

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

LIBRARIJA  
L. A. M. K.  
0603 9/276

*BOŽIDAR STOJILJKOVIĆ*

NEKE FIZIČKE KARAKTERISTIKE NEKRISTALNOG  
 $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95} (\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.05}$

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD  
1997.

Ovaj rad posvećujem najistrajnijima :

Mojim roditeljima



Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:

dr Svetlani Lukić, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, za svesrdnu pomoć i saradnji u toku pripreme i realizacije ovog rada kao i za sve sugestije kojima je ovaj rad poboljšan. Naročitu zahvalnost izražavam zbog izlaska u susret da se eksperimentalni deo rada uradi što bolje i na vreme.

dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, šefu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije u kojoj je rađen ovaj rad, za njegovu pomoć (na teorijskim delovima ovog rada) oko interpretacije i obrade rezultata obavljenih ispitivanja.

mr Sonji Skuban i mr Feodoru Skuban, asistentima Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, za pomoć na realizaciji eksperimentalnog dela ovog rada.

Maji Garić, saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći u pripremi uzorka za merenje, kao i na pomoći pri samom merenju.

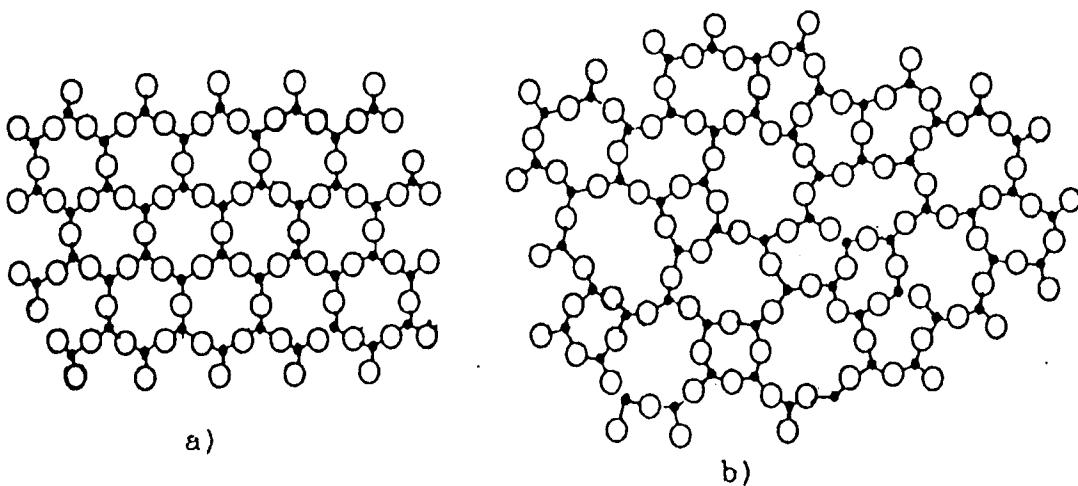
Branislavu Šešumu, tehničkom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri realizaciji ovog rada.

## SADRŽAJ :

1. UVOD .....	1
2. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95} (\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.05}$ .....	4
2.1. DIJAGRAMI STANJA As-S-I, As-Se-I, As-Te-I .....	4
2.2. METOD DOBIJANJA .....	7
2.3. PRIPREMA I PRORAČUN KOMPONENTI .....	7
2.4. TEHNOLOŠKA KARTA REŽIMA SINTEZE .....	9
3. OPŠTE KARAKTERISTIKE MATERIJALA .....	12
3.1. UTVRĐIVANJE NEODREĐENOSTI .....	12
3.2. ZAPREMINSKA MASA I TVRDOĆA .....	14
3.3. DILATACIJA .....	15
4. OPTIČKI PARAMETRI .....	20
4.1. BOJA I TRANSPARENCIJA .....	21
4.2. INDEKS PRELAMANJA .....	24
4.3. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	31
6. LITERATURA .....	33

## 1. UVOD

Amorfno je termin koji podrazumeva specifično stanje u kojem se nalazi dati materijal. To stanje je okarakterisano prekidima strukture klasičnog čvrstog stanja, ali sa sasvim razvijenim površinama. Tako se mikroskopski amorfno stanje karakteriše kratkodometnim uredenjem strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti i velikim brojem nezasićenih hemijskih veza. Kod amorfног stanja su elementarne jedinice dezorientisane, haotično rasporedene i uglovi između atomskih veza odstupaju od konstantnih veličina.



Slika 1.1. Struktura jedinjenja tipa  $A_2B_3$  u kristalnom (a) i amorfnom (b) stanju.

Međutim, takvo stanje se ne javlja ni u rastopima ili rastvorima jer se realno posmatrano i u njima javlja neka vrsta uređenosti. Realni amorfni materijali, kada su u

čvrstom stanju, pokazuju izvesnu uređenost, pre svega u prvom koordinacionom okruženju. Ali što se više udaljavamo od prve koordinacione sfere, razlike u odnosu na idealan periodičan raspored se nagomilavaju i više se ne može govoriti o postojanju uređenosti čak ni u aproksimativnom smislu. Zbog svega ovoga amorfno stanje se može smatrati prelaznim stanjem između tečnog i kristalnog. Odlike kao što su haotičan raspored atoma i atomskih grupa i odsustvo uredenosti se poklapaju sa karakteristikama tečnosti, a mnoga mehanička svojstva (napr. viskoznost koja teži ka beskonačnosti) dozvoljavaju da se staklo smatra čvrstim telom. Nasuprot kristalu, amorfne supstance su izotropne u odnosu na optičke, električne, mehaničke i mnoge druge karakteristike. Eventualna odstupanja su posledica delovanja spoljašnjih faktora.

Sve ovo ukazuje na činjenicu da staklo predstavlja metastabilnu fazu za koju nije karakterističan minimum energije. Ovo specifično stacionarno stanje se može vremenski dugo očuvati i pri izmenama nekih spoljašnjih uslova (naravno da se tu ne podrazumeva veliko povišenje temperature).

Amorfni materijali koji se mogu dobiti iz rastopa, brzim hlađenjem do temperatura koje su niže od temperatura stakljenja najčešće se nazivaju stakla. Realnim staklima je svojstvena izotropnost fizičkih osobina, pojava školjkastog izloma, posedovanje veće energije u poređenju sa odgovarajućim kristalima, postojanje temperaturnog intervala omekšavanja (pri zagrevanju ne tope se kao kristali na tačno određenoj temperaturi, već postepeno prelaze iz čvrstog u viskozoplastično, a posle u tečno stanje) i odsutnost kristalnih oblasti. Na osnovu ovoga bi najsveobuhvatnija definicija stakla mogla biti: "Stakлом se naziva amorfna, termodinamički nestabilna ali kinetički stabilna materija, koja se formira kao rezultat zamrzavanja strukture tečnosti pri sniženju njene temperature ili povišenju pritiska" [1].

Kao što je već rečeno, stakla se mogu dobiti naglim hlađenjem iz rastopa, ali postoje i sastavi koji se ne mogu dobiti ovim postupkom, već se koristi metoda za dobijanje tankih filmova, pomoću različitih načina taloženja komponenti (npr. jonsko raspršavanje, hemijsko taloženje pare, plazmerno razlaganje gasova, elektrotaloženje).

Stakla se uobičajeno dele na halkogenidna, oksidna i stakla koja imaju kristalne analogne forme [2]. Poznata je i podela prema koordinaciji. Halkogenidna stakla su ona u čiji sastav ulazi bar jedan od halkogenih elemenata (S, Se ili Te). Sa velikim aplikativnim mogućnostima istraženi su pre svega, binarni sistemi As-S, As-Se, As-Te, kao i  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ , odnosno  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ , gde je  $A^V = As, Sb$ ;  $B^{VI} = S, Se, Te$ ;  $C^{VII} = Cl, Br, I$ ;  $M$ -metal.

Tipična halkogenidna stakla imaju relativno oštru optičku apsorpcionu granicu, jednu aktivacionu energiju elektrona, efektivnu fotoprovodnost i luminescenciju. Sva ova svojstva su karakteristična za dobro definisanu i čistu zabranjenu zonu. Pokazano je u eksperimentima da je širina zabranjene zone po pravilu manja od 2eV i da je Fermijev

nivo u halkogenidnim staklima skoro fiksiran [3]. Mala širina zabranjene zone ukazivala je da se ovi materijali mogu svrstati u amórfne poluprovodnike.

Osnovna ideja ovoga rada bila je da se na bazi dosadašnjih rezultata odabere optimalan proces tehnologije dobijanja i odrede neke fizičke karakteristike nekristalnog uzorka iz serije  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x$  (  $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$  ) $_{1-x}$ . Odabran je i sintetisan sastav sa 95mol% arsen-selenida, a potom su eksperimentalno određene sledeće veličine: gustina, tvrdoća, koeficijent termičkog širenja, temperatura razmekšavanja, boja, transparencija, indeks prelamanja i širina optički zabranjenog procepa.

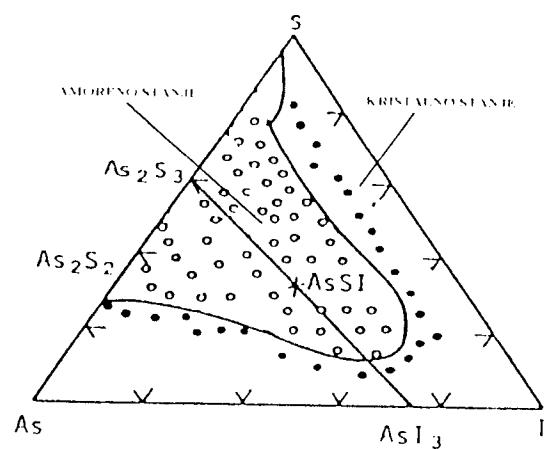
## **2. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA NEKRISTALNOG $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95} (\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.05}$**

Proces dobijanja stakla je specifičan i zavisi od prirode halkogena koji ulaze u njegov sastav, u prvom redu od njihove elektronske konfiguracije i karaktera hemijske reakcije izmedju njih. Naravno da sve osobine stakla zavise od komponenti koje ulaze u njegov sastav, a zavise i od međusobnog odnosa elementarnih komponenti. Pre nego što se pristupi samom procesu sinteze, važno je poznavati oblasti u kojima je moguće formiranje stakla odredjenog tipa na dijagramima stanja. Trokomponentni sistemi  $A^V - B^{VI} - C^{VII}$  su relativno dobro istraženi što je omogućilo da se odabere pravilan odnos komponenti i za željeni sistem, a da rezultat procesa dobijanja bude uzorak sa karakteristikama nekristalnog [4]. Tu su pre svega od značaja fazni dijagrami za sisteme u koje ulaze arsen i jod. Ti sistemi ( $\text{As} - \text{B}^{VI} - \text{I}$ ) imaju najveću oblast obrazovanja stakla. Važnu ulogu u procesima ostakljivanja u njima imaju lančane strukture oblika  $\text{AsB}^{VI}\text{I}$  koje se održavaju i u rastopu. To je vrlo značajno jer se onda relativno lako može sintetisati staklo sa niskim temperaturama topljenja, prozračno u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra, sa velikim indeksom prelamanja.

