, svaki uzorak pojedinačno postavljan je u

kućište FA ćelije (male zatvorene komore ispunjene vazduhom) gde je posredstvom vrlo tanke gumice sa malim otvorom bio u kontaktu sa elektretskim mikrofonom. Prečnik kružnog otvora na gumici iznosio je  $R=3$  mm, kao i prečnik akustičnog prozora mikrofona ( $\phi \approx 3$  mm). Efektivna zapremina (zapremina između uzorka i membrane elektret mikrofona) je ispunjena vazduhom i u njoj se formira akustični talas. Njega, u vidu FA signala, registruje mikروفon.

Šema korišćenog mernog sistema sa fotoakustičnom ćelijom koja ima transmisionu detekcionu konfiguraciju data je na [slici 3.6](#). Ovom mernom aparaturom smo pratili promenu amplitude i faze FA signala u funkciji učestanosti modulacije laserskog snopa. Šema poprečnog preseka FA ćelije prikazana je na [slici 3.7](#).



*Slika 3.6. Šematski prikaz aparature za fotoakustična merenja*



*Slika 3.7. Transmisiona detekciona konfiguracija FA ćelije*

FA efekat u poluprovodnicima [33], koji se i ovde proučavaju, karakterišu procesi generacije, difuzije i rekombinacije slobodnih nosilaca (elektrona i šupljina) u zapremini i na površini. Pošto se nosioci periodično generišu usled periodične laserske pobude transport

nosilaca se može opisivati tzv. plazma talasima. Ukoliko je pobudna energija laserskog zraka  $E$  veća od širine zabranjene zone poluprovodnog materijala  $E_g$ , apsorbovani fotoni generišu elektrone. Razlika energija  $\Delta E = E - E_g$  se brzim neradijativnim procesima transformiše u toplotu (proces termalizacije nosilaca). Pretpostavlja se model bipolarnog poluprovodnika sa efektima zapreminske i površinske rekombinacije. Termalizovani parovi elektron-šupljina se haotično kreću kroz kristal do momenta rekombinacije, kojim se određuje vreme njihovog života  $\tau$ . Difuzioni procesi se karakterišu koeficijentom ambipolarne difuzije  $D_E$ . Pojedini nosioci dospevaju do površine uzorka pa je veća verovatnoća da se tu i rekombinuju. Pojava površinske rekombinacije se definiše brzinama rekombinacije:  $s_g$ , na prednjoj (pobuđenoj) strani i  $s_b$ , na zadnjoj strani (okrenutoj mikrofonu).

Apsorbovan modulisan laserski zrak pobuđuje elektrone iz valentne u provodnu zonu poluprovodnika. Proces stvaranja parova elektron-šupljina zavisi od intenziteta apsorbovanog laserskog zraka  $I(r,t)$ , njegove energije  $E$  i koeficijenta optičke apsorpcije  $\alpha$ . Intenzitet periodično modulisanog laserskog zraka je dat relacijom:

$$I(z,t) = \frac{I(z)}{2} [1 + m \cos \omega t] = \frac{I(z)}{2} \operatorname{Re}[1 + m e^{j\omega t}] \quad (3.11)$$

dok se promena gustine fotogenerisanih nosilaca (plazma talasa) opisuje sledećom difuzionom jednačinom:

$$\left( \frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{L_\omega^2} \right) \Delta n(z) = I_0 (1 - R) \frac{\alpha}{2ED} e^{\alpha z} \quad (3.12)$$

gde je  $L_\omega^2 = \frac{L_D^2}{1 + j\omega\tau}$ , a  $L_D = \sqrt{D_E \tau}$  -difuziona dužina pobuđenih nosilaca. U ovoj jednačini

se pretpostavlja postojanje međuzonalne (direktne) neradijativne rekombinacije elektron-šupljina parova u zapremini poluprovodnika. Takođe se pretpostavlja da je gustina fotogenerisanih elektron-šupljina parova manja od  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pa je vreme života fotogenerisanih nosilaca  $\tau$  nezavisno od koncentracije, odnosno Auger-ova rekombinacija se može zanemariti. Opšte rešenje prethodne difuzione jednačine dato je relacijom:

$$\Delta n(z) = A_+ e^{\frac{z}{L_\omega}} + A_- e^{-\frac{z}{L_\omega}} + A_\alpha e^{\alpha z} \quad (3.13)$$

gde su  $A_+$ ,  $A_-$  integracione konstante, a  $A_\alpha$  partikularni integral. Zadavanjem graničnih uslova:

$$D_E \frac{d}{dz} \Delta n(z) \Big|_{z=0} = -s_g \Delta n(0)$$

$$D_E \frac{d}{dz} \Delta n(z) \Big|_{z=-l} = s_b \Delta n(-l)$$
(3.14)

kojima se pretpostavlja da nema prostiranja plazma talasa izvan poluprovodničkog uzorka (fluks nosilaca koji dospevaju na površinu jednak fluksu rekombinovanih nosilaca) mogu se izračunati integracione konstante. One su date relacijama:

$$A_{\pm} = \pm \frac{A_{\alpha}}{A_L} \left[ (1 \mp \sigma_g)(1 \pm \delta \sigma_b) e^{-\alpha l} + (1 \pm \sigma_b)(1 + \delta \sigma_g) e^{\pm \frac{l}{L_{\omega}}} \right]$$
(3.15)

$$A_L = (1 + \sigma_g)(1 + \sigma_b) e^{\frac{l}{L_{\omega}}} - (1 - \sigma_g)(1 - \sigma_b) e^{-\frac{l}{L_{\omega}}}$$
(3.16)

$$A_{\alpha} = \frac{I_0(1-R)}{2E} \frac{1}{v_D} \frac{\delta}{1-\delta^2}$$
(3.17)

gde su  $\delta = \alpha L_{\omega}$ ,  $v_D = \frac{D_E}{L_{\omega}}$ ,  $\sigma_i = \frac{D_E}{s_i L_{\omega}}$  ( $i=g,b$ ).

Generisani nosioci mogu izazvati u poluprovodnicima različite toplotne i elastične pojave putem deekscitacionih procesa. Naime, postoji više načina kako nosioci izazivaju pojavu toplotnih talasa. Drugim rečima, postoji više različitih toplotnih izvora unutar zapremine i na površini poluprovodnika. Dominantan je proces termalizacije nosilaca koji traje veoma kratko ( $\sim 10^{-11}$ s), a u toku koga fotogenerisani nosioci predaju višak svoje energije  $\Delta E$  kristalnoj rešeci poluprovodnika. Ovaj proces se može modelovati kao brz toplotni izvor u uzorku,  $H^T(z)$ , i može se predstaviti relacijom:

$$H^T(z) = \gamma_G \frac{\alpha I_0(1-R)}{K} \frac{\Delta E}{E} e^{\alpha z}$$
(3.18)

gde je  $\gamma_G$ -kvantna efikasnost generisanja nosilaca ( $\gamma_G \approx 1$ ),  $I_0$ -intenzitet upadnog laserskog zraka,  $R$ -optička reflektivnost površine uzorka,  $K$ -toplotna provodnost uzorka,  $\alpha$ -koeficijent optičke apsorpcije. Osim navedenog, FA signalu doprinose i procesi rekombinacije u zapremini i na površini uzorka jer su praćeni oslobađanjem toplote. Zapreminski toplotni izvor  $H^{BR}(z)$  se opisuje izrazom:

$$H^{BR}(z) = \gamma_R \frac{E_g}{K\tau} \Delta n(z)$$
(3.19)

gde je  $\gamma_R$ -koeficijent zapreminske rekombinacije ( $\gamma_R \approx 1$ ), dok se površinski toplotni izvori predstavljaju jednačinama:

$$\begin{aligned} H_g^{SR} &= s_g E_g \Delta n(0) \\ H_b^{SR} &= s_b E_g \Delta n(-l) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Ovi tipovi toplotnih izvora se svrstavaju u spore jer je vreme trajanja ovih rekombinacionih procesa između  $10^{-6}$  i  $10^{-3}$  s.

Raspodela temperature unutar poluprovodnog uzorka je periodična i može se predstaviti kao suma termalizacije  $\Phi^T(z)$ , zapreminsko-rekombinacione  $\Phi^{BR}(z)$  i površinsko-rekombinacione  $\Phi^{SR}(z)$  komponente:

$$\Phi(z) = \Phi^T(z) + \Phi^{BR}(z) + \Phi^{SR}(z). \quad (3.21)$$

Periodične komponente temperaturne raspodele se mogu odrediti rešavanjem sistema toplotnih difuzionih jednačina:

$$\left( \frac{d^2}{dz^2} - k_i^2(\omega) \right) \Phi_i(z, \omega) = \begin{cases} 0, & i = g, b \\ -H_i(z, \omega), & i = s \end{cases} \quad (3.22)$$

gde je  $k_i(\omega) = \frac{1+j}{\mu_i(\omega)}$  kompleksni talasni broj toplotnih talasa,  $D_T$  je toplotna difuzivnost

materijala,  $\mu_i(\omega) = \left( \frac{2D_T}{\omega} \right)^{1/2}$  je toplotna difuziona dužina, dok  $H_i(z, \omega)$  predstavlja toplotne

izvore u uzorku. Pretpostavlja se da se pobudno zračenje apsorbuje samo u uzorku (nema apsorpcije u gasu) tj. da toplotni izvori postoje samo u uzorku. Toplotni izvor u poluprovodnom uzorku dovoljno je predstaviti samo kao sumu termalizacione i zapreminsko-rekombinacione komponente:  $H(z) = H^T(z) + H^{BR}(z)$ .

U oblasti niskih učestanosti modulacije, kada je debljina uzorka  $l$  manja od toplotne difuzione dužine  $\mu$  (toplotno tanak uzorak) dominantan doprinos temperaturnoj raspodeli daju termalizaciona i zapreminska-rekombinaciona komponenta, a sve tri komponente sa porastom učestanosti opadaju kao  $1/f$ . Na učestanostima modulacije pri kojima je debljina uzorka veća od toplotne difuzione dužine,  $l > \mu$  (uslov za toplotno debeo uzorak), termalizaciona i zapreminska-rekombinaciona komponenta opadaju sa nagibom  $f \exp[-l(\pi f/D_T)^{1/2}]$ . Sa daljim porastom učestanosti zapreminska-rekombinaciona komponenta ponovo menja svoj nagib zbog toga što difuziona dužina nosilaca postaje veća od toplotne difuzione dužine  $L_\omega > \mu$  i tada ona postaje dominantna. Prema tome, na visokim učestanostima modulacije "elektronske"



komponente (zapreminska i površinska rekombinaciona komponenta) određuju promenu temperature na zadnjoj površini uzorka.

Razvijen teorijski model za FA efekat pretpostavlja da doprinos FA signalu daju pored termodifuzionog efekta i termoelastični i elektronski deformacioni efekti [34]. Stoga se FA signal  $S$  može prikazati kao suma termodifuzione  $S^{TD}$ , termoelastične  $S^{TE}$  i elektronske deformacione komponente  $S^{ED}$ :

$$S = S^{TD} + S^{TE} + S^{ED}. \quad (3.23)$$

Termodifuzionu komponentu se, prema Rosencwaig-Gersho-ovom modelu [31], može opisati izrazom

$$S^{TD} = \gamma \frac{P_0}{T_0} \frac{\Phi(-l)}{k_b l_b} \quad (3.24)$$

gde je  $\gamma$ -adijabatska konstanta,  $P_0$  i  $T_0$  su pritisak i temperatura okoline,  $k_b = \frac{1+j}{\mu_b}$ , gde je  $\mu_b$ -termodifuzionu dužina gasa u ćeliji,  $l_b$  je rastojanje između uzorka i mikrofonske membrane, a  $l$ -debljina uzorka. U ovom izrazu se pretpostavlja da je pozadina gas (vazduh) pa je  $k_b l_b \ll 1$  i  $k_b^2 \ll q_b^2$ , gde je  $q_b$ -konstanta prostiranja akustičkog talasa. Termodifuzionu komponentu FA signala je posledica toplotnih difuzionih procesa u uzorku i zavisi od periodične promene temperature,  $\Phi(-l)$ , na površini uzorka ( $z=-l$ ).

Termoelastična komponenta opisuje termalno širenje i termoelastično savijanje površine uzorka kao posledica stvaranja toplote tokom termalizacionih i rekombinacionih procesa nosilaca. Ukoliko je uzorak izotropan, tanak disk koji ima cilindričnu simetriju oko  $z$ -ose, termoelastični pomeraj je dat izrazom za savijanje zadnje njegove površine,  $u_z^{TE}(r,-l)$ . Tada se termoelastična komponenta FA signala može izraziti relacijom

$$S^{TE} = \frac{\gamma P_0}{V_m} \int_0^R 2\pi r u_z^{TE}(r,-l) dr \quad (3.25)$$

gde je  $V_m = R_m^2 \pi l_b$  mikrofonska detekciona zapremina,  $R_m$  i  $R$  su poluprečnici mikrofona i uzorka, respektivno. Termoelastičan pomeraj površine uzorka je zavisn od njegove srednje temperature.

Elektronska deformaciona komponenta FA signala opisuje lokalno naprezanje koje nastaje usred prisustva fotogenerisanih nosilaca, a koje uslovljava pojavu akustičnih talasa u

poluprovodnom materijalu. Elektronsko naprezanje se linearno menja sa promenom gustine fotogenerisanih nosilaca [34]

$$\varepsilon^{ES}(z) = d\Delta n(z) \quad (3.26)$$

gde  $d = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial E_G}{\partial p} \right)_T$  predstavlja promenu energijskog procepa sa pritiskom pri konstantnoj temperaturi. Ona izaziva pomeranje površine uzorka, a definiše se slično termoelastičnoj komponenti:

$$S^{ED} = \frac{\gamma P_0}{V_m} \int_0^R 2\pi r u_z^{ED}(r, -l) dr \quad (3.27)$$

gde je  $u_z^{ED}(r, -l)$  elastično savijanje površine uzorka.

### 3.5. Elektronska disperziona spektroskopija (EDS)

EDS je efikasna metoda za određivanje sastava materijala tj. identifikaciju elemenata u uzorcima, a radi u sklopu skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ova tehnika koristi X-zrake emitovane iz uzorka za vreme bombardovanja elektronskim snopom. Tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom iz SEM-a pojedini elektroni površinskih atoma bivaju izbačeni. Nastalu vakanciju popunjava elektron sa višeg nivoa pri čemu se emituje X-zrak kao posledica zakona održanja energije za ova dva elektrona različite energije veze. EDS detektor meri broj emitovanih X-zraka u zavisnosti od energije. Obzirom da je energija X-zraka karakteristika elementa iz koga je X-zrak emitovan, dobijeni spektar energije u zavisnosti od relativnog odbroja detektovanih X-zraka je korišćen za kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku.

Ispitivanja naših uzoraka ovom metodom su izvršena u Grupi za fiziku čvrstog stanja na Univerzitetu Aristotel u Solunu.

### 3.6. Emisiona spektrohemijska analiza (ESA)

Sadržaj Ni, kao mikroelementa u PbTe, određivan je emisionom spektrohemijskom metodom na spektrografu velike disperzije sovjetske proizvodnje Model STE-1, koji ima kombinaciju rešetke i prizme. Sprašeni uzorci PbTe(Ni) su izmešani sa grafitom u odnosu 1:1

i sa 30 mg ove smeše su ispunjene grafitne anode. Uzorci su sagorevani do kraja u jednosmernom luku, pri jačini struje od 10A i u kontrolisanoj atmosferi (Ar+O), sa rastojanjem elektroda od 5 mm i primenom rotirajućeg stepenog sektora sa odnosom 2:1. Spektrogrami su snimljeni na mikrofilmu EFKA N. Intenziteti analitičkih linija su mereni u odnosu na linije germanijuma kao unutrašnjeg standarda. Celokupna preciznost metode iznosila je  $\pm 12\%$ . Tačnost je kontrolisana pomoću međunarodnih referentnih uzoraka (USGS-G-1, USGS-W-1, ZGI-TB, ZGI-KH, *Flanagan*, 1973; BX-N i DT-N, *de la Roche* i *Govindaraju*, 1973).

Emisiona spektrohemijska analiza naših uzoraka je urađena na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu.

### **3.7. Auger-ova elektronska spektroskopija (AES)**

Auger-ova elektronska spektroskopija (AES) predstavlja jednu od najčešće korišćenih tehnika za analizu površinskih slojeva uzorka. Uzorak se ozračuje snopom visokoenergijskih elektrona (2-50 keV) koji imaju dovoljnu energiju da jonizuju sve elektronske nivoe atoma lakših elemenata i niže (*core*) nivoe (*K*, *L*) u atomima težih elemenata. Upadni elektroni uspevaju da izbiju pojedine elektrone iz *core* stanja atoma sa površine uzorka. Upražnjeno mesto se može popuniti elektronom iz spoljašnje ljuske tog istog atoma što je praćeno oslobađanjem razlike u energiji između ova dva nivoa. Ukoliko se ova energija preda nekom elektronu iz spoljašnje ljuske on biva izbačen iz atoma sa energijom  $E = E_{core} - (E_{S1} + E_{S2})$ , gde su  $S_1$  i  $S_2$  elektronska stanja u spoljašnjoj ljusci. Energije orbitala u atomu su specifične za svaki element pojedinačno, te stoga na osnovu dobijenog Auger-ovog spektra se može odrediti sastav površine, a u nekim slučajevima i vrsta veze prisutnih atoma (*bonding state*). Auger-ov spektar prikazuje raspodelu emitovanih elektrona po kinetičkoj energiji, pri čemu svaki element u uzorku daje karakterističan spektar sa pikovima (maksimumima intenziteta signala) na svojstvenim kinetičkim energijama. Intenzitet signala je proporcionalan broju emitovanih Auger-ovih elektrona. Energija elektrona emitovanih sa površine materijala najčešće je u opsegu 50 eV do 3 keV.

AES merenja na našim uzorcima su urađena na Institutu "Jožef Štefan" u Ljubljani.