### **2.1. DIJAGRAMI STANJA $\text{As} - \text{S} - \text{I}, \text{As} - \text{Se} - \text{I}, \text{As} - \text{Te} - \text{I}$**

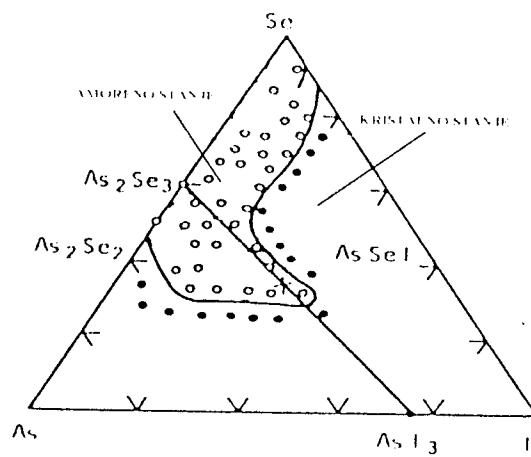
Obrazovanje stakla u sistemu  $\text{As} - \text{S} - \text{I}$  je dosta ograničeno time što ne postoji mogućnost da se obrazuje staklo u binarnim sistemima arsen-jod i sumpor-jod. U delu binarnog sistema arsen-sumpor postoji relativno široka oblast u kojoj postoji mogućnost obrazovanja stakla. Na slici 2.1. prikazan je dijagram stanja sistema As-S-I [5]. Poznato je da su stakla u ovom binarnom sistemu stabilna u odnosu na dejstvo kiseonika i na vlagu iz vazduha. Pri porastu sadržaja As povećava se sklonost ka kristalizaciji.

Posmatrajući ukupan trokomponentni sistem primećuje se da je dozvoljena oblast izdužena ka trokomponentnom jedinjenju AsSI i da zauzima znatnu oblast koncentracionog trougla. Ova izduženost je u pravcu koji spaja  $As_2S_3$  i  $AsI_3$ . Ako se povećava koncentracija joda gube dobre osobine stakla pa se čak može izaći iz oblasti formiranja. Sastavi obeleženi punim tačkama ne mogu biti u neuredenoj fazi.



Slika 2.1. Oblast formiranja stakla u sistemu  $As-S-I$

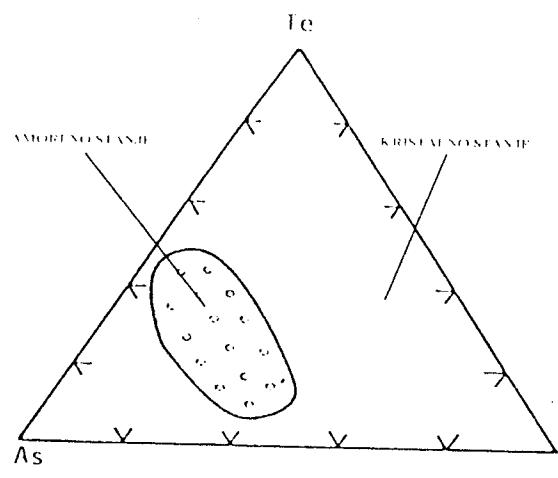
Oblast obrazovanja stakla u sistemu  $As - Se - I$  (slika 2.2.) pomerena je ka binarnom sistemu  $As - Se$  i izdužena je prema trokomponentnom jedinjenju  $AsSeI$  [6]. Zanimljivo je primetiti mogućnost formiranja stakla tipa binarnog sistema  $Se-I$ . Na dijagramu stanja se još može jasno uočiti da je pravac izduženja oblasti pravac koji spaja  $As_2Se_3$  i  $AsI_3$ .



Slika 2.2. Oblast formiranja stakla u sistemu  $As-Se-I$

U arsenoselenidne sastave uvodenje joda može ići do 40 %, međutim povećan sadržaj utiče na sniženje hemijske stabilnosti, na smanjenje termičke stabilnosti, mikrotvrdoće i pogoršanje drugih osobina [6]. Uzrok svemu tome je interakcija joda sa lancima i prstenovima selena (koje ovaj poseduje), kao i sa strukturnim jedinicama arsenselenida, zbog čega dolazi do promena u gradi staklene matrice u smislu njenog slabljenja. U oblasti formiranja neuredene faze kod sistema  $As - Se - I$  može se primetiti nekoliko podoblasti označene brojevima. Sastavi koji se ne mogu dobiti u staklastom stanju obeleženi su punim tačkama.

Oblast obrazovanja stakla u trokomponentnom sistemu  $As - Te - I$  pokazuje "ostrvski" karakter. To je usled toga što je atomska masa telura relativno velika u odnosu na sumpor i selen. Primećuje se da nije moguće formiranje stakla u dvokomponentnim sistemima kao i da je celo oblast pomerena ka većim zastupljenostima As u odnosu na ostale dve komponente [7].



Slika 2.3. Oblast formiranja stakla u sistemu As-Te-I

Posmatrajući sada sva tri dijagrama stanja mogu se izvući neki važni zaključci za postizanje neuredenog stanja u željenom sistemu. Pokazuje se da zamena sumpora selenom, a potom selena telurom dovodi do smanjivanja granica oblasti formiranja stakla. Ovim postupkom se povećava i kristalizaciona sposobnost smeše komponenti, jer se na taj način smanjuje broj održanih kovalentnih veza u rastopu, a dobro je poznato da kovalentne veze u atomskim lancima ili slojevima izazivaju manju labilnost atoma u rastopu. To pogoduje usporavanju i kočenju kristalizacionih procesa pri naglom hlađenju.

## **2.2. METOD DOBIJANJA**

Odabrani metod dobijanja stakla tipa  $(As_2S_3)_x$  ( $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ ) $_{1-x}$  zahteva stepenasto zagrevanje smeše osnovnih komponenti sve do određenog visokog temperaturskog nivoa. Zagrevanjem na visoke temperature omogućuje se formiranje stakla od polaznih komponenti, dobro mešanje komponenti kao i homogenizacija rastopa. Stepenasto zagrevanje (dostizanje određene temperature smeše i određeno vremensko održavanje te temperature) je potrebno jer na određenim temperaturama pojedine komponente počinju da interaguju, pa je neophodno proces kontrolisati u smislu smanjenja parcijalnog pritiska. Konačan plato (najviša temperatura) je onaj na kojem su sve komponente stupile u reakciju. Radi pune homogenizacije najviši plato se drži na desetine sati (može čak danima). Nakon ovoga sledi naglo hlađenje smeše sa visoke temperature (najviši plato) na sobnu temperaturu. Ovakvim naglim hlađenjem se postiže jednostavno "zamrzavanje" komponenti u takvom stanju da imaju delimičnu uređenost samo prve koordinacije, dok posmatrano na veća rastojanja nema nikakve periodičnosti. Kvalitet dobijenog stakla, misli se na njegov stepen neuredenosti, i njegove fizičke karakteristike ne zavise samo od procentualnog sastava komponenti, već i od toga koliko je dobro ponovljena teorijska tehnološka karta režima sinteze. Na toj karti se nalaze ucrtani platoi na kojima reaguju odredene komponente i dužina vremena držanja smeše na datoј temperaturi. Znači da je potreba za vernom reprodukcijom tehnološke karte režima sinteze velika, što se naravno u velikoj meri odražava na spomenuti kvalitet stakla i na njegove fizičke karakteristike.

## **2.3. PRIPREMA I PRORAČUN SASTAVNIH KOMPONENTI**

Prvi deo priprema se sastoji u pripremanju ampule koja se koristi u sintezi. To postavlja određene zahteve u osobinama ampule. U tu svrhu je odabrana ampula od kvarcnog stakla da bi mogla da izdrži visoke temperature. Prečnik ampule je 15 mm, debljina zidova oko 2 mm, što je potrebno zbog visokih pritisaka (pare joda i arsena imaju na tim temperaturama preko  $10^7$  Pa) koji vladaju u ampuli tokom sinteze na visokoj temperaturi i dužine oko 20 cm. Poznato je da kvarc ima mali koeficijent termičkog širenja što je bio još dodatni razlog za odabir ove ampule. Pre unošenja elementarnih komponenti ampula je dobro očišćena, jer prisustvo bilo kakve nečistoće je nepoželjno. Ona je podvrgnuta specijalnom tretmanu čišćenja koji se sastoji od pranja u hrom-sumpornoj kiselini u trajanju od 24h. Ampula se zatim ispira destilovanom vodom, zatim alkoholom i na kraju je osuši u sušionici na temperaturi od preko  $400^{\circ}C$  u trajanju od 5h. Ovakva termička obrada ampule je potrebna zbog odstranjivanja eventualno prisutnih OH-grupa (moguće je da su prisutne usled tehnologije dobijanja kvrcnog stakla).

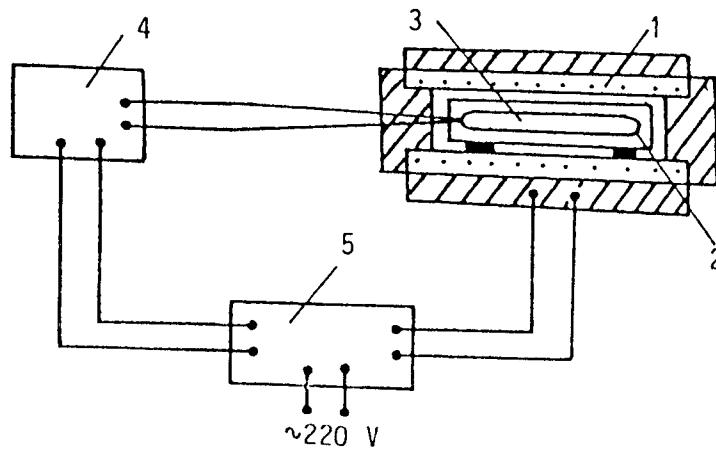
Korištene elementarne komponente za sintezu amorsnog petokomponentnog jedinjenja As-S-Se-Te-I su velikog stepena čistoće. Čistoća svih pet komponenti prelazi 99.99%. Odmah je bilo utvrđeno da uzorak treba da ima masu 10g. Na osnovu ovoga odnosa komponenti u sastavu, izračunate su potrebne mase pojedinih elementarnih komponenti. Ovi rezultati su prikazani u tabeli 2.1.:

	As	S	Se	Te	I	ukupna masa
masa u gramima	5.734	3.527	0.1264	0.2043	0.4077	9.9994

Tabela 2.1.

Odmeravanje elementarnih komponenti radi dobijanja uzorka mase 10g obavljeno je na analitičkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-8}$  kg. U ampulu, koja je pripremljena na opisani način, prvo je ubaćen jod, zatim sumpor koji interaguje već na sobnoj temperaturi sa jodom i sprečava njegovu sublimaciju (jer bi sublimacija joda umanjila njegovu masu dok se ne izmere i unesu ostale komponente). Nakon toga su odmerene mase selena i telura i unesene u ampulu. Na kraju je unesen arsen. Sa njim je bilo potrebno pažljivo rukovati iz dva razloga. Prvo zato što je izuzetno otrovan, a drugo zato što vrlo brzo oksiduje na vazduhu. Zbog toga je korišten specijalno tretiran arsen na visokoj temperaturi radi eliminacije kiseonika. On je bio zatopljen u ampuli na vrlo niskom pritisku. Zato je ampula otvorena da se deo arsena odmeri, a ostalo je opet zatopljeno. Nakon toga ampula sa smešom komponenata je vakuumirana do pritiska reda  $10^{-2}$  Pa i zatopljena pomoću kisconično-acetilen skog plamena. Ampula je posle zatopljavanja pažljivo pregledana pod mikroskopom radi uočavanja mogućih pukotina koje se ne vide golim okom. Pregled mikroskopom je neophodan jer i najmanji otvor na ampuli, pri visokim temperaturama i pritiscima koji tada vladaju, može da izazove pucanje zidova ampule i isparavanje komponenti. Ovako pripremljena ampula se unosi u peć u kojoj se podvrgava termičkoj obradi. Ampula se u peći nalazi u posebno pripremljenom gvozdenom cilindru koji je postavljen na dva nosača različite visine, čime je obezbeden mali nagib ampule u toku sinteze. Smeštanje u gvozdeni cilindar je neophodno zbog postizanja homogene distribucije toplote na materijal, ali i zbog smnjenja posledica eventualnog pucanja zidova ampule.

Peć koja se koristi za sintezu je horizontalnog tipa, ima manuelno podešavanje i automatsko održavanje temperature. Šematski prikaz peći je dat na slici 2.4. [8]. :

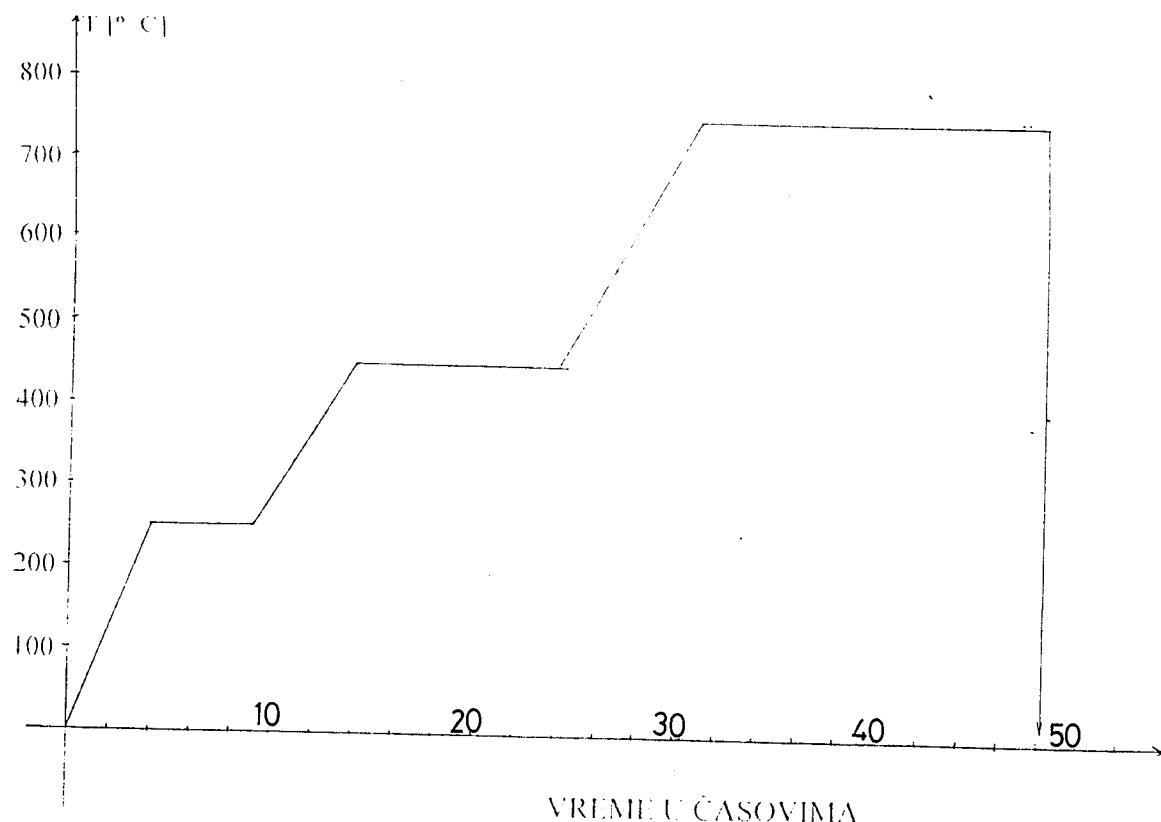


Slika 2.4. Blok šema sistema za sintezu stakala: 1-peć; 2-metalni cilindar; 3-ampula sa elementarnim komponentama; 4-temperaturni kontroler; 5-izvor stabilisanog napona

## 2.4. TEHNOLOŠKA KARTA REŽIMA SINTEZE

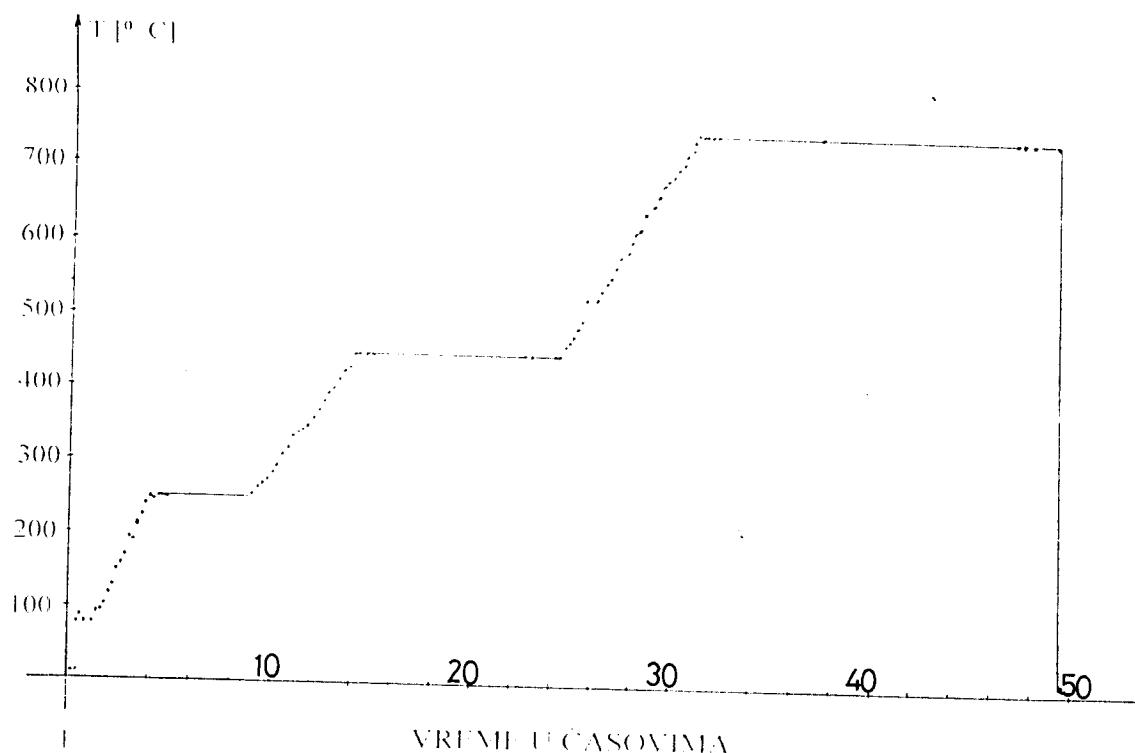
Tehnološki režim sinteze stakla  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$  ( $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{0.05}$  je utvrđen na osnovu karakteristika komponenti koje ulaze u sastav, literaturnih podataka i dosadašnjeg iskustva u sintezi halkogenida. Režim sinteze zavisi od temperature topljenja halogena, halkogena i drugih elemenata, od viskoznosti formiranog rastopa i parcijalnog pritiska pojedinih elementarnih komponenti. U datom sistemu, pri ovim uslovima, od značaja su temperature topljenja joda, sumpora, selena, telura, arsena kao i njihovih jedinjenja. Za sintezu stakla je odabran stepenast način zagrevanja smeše polaznih materijala iz razloga što već početno zagrevanje izaziva veliko povećanje pritiska para joda i arsena, jer su njihove tačke topljenja najmanje, te da bi se omogućilo da ove pare izreaguju međusobno i da se smanji pritisak na zidove kvarcne ampule. Na taj način se sprečava njeno razaranje. Na pojedinim temperaturama je zato zagrevanje zaustavljeno i smeša je tako održavana izvesno vreme. Ovakav stepenast režim je, može se reći, prilično uobičajen za halkogenidna poluprovodnička stakla, s tim da svaki pojedini sistem zahteva posebno razmatranje i utvrđivanje brzina grejanja i položaja temperaturnih platoa.

Uzimajući sve ovo u obzir odabran je režim sinteze koji se već pokazao optimalnim pri sintezi nekristalnih uzoraka tipa  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x$  ( $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{1-x}$ , za  $x = 0, 70, 80$  i  $90\text{mol\%}$  [9]. Grafički prikaz ovog procesa dat je na slici 2.5.:



Slika 2.5. Režim sinteze nekristalnih uzoraka tipa  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x$  ( $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{1-x}$

Pažljivo prateći zadatu tehnološku kartu, uzorak sa 95mol%  $\text{As}_2\text{S}_3$  je dobijen u procesu koji se može opisati na sledeći način. Prvo je vršeno zagrevanje od sobne temperature do  $250^\circ\text{C}$  brzinom od oko  $63^\circ\text{C}/\text{h}$ . Na ovom prvom temperaturnom platou ampula sa sмешом je držana 5 časova. Ovaj temperaturni plato omogućava početno stupanje u reaciju joda i sumpora sa drugim komponentama. Sledi zatim podizanje temperature brzinom od  $40^\circ\text{C}/\text{h}$  do drugog platoa od  $450^\circ\text{C}/\text{h}$  koji je održavan 10 časova. Ovaj temperaturni plato omogućava formiranje strukturnih jedinica arsena kao što su  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Nakon toga je temperatura podizana do maksimalne vrednosti temperature sinteze od  $750^\circ\text{C}$  brzinom od oko  $43^\circ\text{C}/\text{h}$  i na tom poslednjem temperaturnom platou rastop se održavao oko 19 časova. Za to vreme došlo je do potpunog uzajamnog dejstva komponenti, formiranja viskoznog rastopa i homogenizacije uzorka.



Slika 2.6. Eksperimentalna karta procesa sinteze nekristalnog uzorka  $(As_2S_3)_x (AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{1-x} I_{0.05}$

Upoređenjem predvidene i ostvarene tehnološke karte režima sinteze može se primetiti da je cilj u potpunosti ostvaren. Mala odstupanja koja se mogu primetiti su posledica inertnosti termičke peći u odnosu na zadatu temperaturu. Ta odstupanja su dovoljno zanemarljiva i nemaju većeg uticaja na krajnji proizvod sinteze. Sve temperaturne tačke na ostvarenoj tehnološkoj karti su merene i unošene sa tačnošću  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Da bi se dobili uzorci stakla sa strukturom što približnijom gradi rastopa, ampula se vadi iz komore peći na maksimalnoj temperaturi postignutoj u postupku sinteze i stavlja u termički inertan materijal (konkretno, u prah glinice), čime se omogućava da rastop prođe ceo temperaturni interval od  $750^{\circ}\text{C}$  do sobne temperature za samo par sekundi. Posle nekoliko dana stajanja u glinici, ampula je izvadena i otvorena dijamantskom testerom i uzorak je izvaden. Time je završena sinteza.