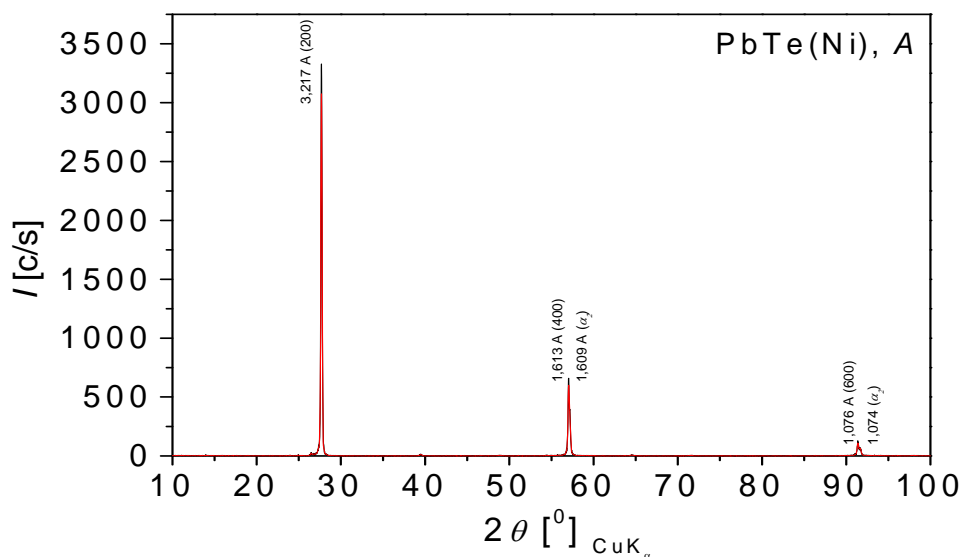
## 4. REZULTATI MERENJA

### 4.1. Rezultati EDS i ESA

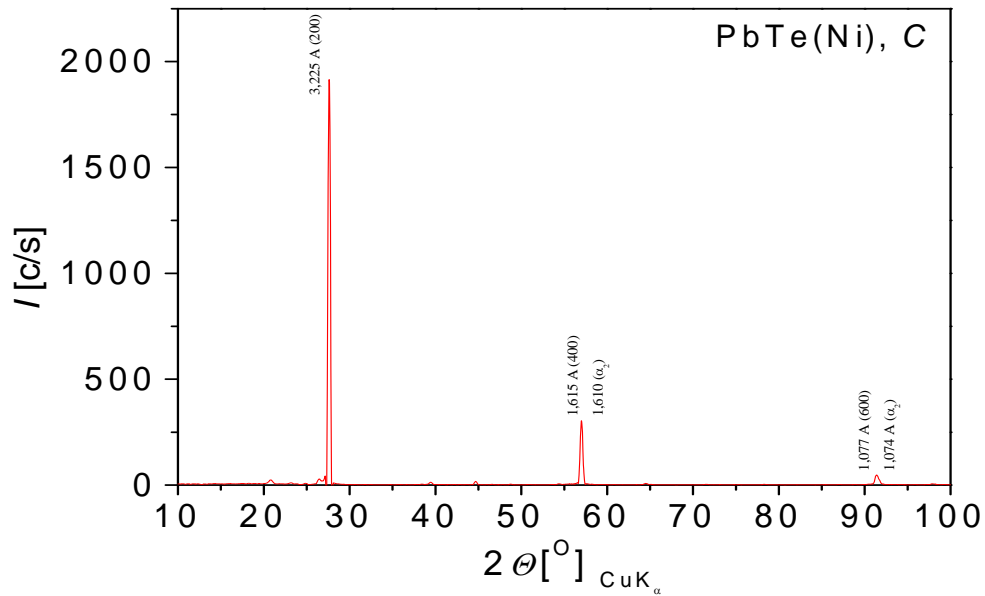
EDS metodom je utvrđena koncentracija Ni samo u jednom uzorku PbTe(Ni) i ona iznosi 0.29 % Ni (u daljem tekstu: uzorak A). ESA metodom je izvršena analiza sastava oba uzorka koja je pokazala da drugi uzorak ima malo veći sadržaj nikla (u daljem tekstu: uzorak C). Očekivani sadržaj Ni u uzorku C nalazi se u intervalu (0.8-1) %.

### 4.2. Rezultati rendgenostrukturne analize

Na slikama 4.1. i 4.2. je dat prikaz spektara difrakcije (difraktograma) uzoraka A i C, sa jasnim pikovima i naznačenom pripadnošću kristalnim ravnima. Brojčani podaci koji odgovaraju prikazanim difraktogramima dati su u tabelama 4.1. i 4.2. Ovim rezultatima je potvrđeno da oba uzorka imaju monokristalnu kubičnu strukturu rešetke. Upotrebom postojećeg programa za izračunavanje srednje vrednosti konstante kubne rešetke na osnovu snimljenih difraktograma dobijene su vrednosti:  $a(\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-A})=6.455(4)\text{Å}$ , odnosno  $a(\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-C})=6.460(2)\text{Å}$ .



Slika 4.1. Spektar difrakcije uzorka A



*Slika 4.2. Spektar difrakcije uzorka C*

Ovom metodom nije bilo moguće ustanoviti uticaj prisutnog Ni na konstantu kristalne rešetke PbTe zbog toga što je njegova količina vrlo mala. Očekivali bismo da bi tek koncentracija od oko 5% Ni ugrađenog u rešetku PbTe izazvala merljivu promenu parametra rešetke.

*Tabela 4.1. Podaci dobijeni rendgenostrukturnom analizom uzorka A ( $\theta$ -ugao difrakcije,  $d$ -međuravansko rastojanje,  $I$ -relativan intenzitet pika,  $hkl$ -Miller-ovi indeksi)*

$2\theta [^\circ]$	$d [\text{Å}]$	$I [\%]$	$(hkl)$
24.965	3.564	0.5	
26.490	3.362	1	
27.710	3.217	100	(200)
39.500	2.28	0.5	
46.555	1.949	0.5	
48.885	1.862	0.5	
51.130	1.785	0.5	
54.380	1.686	0.5	
57.035	1.613	19	(400)
57.220	1.609	10	(400)
64.535	1.443	0.5	
66.545	1.404	0.5	
71.634	1.316	0.5	(422)
88.785	1.101	0.5	
91.400	1.076	4	(600)
91.695	1.074	2	(600)
97.335	1.026	0.5	
98.015	1.021	0.5	(620)

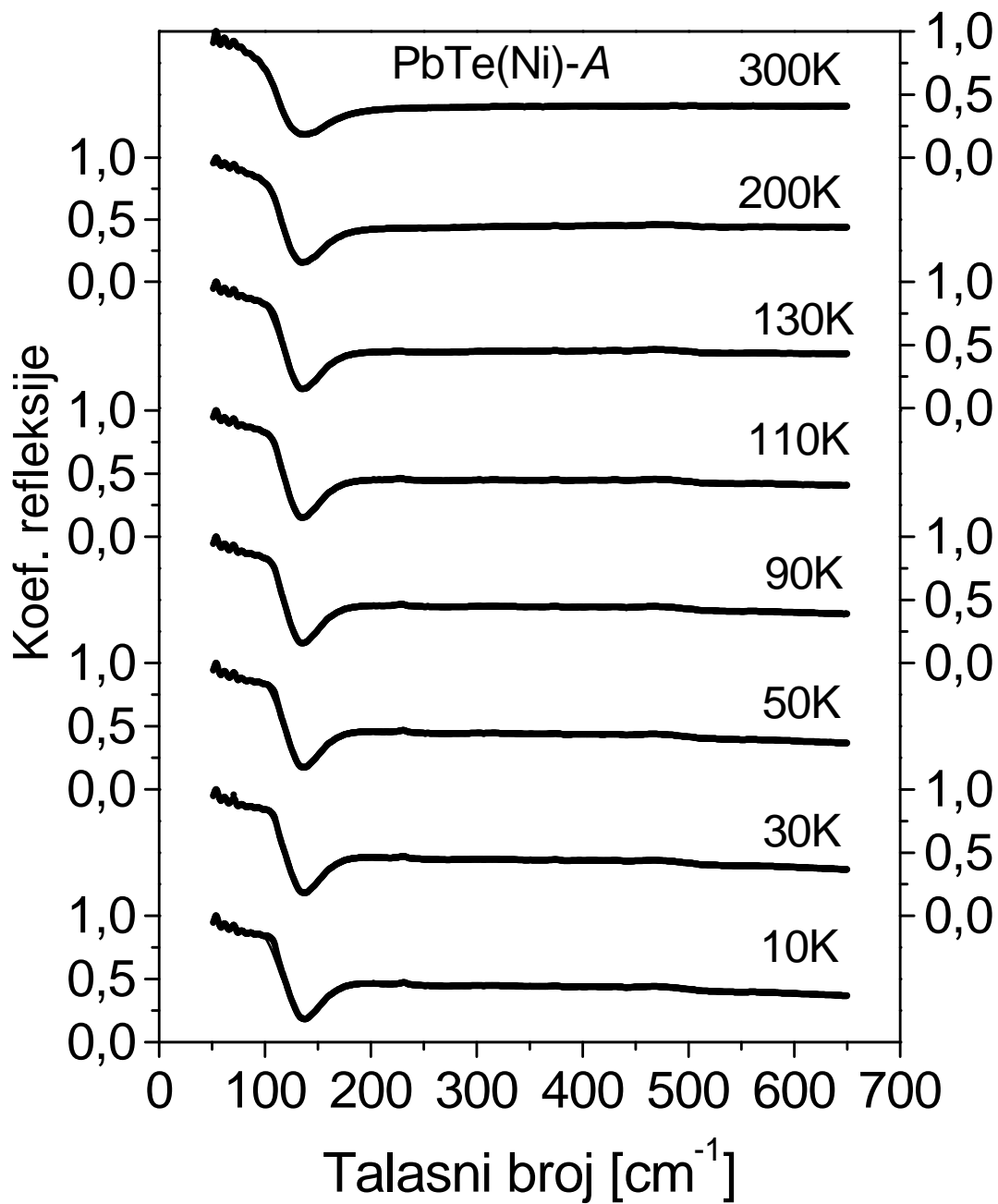
**Tabela 4.2.** Podaci dobijeni rendgenostrukturnom analizom uzorka C ( $\theta$ -ugao difrakcije,  $d$ -međuravansko rastojanje,  $I$ -relativan intenzitet pika,  $hkl$ -Miller-ovi indeksi)

$2\theta$ [°]	$d$ [Å]	$I$ [%]	( $hkl$ )
10.125	8.729	1	
10.365	8.528	1	
14.295	6.191	1	
20.820	4.263	1	
23.235	3.825	1	(111)
24.890	3.574	1	
26.415	3.371	1	
27.640	3.225	100	(200)
37.630	2.388	1	
39.480	2.281	1	(200)
44.695	2.026	1	
48.810	1.864	1	(222)
54.420	1.685	1	
56.970	1.615	12	(400)
57.155	1.610	7	(400)
61.749	1.501	1	(331)
62.035	1.495	1	
64.550	1.443	1	(420)
71.600	1.317	1	(422)
78.420	1.219	1	(511)
79.275	1.208	1	
91.340	1.077	2	(600)
91.675	1.074	1	(600)
97.905	1.021	1	

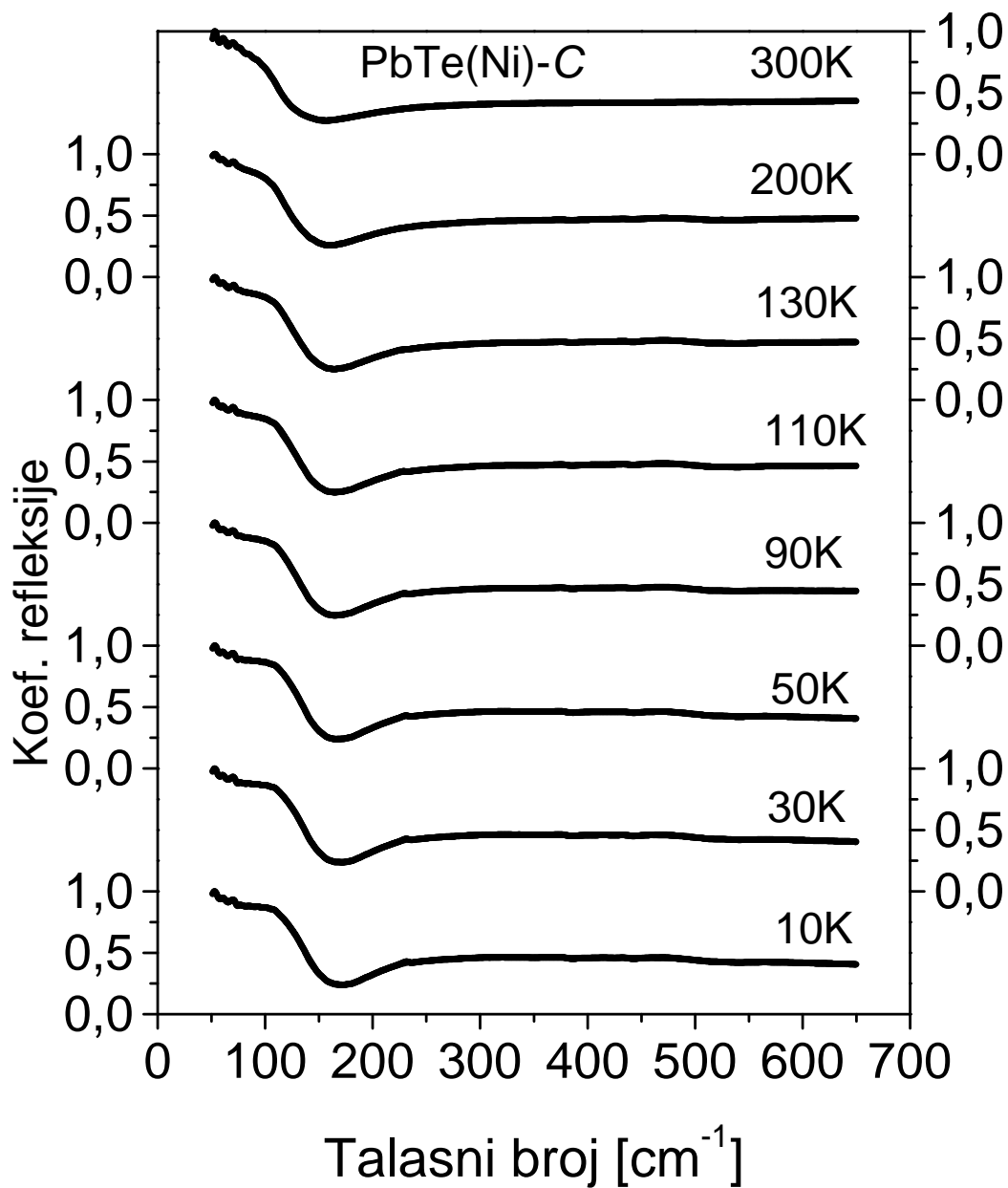
### 4.3. Rezultati merenja u dalekoj infracrvenoj oblasti spektra

Infracrvena spektroskopija je veoma često korišćena metoda za proučavanje uskozonskih poluprovodnih materijala. Zahvaljujući polarnosti molekula PbTe tj. posedovanja dipolnog momenta koji se menja tokom vibracija rešetke karakterističnim učestanostima, ovu vrstu kristala je moguće ispitivati metodom IC spektroskopije. Zbog jasno izraženih rezonantnih pojava u dalekom infracrvenom delu spektra navedena metoda pruža informaciju o fononskim osobinama i primesnim stanjima za ovu vrstu materijala. Monokristalni uzorci niklom dopiranog PbTe grade kubnu, površinski centriranu NaCl rešetku koja ima aktivne IC modove. Pošto nisu prozirni mogu se koristiti za merenje koeficijenta refleksije.

Izgled refleksionih spektara u IC oblasti veoma zavisi od koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja. Količina dopanata ima neposredan uticaj na koncentraciju slobodnih nosilaca.



Slika 4.3. Spektri refleksije PbTe(Ni) -A u temperaturnom opsegu 10-300K



*Slika 4.4. Spektri refleksije PbTe(Ni)- C u temperaturnom opsegu 10-300K*

Naša merenja su sprovedena na dva uzorka PbTe(Ni) (A i C) sa različitim sadržajem Ni. Infracrveni refleksioni spektri su mereni u talasnom opsegu 50-700  $\text{cm}^{-1}$  i temperaturnom opsegu 10K-300K. IC refleksioni spektri za ove monokristalne uzorke su prikazani na [slikama 4.3.-4.7.](#)

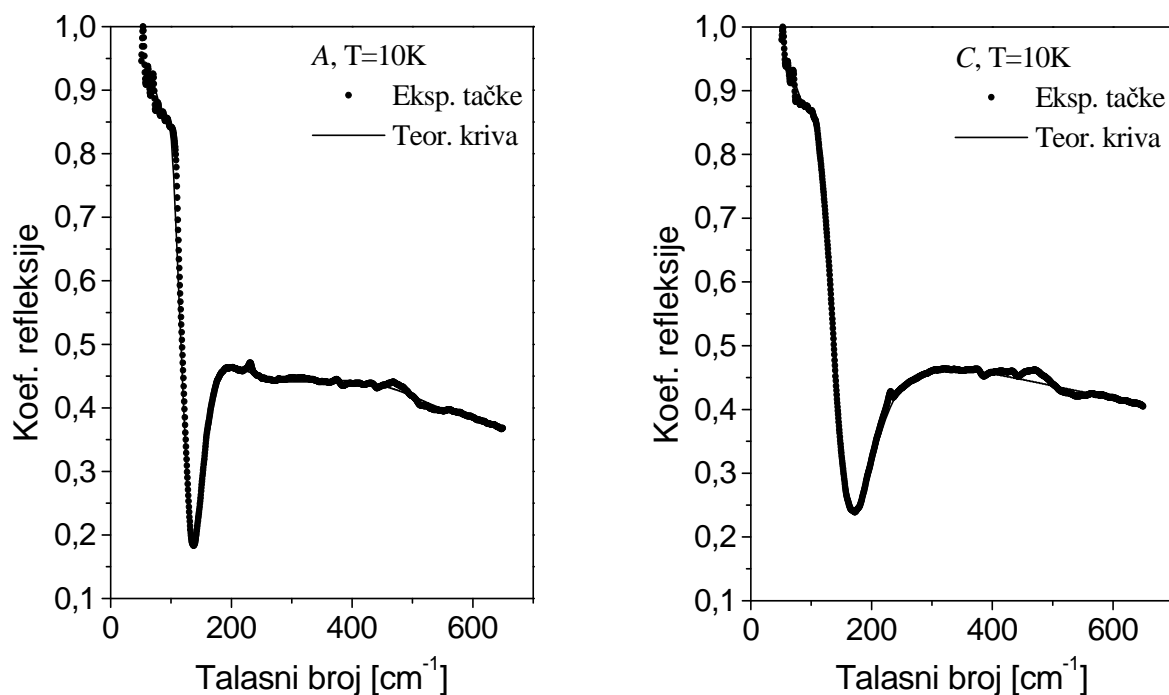
Minimum refleksije se javlja na oko 135  $\text{cm}^{-1}$  za uzorak A, odnosno, na oko 165  $\text{cm}^{-1}$  za uzorak C. Uočavamo da se pri snižavanju temperature položaj globalnog minimuma za



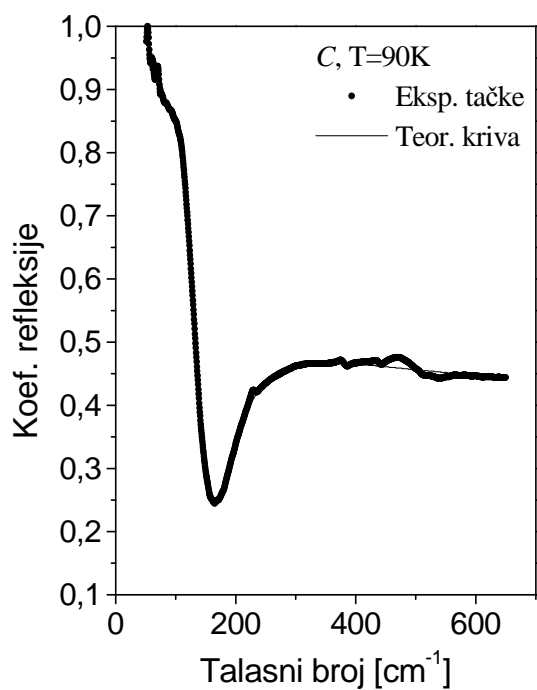
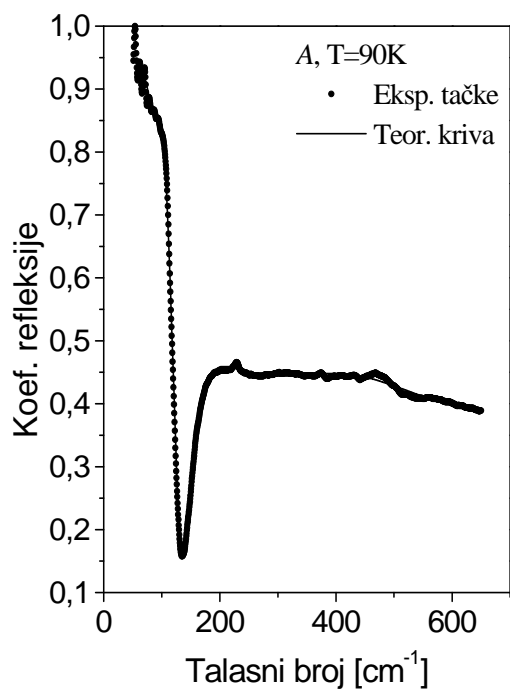
uzorak *A* vrlo malo pomera ka višim talasnim brojevima, dok je za uzorak *C* ova tendencija neznatno izraženija. Pored toga, primetna je razlika u dubini globalnog minimuma refleksionih spektara za dva različita uzorka.