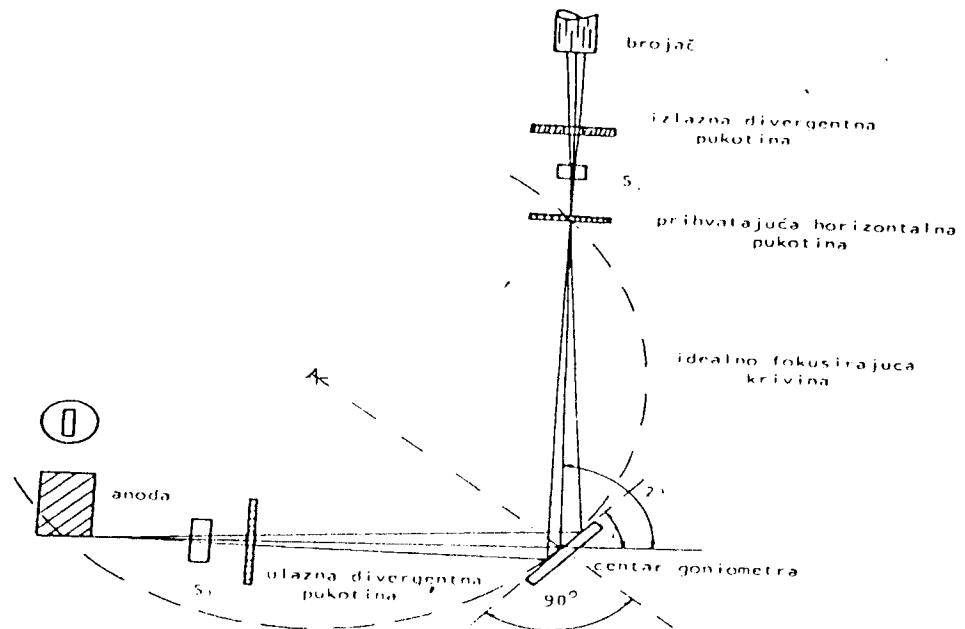
### **3. OPŠTE KARAKTERISTIKE MATERIJALA**

Kada je izvaden uzorak, primećeno je da osim što postoji krupan komad, postojali su manji delići koji su bili zapepljeni za epruvetu. Uzorak ima staklast izgled što je karakteristično za ove materijale. Sve površine uzorka imaju metalni sjaj. Uzorak je u obliku epruvete u kojoj je sintetisan, tj ima donju površinu ovalnog oblika. Kako je u peći epruveta bila nagnuta, jedan kraj uzorka je deblji od drugog. Na tanjem kraju se može primetiti (pošto je tu prisutna transparencija vidljive svetlosti) da je uzorak tamnocrvene boje. Deblji komadi uzorka su neprovidni. Moglo se primetiti da uzorak ima školjkast islom, što je poznata karakteristika stakla.

#### **3.1. UTVRĐIVANJE NEUREĐENOSTI**

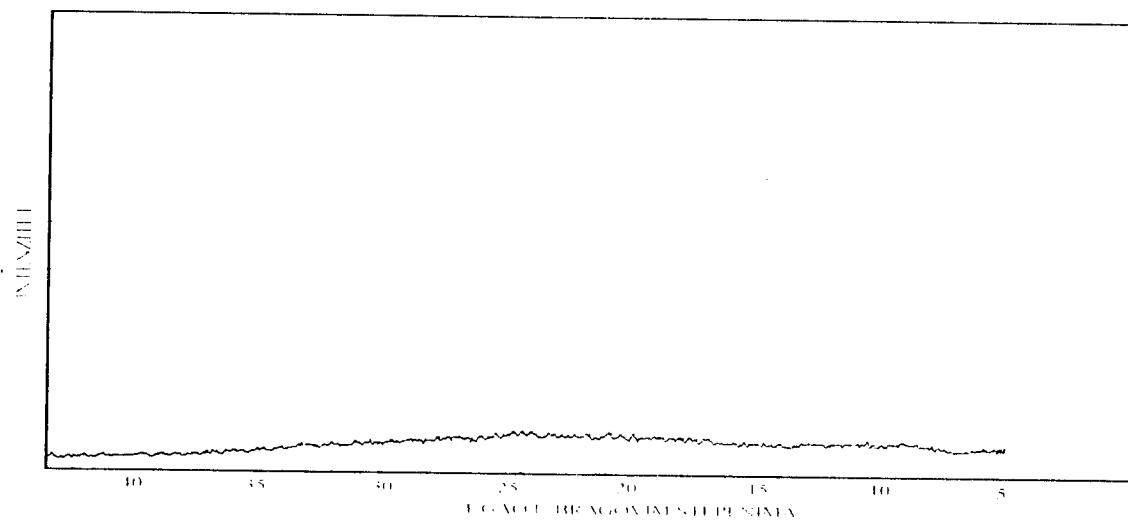
Pre bilo kakvog ispitivanja sintetisanog uzorka potrebno je proveriti njegovu neuređenost. Kontrola strukturne neuređenosti dobijenog stakla može se izvršiti na više načina. Prvi, ali ne i najsigurniji je vizuelni pregled. Pojava školjkastog izloma na uzorku je ukazala na neuređenost. Sledeća, mnogo sigurnija metoda, je kontrola pomoću rendgenskog zračenja. Ukoliko u materijalu postoje kristalizacioni centri u reflektovanom rendgenskom zračenju se pojavljuju pikovi tj. maksimumi pod određenim uglovima u odnosu na upadno zračenje. U tom cilju je izvršena analiza dobijenog materijala metodom rendgenskog difraktometra za prah.

Priprema uzorka za snimanje u difraktometru se sastojala u tome da se odabere deo uzorka koji dobro reprezentuje ceo uzorak. Zato za snimanje nije se mogao odabrati neki sporedni delić, već je odlomljen deo od najvećeg komada. Taj deo je bio dovoljno krupan, da kada je sprašen u tarioniku bude dovoljno materijala za snimanje na difraktometru. Za ispitivanje je korišten difraktometar PHILIPS PW-1965/50 [10], koji je šematski prikazan na slici 3.1.:



Slika 3.1. Šematski prikaz rendgenskog difraktometra za prah

Korištena je anoda od bakra (Cu), a filter od nikla (Ni). To znači da je ispitivanje vršeno rendgenskim zračenjem  $K_{\alpha}$  linijom bakra, talasne dužine  $\lambda = 0.15418$  nm. Snimanje je vršeno u rasponu Bragovih uglova od  $2\theta = 5^\circ$  do  $55^\circ$  u trajanju od 55 minuta, sa pojačanjem  $1 \cdot 10^3$ . Rezultat ove analize prikazan je na slici 3.2. Kako na difraktogramu ne postoje difrakcionii maksimumi koji bi ukazivali na prisustvo nekih kristalnih centara, moguće je izvesti zaključak da se radi o objektu čija struktura nije kristalna.



Slika 3.2. Difraktogram sintetisanog uzorka

Na snimku difraktograma se može uočiti jedino fon slabog intenziteta. Međutim, nedostatak ovog načina provere strukturne neuredenosti je u tome da se registrovanje kristalnih oblasti sa sigurnošću zapaža tek ako ih ima preko 1%, a poznato je da čak i manja njihova zastipljenost utiče na pojedine fizičke osobine stakla (optičke, električne, itd.).

Zbog toga je bilo potrebno primeniti indikativniju metodu ispitivanja optičke anizotropije uzorka. Ta indikativnija metoda se standardno realizuje pomoću polarizacionog mikroskopa. Metoda ispitivanja polarizacionim mikroskopom ne može poput rentgenske metode da identificiše tip nastalog kristalnog centra, ali je vrlo osjetljiva na eventualno prisustvo anizotropnih centara. Anizotropija je svojstvena kristalnim oblicima strukturnih jedinica za koje se prepostavlja da su prisutne u staklu, pa njihovo otkrivanje bi jasno ukazalo na pojavu neželjene uredenosti grade. U slučaju da uzorak poseduje anizotropne centre, u vidnom polju polarizacionog mikroskopa se uočavaju interferentne slike sa metatopama i izogirama (konoskopsko posmatranje) ili promene intenziteta transparentne svetlosti (ortoskopsko posmatranje). Postupak obrade materijala za ovo ispitivanje se sastoji u pripremanju planparalelne, visoko polirane pločice od sintetisanog materijala, dovoljno male debljine da se može posmatrati u propuštenoj polarizovanoj svetlosti. Pripremljena planparalelna pločica je analizirana pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8, sa uvećanjem objektiva 20 i okulara 8×.

Kombinovanjem ortoskopske i konoskopske metode uz standardno ukrštene polaroide, utvrđena je potpuna optička homogenost i odsustvo bilo kakve anizotropije uzorka. Nakon što je sa sigurnošću utvrđeno da uzorak poseduje zadovoljavajuće neuredenu strukturu, moglo se pristupiti ispitivanju nekih fizičkih karakteristika sintetisanog stakla.

### 3.2 ZAPREMINSKA MASA I TVRDOĆA

Utvrđena homogenost i izotropnost uzorka omogućuje određivanje njegove zapreminske mase. Zapreminska masa uzorka je odredena metodom hidrostatičkih terazija koja ne zahteva neki određeni oblik. Prvo je odabran deo uzorka koji je obešen tankom niti o tas vase u vazduhu, pa mu je odredena masa. Potom je tako obešen uzorak potopljen u destilovanu vodu i ponovo mu je izmerena masa u vodi. Mase su merene anličkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-8}$  kg. Temperatura vode je bila 20°C pa je vrednost njene zapreminske mase uzeta bez greške kao  $\rho_0 = 1 [g/cm^3]$ . Ako je sa  $m$  označena masa uzorka u vazduhu, a sa  $m_v$  masa uzorka u vodi onda se zapreminska masa uzorka izračunava prema izrazu:

$$\rho = \frac{m}{m - m_v} \cdot \rho_0 \quad (3.2.1.)$$

Na ovaj način su dobijeni sledeći rezultati:

- masa uzorka u vazduhu  $m = 0.23845$  g
- masa uzorka u vodi  $m_v = 0.16507$  g

Zapreminska masa uzorka je:

$$\rho = 3.2495(5) \text{ g/cm}^3$$

Tvrdoća uzorka je utvrđena metodom paranja. Ova metoda je jedna od najstarijih i najjednostavnijih metoda. Ona se zasniva na pojavi da tvrdi materijal para mekši, a da mekši ne može parati tvrdi. Skalu za utvrđivanje tvrdoće ovom metodom je uveo Mos. Na toj skali se nalazi 10 prirodnih minerala, čije tvrdoće na paranje čine stepene Mosove skale. Oni se nalaze na vrhovima pisaljki pomoću kojih se ostvaruje paranje.