Na učestanostima nižim od globalnog minimuma kod oba uzorka primetni su slabo izraženi lokalni maksimumi refleksije, na  $61\text{ cm}^{-1}$  i  $70\text{ cm}^{-1}$  koji se ispoljavaju na svim temperaturama.

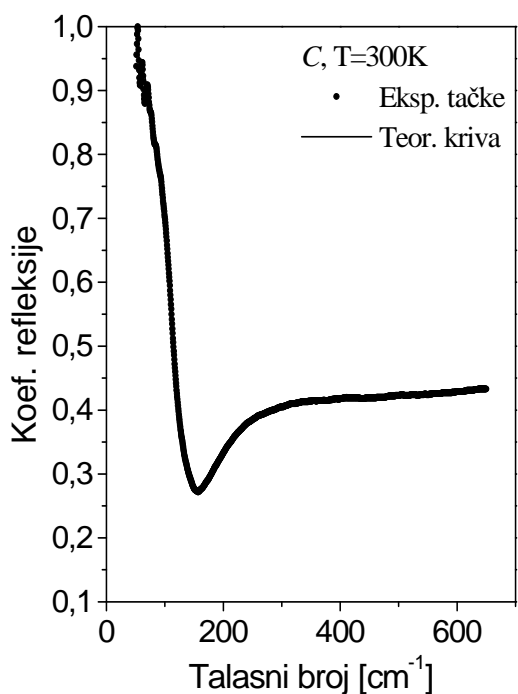
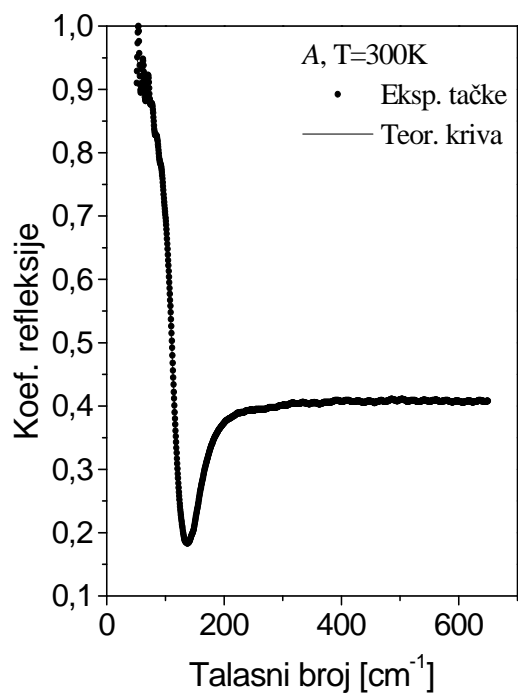
Takođe, na učestanostima većim od učestanosti globalnog minimuma uočavaju se maksimumi refleksije na  $230\text{ cm}^{-1}$  i  $460\text{ cm}^{-1}$ , koji dolaze do izražaja na temperaturama nižim od sobne (počev od  $200\text{ K}$  naniže). Položaji nabrojanih pikova (maksimuma refleksije) ne menjaju se sa promenom temperature, niti sa promenom koncentracije nikla.



*Slika 4.5. Spektar refleksije na temperaturi  $T=10\text{K}$  za uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-A}$  (levo) odnosno uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-C}$  (desno)*



*Slika 4.6. Spektar refleksije na temperaturi  $T=90\text{K}$  za uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-A}$  (levo) odnosno uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-C}$  (desno)*



*Slika 4.7. Spektar refleksije na temperaturi  $T=300\text{K}$  za uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-A}$  (levo) odnosno uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})\text{-C}$  (desno)*

#### 4.4. Rezultati merenja metodama Van der Pauw i Hall-a

Van der Pauw i Hall-ovim merenjima određene su specifična električna otpornost ( $\rho$ ), koncentracija ( $n$ ) i pokretljivost ( $\mu$ ) slobodnih nosilaca na dve temperature, 300K i 77K. Rezultati merenja transportnih veličina za uzorke A i C dati su u tabelama 4.3. i 4.4., respektivno. Oba uzorka su  $n$ -tipa, pa se transportni parametri odnose na elektrone kao većinske nosioce. Primetno je, i kod uzorka A i kod uzorka C, da se pri nižoj temperaturi (77K) specifična otpornost i koncentracija elektrona malo smanjuju, a pokretljivost elektrona povećava u odnosu na vrednosti pri sobnoj temperaturi. Koncentracije većinskih nosilaca su reda veličine  $10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , što je značajno niža vrednost u odnosu na koncentraciju većinskih nosilaca u čistom PbTe ( $n \sim 10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ).

Vrednosti za pokretljivost elektrona na sobnoj i niskoj temperaturi su istog reda veličine kao i literaturne vrednosti [25] za čist PbTe ( $\mu_n(300\text{K})=1.73 \times 10^3$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_n(77\text{K})=3.16 \times 10^4$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ). Ipak, pokretljivost elektrona na 300K za uzorak A je nešto veća, a za uzorak C manja od vrednosti za pokretljivost čistog PbTe.

**Tabela 4.3.** Rezultati Hall-ovih merenja na uzorku PbTe(Ni)-A

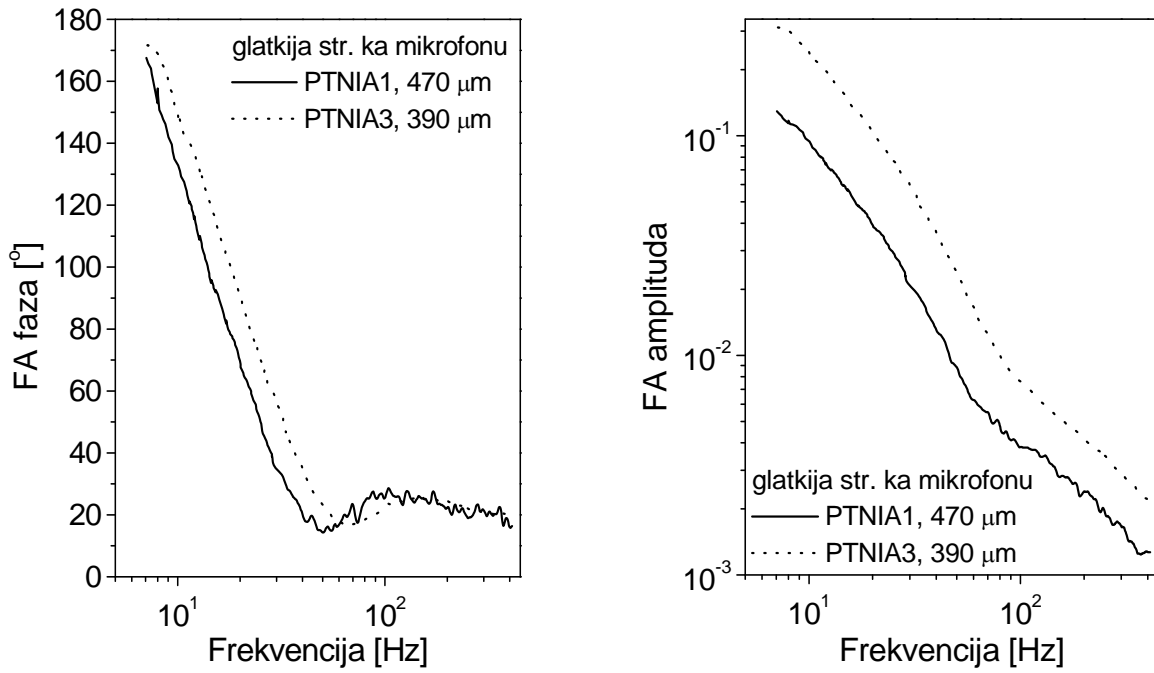
$T$ [K]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]
77	$5.16 \times 10^{15}$	$1.5 \times 10^4$	0.081
300	$9.1 \times 10^{15}$	$2.8 \times 10^3$	0.245

**Tabela 4.4.** Rezultati Hall-ovih merenja na uzorku PbTe(Ni)-C

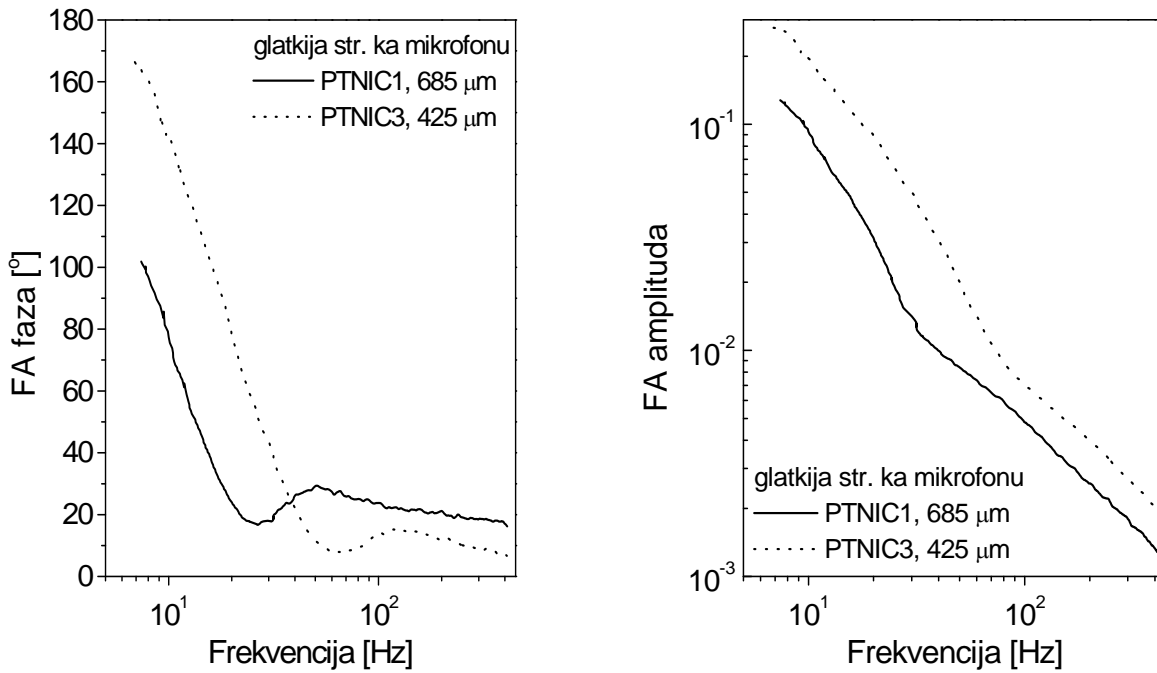
$T$ [K]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]
77	$1.85 \times 10^{16}$	$1.08 \times 10^4$	0.031
300	$2.43 \times 10^{16}$	$1.13 \times 10^3$	0.227

#### 4.5. Rezultati merenja fotoakustičnom metodom

Ovom metodom, koja je detaljno opisana u odeljku 3.3., izmerili smo fazu i amplitudu FA signala u funkciji učestanosti modulacije laserskog snopa (fazni i amplitudski spektar) za uzorke A i C. Snimani su FA spektri uzoraka čija je debljina postupno snižavana postupkom poliranja. Na slici 4.8 su prikazani fazni i amplitudski spektri za uzorak A debljine 470  $\mu\text{m}$  i



**Slika 4.8.** Fazni (levo) i amplitudski (desno) FA spektar za dve debljine uzorka PbTe(Ni)-A



**Slika 4.9.** Fazni (levo) i amplitudski (desno) FA spektar za dve debljine uzorka PbTe(Ni)-C

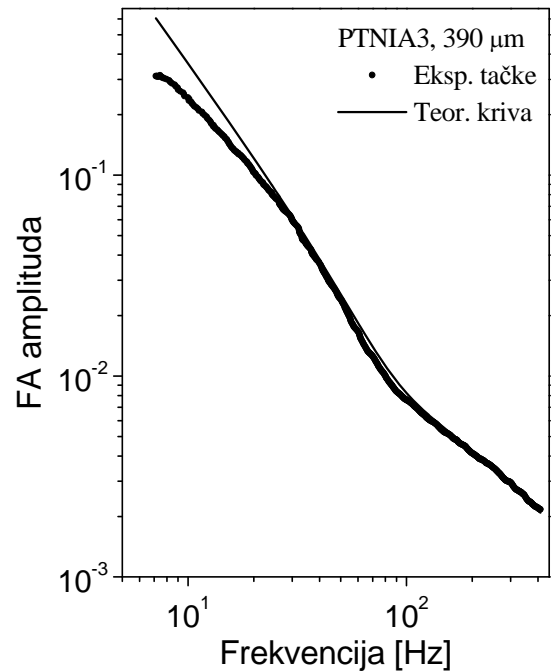
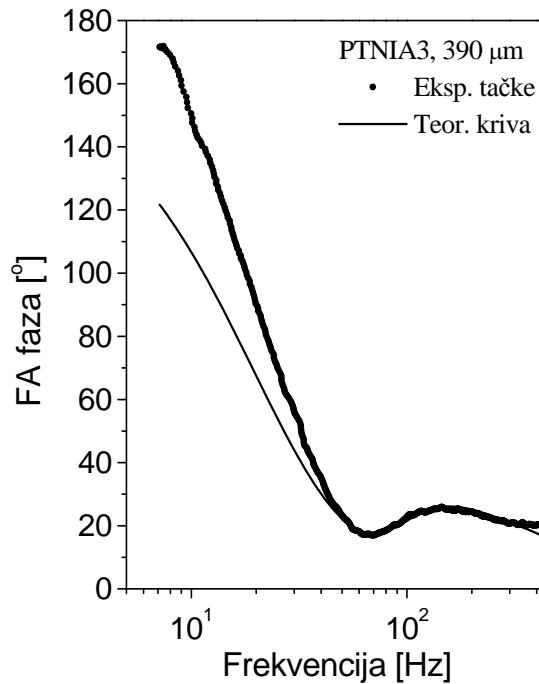
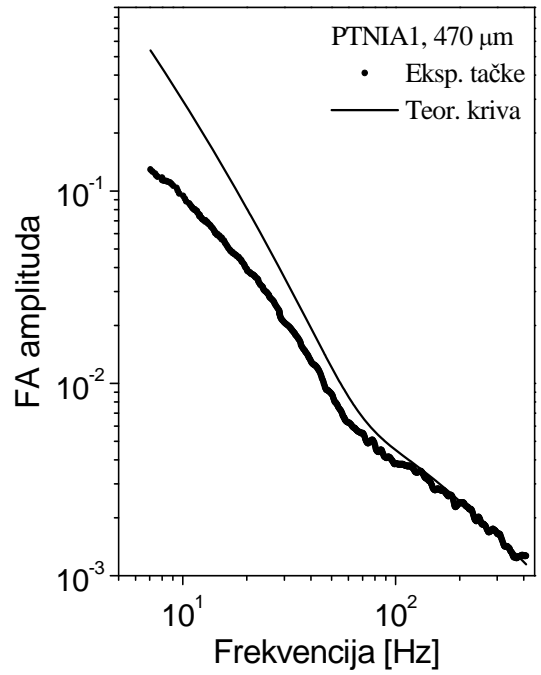
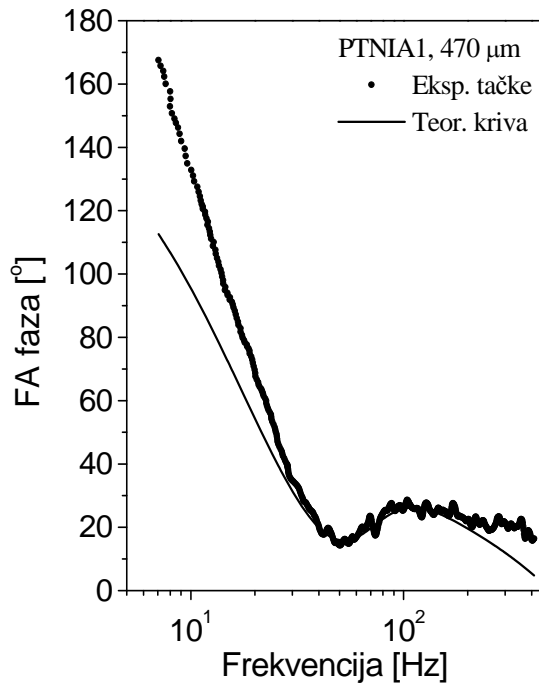
390  $\mu\text{m}$ , kada je uzorak okrenut glatkijom stranom ka mikrofONU. Takođe, FA spektri za uzorak *C* za debljine 685  $\mu\text{m}$  i 425  $\mu\text{m}$  su predstavljeni na slici 4.9. FA spektri su snimljeni i za položaj uzoraka kada su hrapavijom stranom okrenuti ka mikrofONU, koji su vrlo slični navedenima, pa smo njihov prikaz izostavili.

Numeričkom analizom izmerenih FA spektara određivali smo neke toplotne i elektronske transportne parametre poluprovodničkog materijala PbTe(Ni) kroz postupak usaglašavanja teorijskih FA signala sa eksperimentalnim. Teorijski FA signali se izračunavaju na osnovu višeparametarskog modela, opisanog u poglavlju 3.3., a po kome je napravljen program za fitovanje. Ovaj program omogućava korisniku da bira parametre koje će fitovati, bilo da je u pitanju samo jedan, više njih ili svi istovremeno. Takođe, korisnik ima mogućnost da bira "korak" promene parametara u toku fitovanja, kao i njihove granične vrednosti (najmanju i najveću dozvoljenu vrednost). Greške u postupku fitovanja se procenjuju po jednom od četiri moguća kriterijuma:

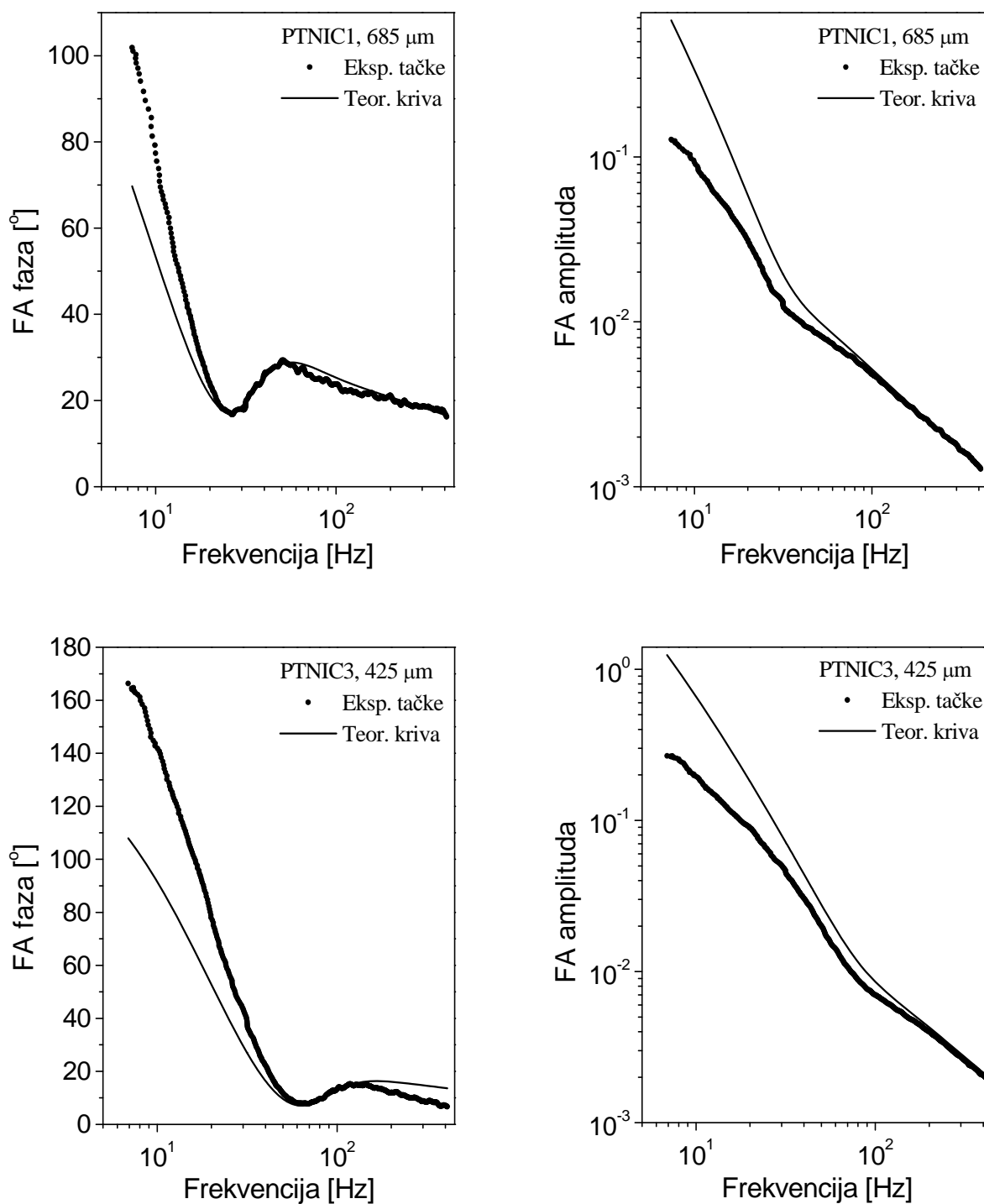
- a) suma apsolutnih razlika između eksperimentalnih i računatih vrednosti
- b) suma kvadrata razlike između eksperimentalnih i računatih vrednosti
- c) suma relativnih grešaka
- d) suma kvadrata relativnih grešaka.