Pisaljka sa fluoritom para uzorak, a to je pisaljka sa brojem 4. Na ovaj način je utvrđeno da je tvrdoća dobijenog uzorka manja od 4 po Mosovoj skali.

### 3.3. DILATACIJA

Dilatometrija je jedna od metoda termičke analize. U osnovi ona predstavlja merenje promene dužine (zapremine) uzorka u funkciji od temperature. Time se ostvaruje merenje termičkog koeficijenta linearog širenja,  $\alpha$ . Sem toga, analiza dilatacionih krivih omogućuje da se odredi i temperatura razmekšavanja, temperatura stakljenja, moduo elastičnosti kao i niz drugih parametara. Ova ispitivanja se mogu vršiti u intervalu od  $-150^\circ$  pa do  $1500^\circ\text{C}$ . Određivanje vrednosti za  $\alpha$  i karakterističnih promena u oblasti ispitivanja mogu pomoći u razumevanju unutrašnje povezanosti strukturnog skeleta stakla. Što je veći koeficijent  $\alpha$ , stepen čvrstoće sa kojim se međusobno povezuju strukturne jedinice, tj. oblasti kratkodometne uređenosti, je manji. Slabija veza između tih oblasti znači i nižu tačku ostakljavanja  $T_g$ . Ova temperatura se takođe može odrediti na snimcima linearog širenja stakla pri zagrevanju, jer u oblasti fazne transformacije

termički koeficijent širenja trpi očiglednu izmenu. Aproksimativno se, za najveći deo temperaturnog intervala, promena dužine uzorka može izraziti u obliku:

$$l = l_0 \cdot (1 + \alpha t) \quad (3.3.1.)$$

gde je  $l$  - dužina uzorka na temperaturi  $t$ ,  $l_0$  - dužina uzorka na temperaturi  $0^\circ\text{C}$ ,  $t$  - temperatura u  $^\circ\text{C}$  i  $\alpha$  - linearni koeficijent temperaturnog širenja ispitivanog materijala. Očito da je  $l = l(t)$  prava čiji nagib odgovara koeficijentu topotnog širenja. Za amorfne materijale tipične dilatacione krive ukazuju na postojanje dva koeficijenta linearog širenja:

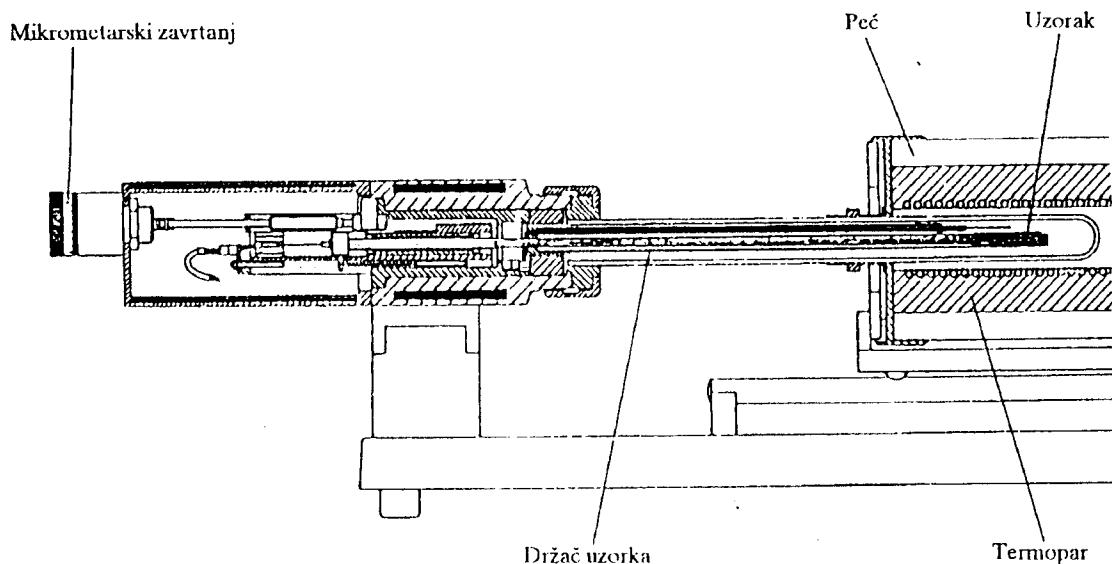
$\alpha_g$  - odnosi se na čvrstu fazu neuređenog materijala, tj. uslovljen je povećanjem srednjeg rastojanja između čestica;

$\alpha_f$  - odnosi se na viskozoplastično stanje

Kraj termičkog širenja stakla je okarakterisan temperaturom  $T_w$ , tzv. temperaturom početka deformacije. Pri jednakim brzinama hladjenja i zagrevanja interval omekšavanja se poklapa sa intervalom ostakljivanja, a temperatura omekšavanja  $T_w$  je nešto viša od temperature ostakljavanja  $T_g$ . S obzirom na tačnost ovakvih merenja u prvoj aproksimaciji se može smatrati da su iste. Posle ove temperature omekšavanja staklo menja svoje dimenzije pod sopstvenom težinom. To znači da kada postoji fazni prelaz, linearna zavisnost se gubi.

Za merenje veličine linearog širenja materijala pri njihovom zagrevanju uzorak stakla je pripremljen tako da ima dve planparalelne površine. To je postignuto pomoću specijalnog metalnog držača koji se sastoji od dva koaksijalna cilindra čime je omogućeno da se brušenjem dobiju željene površi.

Cilindar većeg prečnika  $\phi 60$  mm ima šupljinu u koju ulazi masivni cilindar  $\phi 30$  mm. Obe baze masivnog cilindra su normalne na omotač. Brušenje stakla je vršeno korišćenjem praha karborunduma pet različitih stepena granulacije zrna ( $260-28\mu\text{m}$ ). Prvo je izbrušena jedna strana odabranog delića uzorka, a nakon toga je uzorak prilepljen pomoću neutralnog lepka za unutrašnji cilindar tom izbrušenom površinom. Zatim je pomoću predstavljenog metalnog držača izbrušena površina planparalelna prethodnoj. Na ovaj način je sigurno da su površine planparalelne. Neophodnost paralelnosti površina je diktirana od strane konstrukcije mernog uređaja. Uzorak je nakon toga skinut sa metalnog držača, očišćen acetonom od lepka i pripremljen za dilatometrijsko merenje. Principijelna šema analizatora je data na slici 3.3:



Slika 3.3. Principijelna šema dilatometarskog uredaja

Merenje je izvršeno termomehaničkim analizatorom firme PERKIN-ELMER, model TMA-7, koji ima vertikalnu postavku mernog sistema. Ovo je savremeni uredaj za termičku analizu. Potpuno je automatizovan i opremljen kompjuterom kao i odgovarajućim softverom. Kompjuterski voden proces merenja i obrada rezultata omogućuje da se dobije kompletan karakterizacija termomehaničkih osobenosti ispitivanog uzorka. Karakteristike korištenog analizatora su:

- visine uzoraka idu od dela milimetra, kao minimalne vrednosti, pa do 19mm što je maksimalna vrednost;
- osetljivost pomeranja sonde je 3nm;
- opterećenja kojom merna sonda deluje na uzorak idu i do 2500mN;
- tačnost definisanja temperature je  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- temperaturni opseg merenja ide od  $-180^{\circ}\text{C}$  do  $1000^{\circ}\text{C}$ ;
- brzina grejanja ili hlađenja se kreće u intervalu od 0.1 do  $100^{\circ}/\text{min}$ ;
- radna atmosfera je najčešće vazduh; termopar je hromel-alumel;
- sonda za ekspanziju je od kvarcnog stakla, cilindričnog tipa, prečnika 3.66mm.

Prvi deo merenja se sastojao u kalibraciji instrumenta, i to temperaturne kalibracije, kalibracije intenziteta opterećenja sonde koja se koristi i kalibracije nule same visine sonde. Pri merenju, radi preciznijeg određivanja karakterističnih temperatura na dilatometrijskoj krivi, odabrana je brzina zagrevanja od  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Interval temperatura u kojem je vršeno zagrevanje je bio od  $30^{\circ}\text{C}$  do  $200^{\circ}\text{C}$ , jer je pretpostavljeno da je temperatura na kojoj se staklo deformiše manja od  $200^{\circ}\text{C}$ . Sila kojom sonda vrši opterećenje na površinu uzorka je bila 10mN. Tako mala vrednost sile je odabrana u cilju što preciznijeg praćenja ekspanzije materijala u području omekšavanja. Početna visina

sonde (debljina uzorka) je bila 0.780mm. Dobijen rezultat snimanja je prikazan grafički na slici 3.4.

Rezultat je prikazan u obliku promene linearne dimenzije uzorka u funkciji temperature. Termički koeficijenti linearog širenja čvrste i viskoznoplastične faze,  $\alpha_g$  i  $\alpha_l$ , respektivno, određivani su na osnovu nagiba pravolinijskih delova funkcionalnih zavisnosti. Greške pojedinačnih rezultata za  $\alpha_g$  nisu veće od 2%, a za  $\alpha_l$  idu do 5% (veća greška je uslovljena užim temperaturnim intervalom). Analiza procesa i analitička obrada rezultata eksperimenta daju sledeće vrednosti koeficijenata:

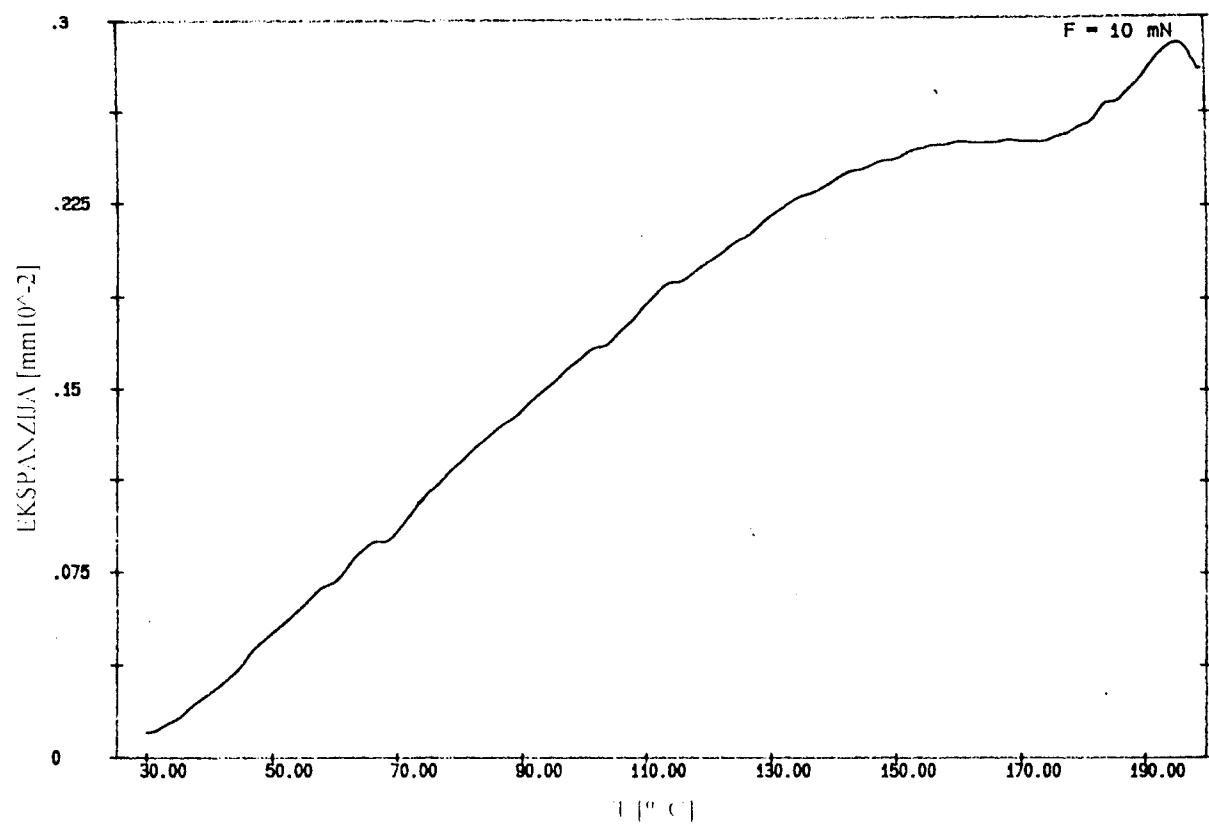
-koeficijent linearog širenja čvrste faze:  $\alpha_g = 2.84(6) \cdot 10^{-5} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}$