Rezultati usaglašavanja eksperimentalnih i teorijskih spektara u vidu najpovoljnijih parametara za naša dva uzorka su dati u tabelama 4.5. i 4.6., gde je  $d$ -debljina uzorka,  $D$ -koeficijent difuzije manjinskih nosilaca,  $\tau$ -vreme relaksacije generisanih nosilaca,  $\alpha$ -koeficijent optičke apsorpcije,  $D_T$ -toplotna difuzivnost materijala,  $s_g$  i  $s_b$  -brzina rekombinacije generisanih nosilaca na prednjoj odnosno zadnjoj strani uzorka. Teorijske (ufitovane) krive su predstavljene punom linijom na slikama 4.10. i 4.11.

Primećuje se da usaglašenost teorijskih i eksperimentalnih krivih (pre svega amplitudskih) nije zadovoljavajuća na učestanostima nižim od 100 Hz. Razlog tome je slabija osetljivost elektretskog mikrofona u opsegu niskih učestanosti dok u opsegu 100 Hz do 600 Hz mikrofON ima linearnu karakteristiku.



**Slika 4.10.** Fazni (levo) i amplitudski (desno) dijagrami uzorka PbTe(Ni)-A debljine 470  $\mu\text{m}$ , odnosno, 390  $\mu\text{m}$  kada je uzorak glatkijom stranom okrenut ka mikrofonu. Punom linijom su prikazani teorijski (ufitovani) dijagrami, a tačkicama-eksperimentalni rezultati.



*Slika 4.11. Fazni (levo) i amplitudski (desno) dijagrami uzorka PbTe(Ni)-C debljine 685 μm, odnosno, 425 μm kada je uzorak glatkijom stranom okrenut ka mikrofONU. Punom linijom su prikazani teorijski (ufitovani) dijagrami, a tačkicama-eksperimentalni rezultati.*

**Tabela 4.5.** Vrednosti FA parametara određene postupkom numeričke analize (fitovanja) za uzorak PbTe(Ni)-A

uzorci	PTNIA1	PTNIA2	PTNIA3	PTNIA4	PTNIA1/ PTNIA3	PTNIA2/ PTNIA4
orijentacija glatkije strane uzorka	ka mikrofonu	ka laseru	ka mikrofonu	ka laseru	ka mikrofonu	ka laseru
$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	470	470	390	390	470/390	470/390
$D$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$2.25 \times 10^{-3}$	$2.39 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.39 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$
$\tau$ [s]	$3.24 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$2.35 \times 10^{-4}$	$2.67 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$
$\alpha$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	$2.6 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$	$9.6 \times 10^4$	$3.4 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$
$s_b$ [m/s]	0.9	1.1	3.1	3.1	1.3	1.1
$s_g$ [m/s]	0.4	0.25	0.64	0.25	0.42	0.25
$D_T$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$1.86 \times 10^{-6}$	$1.87 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$	$1.87 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$	$1.87 \times 10^{-6}$

**Tabela 4.6.** Vrednosti FA parametara određene postupkom numeričke analize (fitovanja) za uzorak PbTe(Ni)-C

uzorci	PTNIC1	PTNIC2	PTNIC3	PTNIC4	PTNIC1/ PTNIC3	PTNIC2/ PTNIC4
orijentacija glatkije strane uzorka	ka mikrofonu	ka laseru	ka mikrofonu	ka laseru	ka mikrofonu	ka laseru
$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	685	685	425	425	625/425	625/425
$D$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$2.18 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-3}$	$2.18 \times 10^{-3}$	$2.18 \times 10^{-3}$	$2.18 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-3}$
$\tau$ [s]	$3.81 \times 10^{-5}$	$3.18 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$
$\alpha$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	$9.2 \times 10^4$	$9.4 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$
$s_b$ [m/s]	24.2	50.2	10.3	47	105	118
$s_g$ [m/s]	25.3	33.9	48	9.3	45	52
$D_T$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$1.64 \times 10^{-6}$	$1.65 \times 10^{-6}$	$1.63 \times 10^{-6}$	$1.64 \times 10^{-6}$	$1.64 \times 10^{-6}$	$1.65 \times 10^{-6}$

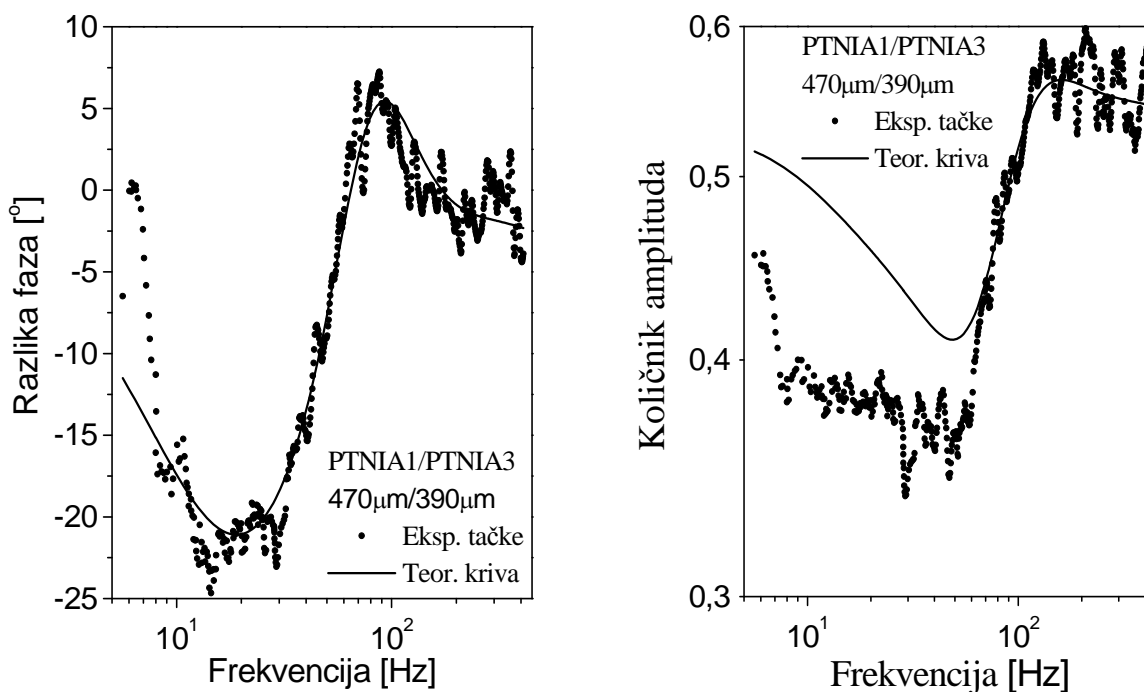
Očigledno je, dakle, da treba izvršiti korekciju eksperimentalnih dijagrama uzimajući u obzir frekventne karakteristike elektretskog mikrofona. U tu svrhu se najčešće koristi tanka aluminijumska folija kao referentni uzorak. Daleko bolji način je određivanje uporednih



(normalizovanih) fotoakustičnih dijagrama na osnovu pojedinačnih FA spektara izmerenih za dve različite debljine jednog istog uzorka. Na ovaj način se dobija odnos dva FA signala u funkciji učestanosti modulacije laserskog snopa koji, niti zavisi od karakteristika mikrofona, niti od mernog sistema,

$$\frac{\delta P_1(\omega)}{\delta P_2(\omega)} = A_m e^{j\Delta\varphi} \quad (4.1)$$

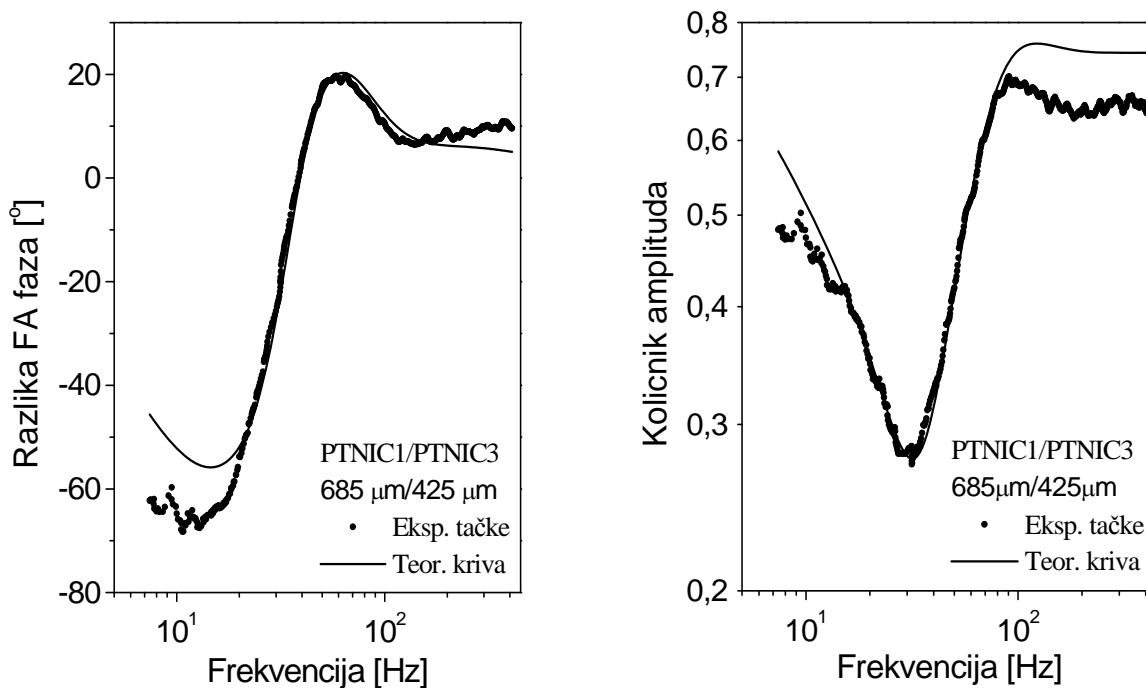
gde je  $A_m$ -odnos amplituda, a  $\Delta\varphi$ -razlika faza za FA signale merene za dve različite debljine jednog istog uzorka.



**Slika 4.12.** FA dijagram razlike faza (levo) i količnika amplitude (desno) za dve debljine uzorka *PbTe(Ni)-A*

Na slici 4.12. su prikazani dijagrami razlike faza i odnosa amplituda FA signala u funkciji učestanosti modulacije laserskog snopa, za uzorak *A* čija je početna debljina bila 470 µm, a koja je postupkom poliranja smanjena na 390 µm. Punom linijom su predstavljeni teorijski dijagrami dobijeni u postupku fitovanja parametara. Njihove vrednosti su date u tabeli 4.5. zajedno sa vrednostima parametara izračunatih na osnovu pojedinačnih nenormalizovanih FA dijagrama prikazanih na slici 4.10. Potpuno ista procedura sprovedena

je za uzorak *C* za dve njegove debljine 685  $\mu\text{m}$  i 425  $\mu\text{m}$ . Vrednosti za parametre određene kroz postupak fitovanja normalizovanih dijagrama prikazane su u tabeli 4.6., a sami dijagrami su predstavljeni na slici 4.13.



**Slika 4.13.** FA dijagram razlike faza (levo) i količnika amplitude (desno) za dve debljine uzorka *PbTe(Ni)-C*

Primećujemo da je kvalitet (stepen) usaglašenosti eksperimentalnih i teorijskih dijagrama nešto bolji nego u slučaju pojedinačnih spektara, ali nije jednako dobar u čitavom mernom opsegu učestanosti.

## 5. ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA

### 5.1. Daleki IC spektri refleksije i Auger-ova elektronska spektroskopija

Sprovedena numerička analiza refleksionih spektara zasnovana je na sledećem izrazu za dielektričnu propustljivost:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\prod_{j=1}^{m+n} (\omega^2 + i\gamma_{lj}\omega - \omega_{lj}^2)}{\omega^m \prod_{j=1}^m (\omega + i\gamma_{pj}) \prod_{j=1}^n (\omega^2 + i\gamma_{ij}\omega - \omega_{ij}^2)} \prod_{n=1}^p \frac{\omega^2 + i\gamma_{Ln}\omega - \omega_{Ln}^2}{\omega^2 + i\gamma_{0n}\omega - \omega_{0n}^2} \prod_{k=1}^q \frac{\omega^2 + i\gamma_{LOk}\omega - \omega_{LOk}^2}{\omega^2 + i\gamma_{TOk}\omega - \omega_{TOk}^2} \quad (5.1)$$

koji, pored ostalog, uzima u obzir postojanje spregnutih plazmon-fonon modova. Naime, kod ove vrste materijala ispoljava se jaka interakcija između čistog longitudinalnog moda osnovnog kristala i moda plazme.

Za slučaj jednokomponentne plazme ( $m=1$ ), kako je i u našem slučaju, vrednost plazma učestanosti može se odrediti na osnovu relacije [35]:

$$\prod_{j=1}^{n+1} \omega_{lj}^2 = \omega_p^2 \prod_{j=1}^n \omega_{ij}^2 \quad (5.2)$$

a ako je  $n=1$  onda  $\omega_{l1}$  i  $\omega_{l2}$  odgovaraju plazmon-fonon modovima, a  $\omega_{l1}$ -učestanosti transverzalnog moda  $\omega_{TO}$  osnovnog kristala.

Spareni plazmon-fonon modovi se definišu kao nule realnog dela dielektrične funkcije (5.1) i dati su relacijom:

$$2\omega_{l1,2} = \omega_{LO}^2 + \omega_p^2 \pm \left[ (\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_{TO}^2 \right]^{1/2} \quad (5.3).$$

U izrazu (5.1) prvim količnikom se modeluje sparivanje  $m$  plazmona i  $n$  fonona, drugim-fononski modovi primese, a trećim-nespareni fononski modovi osnovnog kristala. U jednačinama (5.1) i (5.2) oznake  $\omega_{ij}$  i  $\gamma_{ij}$  predstavljaju učestanosti i prigušenja spregnutih plazmon-fonon modova,  $\omega_p$  i  $\gamma_p$ -učestanost i prigušenje plazme,  $\omega_j$  i  $\gamma_j$ -učestanosti i prigušenja transverzalnih fonona,  $\omega_{Ln}$ ,  $\omega_{0n}$ ,  $\gamma_{Ln}$ ,  $\gamma_{0n}$  učestanosti i prigušenja koja odgovaraju modovima primese,  $\omega_{LOk}$ ,  $\omega_{TOk}$ ,  $\gamma_{LOk}$ ,  $\gamma_{TOk}$  učestanosti longitudinalnih i transverzalnih nesparenih fonona osnovnog kristala i njihova prigušenja i  $\varepsilon_{\infty}$ -visokofrekventna dielektrična propustljivost.

Analiza IC spektara vršena je postupkom numeričkog podešavanja optičkih parametara (učestanosti oscilatora i njihovih prigušenja) u cilju što boljeg usaglašavanja teorijski dobijene krive sa eksperimentalnim tačkama refleksionog spektra. Ovaj postupak se radi uz pomoć računskog programa za teorijski model opisan jednačinom (5.1), napravljenog u našoj grupi. On daje mogućnost i manuelnog i automatskog fitovanja po jednom od četiri izborna kriterijuma za računanje greške (stepena neusaglašenosti eksperimentalne i teorijske krive). Na ovaj način smo određivali optičke parametre (učestanosti i prigušenja oscilatora) i visokofrekventnu dielektričnu propustljivost u zavisnosti od temperature.

Za dobijanje polaznih vrednosti parametara korišćena je *Kramers-Kröning-ova (KK)* analiza refleksionih spektara. I ona je urađena upotrebom već navedenog programa i omogućava izračunavanje optičkih parametara (realnog ( $\varepsilon_1$ ) i imaginarnog ( $\varepsilon_2$ ) dela kompleksne dielektrične propustljivosti, realnog ( $n$ ) i imaginarnog ( $k$ ) dela kompleksnog indeksa prelamanja) u funkciji talasnog broja upadnog zračenja na osnovu izmerenog spektra refleksije  $R(\omega)$ . Obzirom na granice integracije u *KK* relacijama

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad (5.4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad (5.5)$$

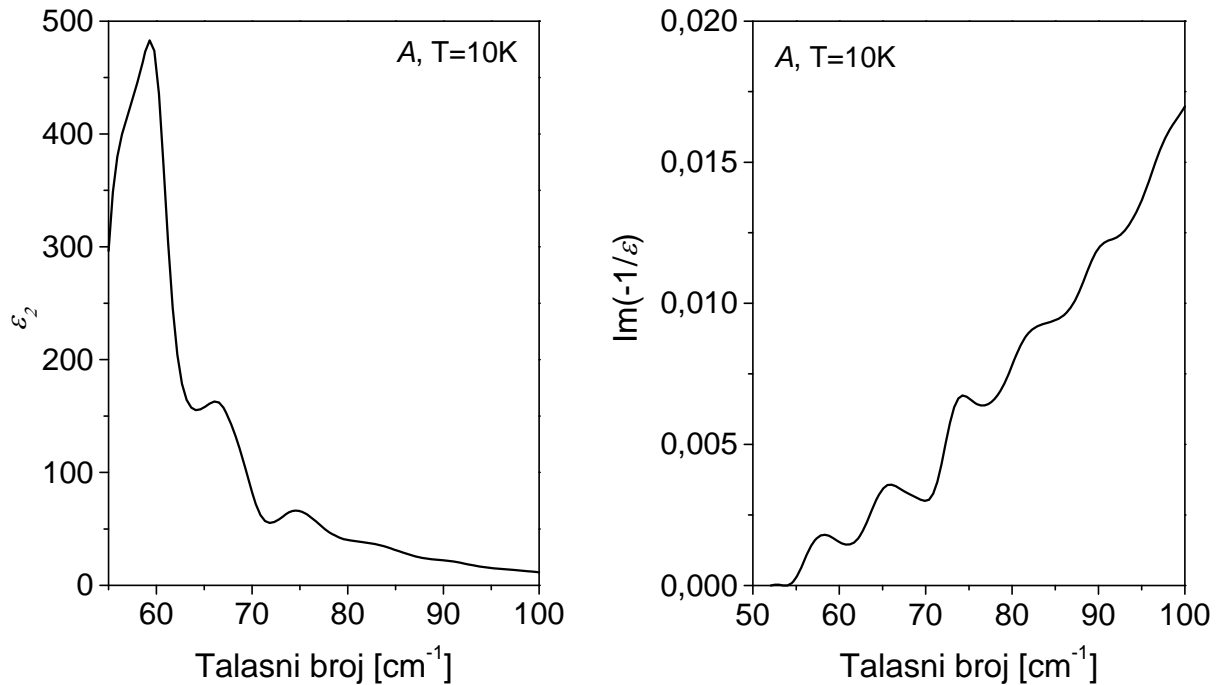
gde je  $P$ - Cauchy-jeva glavna vrednost integrala

$$P \int_0^{\infty} \equiv \lim_{a \rightarrow \infty} \left( \int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^{\infty} \right) \quad (5.6)$$

idealno bi bilo imati refleksioni spektar u frekventnom intervalu od 0 do  $\infty$  Hz, što je svakako nemoguće. Eksperimentalni podaci su poznati u konačnom frekventnom intervalu zbog čega se mora pribeci ekstrapolaciji izvan ovog opsega. I pored toga, *KK* analiza ne daje sasvim dobre rezultate pa se najčešće kombinuje sa metodom fitovanja po nekom usvojenom modelu za dielektričnu propustljivost. Ipak, vrednosti za učestanosti i prigušenja modova dobijene iz *KK* analize koriste se kao polazne vrednosti za fitovanje koje se dalje variraju kako bi se postiglo najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.