- koeficijent linearog širenja viskoznoplastične faze:  $\alpha_l = 3.99(20) \cdot 10^{-5} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}$

Pokazalo se da postoji teškoća u definisanju tačke omekšavanja uzorka što je uslovilo da se morao definisati interval omekšavanja materijala. Naime uočen je deo gde se koeficijent linearog širenja praktično ne menja sa temperaturom tj. grafik dilatacije prati horizontalnu temperaturnu osu. Ovo bi moglo ukazati na to da se u primećenom temperaturnom intervalu možda javlja neki kristalizacioni centar, s obzirom da se nakon tog intervala javlja opet linearna zavisnost širenja od temperature. Zbog toga je deo od jednog do drugog linearog dela nazvan intervalom omekšavanja materijala. On se nalazi između :

$$T_1 = 150.8^{\circ}\text{C} \text{ i } T_2 = 175.6^{\circ}\text{C}$$

Nakon ovog intervala uzorak se nalazi u viskoznoplastičnom stanju, eventualno sa nekim kristalizacionim centrom koji je uzrok još jednog intervala linearne zavisnosti. Ovo se sve dešava do temperature od  $T = 195^{\circ}\text{C}$  kada uzorak prelazi u dovoljno meko stanje da sila od 10mN izaziva uranjanje sonde u uzorak čime je onemogućeno dalje snimanje pod istim uslovima i sa istim delovima merna aparature.



Slika 3.4. Dilataciona kriva uzorka  $(As_2S_3)_{0.95}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{0.05}$

## 4. OPTIČKI PARAMETRI

Amorfni materijali, posebno halkogenidni poluprovodnici nalaze primenu u optici, naročito u laserskoj tehnici i proizvodnji nekih specijalnih optičkih elemenata (prizmi, sočiva), za vidljivu i IC oblast. To je posledica karakteristika osnovnih optičkih parametara ovih materijala- apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$ , koeficijenta refleksije  $R$  i indeksa prelamanja  $n$ .

Kod halkogenidnih stakala je primećeno pomeranje intervala optičke transparencije ka infracrvenoj oblasti spektra, smanjivanje širine zabranjene zone i povećavanje elektroprovodnosti u odnosu na obična oksidna stakla [2]. Dugotalasnu granicu intervala optičke transparencije izaziva apsorpcija vezana za kombinovane i složene oscilacije u grupama bliskog okruženja. U oblasti kratkih talasnih dužina, granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva se apsorpcionom granicom i odgovara optičkoj širini zabranjene zone. S obzirom da je gustina stanja u zonama kod nekristalnih čvrstih tela relativno velika, može se очekivati relativno visok apsorpcioni koeficijent [2].

U opštem slučaju prostiranje zračenja kroz materijal zavisi od njegove strukture i sastava, ali i od spoljašnjih parametara (temperature, prisustva električnog ili magnetnog polja itd.). Osnovne formule za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnos između koeficijenta refleksije i transparencije kristalnih materijala mogu se, uz izvesne korekcije, upotrebiti i za amorfne sisteme. Treba istaći da se halkogenidna poluprovodnička stakla karakterišu visokim indeksom prelamanja.

## 4.1. BOJA I TRANSPARENCIJA

Kao što je već rečeno, boja uzorka je tamnocrvena. To se moglo zapaziti na tanjim delovima sintetisanog stakla. Krupniji i deblji uzorci su potpuno neprozirni za vidljivu svetlost.

Iz klasične optike [11] je poznato da je transparencija povezana sa refleksijom i apsorpcionim koeficijentom. Izraz koji definiše apsorpcioni koeficijent  $\alpha$  ima oblik:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} = \frac{4\pi n K}{\lambda_0} \quad (4.1.1.)$$

gde su  $\lambda$  i  $\lambda_0$  - talasne dužine elektromagnetskog zračenja u materijalu indeksa prelamanja  $n$  i u vakuumu pri frekvenciji  $v$ , respektivno, a  $K$  je indeks apsorpcije. Značajan pokazatelj transparentnosti materijala je vrednost apsorpcionog koeficijenta. Ako prepostavimo da je upadni snop zračenja  $I_0$  normalan na uzorak i da se problem može posmatrati kao višestruka refleksija na uzorku konačne debljine  $d$ , pokazuje se tada da ukoliko je  $\alpha d \leq 1$ , veličina koeficijenta  $K$  praktično ne utiče na koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji -  $r$ :

$$r = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (4.1.2.)$$

Za veoma male vrednosti  $\alpha$  može se smatrati da je apsorpcija jednaka nuli, pa će izraz za refleksiju  $R$  i transparenciju  $T$  imati oblik:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1}, \quad T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (4.1.3.)$$

Ukoliko je  $\alpha d > 1$ , to znači da nema višestruke refleksije zbog jake apsorpcije svetlosti u uzorku, odnosno koeficijent višestruke refleksije se izjednačava sa koeficijentom pri jednostrukoj refleksiji ( $R=r$ ). U tom slučaju se koeficijent apsorpcije može izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji i refleksiji korišćenjem izraza:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.1.4.)$$

U slučaju da je indeks prelamanja n poznat ili se može odrediti, za određivanje apsorpcionog koeficijenta koristi se jednačina koja uzima u obzir i ovaj optički parametar preko veličine R (T se određuje eksperimentalno) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (4.1.5.)$$

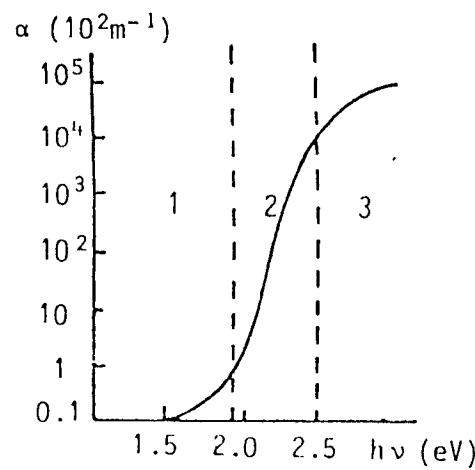
Često je dovoljno koristiti približan izraz za transparenciju odnosno za apsorpcioni koeficijent, jer je  $e^{-2\alpha d} \ll e^{-\alpha d}$ . Tada je :

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (4.1.6.)$$

Međutim, čak i ako je koeficijent refleksije nepoznat, apsorpcioni koeficijent se sa zadovoljavajućom tačnošću može odrediti iz karakteristika transparentnog spektra. U tom slučaju se koristi sasvim uprošćena relacija :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (4.1.7.)$$

U vidljivom delu spektra za mnoge staklaste poluprovodnike kriva apsorpcije ima sličan tok prikazan na slici 4.1.:



Slika 4.1. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona za staklaste materijale

Prva oblast (1) predstavlja kraj apsorpcije (apsorpcionu granicu) i ponaša se po Urbahovom pravilu [12]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{\gamma(E_g - h\nu)}{kT}\right) \quad (4.1.8.)$$

gde je  $\gamma$ - konstanta svakog konkretnog sistema, a  $\alpha_0$  odgovara koeficijentu apsorpcije pri  $h\nu = E_g$ . Veličina označena kao  $E_g$  predstavlja širinu zabranjene zone. Druga oblast (2) je oblast u kojoj se apsorpcioni koeficijent menja po sledećem eksponencijalnom zakonu [12]:

$$\alpha = C \exp\left(-\frac{h\nu}{E_l}\right) \quad (4.1.9.)$$

U oblasti (3) postoji jaka apsorpcija koja se može okarakterisati relacijom [3]:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g^0)^m}{h\nu} \quad (4.1.10.)$$

gde je  $E_g^0$  - širina optički zabranjene zone, a  $m = 2$  ili  $m = 3$ . Smatra se da je apsorpcija u ovom intervalu uslovljena prelazima elektrona iz "delokalizovanih" stanja kod vrha valentne zone na "delokalizovana" stanja u provodnoj zoni. Širina optički zabranjene zone se može odrediti ekstrapolacijom linearne delte krive do preseka sa apscisnom osom.

S obzirom da u oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu, eksperimentalno detektovanje ove vrednosti predstavlja istovremeno i iznalaženje vrednosti širine optički zabranjene zone. Vrednost apsorpcionog koeficijenta u oblasti kratkotalasnog kraja sopstvene apsorpcije odredena je na bazi eksperimentalnih podataka o transparenciji. Da bi se postigle vrednosti apsorpcionog koeficijenta koje obezbeđuju dominaciju zavisnosti date relacijom (4.1.9.), bilo je neophodno pripremiti kvalitetan uzorak odgovarajuće debljine. Na već opisan način (u poglavlju 3.3.) pripremljena je planparalelna pločica, koja je u ovom slučaju morala biti i visokopolirana. To je postignuto dopunskom obradom na svilenoj tkanini pomoću specijalnog praha. Postignut kvalitet poliranih površina je proveravan mikroskopski. Debljina uzorka je bila  $d = 0.18\text{mm}$ .

Za snimanje spektra korišten je sistem koji čine : svetlosni izvor, filtri, monohromator, fotomultiplikator, jednosmerni ispravljač visokog napona i merni instrument. Kao svetlosni izvor u oblasti talasnih dužina od 400nm-1000nm korištena je sijalica sa volframovim vlaknom. Kao monohromator je korišten uredaj SPM-2 (KARL ZEISS JENA) sa optičkom rešetkom od 650 zareza po milimetru sa širinom pukotine od 0.4 mm. Pri snimanju apsorpcionog spektra korišteni su filtri WG-5 za interval od 400nm-580nm i OG-5 za interval od 580nm-1000nm. Kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora odabran je radni napon od 1kV.