*KK* analizom se mogu odrediti približne vrednosti transverzalnih i longitudinalnih optičkih modova na osnovu položaja maksimuma imaginarnog dela kompleksne dielektrične permitivnosti,  $\varepsilon_2(\omega)$ , i imaginarnog dela recipročne vrednosti kompleksne dielektrične

permitivnosti,  $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$ , respektivno. Rezultati *KK* analize refleksionih spektara izmerenih na 10K za naša dva uzorka  $\text{PbTe}(\text{Ni})$  prikazani su na slikama 5.1. i 5.2. Na dijagramima zavisnosti  $\varepsilon_2(k)$  i  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  za oba uzorka jasno se izdvaja po nekoliko maksimuma. Očitane vrednosti maksimuma ovih funkcija tj. parova TO-LO modova su prikazane u Tabeli 5.1.

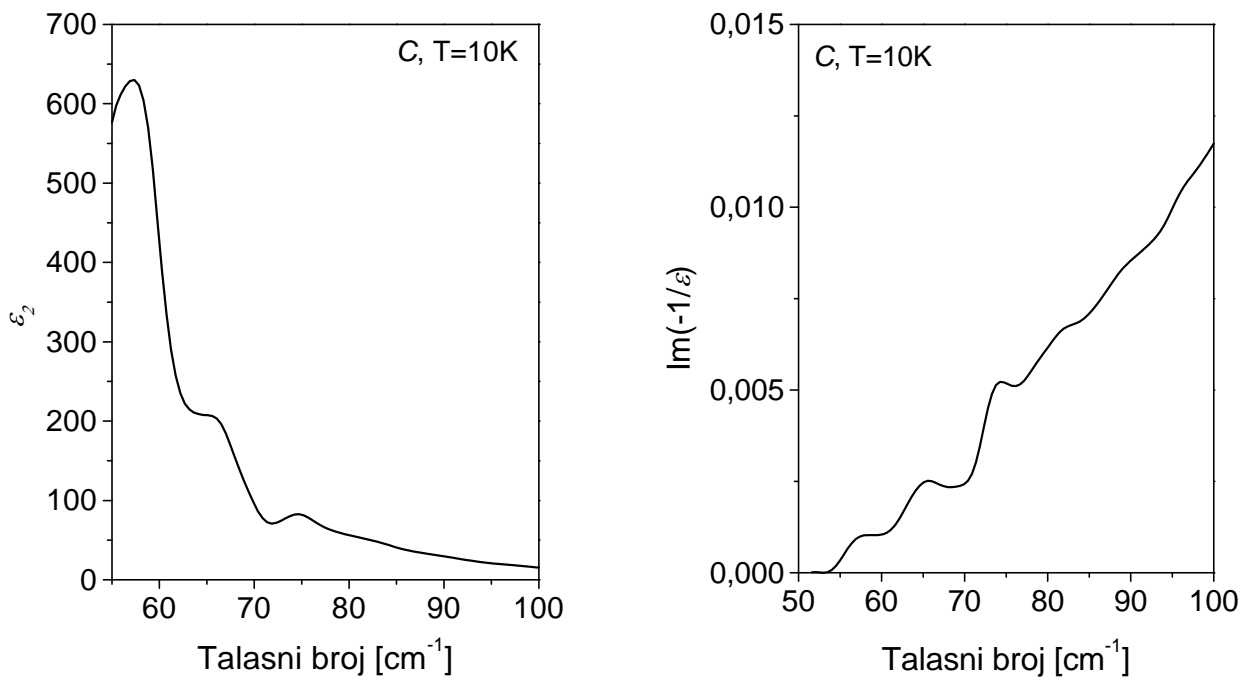


**Slika 5.1.** Skraćeni spektri *KK* analize funkcija  $\varepsilon_2$  i  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  za uzorak  $\text{PbTe}(\text{Ni})$ -A

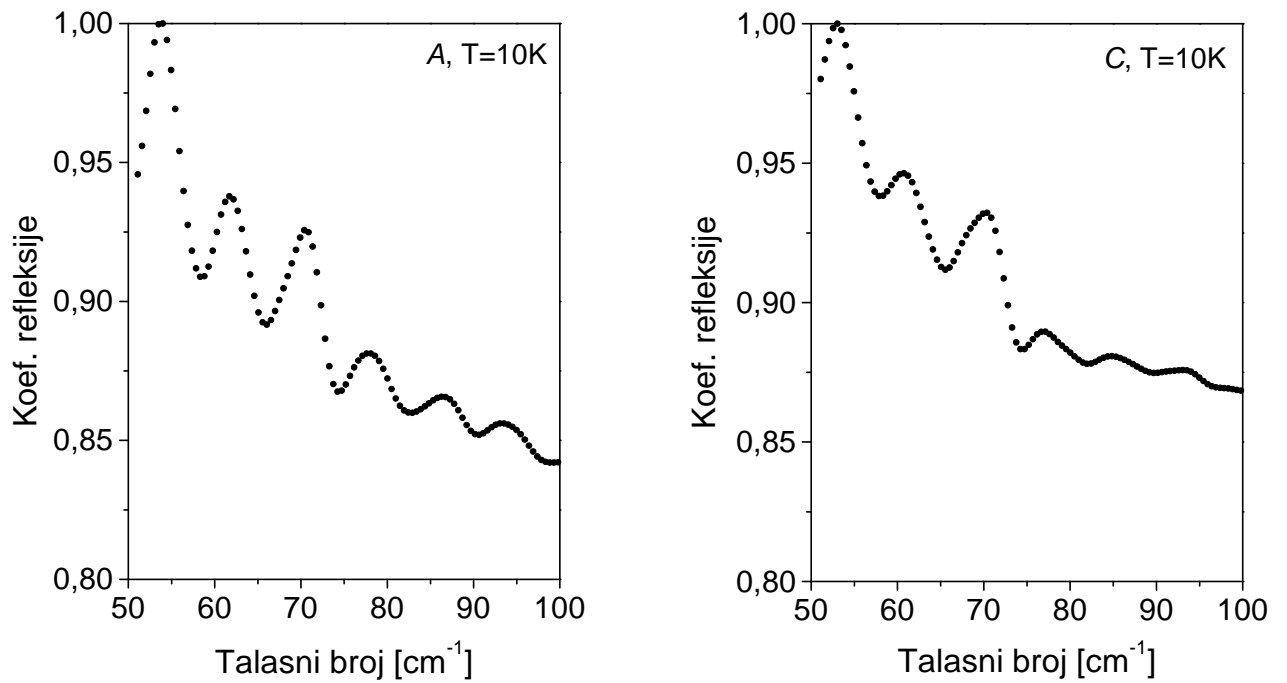
**Tabela 5.1.** Očitane vrednosti maksimuma za  $\varepsilon_2$  i  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  sa dijagrama *KK* analize za uzorke  $\text{PbTe}(\text{Ni})$ - A i C

Uzorak	A			C		
Max( $\varepsilon_2$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	59.5	66.4	74.6	57.3	66.2	74.6
Max( $\text{Im}(1/\varepsilon)$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	57	65.7	74	58	65.3	74.4

Istovremeno je na slici 5.3. dat prikaz IC refleksionih spektara u skraćenom intervalu talasnih brojeva između 50cm<sup>-1</sup> i 100cm<sup>-1</sup> kako bi se mogli jasno videti oscilatori na početku mernog intervala. Jasno se ispoljavaju transverzalni modovi na oko 53cm<sup>-1</sup>, 61cm<sup>-1</sup> i 70cm<sup>-1</sup>



*Slika 5.2. Skraćeni spektri KK analize funkcija  $\epsilon_2$  i  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  za uzorak PbTe(Ni)-C*



*Slika 5.3. Skraćeni spektar refleksije na temperaturi  $T=10\text{K}$  za uzorak A (levo) odnosno C (desno)*

(slika 5.3.). Iako podudarnost između očitanih pikova za TO modove sa dijagrama  $\varepsilon_2(k)$  i pikova na dijagramu  $R(k)$  nije idealna smatramo da je prihvatljiva i u granicama greške. Postojanje TO modova na  $50\text{cm}^{-1}$  i  $70\text{cm}^{-1}$  je potvrđeno u literaturi [36] i pripisuje se osnovnom kristalu PbTe, dok će priroda moda na  $61\text{cm}^{-1}$  biti objašnjena u nastavku diskusije.

Polazna vrednost za  $\varepsilon_\infty$  u postupku fitovanja je računata na osnovu izraza:

$$\varepsilon_\infty = \left( \frac{1 + \sqrt{R_\infty}}{1 - \sqrt{R_\infty}} \right)^2 \quad (5.7)$$

gde je  $R_\infty$  -eksperimentalna vrednost koeficijenta refleksije očitana na gornjoj granici mernog intervala talasnih brojeva [37].

Vrednosti parametara dobijene u slučaju najboljeg usaglašavanja eksperimentalnog i teorijskog spektra refleksije za talasni opseg  $50\text{-}700\text{cm}^{-1}$  date su u tabelama 5.2. i 5.3.. Dijagrami IC spektara refleksije uzoraka A i C na tri različite odabrane temperature prikazani su na slikama 4.5.-4.7. Eksperimentalne tačke su predstavljene kružićima, a teorijske krive-punom linijom.

**Tabela 5.2.** Optički parametri dobijeni najboljim usaglašavanjem eksperimentalnog i teorijskog spektra za uzorak A u opsegu  $50\text{-}700\text{cm}^{-1}$

<b>T [K]</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>90</b>	<b>110</b>	<b>130</b>	<b>200</b>	<b>300</b>
$\varepsilon_\infty$	33.87	33.15	32.5	32	31.55	31.45	30.64	29.68
$\omega_p$	118.84	118.44	118.17	117.82	117.36	117.32	117.08	116.54
$\omega_t$	18.3	20.53	22.48	24.51	26.64	28.64	31.15	32.2
$\gamma_t$	8	3.1	4.6	1.9	2.1	3.8	$3.5 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$
$\omega_{11}$	16.34	18.33	20.1	22.04	23.84	25.67	28.08	29.12
$\omega_{12}$	133.1	132.58	132.16	131.03	131.14	130.9	129.88	128.87
$\gamma_{11}$	3.6	3.2	7.4	2.2	1.7	3.5	2.7	4.7
$\gamma_{12}$	25.2	21.8	23.2	21.7	22.4	25.4	30	44.8
$\omega_0$	61.33	61.33	61.33	61.33	61.33	61.33	61.13	61.0
$\gamma_0$	31.5	31.4	22.7	38.1	39.9	32.2	27.8	31.7
$\omega_L$	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	59.1	57.0
$\gamma_L$	41.5	30.6	21.2	86.2	86.5	54.9	57.8	72.7
$\omega_{1LO}$	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
$\omega_{1TO}$	97.4	96.7	97.8	81.6	73.7	74.9	78.1	65.9
$\gamma_{1LO}$	90.4	89.5	96	97.4	96.6	95.4	96.9	93.4
$\gamma_{1TO}$	27.2	29.6	27.6	26.1	26.8	30	28	33.5
$\omega_{2LO}$	105	105	105	105	105	105	105	105
$\omega_{2TO}$	115.1	115	115.1	115.6	115.6	115.1	115.3	115.3
$\gamma_{2LO}$	31.6	40	33.1	38.2	37.6	42.2	39	51.8
$\gamma_{2TO}$	411.7	350	362	745	700	608	964	1400

**Tabela 5.3.** Optički parametri dobijeni najboljim usaglašavanjem eksperimentalnog i teorijskog spektra za uzorak C u opsegu 50-700 cm<sup>-1</sup>

T [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$\epsilon_\infty$	33.4	32.44	31.95	30.84	30.54	29.42	29.31	28.87
$\omega_p$	139.1	138.97	138.44	137.81	137.12	136.66	135.93	133.51
$\omega_t$	18.0	20.26	22.38	24.36	26.46	28.37	30.28	32
$\gamma_t$	168	146	176	371	355	266	32.4	33
$\omega_{11}$	16.33	18.42	20.29	22.13	24.23	26.11	28.22	30.27
$\omega_{12}$	153.32	152.85	152.7	151.7	149.74	148.49	145.85	141.14
$\gamma_{11}$	2.3	0.5	1.6	1.1	1.5	1	1.5	0.4
$\gamma_{12}$	50.5	51.1	50	52	55.8	54	62.3	80
$\omega_0$	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0
$\gamma_0$	5.2	7	5	2.8	6.4	3.4	6.7	3.6
$\omega_L$	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0
$\gamma_L$	137.8	131.9	204.6	155.5	93.7	172.8	165.8	121.2
$\omega_{1LO}$	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
$\omega_{2LO}$	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
$\gamma_{1LO}$	134.2	240	134	250	198	284	198	347
$\gamma_{2LO}$	22.8	24.2	21	23.2	20.2	22	21.2	20
$\omega_{1TO}$	105	105	105	105	105	105	105	105
$\omega_{2TO}$	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7	113.7
$\gamma_{1TO}$	28.7	32.6	28.9	30.1	22.2	27.2	24.6	19.4
$\gamma_{2TO}$	150.5	282	284.5	367.5	315	419	1660	1670

Očigledno je, sa slika 4.3. i 4.4., da se položaj minimuma refleksije za oba uzorka vrlo malo menja sa temperaturom. Kod uzorka A on se javlja na oko 135 cm<sup>-1</sup>, odnosno na oko 165cm<sup>-1</sup> za uzorak C. Obzirom da se minimum refleksije za čist PbTe registruje na oko 300 cm<sup>-1</sup> na 300K [38], zaključujemo da pomeranje minimuma refleksije ka nižim vrednostima kod PbTe(Ni) potiče od prisustva Ni kao dopanta. Učestanost plazme, računata na osnovu jednačine (5.2) za oba uzorka

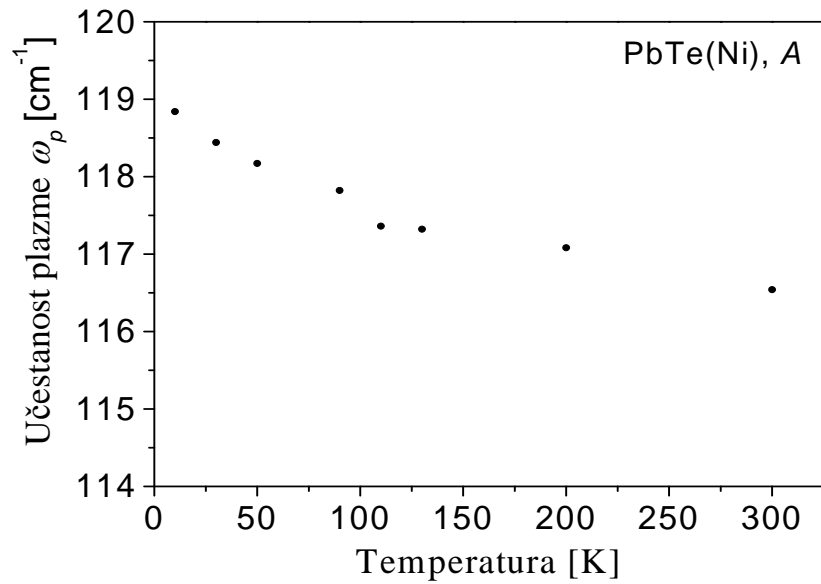
$$\omega_p = \frac{\omega_{11}\omega_{12}}{\omega_t} \quad (5.8)$$

se malo menja pokazujući tendenciju blagog porasta kada se temperatura snižava (slike 5.4. i 5.5.). Obzirom da važi relacija

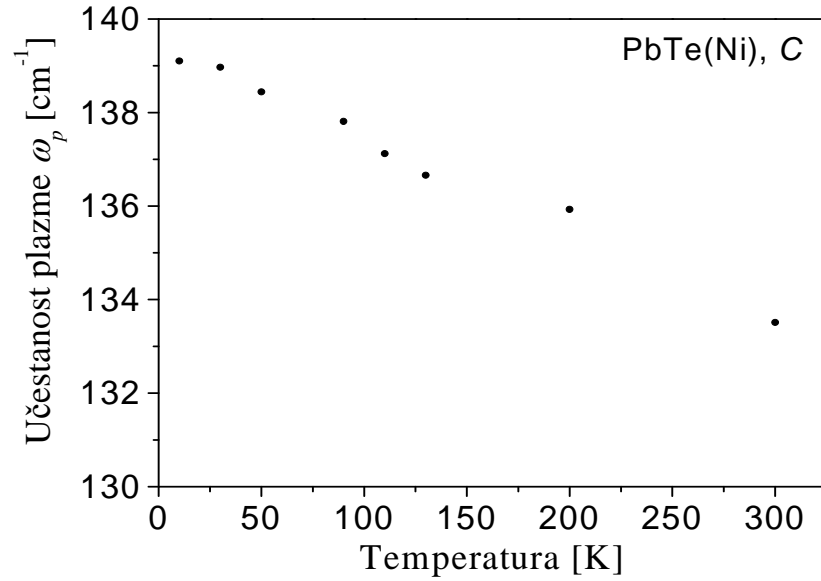
$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0\epsilon_\infty m^*} \quad (5.9)$$

lako se mogu izračunati približne koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja  $n$  za oba uzorka PbTe(Ni). Vrednosti za koncentraciju nosilaca, izračunate iz relacije (5.9), prikazane su u tabelama 5.5. i 5.6.