## 4.2. INDEKS PRELAMANJA

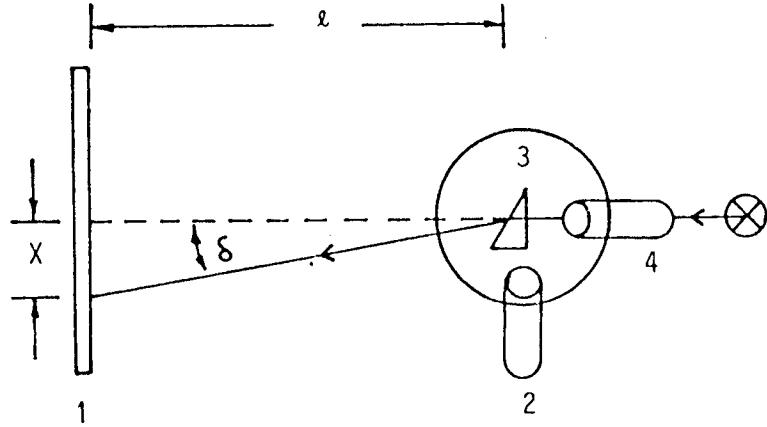
Pri korištenju stakala kao optičkih sredina za sistem zapisa i konverziju informacije od značaja je vrednost indeksa prelamanja. Ovi halkogenidni staklasti materijali po pravilu imaju izrazito veliki indeks prelamanja. Zato je nemoguće merenje standardnim refraktometrima, nego se pribegava drugim rešenjima. Ako se mogu pripremiti optički homogeni masivni uzorci dovoljno velikih dimenzija, kao u ovom slučaju, merenje indeksa prelamanja se bazira na efektu prelamanja na prizmi.

Ako svetlost pada normalno na stranicu prizme (kao što je prikazano na slici 4.2.), onda se standardna jednačina prelamanja na prizmi transformiše u [11]:

$$\frac{\sin \phi}{\sin \theta} = \frac{n_{vac}}{n} \Rightarrow \frac{\sin \phi}{\sin \theta} = \frac{1}{n} \quad (4.2.1.)$$

$$n = \frac{\sin \theta}{\sin \phi} \Rightarrow n = \frac{\sin(\phi + \delta)}{\sin \phi} \quad (4.2.2.)$$

gde su  $\phi$ - ugao prizme,  $\theta$ - ugao prelamanja zraka,  $n_{vac}$  - indeks prelamanja vazduha,  $n$ - indeks prelamanja materijala, a  $\delta$ - ugao skretanja zraka.



Slika 4.2. Blok šema uređaja za merenje indeksa prelamanja: 1- zaklon; 2- durbin; 3- uzorak; 4- svetlosni izvor [13]

Maksimalni ugao prelamanja mora biti samo toliki da se zrak ne vrati u prizmu, znači  $\theta_{max} = 90^\circ$ . Zbog tog ograničenja dobijamo sledeći uslov :

$$\sin \theta_{max} = 1 \Rightarrow \sin \phi = \frac{\sin \theta}{n} \leq \frac{1}{n} \quad (4.2.3.)$$

Na ovaj način dobijamo vrlo bitan uslov :

$$\phi \leq \arcsin \frac{1}{n} \quad (4.2.4.)$$

Na osnovu ove relacije moguće je unapred definisati vrednost karakterističnog ugla prizme koji će omogućiti da se relativno jednostavnom metodom odredi ugao skretanja zraka na prizmi, a time i indeks prelamanja materijala od koga je prizma sačinjena. Kako je utvrđeno da kod ovakvih i sličnih sistema maksimalna vrednost indeksa prelamanja je oko 3 [14, 15], sledi da je maksimalno dozvoljena vrednost ugla prizme  $19.5^\circ$ .

Zbog ovog uslova je u pripremi eksperimenta tj. uzorka za snimanje korišten metalni držač (koji je već spomenut), ali ovog puta unutrašnji cilindar ima osnovu nagnutu u odnosu na spoljašnji pod uglom od  $16^\circ$ . Prvo je izbrušena i ispolirana jedna strana delića uzorka, na način koji je već opisan u pripremi za merenje transparencije. Tako ispolirana površina je proverena pod mikroskopom, jer ostatak i najmanje pukotine ili izbočine izaziva disperziju i razmazivanje izlaznog snopa iz prizme. Uzorak je zatim zlepšen tom površinom za nagnutu osnovu unutrašnjeg cilindra neutralnim lepkom, a zatim je suprotna strana izbrušena i ispolirana. Na taj način je dobijena prizma sa uglom približno  $16^\circ$  između površina koje su ispolirane do ogledalskog sjaja. Kako je za dalju analitičku obradu neophodno odrediti vrlo precizno ugao prizme, to je učinjeno pomoću jednokružnog optičkog goniometra pri čemu se prizma nalazila na goniometarskoj glavi. Postupkom višestrukog merenja i statističkom obradom podataka dobijena je za ugao prizme vrednost :

$$\phi = 15^\circ 29(2)'$$

Ugao skretanja  $\delta$  zraka posle prolaska kroz prizmu se računa iz formule :

$$\delta = \arctan \frac{x}{l} \quad (4.2.5.)$$

gde je  $x$ - rastojanje između refleksa direktnog zraka na zaklonu i refleksa prelomljenog zraka na prizmi, a  $l$ - udaljenost prizme od zaklona.  $x$  i  $l$  su mereni metrom tačnosti  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  m. Kao izvor svetlosti je poslužio He-Ne laser ISKRA snage 1mW i talasne dužine od 632.8 nm. U toku eksperimenta je bilo potrebno da je strana prizme pod pravim uglom u odnosu na upadni zrak. Da bi to bilo ostvareno i da bi bili sigurni da je tako, prizma je zajedno sa goniometarskom glavom postavljena na postolje koje je omogućavalo jednu rotaciju i translaciju. To je zajedno sa dve rotacije i dve translacije koje omogućava goniometarska glava, bilo dovoljno da podesimo da se deo reflektovanog zraka od površine prizme vrati u izvor. Na taj način smo mogli biti sigurni da je upadni zrak bio normalan na stranu prizme. Još je bilo potrebno obratiti pažnju na to da su deblji delovi uzorka neprozirni, pa je trebalo ispuniti i uslov da upadni zrak pada što bliže ivici.

Izvršeno je više merenja (pri različitim položajima uzorka u odnosu na zaklon). Sva merenja su unesena u tabelu 4.1.:

x	129.6	129.8	124.3	124.1	120.1	120	114.8	115.3	105.6	105.5
l	232.5	232.4	224.9	224.4	216	216.3	205.8	205.7	189.3	189.3
n	2.631	2.625	2.630	2.627	2.628	2.629	2.630	2.626	2.627	2.628

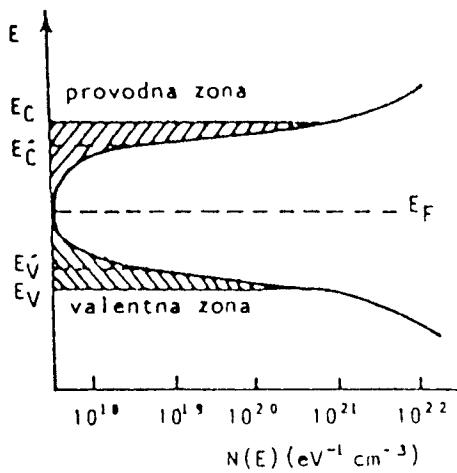
Tabela 4.1.

Nakon interpretacije grešaka i statističke obrade rezultata dobijen je rezultat :

$$n = 2.627(5)$$

### 4.3. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENOG PROCEPA

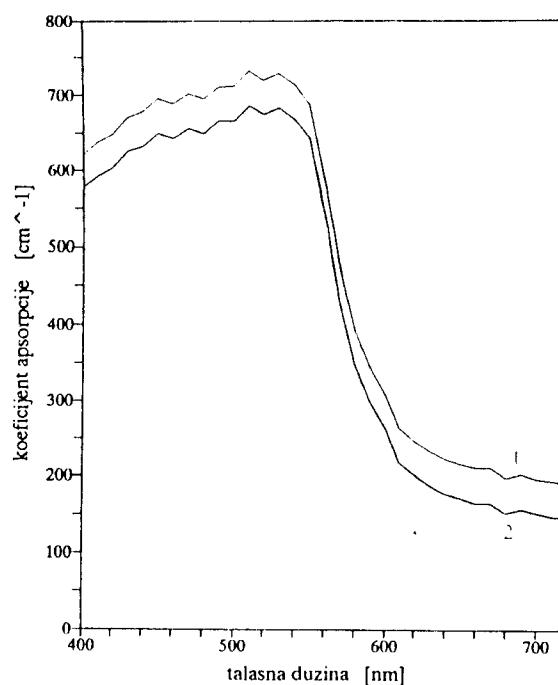
Problem tumačenja poluprovodničkih karakteristika kod materijala u nekristalnom stanju je bio predmet velikog broja naučno-istraživačkih timova poslednjih decenija. Naime, teorija zona zasnovana na rasejanju Blohovskih talasa na periodičnoj rešetki daje dobre rezultate u opisivanju uredenih struktura odnosno kristala. Ozbiljne slabosti ovog modela se javljaju u pokušajima objašnjenja novih fenomena kao što su očuvanje karakterističnih svojstava kod nekih poluprovodnika i pri topljenju. Anderson, Mot i Koen su pokazali da mogu postojati dve vrste stanja kod nekristalnih poluprovodnika [16]. Jedna koja su posledica rasprostiranja talasne funkcije elektrona na makroskopske dimenzije. Ta stanja su nazvana "rasplinuta" stanja. Druga stanja su posledica ponašanja talasne funkcije elektrona na rastojanjima nešto većim od atomskih. Ta stanja zovemo vezanim stanjima. Rasplinuta stanja bi davala energetske zone, globalno gledano, vrlo analogno kao što imamo kod kristala. Ali vezana stanja oblikuju zonu u blizini njenih krajeva tako da nema oštре granice. To je zato što se ivice provodne i valentne zone rasplinjuju na račun lokalizovanih fluktuacionih stanja, čiji je spektar kvazineprekidan i distribuiran po Gausovom zakonu sa gustinom stanja koja opada pri pomeranju dublje u zabranjenu zonu (slika 4.3.):



Slika 4.3. Zavisnost gustine stanja od energije kod amorsnih poluprovodnika

Kao što je već spomenuto u delu teksta koji prethodi, u oblasti kratkih talasnih dužina, granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Uobičajeno je da se sa  $E_c$  i  $E_v$  označavaju granice između delokalizovanih i lokalizovanih elektronskih stanja u provodnoj i valentnoj zoni, respektivno. Poređenjem optičke širine zone sa energijom aktivacije elektroprovodljivosti uočava se relacija  $E_a \approx E_g^0 / 2$  [16]. To znači da sopstvena provodljivost amorsnih poluprovodnika nije uslovljena termičkom ili optičkom aktivacijom iz valentne u provodnu zonu. Jedan od načina pobudivanja je prelaz elektrona iz nelokalizovanih stanja vrha valentne zone u lokalizovana stanja u blizini Fermijevog nivoa. U ovom slučaju je energija aktivacije  $E_a = E_f - E_v$ . U drugom slučaju može doći do pobudivanja iz stanja u blizini Fermijevog nivoa u provodnu zonu, kada je  $E_a = E_c - E_f$ . U zavisnosti od toga koji je efekt više izražen može se govoriti o elektronskoj ili šupljinskoj provodnosti. Kod halkogenidnih stakala je obično Fermijev nivo malo pomeren od sredine gepa ka valentnoj zoni, zbog čega u ovim materijalima preovladava šupljinski tip provodljivosti [2].