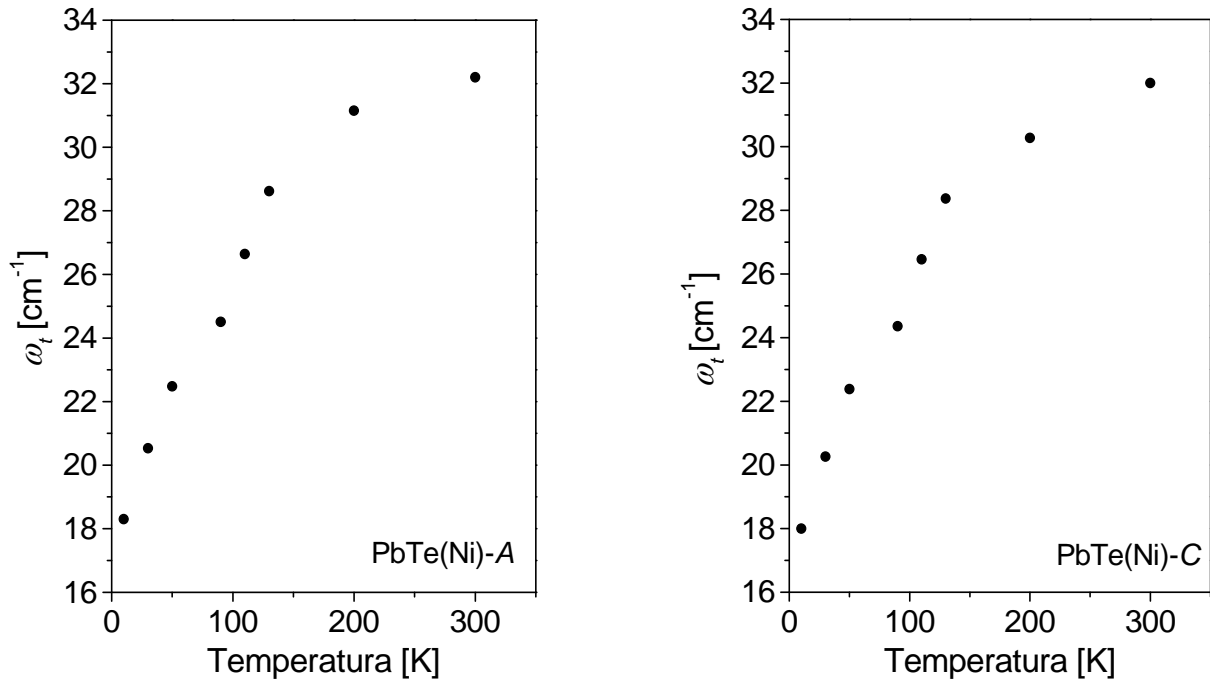




*Slika 5.4. Zavisnost učestanosti plazme  $\omega_p$  od temperature za uzorak A*



*Slika 5.5. Zavisnost učestanosti plazme  $\omega_p$  od temperature za uzorak C*



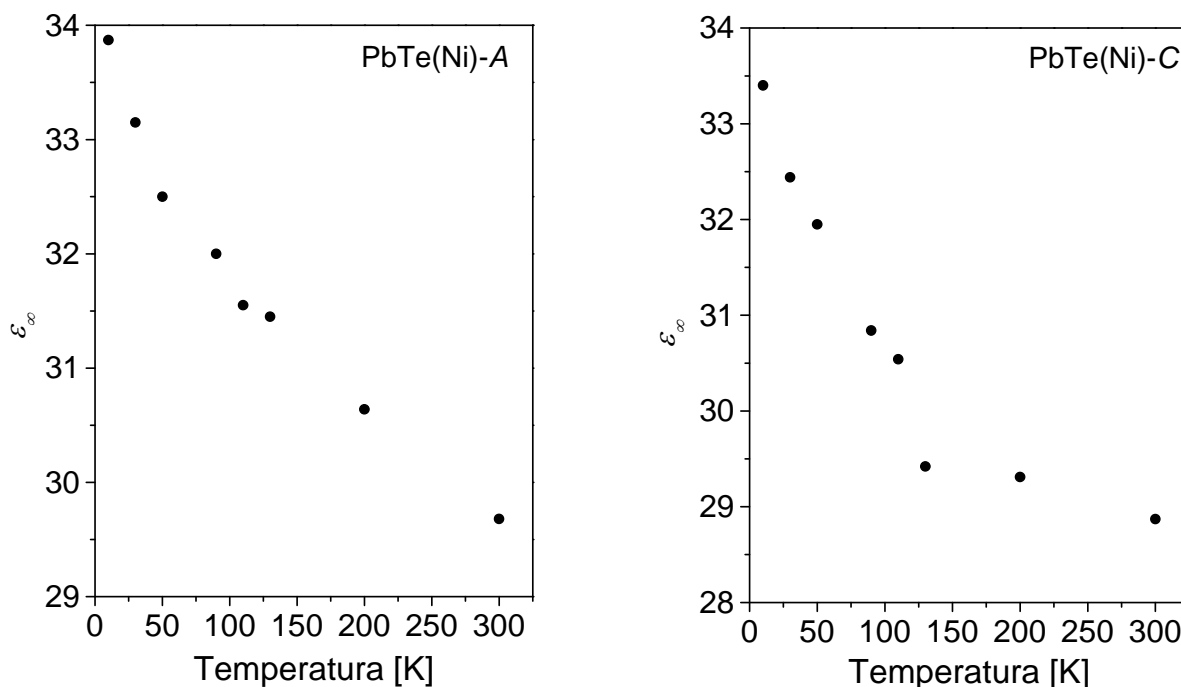
**Slika 5.6.** Zavisnost učestanosti transverznog moda  $\omega_t$  od temperature za uzorke *PbTe(Ni)*: A (levo) i C (desno)

Spektri su snimani počev od  $50 \text{ cm}^{-1}$  tako da se modovi  $\omega_t$  i  $\omega_{l1}$  nisu mogli videti na dijagramu. Prema literaturi [39, 40, 41] transverzalni mod osnovnog kristala  $\omega_{TO}$  ove legure se pri sobnoj temperaturi javlja na  $32 \text{ cm}^{-1}$ , dok se pri snižavanju temperature pomera ka nižim vrednostima (mek mod). Stoga su, za neke od temperatura, preuzete literaturne vrednosti za mod  $\omega_{TO}$ , a za ostale temperature vrednosti ovog moda su određene u postupku fitovanja. Grafički prikaz promene transverznog moda *PbTe* dopiranog niklom sa temperaturom dat je na [slici 5.6](#). Mek transverzalni mod potvrđuje da u merenom opsegu ne dolazi do strukturnog faznog prelaza.

Plazmon-fonon modovi,  $\omega_{l1}$  i  $\omega_{l2}$ , su određivani isključivo kroz proceduru fitovanja. Vezani plazmon-fonon mod  $\omega_{l2}$  odgovara oštrm minimumu na spektru refleksije i srazmeran je učestanosti plazme  $\omega_p$ . On je rezultat interakcije između čistog LO moda rešetke *PbTe* na  $104 \text{ cm}^{-1}$  i moda plazme.

Mod koji se javlja na oko  $70 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se fononu u blizini ivice Brillouin-ove zone zato što gustina stanja za PbTe dostiže maksimum na učestanostima bliskim ovoj učestanosti [36].

Vrednosti za visokofrekventnu dielektričnu propustljivost  $\epsilon_\infty$ , određene fitovanjem, kreću se u intervalu (29-34). Ove vrednosti pokazuju sličnu tendenciju za oba uzorka PbTe(Ni): pri snižavanju temperature vrednost za  $\epsilon_\infty$  raste (slika 5.7.). Ovakav oblik temperature zavisnosti za  $\epsilon_\infty$  svojstven je za sva jedinjenja tipa  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  kod kojih ne dolazi do strukturnog faznog prelaza [23, 42]. Povećanje  $\epsilon_\infty$  sa sniženjem temperature je posledica povećanja gustine materijala prilikom hlađenja, što je više puta potvrđeno u literaturi.



**Slika 5.7.** Temperaturna zavisnost visokofrekventne dielektrične propustljivosti  $\epsilon_\infty$  za uzorke A (levo) i C (desno)

Slabo izražen mod na  $61 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se uticaju dopanta tj. smatramo ga primesnim modom nikla. Njegov položaj se ne menja ni sa promenom temperature ni sa promenom koncentracije. Poreklo i položaj ovog moda se dodatno potvrđuju sledećim argumentima.

Prilikom dopiranja PbTe niklom dolazi do popunjavanja vakancija atoma Pb atomima Ni kao primese čija je atomska masa manja od atomske mase Pb [43]. Tačnije, Ni bi mogao ući u rešetku PbTe u jednom od dva moguća jonska stanja:  $Ni^{+2}$  ili  $Ni^{+3}$ . Radijus jona  $Ni^{+2}$  iznosi  $0.74\text{\AA}$ , dok je radijus  $Ni^{+3}$  nešto manji i iznosi  $0.63\text{\AA}$ . U ovom trenutku ne možemo reći da li Ni ulazi kao  $Ni^{+2}$  ili  $Ni^{+3}$  na mesto vakancija Pb, odnosno, da li preovlađuje zakon kompenzacije naelektrisanja (kada bismo očekivali  $Ni^{+2}$ ) ili zakon manjeg radijusa jona (kada bismo očekivali  $Ni^{+3}$ ). Detaljnija analiza ovog problema je neophodna.

Položaj primesnog moda se može proceniti na osnovu relacije

$$\omega_{Ni} = \omega_{TO}(PbTe) \sqrt{\frac{m_{Pb}}{m_{Ni}}} \quad (5.10)$$

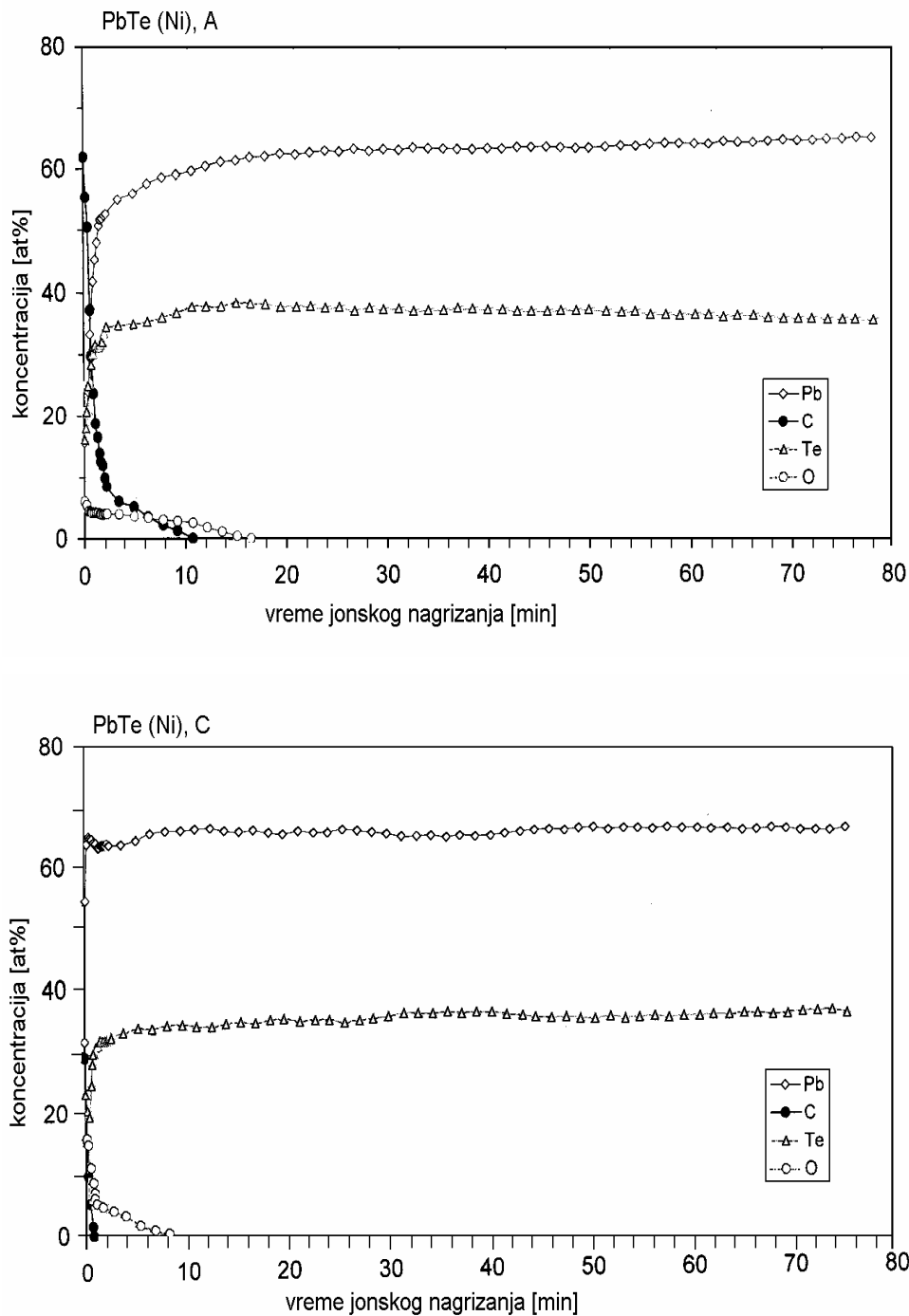
gde je  $\omega_{TO}(PbTe)=32\text{cm}^{-1}$ ,  $m_{Pb}=207.19$ ,  $m_{Ni}=58.71$ . Izračunata vrednost za mod Ni iznosi  $60\text{cm}^{-1}$  što se veoma dobro slaže sa vrednošću moda koja je očitana sa refleksionog dijagrama. Obzirom da se javlja na početku mernog opsega, kada je osetljivost instrumenta daleko manja, ovaj mod je slabog intenziteta.

Takođe, položaj primesnog moda se može proceniti u funkciji parametra defekta mase:  $\epsilon_j=1-M/M_j$ , gde je  $M$ -masa primesnog moda, a  $M_j$ -masa atoma osnovne rešetke. Proračun izvršen za trodimenzionalne kristale [44] određuje uslov za pojavu *lokalnog moda* (mod na učestanosti iznad najviše učestanosti oscilovanja osnovnog kristala tj. u slučaju (dopiranog) PbTe- iznad  $104\text{cm}^{-1}$ ) koji glasi  $\epsilon > \epsilon_{min}$ , pri čemu se  $\epsilon_{min}$  izračunava za svaki materijal posebno. Za PbTe dopirane različitim elementima dobijena je vrednost  $\epsilon_{min}=0.83$ . Obzirom da parametar defekta mase za Ni kao primesu u PbTe iznosi  $\epsilon_{Ni}=1-M_{Ni}/M_{Pb}=0.72$  uslov za postojanje lokalnog moda nije zadovoljen. U tom slučaju, kada je  $\epsilon < \epsilon_{min}$ , primesni mod se javlja unutar optičkog opsega osnovnog kristala ( $\omega_{TO} < \omega_{Ni} < \omega_{LO}$ ).

Mod na  $230\text{cm}^{-1}$ , registrovan na svim mernim temperaturama nižim od 200K, odgovara pojavi tankog sloja leda na površini uzorka usled nedovoljne vakuumiranosti komore [45].

Oscilatorni mod na oko  $460\text{cm}^{-1}$ , primetan kod oba uzorka, smatramo da takođe potiče od prisustva leda na površini uzorka tj. ovaj mod bismo mogli pripisati drugom harmoniku leda ( $2 \times 230\text{cm}^{-1}$ ). Dodatni argument za ovakvu pretpostavku jeste to što je on prisutan kod većine dopiranih PbTe bez obzira na vrstu primese, sa čijim IC spektrima smo se susretali u našem dosadašnjem eksperimentalnom radu, ali samo na niskim temperaturama ( $T \leq 200\text{K}$ ).

U pojedinim radovima [46] se pominje pojava tankog sloja oksida telura  $\text{TeO}_2$  na površini uzoraka PbTe. Njemu se pripisuju oscilatorni modovi na  $68\text{ cm}^{-1}$ ,  $126\text{ cm}^{-1}$  i  $143\text{ cm}^{-1}$  [47, 48].



*Slika 5.8. Profilni dijagrami za uzorke A (slika gore) i C (slika dole) dobijeni Augerov-om spektroskopskom analizom*

Rezultati AES merenja na našim uzorcima, urađenih na Institutu "Jožef Štefan" u Ljubljani, međutim, ne potvrđuju postojanje sloja  $\text{TeO}_2$ . Naime, posmatranjem AES profilnih dijagrama ([slika 5.8](#)), na kojima je koncentracija elemenata navedena u at%, vidi se da je koncentracija kiseonika prisutnog na površini uzoraka  $\text{PbTe}(\text{Ni})$  vrlo mala. Njegova koncentracija je mnogo niža nego suma koncentracija olova i telura. Važan detalj je i to da je u površinskom sloju oba naša uzorka koncentracija olova veća od koncentracije telura. Iz navedenog sledi da nije moguće potvrditi prisustvo kontinualnog sloja  $\text{TeO}_2$  na površini uzoraka jer bi u tom slučaju koncentracija kiseonika morala iznositi 66.6 at%. Mogla bi, eventualno, biti oksidisana neka manja područja-ostrva na površini uzorka. Iz ove vrste ispitivanja nije bilo moguće zaključiti da li su to oksidi Pb ili Te.

Za tačno određivanje sastava uzoraka metodom AES potrebno je bilo imati pouzdane faktore za osetljivost Auger-ovih procesa pojedinih elemenata  $S(x)$  ili uzorke-standarde sa poznatim sastavom. Međutim, kako nismo imali ni jedno ni drugo, problem je delimično bio prevaziđen tako što je faktor  $S(\text{Pb})=0.127$  određen na osnovu prethodne analize našeg uzorka elektronskom mikroanalizom, koja je dala sastav 65 at% Pb i 35 at% Te. Prepostavili smo da je to koncentracija unutrašnjosti uzorka na dubini od oko 80 nm ispod površine koji je 80 minuta bio izložen nagrizanju pri brzini 1 nm/min. Faktori ostalih prisutnih elemenata uzeti su od proizvođača spektrometra PHI SAM 545A firme Physical Electronics. Granica osetljivosti za ovu metodu iznosi 1 at%. Kao što je očigledno na dijagramima ([slika 5.8.](#)), ovom metodom nije konstatovano prisustvo nikla čime je potvrđeno da je njegova koncentracija manja od 1 at%.

U proračunu za koncentraciju nosilaca uzeta je u obzir činjenica da se efektivna masa elektrona u čistom  $\text{PbTe}$  menja sa temperaturom kao posledica toplotnog širenja rešetke i interakcije sa fononima [23]. Korišćeni su sledeći tabelarni podaci za  $n$ -tip  $\text{PbTe}$  [23]:

$$m_n^*(300\text{K})=0.24m_0 \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial \ln m_n^*}{\partial \ln T} = 0.5 \quad (5.12)$$

na osnovu kojih smo izračunali efektivne mase elektrona na različitim temperaturama ([tabela 5.4](#)).

**Tabela 5.4.** Izračunate vrednosti za efektivnu masu elektrona u čistom PbTe

$T$ [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$m^*/m_0$	0.044	0.076	0.098	0.131	0.145	0.158	0.196	0.24

Vrednosti za koncentraciju većinskih nosilaca naelektrisanja dobijene na osnovu relacije (5.9), a uz korišćenje podataka iz tabela 5.2., 5.3. i 5.4., prikazane su u tabelama 5.5. i 5.6. Očigledno da koncentracija elektrona kod oba uzorka izračunata upotrebom refleksionih spektara pokazuje tendenciju blagog opadanja sa hlađenjem (pojava je izraženija kod uzorka C koji ima veći sadržaj nikla).

Na osnovu ovih vrednosti zaključujemo da je kod uzorka sa manjim sadržajem nikla (A) koncentracija nosilaca niža nego kod uzorka sa većim sadržajem nikla (C) na svim temperaturama. Izgleda da je prisustvo Ni u PbTe povoljnije u manjoj količini jer za posledicu ima nižu koncentraciju nosilaca. Najverovatnije se radi o optimalnoj popunjenosti vakancija u kristalnoj rešeci atomima Ni u uzorku A, dok se u uzorku C pretpostavlja da su se atomi Ni, nakon popunjavanja svih vakancija, rasporedili i intersticijalno, čime je koncentracija nosilaca uvećana.

Pretpostavljamo da je prisustvo atoma u intersticijskim položajima kod uzorka C razlog što je vrednost za pokretljivost elektrona na 300K manja od vrednosti za pokretljivost čistog PbTe (tabela 4.4.). Uzorak A ima veću pokretljivost elektrona od iste u čistom PbTe, pa smatramo da je koncentracija intersticijski raspoređenih atoma zanemarljiva tj. da preovlađuju vakancije kao defekti.

**Tabela 5.5.** Vrednosti talasnog broja plazme  $k_p$  i koncentracije slobodnih nosilaca  $n$  u zavisnosti od temperature izračunate na osnovu IC refleksionih spektara za uzorak A

$T$ [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$k_p$ [cm <sup>-1</sup> ]	118.84	118.44	118.17	117.82	117.36	117.32	117.08	116.54
$n$ [cm <sup>-3</sup> ]	$5.96 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^{16}$	$1.26 \times 10^{16}$	$1.65 \times 10^{16}$	$1.79 \times 10^{16}$	$1.94 \times 10^{16}$	$2.32 \times 10^{16}$	$2.74 \times 10^{16}$

**Tabela 5.6.** Vrednosti talasnog broja plazme  $k_p$  i koncentracije slobodnih nosilaca  $n$  u zavisnosti od temperature izračunate na osnovu IC refleksionih spektara za uzorak C

$T$ [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$k_p$ [cm <sup>-1</sup> ]	139.1	138.97	138.44	137.81	137.12	136.66	135.93	133.51
$n$ [cm <sup>-3</sup> ]	$8.06 \times 10^{15}$	$1.35 \times 10^{16}$	$1.7 \times 10^{16}$	$2.17 \times 10^{16}$	$2.36 \times 10^{16}$	$2.46 \times 10^{16}$	$3.01 \times 10^{16}$	$3.5 \times 10^{16}$

Proračun za pokretljivost većinskih nosilaca sproveden je na osnovu izraza

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (5.13)$$

gde je  $\tau$ -vreme relaksacije nosilaca, a  $m^*$ -njihova efektivna masa. U cilju određivanja parametra  $\tau$  korišćena je Moss-ova metoda [49] i sledeće izvedene relacije

$$\tau\omega_{\min} = \frac{\varepsilon_{\infty} - n_{\min}^2 + k_{\min}^2}{2n_{\min}k_{\min}} \quad (5.14)$$

$$\frac{\omega_p^2}{\omega_{\min}^2} = 1 - \frac{n_{\min}^2}{\varepsilon_{\infty}} \quad (5.15)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.16)$$

gde je  $\omega_{\min}$ -učestanost koja odgovara minimumu refleksije na IC dijagramu,  $\omega_p$ -učestanost plazme,  $n_{\min}$  i  $k_{\min}$  su realni i imaginarni deo kompleksnog indeksa prelamanja koji odgovaraju tački minimuma refleksije,  $R$  je koeficijent refleksije,  $\varepsilon_{\infty}$ -visokofrekventna dielektrična propustljivost koja je dobijena u postupku fitovanja refleksionih spektara. Upotrebom navedenih formula izvedena je funkcionalna veza između  $\tau\omega_{\min}$  i  $R_{\min}$  (zbog glomaznosti je nećemo navoditi).

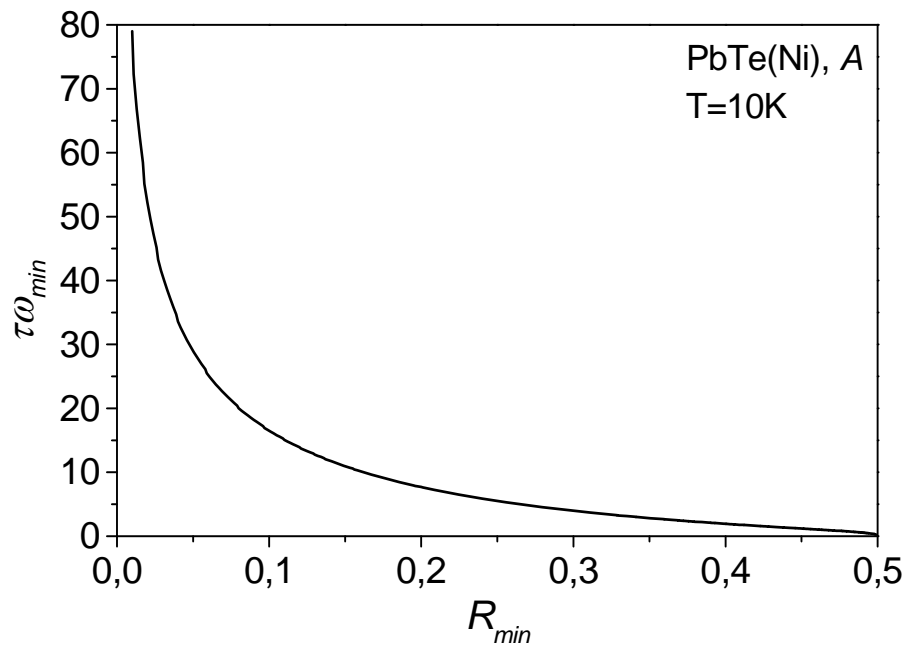
**Tabela 5.7. Parametri određeni Moss-ovom metodom za uzorak A**

$T$ [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$\tau\omega_{\min}$	8.9	8.7	8.5	8.2	8.1	8.0	7.9	7.7
$\omega_{\min}$ [Hz]	$4.122 \times 10_{12}$	$4.108 \times 10_{12}$	$4.093 \times 10_{12}$	$4.064 \times 10_{12}$	$4.05 \times 10_{12}$	$4.05 \times 10_{12}$	$4.05 \times 10_{12}$	$4.122 \times 10_{12}$
$\tau$ [s]	$2.16 \times 10_{12}^{-}$	$2.12 \times 10_{12}^{-}$	$2.08 \times 10_{12}^{-}$	$2.02 \times 10_{12}^{-}$	$2.0 \times 10_{12}^{-}$	$1.98 \times 10_{12}^{-}$	$1.95 \times 10_{12}^{-}$	$1.87 \times 10_{12}^{-}$
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{V s}$ ]	$8.62 \times 10^4$	$4.9 \times 10^4$	$3.72 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$	$2.42 \times 10_4$	$2.2 \times 10^4$	$1.75 \times 10_4$	$1.37 \times 10^4$

**Tabela 5.8. Parametri određeni Moss-ovom metodom za uzorak C**

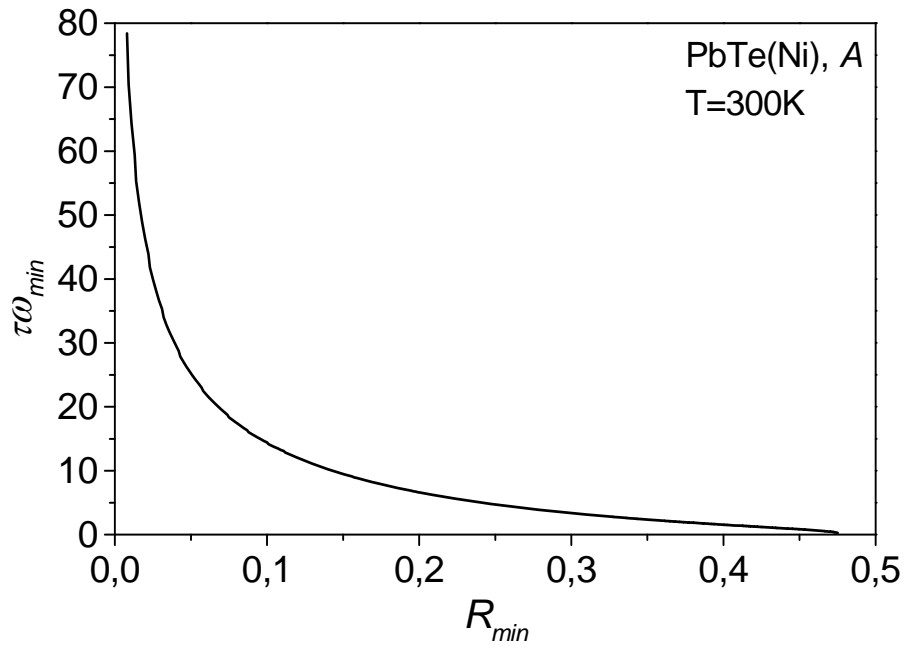
$T$ [K]	10	30	50	90	110	130	200	300
$\tau\omega_{\min}$	5.9	5.8	5.6	5.2	4.9	4.75	4.4	4.0
$\omega_{\min}$ [Hz]	$5.163 \times 10_{12}$	$5.106 \times 10_{12}$	$4.975 \times 10_{12}$	$4.961 \times 10_{12}$	$4.946 \times 10_{12}$	$4.903 \times 10_{12}$	$4.73 \times 10_{12}$	$4.7 \times 10_2^1$
$\tau$ [s]	$1.143 \times 10_{12}^{-}$	$1.136 \times 10_{12}^{-}$	$1.126 \times 10_{12}^{-}$	$1.048 \times 10_{12}^{-}$	$0.991 \times 10_{12}^{-}$	$0.969 \times 10_{12}^{-}$	$0.93 \times 10_{12}^{-}$	$0.851 \times 10_{12}^{-}$
$\mu$	$4.56 \times 10^4$	$2.63 \times 10^4$	$2.02 \times 10^4$	$1.40 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$1.08 \times 10^4$	$0.83 \times 10$	$0.62 \times 1$





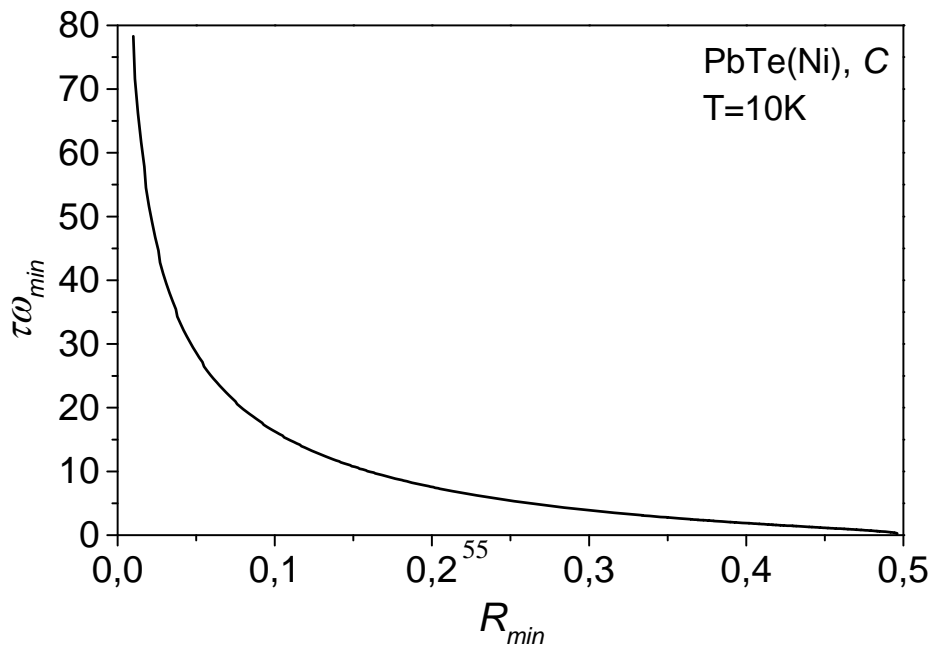
[cm <sup>2</sup> /V s]								4	0 <sup>4</sup>
---------------------------	--	--	--	--	--	--	--	---	----------------

Slika 5.9. Rezultat Moss-ove analize za uzorak A pri  $T=10K$  ( $\epsilon_{\infty}=33.87$ )



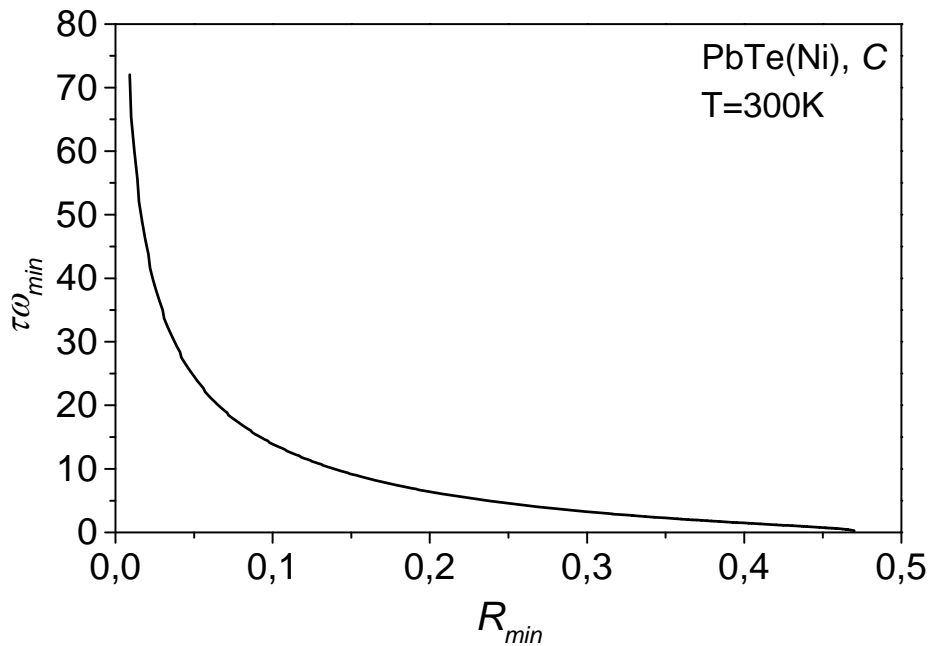
*Slika 5.10. Rezultat Moss-ove analize za uzorak A pri  $T=300K$  ( $\varepsilon_{\infty}=29.68$ )*

Na slikama 5.9.-5.12. su prikazani upravo grafici zavisnosti  $\tau\omega_{min}(R_{min})$  za četiri odabranevrednosti parametra  $\varepsilon_{\infty}$  dobijene kao rezultat fitovanja refleksionih spektara merenih na



10K i 300K za uzorke A i C. Za određivanje vrednosti proizvoda  $\tau\omega_{min}$  na različitim temperaturama korišćene su vrednosti minimuma refleksije  $R_{min}$  očitavane sa pojedinačnih refleksionih dijagrama. Obzirom da se i vrednosti  $\omega_{min}=ck_{min}$  očitavaju sa navedenih dijagrama lako se dolazi do brojnih vrednosti za vreme relaksacije  $\tau$ , na različitim temperaturama. Izračunate vrednosti za  $\tau$  i  $\mu$  prikazane su u tabelama 5.7. i 5.8.

*Slika 5.11. Rezultat Moss-ove analize za uzorak C pri  $T=10K$  ( $\epsilon_{\infty}=33.40$ )*



*Slika 5.12. Rezultat Moss-ove analize za uzorak C pri  $T=300K$  ( $\epsilon_{\infty}=28.87$ )*

Treba istaći da se veličina  $\tau$  može proceniti i na osnovu dubine globalnog minimuma refleksionih spektara. Obzirom da je  $\tau \sim 1/\gamma_p$  gde  $\gamma_p$  predstavlja prigušenje plazme očigledno je da dubljem minimumu odgovara veća vrednost parametra  $\tau$ . Prema tome, naši rezultati za  $\tau$  prikazani u tabelama 5.7. i 5.8. su u skladu sa navedenim zaključcima pošto uzorku A, koji pokazuje dublje minimume refleksije, po proračunu zaista odgovaraju veće vrednosti  $\tau$  nego što je to slučaj kod uzorka C.

Koncentracija i pokretljivost većinskih nosilaca određene su, dakle, na dva načina: s jedne strane, Hall-ovom i Van der Pauw metodom za samo dve temperature, odnosno, na osnovu optičkih merenja na osam različitih temperatura. Upoređivanjem izračunatih vrednosti na dve temperature zajedničke za obe vrste merenja (300K i 77K (90K)) primećujemo sledeće: kod uzorka A vrednosti za koncentraciju slobodnih nosilaca se razlikuju za red veličine, dok su vrednosti za pokretljivost na niskoj temperaturi vrlo bliske, a razlikuju se za red veličine na 300K; kod uzorka C, međutim, slaganje vrednosti i za koncentraciju i za pokretljivost je prihvatljivo.

Rezultati za  $n$  i  $\mu$  dobijeni na osnovu refleksionih merenja nam potvrđuju tendenciju u ponašanju ovih veličina sa promenom temperature, nagoveštenu iz Hall-ovih merenja.

Naše rezultate za PbTe(Ni) uporedili smo sa rezultatima za PbTe(Pt) i PbTe(Fe). Kod PbTe dopiranog platinom [50] konstatovano je da se koncentracija elektrona gotovo ne menja u širokom temperaturnom intervalu  $n \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , dok pokretljivost ima izrazit trend opadanja sa povećanjem temperature ( $\mu$  od  $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  na 10K do  $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  na 300K). S druge strane, kod PbTe dopiranog gvožđem [14] na osnovu refleksionih spektara za dve temperature, 80K i 300K, zapaženo je da učestanost plazme jasno raste kada se temperatura snižava.

## 5.2. Fotoakustična merenja

Upoređivanjem prikazanih FA faznih spektara za različite debljine jednog istog uzorka (slike 4.8. i 4.9.) može se uočiti izraziti minimum, koji se pomera ka većim učestanostima kada se debljina uzorka smanjuje. Posmatranjem amplitudskih FA dijagrama uočava se kolenasta promena nagiba krive na učestanosti bliskoj onoj koja odgovara minimumu faznog spektra. Ova učestanost predstavlja granicu na kojoj dolazi do promene u ponašanju ispitivanog materijala. Na učestanostima nižim od "granične" uzorak se ponaša kao toplotno tanak, dok se na višim učestanostima ponaša kao toplotno debeo. U oblasti "nižih" učestanosti dominantnu ulogu u stvaranju FA signala imaju toplotno difuzioni procesi, a na učestanostima modulacije većim od kritične, amplituda i faza FA signala prvenstveno zavise od električnih transportnih svojstava uzorka, pa se stoga mogu dobiti i informacije o njegovim transportnim karakteristikama. FA parametri određeni numeričkom analizom normalizovanih dijagrama se smatraju pouzdanijim jer je efekat nelinearne karakteristike elektret mikrofona bitno smanjen.

Analizom vrednosti parametara određenih u postupku fitovanja FA spektara (tabele 4.5. i 4.6.) možemo reći da su rezultati za toplotnu difuzivnost  $D_T$  veoma dobro usaglašeni, kako za jedan tako i za drugi uzorak, bez obzira na njegovu orijentaciju u odnosu na mikrofona. Uočavamo da je toplotna difuzivnost za uzorak A nešto veća u odnosu na toplotnu difuzivnost uzorka C čemu donekle doprinosi i veća pokretljivost fotogenerisanih nosilaca u prvom uzorku.

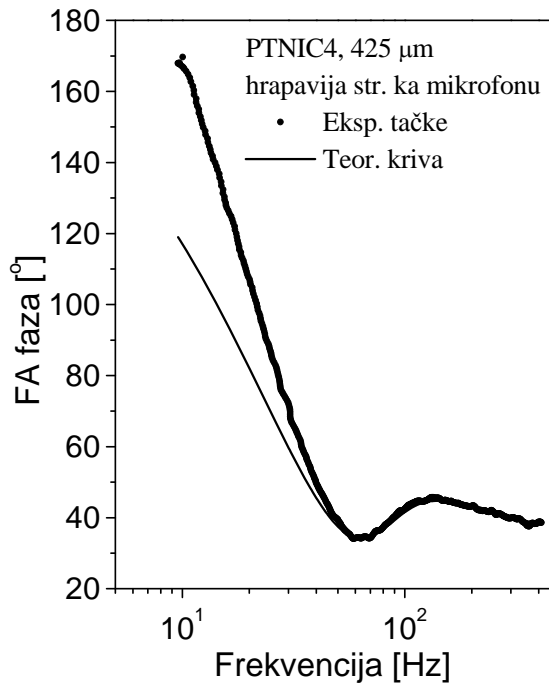
Vrednosti za koeficijent difuzije nosilaca  $D$  su, takođe, usaglašene, dok se vrednosti za  $\tau$  za ova dva uzorka razlikuju i za red veličine. Treba naglasiti da  $\tau$  predstavlja efektivnu veličinu koja uključuje doprinose od različitih efekata, pa je to razlog zašto  $\tau$  ima relativno veliku vrednost ( $\sim 10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  s).