Kao što je spomenuto u odeljku 4.1. širina optički zabranjenog procepa  $E_g^0$  može da se odredi ekstrapolacijom linearne dela krive zavisnosti  $\alpha = \alpha(\lambda)$ . To je dosta grub pristup i vrednosti  $E_g^0$  tako određene su manje od širine procepa po pokretljivosti. Najpre je izračunat apsorpcioni koeficijent ispitivanog stakla korišćenjem relacije (4.1.7.), a na bazi eksperimentalnih podataka o transparenciji i poznatoj debljini uzorka ( $d = 0.18\text{mm}$ ). Tako dobijene vrednosti prikazane su na sljuci 4.4.(kriva 1):



Slika 4.4. Koefficijent apsorpcije stakla  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$  ( $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{0.05}$  u oblasti kratkotalasne granice

Ekstrapolacijom linearног dela krive određena je granična vrednost:

$$\lambda = 614.29 \text{ nm}$$

$$E_g^0 = 2.024 \text{ eV}$$

S obzirom da je u ovom radu određen i indeks prelamanja ispitivanog uzorka, bilo je moguće izračunati i apsorpcioni koefficijent preko relacije koja sadrži sve korekcije zbog refleksije na materijalu (formula 4.1.5.). Ove vrednosti grafički reprezentuje kriva 2 na slici 4.4. Nakon toga je urađena ekstrapolacija linearног dela krive koja nosi u sebi zavisnost od indeksa prelamanja materijala. Dobijeni su rezultati :

$$\lambda' = 608.57 \text{ nm}$$

$$E_g^0 = 2.043 \text{ eV}$$

Utvrdeno je da su razlike između optički zabranjenih procepa neznatne, tako da se može koristiti aproksimativna formula ukoliko postoje problemi sa određivanjem indeksa prelamanja materijala.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je izvršena sinteza halkogenidnog poluprovodničkog stakla  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$  ( $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{0.05}$ . U cilju dobijanja amorsnog stanja odabran je poseban režim sinteze koji je prikazan na tehnološkoj karti.

Metodom rendgenske analize utvrđeno je da nema karakterističnih pikova za kristalnu fazu, što navodi da je uzorak sa visokim stepenom amorfnosti.

Potom je izvršena i kontrola polarizacionim mikroskopom. Dobijena slika polarizovane svetlosti je jasno ukazivala na odsustvo ma kakvih anizotropnih centara. Nisu primećene nikakve mikrokristalne prijene što je potvrdilo visoku homogenost uzorka.

Sintetisani uzorak ima tamnocrvenu boju, metalni sjaj i školjkast izlom. To je odlika svih staklastih materijala.

Metodom hidrostatičkih terazija je određena zapreminska masa uzorka. U Laboratoriji za fiziku kondenzovane materije Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, ranije su sintetizovana i detaljno istražena poluprovodnička stakla iz grupe  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x$  ( $\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ ) $_{1-x}$  za  $x = 0, 70, 80, 90$  i  $100$  čije su osobine (gustina, širina zabranjene zone) pokazale linearnost u funkciji parametra  $x$ . Ovaj sintetisani uzorak od  $x = 95$  je potvrdio ovu linearnost kako za gustinu, sa vrednošću od  $3.2495(5)$   $\text{g/cm}^3$ , tako i za vrednost širine optički zabranjene zone.

Eksperimentalno je utvrđena tvrdoća uzorka metodom paranja po Mosovoj skali. Uzorak je parao fluorit tako da uzorak ima tvrdoću manju od 4 po Mosu.

Izvršeno je dilatometrijsko ispitivanje uzorka. Utvrđeno je da materijal ima dva dela linearnog širenja pa su određena i dva koeficijenta termičkog širenja: za čvrstu  $\alpha_g = 2.84(6) \cdot 10^{-5}$   $(^\circ\text{C})^{-1}$  i viskoznoplastičnu fazu  $\alpha_f = 3.99(20) \cdot 10^{-5}$   $(^\circ\text{C})^{-1}$ . Utvrđen je i

temperaturni interval omekšavanja uzorka koji se nalazi na delu od  $T_1 = 150.8^\circ\text{C}$  do  $T_2 = 175.6^\circ\text{C}$ .

Eksperimentalno je odredena transparencija u zavisnosti od talasne dužine u intervalu od 400 nm do 1000 nm. To je omogućilo da se izračuna koeficijent apsorpcije kao parametar od značaja za definisanje širine zabranjenog procepa.

Metodom prelamanja na prizmi je određen indeks prelamanja uzorka. Dobijena je vrednost od  $n = 2.627(5)$  što potvrđuje da halkogenidna stakla imaju visok indeks prelamanja.

Ekstrapolacijom linernog dela krive disperzije apsorpcionog koeficijenta utvrđena je kratkotalasna apsorpciona granica, a time i optička širina zabranjene zone. Proračun je izveden kako korišćenjem aproksimativnih relacija, tako i relacija koje sadrže korekcije zbog refleksije na materijalu. Pokazalo se da se ovako odredene dve vrednosti širine optički zabranjenog procepa razlikuju tek na stotom delu elektronvolta.

\* \* \*

## **6. LITERATURA**

1. Mazurin O. V. Fizika i hemija stakla 17, 3, (1991), 514
2. Feljc A., Amorfna i staklasta neorganska čvrsta tela  
Izd. Mir, Moskva, 1986.
3. Smith R. A., Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
4. S.R.Lukić, V.V. Khiminets, D.M. Petrović, M.M.Garić, M.I.Avramov,  
Some Characteristics of Aorphous Semicoductors of the As-S-Se-Te-I System,  
Procee., 21<sup>st</sup> Inter.Conf.Microelec.-MIEL 97. Niš, Yugoslavia, Vol 1, 1997.,  
201
5. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R., J. Appl. Phys., 1960., vol. 31, N  
1, 219
6. Munir Z.A., Fuke L.M., Kay E., J. Non-Cryst. Solids, 1973., vol. 12, N 3, 435
7. Pearson A.D., Nothover W.R., Dewald J.F., Peck W.F., Advances in glass  
technology. N.Y.:Plenum press, 1962.. 357
8. Lukić S. R.,  
Fizičke osobine amorsnih materijala u sistemu Cu-As-Se-I,  
Doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
9. Garić M.,  
Formiranje stakla u halkogenidnom sistemu As-S-Se-Te-I,  
Diplomski rad, Novi Sad, 1996.

10. Carić S., Petrović D. M., Lukić S. R.,  
Fizika čvrstog stanja (eksperimentalne vežbe),  
Naučna knjiga, Beograd, 1990..
11. Sears F.W., Optika, Naučna knjiga, Beograd, 1963.
12. Urbach F., Phys.Rev., 92, 1953., 1324
13. Skuban S., Optičke osobine i stabilnost stakala sistema  
 $Ge_{20}As_{14}(Sc_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$   
Magistarski rad, Beograd, 1995.
14. Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović A. F., Rosola I. I.,  
J. Mat. Sci. Lett., 13, 1994, 1796
15. Rosola I.I., Avramov M.I., Petrović D.M., Khiminets V.V., Carić S.,  
Rev.Res.Fac.Sci, Univ. Novi Sad, 19, 1989., 67
16. Davis E.A., Mott N.F., Phill Mag., 22, 179, 1970., 903

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Diplomski rad

VR

Autor : Božidar Stojiljković , br. dos. 85/92

AU

Mentor: dr. Svetlana Lukić , vanredan profesor , PMF , Novi Sad

MN

Naslov rada : NEKE FIZIČKE KARAKTERISTIKE NEKRISTALNOG

(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub> ( As Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>I )<sub>0.05</sub>

NR

Jezik publikacije : srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski

JI

Zemlja publikovanja: SR Jugoslavija

ZP

Uže geografsko područje : Vojvodina

UGP

Godina : 1997

GO

Izdavač : Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: PMF , Trg Dositeja Obradovića 4 , 21000 Novi Sad

MA

Fizički opis rada :

(broj poglavlja / strana / lit.citata / tabela / slika / grafika / priloga)

( 6/35/16/2/10/5/0 )

FO

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica / ključne reči : fizika,amorfni poluprovodnici,halkogenidi,sistem As-S-Se-Te-I

PO

UDK:

čuva se:

ČU

Važna napomena: nema

VN

Izvod: Rad prikazuje rezultate vezane za sintezu i karakterizaciju halkogenidnog poluprovodničkog stakla ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )<sub>0.95</sub> ( As Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>I )<sub>0.05</sub>. Sintetisani uzorak je tamnocrvene boje , metalnog sjaja i ima školjkasti izlom. Izmerena je gustina uzorka, procenjena tvrdoća, određeni su koeficijenti linearног širenja čvrste i viskoznoplastične faze kao i interval omekšavanja. Određen je indeks prelamanja i širina optičke zabranjene zone.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 21.10.1997

DP

Datum odbrane: 28.10.1997

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: dr. Petrović Dragoslav , redovan profesor PMF-a

član : dr. Lukić Svetlana , vanredni profesor PMF-a

član : dr. Stojanović Stanoje , redovan profesor PMF-a

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number :

ANO

Identification number :

INO

Document type : Monografic document

DT

Type of record : Textual printing material

TR

Contents code :

CC

Author : Bozidar Stojiljkovic, 85/92

Au

Mentor : dr. Lukic Svetlana, professor FNSM

MN

Title : Some physical characteristics of non-crystal  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95} (\text{As Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.05}$

TI

Language of text : Serbian

LT

Language of abstracts : Serbian

LA

Country of publication : Yugoslavia

CP

Locality of publication : Vojvodina

LP

Publication year : 1997

PY

Publisher : Authors reprint

PU

Publ. place : Faculty of Natural Sciences and Mathematics

PP

Physical description :

( chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

(6/35/16/2/10/5/0)

PD

Scientific field : Physics

SF

Scientific discipline : Physics of condensed matter

SD

Subject/key words : physics, amorphous semiconductors, chalcogenide, system As-S-Se-Te-I

SKW

UC :

Holding date :

HD

Note :

N

**Abstract :** This paper results for sintesis and caracterization of chalkogenide semiconductor glass  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$  ( As  $\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$  ) $_{0.05}$ . Sintetic glass is dark-red colour, metalic look and posseses conchoidal fracture. It's density, hardness, coeficient of linear growing and interval of softness has been measured.

**AB**

Accepted by the Scientific Board on : 21.10.1997.

**ASb**

Defended : 28.10.1997.

**DE**

Thesis defend board :

**DB**

President : dr. Petrovic Dragoslav, Full Professor

member : dr. Lukic Svetlana, Associate Professor

member : dr. Stojanovic Stanoje, Full Professor