Vrednosti za brzine rekombinacije na prednjoj i zadnjoj strani uzorka ( $s_g$  i  $s_b$ ) su međusobno bliske, što je razumljivo ako uzmemo u obzir da su obe strane uzorka polirane, ali nejednako dobro. Kada bi razlika u stepenu glatkosti dveju strana uzorka bila mnogo veća to bi i razlika u brzinama rekombinacije bila izrazitija. U tom slučaju brzina rekombinacije na hrapavoj strani uzorka bi bila znatno veća. Obzirom da su naši uzorci polirani sa obe strane ovo pravilo je donekle narušeno pa su brzine rekombinacije relativno bliske.

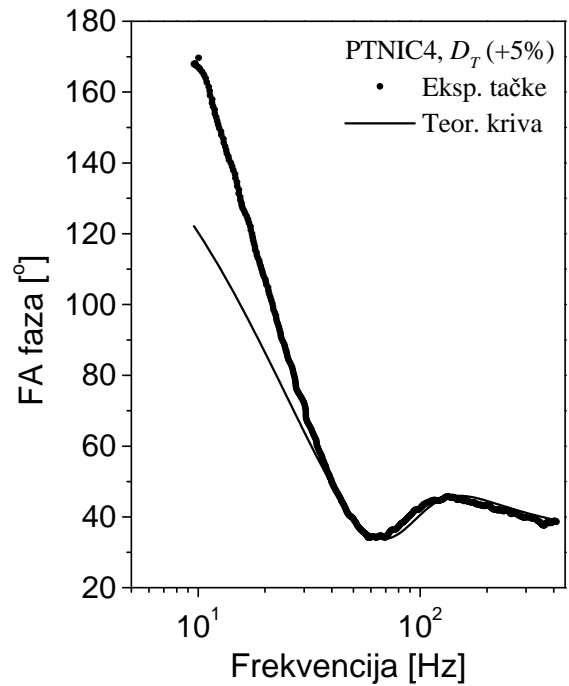
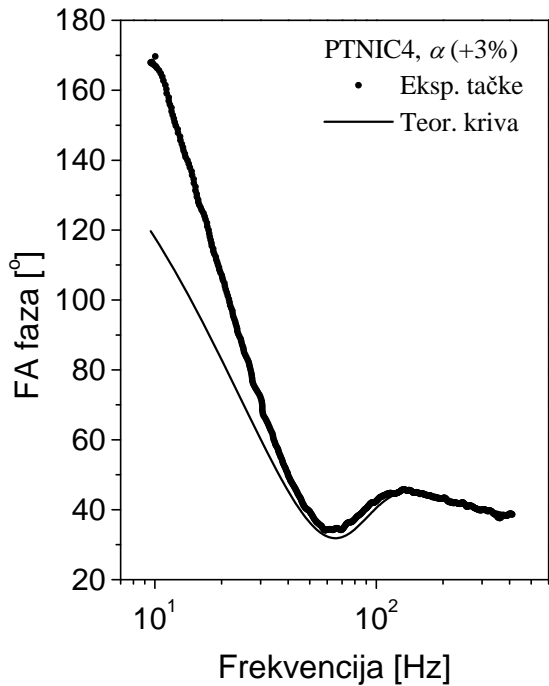
Vrednosti za koeficijent optičke apsorpcije  $\alpha$  su relativno visoke što je razumljivo obzirom da je energija lasera ( $E=1.96$  eV) više nego dovoljna za prebacivanje elektrona iz valentne u provodnu zonu jer je  $E_g=0.32$  eV pa je stepen apsorpcije laserskog zračenja maksimalan.

Upoređivanjem vrednosti za  $D_T$  za PbTe(Ni) sa vrednošću  $D_T=1.55 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s za čist PbTe [51] primećujemo da je ona manja od vrednosti dobijenih za naše uzorke. Ovo je očekivano ako uzmemo u obzir da je koncentracija nosilaca naelektrisanja kod uzorka PbTe(Ni) manja od iste za čist PbTe.

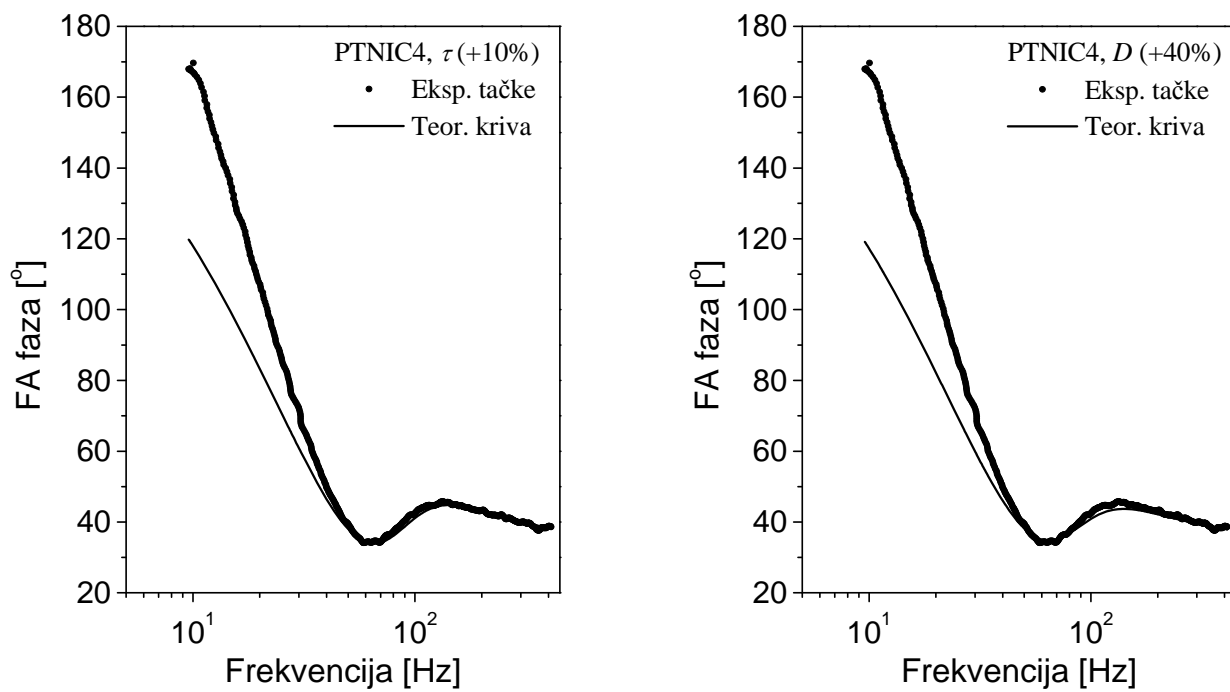
Da bismo približno procenili tačnost sa kojom je određen svaki od FA parametara menjali smo vrednost svakog ponaosob za onoliki iznos koji dovodi do vidljivog narušavanja ufitovanosti eksperimentalnih rezultata. Ovaj postupak je urađen na primeru uzorka PTNIC4 (425  $\mu$ m, hrapavija strana ka mikrofONU) za parametre  $D$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $D_T$ , što je ilustrovano [slikama 5.13., 5.14. i 5.15.](#) Očigledno je da su FA parametri određeni sa različitom tačnošću koja je najveća za koeficijent apsorpcije  $\alpha$  i toplotnu difuzivnost  $D_T$ , a najmanja za koeficijent difuzije slobodnih nosilaca  $D$ . Ovaj način provere je dao sledeće vrednosti za tačnost parametara: 3% za  $\alpha$ , 5 % za  $D_T$ , 10 % za  $\tau$  i 40 % za  $D$ .



*Slika 5.13. Fazni FA dijagram uzorka (C) debljine 425  $\mu\text{m}$ , koji je hrapavijom stranom okrenut ka mikrofonu. Punom linijom su prikazani teorijski dijagrami, a tačkicama-eksperimentalni rezultati.*



*Slika 5.14. Prikaz uticaja promene parametara  $\alpha$  za 3 % (levo), odnosno, parametra  $D_T$  za 5 % (desno) na stepen ufitovanosti FA faznog dijagrama uzorka C sa slike 5.13.*



*Slika 5.15. Prikaz uticaja promene parametara  $\tau$  za 10 % (levo) odnosno parametra  $D$  za 40 % (desno) na stepen ufitovanosti FA faznog dijagrama uzorka C sa slike 5.13.*



## 6. ZAKLJUČAK

Ova teza je nastala kao rezultat ispitivanja optičkih, transportnih i pojedinih toplotnih svojstava legure PbTe(Ni). Korišćena su dva monokristalna uzorka sa različitim sadržajem Ni, prvi-0.29 % Ni i drugi-sa nešto većom koncentracijom Ni (tačna brojna vrednost nije određena, ali je procenjena u intervalu (0.8-1)%). U cilju karakterizacije materijala urađena su sledeća eksperimentalna merenja: rendgenostrukturalna analiza, Hall-ova merenja, daleka infracrvena spektroskopija, Auger-ova elektronska spektroskopija i fotoakustična merenja.

Rendgenostrukturalnom analizom je potvrđena monokristalna NaCl struktura kristalne rešetke i određeni su parametri rešetke za oba uzorka.

Na osnovu Hall-ovih merenja su izračunate koncentracija i pokretljivost većinskih nosilaca naelektrisanja (elektrona). Utvrđeno je da se prilikom hlađenja njihova koncentracija malo smanjuje, a pokretljivost povećava. Izmerena koncentracija elektrona je reda veličine  $10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  što je znatno manje od koncentracije elektrona u čistom PbTe. Vrednosti za pokretljivost elektrona na sobnoj, odnosno, niskoj temperaturi, iako imaju isti red veličine kao odgovarajuće brojne vrednosti za čist PbTe, ipak se donekle razlikuju.

Merenjem i analizom dalekih IC spektara refleksije došlo se do sledećih rezultata:

-ustanovljena je jaka plazmon-fonon interakcija

-osim modova osnovnog kristala ( $\omega_{LO}=104$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO}(300\text{K})=32$   $\text{cm}^{-1}$ ) registrovan je i primesni transverzalni mod nikla na  $61$   $\text{cm}^{-1}$

-utvrđeno je da ne postoji strukturalni fazni prelaz u temperaturnom opsegu od 10K do 300K na osnovu promene visokofrekventne dielektrične propustljivosti  $\epsilon_{\infty}$  sa temperaturom, kao i na osnovu omekšavanja transverzalnog moda rešetke  $\omega_t$

-koncentracija slobodnih nosilaca je znatno smanjena u odnosu na čist PbTe i pokazuje blago smanjenje sa snižavanjem temperature

-pokretljivost slobodnih nosilaca je uvećana u odnosu na čist PbTe, a sa snižavanjem temperature pokazuje postepeni porast.

Auger-ovom spektroskopskom analizom nije potvrđeno postojanje kontinualnog sloja  $\text{TeO}_2$  na površini uzorka.

Fotoakustičnom metodom su izmereni fazni i amplitudski spektri čijom numeričkom analizom su određeni toplotni i neki transportni elektronski parametri. U tom pogledu su

favorizovani normalizovani dijagrami koji isključuju nepoželjan uticaj mernog sistema i karakteristiku mikrofona.

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da je koncentracija većinskih nosilaca kod PbTe za dva do tri reda veličine smanjena njegovim legiranjem sa Ni zahvaljujući popunjavanju brojnih vakancija u njegovoj kristalnoj rešeci. Ovo ukazuje na mogućnost primene ovako dopiranog materijala za izradu optoelektronskih naprava sa poboljšanim karakteristikama u odnosu na primenu čistog PbTe.

U budućem radu nameravamo da se bavimo istraživanjem efekta magnetne otpornosti ovog materijala. Poznati su primeri proučavanja efekta negativne magnetne otpornosti u PbTe(Mn, Cr) [52, 53] i PbTe(Mn, Yb) [22], kod kojih se ovaj efekat javlja na vrlo niskim temperaturama. Očekujemo da se ovaj efekat ispolji i kod PbTe(Ni) jer jon nikla ima značajan magnetni moment.

## REFERENCE

- [1] P.M. Nikolić, *Zbornik radova IX konferencije ETAN*, Bled 1964, 426-431.
- [2] P.M. Nikolić, *J. Brit. J. Appl. Phys.* 16 (1965) 1075-1079.
- [3] R. Martineau, *Optical spectra* 1979, 45-48.
- [4] N. Romčević, D. Khokhlov, *XLI konferencija za ETRAN*, Zlatibor, jun 1997.
- [5] D. Khokhlov, B. Volkov, *HAIT J. Sci. Eng.* 1(2) (2003) 352-359.
- [6] S.W. McKnight, M.K. El-Rayes, *Sol. St. Comm.* 49(11) (1984) 1001-1004.
- [7] S. Takaoka, T. Hamaguchi, S. Shimomura, K. Murase, *Sol. St. Comm.* 54(1) (1985) 99-102.
- [8] S. Takaoka, K. Murase, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52(1) (1983) 25-27.
- [9] N. Romčević, Z.V. Popović, D.R. Khokhlov, W. König, *Infrared Phys. Techn.* 38 (1997) 117-122.
- [10] N. Romčević, M. Romčević, D.R. Khokhlov, A.I. Belogorokhov, I.I. Ivanchik, W. König, *Infrared Phys. Techn.* 40 (1999) 453-462.
- [11] M. Romčević, *Magistarska teza*, Elektrotehnički fakultet u Beogradu, 1998.
- [12] I.I. Ivanchik, D.R. Khokhlov, A.I. Belogorokhov, Z.V. Popović, N. Romčević, *Semiconductors* 32(6) (1998) 608-612.
- [13] K. Radulović, P.M. Nikolić, N. Romčević, S. Vujatović, D. Vasiljević Radović, P. Mihajlović, S. Đurić, J. Köhl, W. König, *XLIV konferencija za ETRAN*, Sokobanja, jun 2000.
- [14] P.M. Nikolić, K. Radulović, D. Vasiljević Radović, V. Blagojević, B. Milosavljević, Z. Dohčević Mitrović, *J. Serb. Chem. Soc.* 67(6) (2002) 415-423.
- [15] P.M. Nikolić, M.B. Pavlović, S. Vujatović, *Infrared Phys.* 26(1) (1986) 5-7.
- [16] M. Romčević, N. Romčević, V.N. Nikiforov, *Infrared Phys. Techn.* 42 (2001) 541-545.
- [17] J. Trajić, M. Romčević, N. Romčević, S. Nikolić, A. Golubović, S. Đurić, V.N. Nikiforov, *J. Alloys and Compounds* 365 (2004) 89-93.
- [18] P.M. Nikolić, D. Luković, S. Savić, S. Vujatović, V. Blagojević, Z. Dohčević Mitrović, K. Paraskevopoulos, F. Zorba, *Zbornik radova sa konferencije FITEM 04 Čačak* (biće objavljen)

- [19] P.M. Nikolić, K. Radulović, S. Vujatović, D. Vasiljević Radović, S. Đurić, V. Blagojević, P. Mihajlović, D. Urošević, Z. Dohčević Mitrović, O. Jakšić, *J. Opt. Adv. Mater.* 2 (2000) 465-468.
- [20] P.M. Nikolić, W. König, D. Luković, S. Savić, S. Vujatović, K. Radulović, V. Blagojević, *J. Opt. Adv. Mater.* 6(3) (2004) 811-816.
- [21] B.A. Akimov, P.V. Verteletski, V.P. Zlomanov, L.I. Ryabova, O.I. Tananaeva, N.A. Shirokova, *Sov. Phys. Semicond.* 23 (1989) 11.
- [22] I.I. Ivanchik, D.R. Khokhlov, A.V. Morozov, A.A. Terekhov, E.I. Slyn'ko, A. De Visser W.D. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* 61(22) (2000) R14889-R14892.
- [23] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халкогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS*, Издательство "Наука", Москва 1968.
- [24] V. Kaidanov, Yu. Ravich, *Sov. Phys. Usp.* 38(1) (1985) 31-53.
- [25] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*, Издательство "Наука", Москва 1979.
- [26] P.M. Nikolić, *Master of Science Thesis*, University of Nottingham, 1964.
- [27] Ž. Spasojević, Z.V. Popović, *Elektrotehnički i elektronski materijali*, Beograd 1995.
- [28] P.M. Nikolić, D.I. Raković, S.S. Vujatović, Z.D. Ristovski, M.B. Pavlović, S.B. Đurić, P.V. Osmokrović, *Uputstva za vežbe iz elektrotehničkih materijala*, Elektrotehnički fakultet, Beograd 1990.
- [29] S. Đurić, *Metode istraživanja u kristalografiji*, Tehnički fakultet u Čačku i Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Čačak, 2002.
- [30] O. Jakšić, poglavlja 10 i 11 u praktikumu *Laboratorijske vežbe iz Optoelektronskih naprava*, IHTM-CMTM, Beograd, 2000.
- [31] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [32] F.A. McDonald, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2313.
- [33] P.M. Nikolić, D.M. Todorović, *Proučavanje poluprovodničkih materijala fotoakustičnom metodom*, Srpska akademija nauka i umetnosti, Odeljenje tehničkih nauka, Knjiga 40, Beograd 2001.

- [34] D.M. Todorović, P.M. Nikolić, A.I. Bojičić, K.T. Radulović, *Phys. Rev. B* 55(23) (1997) 15631-15642.
- [35] A.A. Kukharskii, *Sol. St. Comm.* 13 (1973) 1761-1765.
- [36] W. Cohran, F.R.S., R.A. Cowley, G. Dolling, M.M. Elcombe, *Proc. Roy. Soc. A* 293 (1966) 433-451.
- [37] P.M. Nikolić, D.I. Raković, *Elektrotehnički materijali*, Naučna knjiga Beograd 1987
- [38] J.R. Dixon, H.R. Riedel, *Phys. Rev.* 138 (3A) (1965) 873-881.
- [39] W.E. Tennant, *Sol. St. Comm.* 20 (1976) 613-616.
- [40] H. Burkhard, G. Bauer, A. Lopez Otero, *Sol. St. Comm.* 18 (1976) 773-776.
- [41] H. Burkhard, G. Bauer, A. Lopez Otero, *J. Opt. Soc. Am* 67(7) (1977).
- [42] B. A. Volkov, V. P. Kušnir, O.A. Pankratov, *Физика твёрдого тела* 24(2) (1982) 415-422.
- [43] S. Venigopalan, A. Petrov, R.R. Galazka, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 2681.
- [44] P. Mazur, E.W. Montroll, R.B. Potts, *J. Wash. Acad. Sci.* 46, 2 (1956)
- [45] S. Warren, *Applied Optics* 23(8) (1984) 1206
- [46] N. Romčević, M. Romčević, D.R. Khokhlov, I.I. Ivanchik, *Proc. the 24th international conference on the Physics of Semiconductors, August 2-7, 1998, Jerusalem, Israel*. Ed. D. Gershoni, World Scientific C 1999 ISBN: 981-02-4030(CD), section II: c, article 19, 1-4.
- [47] A.S. Pine, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 4 (2) (1971) 356-371.
- [48] A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 501-509.
- [49] T.S. Moss, T.D.F. Hawkins, G.J. Burrell, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, ser. 2, vol. 1 (1968) 1435-1446.
- [50] M.B. Pavlović, S. Vujatović, R. Kostić, S. Stojilković, G. Aleksić, *Zbornik radova IX jugoslovenskog savetovanja o savremenim neorganskim materijalima*, 1986.
- [51] P.M. Nikolić, D. Vasiljević, M. Miletić, *Glas CCCLXXX SANU*, Odeljenje tehničkih nauka, knj. 32 (1996) 11-25.

- [52] D. Khokhlov, I. Ivanchik, A. Kozhanov, A. Morozov, E. Slynko, V. Slynko, W. Dobrowolski, T. Story, *International Journal of Modern Physics B*, Nos. 20, 21& 22 (2002) 3343-3346.
- [53] A.I. Artamkin, A.E. Kozhanov, M. Arciszewska, W.D. Dobrowolski, T. Story, E.I. Slynko, V.E. Slynko, D.R. Khokhlov, *Acta Physica Polonica A* 106 (2) (2004) 223-231.