

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Institut za fiziku

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

|           |              |      |          |
|-----------|--------------|------|----------|
| Пријем:   | 11 -04- 1990 |      |          |
| Орг. јед. | Бр.          | Год. | Вредност |
| 03        | 10/25        |      |          |

Fedor Skuban

KRISTALIZACIONI AFINITET U SISTEMU Cu-As-Se

(diplomski rad)

Novi Sad, 1990.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:

Dr Dragoslavu Petroviću, profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor pomogao pri izboru teme, u realizaciji eksperimenta i interpretaciji rezultata;

Mr Svetlani Lukić, asistentu na predmetu Fizika čvrstog stanja, koja mi je pomogla u tehničkoj pripremi i realizaciji ovog rada.

## S A D R Ž A J

|  |    |
|--|----|
| Uvod . . . . .   | 4  |
| TEORIJSKI DEO  |    |
| I. Fotoosetljivi halkogenidni staklasti poluprovodnici .                               | 8  |
| I.1. Osnovne osobine HSP . . . . .   | 8  |
| I.2. Formiranje staklastog stanja . . . . .  | 10 |
| I.3. Fotoosetljivost kod HSP . . . . .   | 12 |
| I.4. Teorijske pretpostavke o mehanizmu fotostrukturalnih promena kod HSP . . . . .    | 15 |
| II. Tendencija ka kristalizaciji kod halkogenidnih staklastih poluprovodnika . . . . . | 18 |
| II.1. Ponašanje halkogenidnih amorfnih sistema sa temperaturnim promenama . . . . .    | 18 |
| II.2. Kristalizacija u sistemu Cu-As-Se . . . . .                                      | 20 |
| III. Metode za karakterizaciju kristalne sposobnosti kod sistema Cu-As-Se . . . . .    | 22 |
| III.1. Difrakcionalna analiza na višim temperaturama na polikristalu . . . . .         | 22 |
| III.2. Diferencijalna termička analiza . . . . .                                       | 23 |
| III.3. Infracrvena (IC) spektroskopija . . . . .                                       | 24 |
| III.4. Ramanska spektroskopija . . . . .   | 25 |
| EKSPERIMENTALNI DEO  |    |
| Sinteza . . . . .  | 28 |
| Termička analiza . . . . .   | 33 |
| Rendgenska analiza do 500°C . . . . .  | 37 |
| Diskusija rezultata . . . . .  | 43 |
| Zaključak . . . . .  | 46 |
| Literatura . . . . .   | 47 |

## U V O D

Poluprovodnici su materijali specifičnih fizičkih osobina, čija je primena veoma široka i raznovrsna, naročito u elektronici, informatici, tehničkim mernim uređajima itd. Iz njihovog naziva se može zaključiti da se u određenim uslovima ponašaju kao izolatori, dok se u drugim ponašaju kao provodnici, odnosno da imaju osobine i jednih i drugih /1/. I dok su kristalni poluprovodnici relativno široko proučeni i za njih postoji definisana teorija koja objašnjava procese električnog provođenja u njima, dotle su amorfni poluprovodnički materijali slabije izučavani. Tek se u poslednjih dvadesetak godina posvećuje više pažnje amorfnoj strukturi, teorijskim osnovama tretiranja neuređenih sistema i primeni ovakvih materijala.

Amorfni materijali se odlikuju odsustvom dugodometnog uređenja strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti /1/. Ipak, raspored atoma u takvim telima nije sasvim slučajan, ali može se govoriti samo o kratkodometnom uređenju strukture. Drugim rečima, elementarne čeliјe, kao najmanji uređeni delići čvrstog tela, postoje i u amorfnom stanju, ali su one dezorientisane, haotično usmerene jedne u odnosu na druge, a dužina atomskih veza i uglovi između njih nisu konstantne veličine, već variraju u izvesnom intervalu vrednosti. Takođe, hemijske veze su u velikoj meri nezasićene /2/. Naime, amorfno stanje bi se moglo okarakterisati kao agregatno stanje sa prekidima u strukturi i sasvim razvijenom površinom. Ono se nalazi negde između kristalnog i tečnog. Uzajamni raspored najbližih čestica (ili najbližih koordinacionih sfera) je, u prvoj aproksimaciji, kao kod tečnosti, a sposobnost prema izmeni tog stanja je kao kod kristala /3/. Amorfne supstance su izotropne u pogledu mehaničkih, električnih, optičkih i drugih osobina, a eventualno odstupanje od toga je posledica delovanja spoljašnjih faktora /4/.

Amorfna čvrsta tela se mogu dobijati na dva osnovna načina /1/:

- nanošenjem na podlogu putem raspršivanja,
- hlađenjem rastopa.

Na prvi način dobijamo tanke filmove, a na drugi masivne uzorke. Ako se materijal može dobiti u amorfnom stanju hlađenjem rastopa, onda se po pravilu može dobiti i raspršivanjem. Materijali, dobijeni hlađenjem rastopljene mase, nazivaju se staklima.

U ovom radu će biti reči isključivo o staklastim poluprovodnicima. Oni se mogu razvrstati na više načina. Jedan od njih je prema strukturi /1/:

- tetraedarska,
- slojna,
- ikosaedarska i
- lančana.

Drugi način klasifikacije je prema hemijskom sastavu /3/:

- elementarna stakla,
- oksidna stakla,
- halkogenidna stakla,
- halogenidna stakla i
- kombinovana stakla.

Tema ovog rada su jedinjenja sistema Cu-As-Se, koja svrstavamo u halkogenidne staklaste poluprovodnike (HSP) i zato će ovde biti više reči upravo o toj klasi amorfnih materijala.

HSP su stakla u čiji sastav ulaze sulfidi, selenidi ili teluridi elemenata četvrte i pete grupe periodnog sistema, tj. u binarnom obliku su tipa  $A^{IV}-B^{VI}$  ili  $A^V-B^{VI}$ . Sa njima u sastav halkogenidnih stakala mogu ući skoro svi poznati elementi i tako se grade trokomponentni sistemi:  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ ,  $M-A^V-B^{VI}$  ili još složenija stakla kao  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$  ( $M$  - bilo koji element periodnog sistema;  $A^{IV}$  - Si, Ge, Pb;  $A^V$  - P, As, Sb;  $B^{VI}$  - S, Se, Te;  $C^{VII}$  - Cl, Br, J). Kombinovanjem sastavnih komponenti, kao i odabiranjem režima sinteze utiče se na fizičko-hemijska svojstva stakala, zbog čega su posebno interesantna u izradi elektronskih i specijalnih optičkih elemenata. Naročiti značaj imaju fotoosetljivi halkogeni staklasti poluprovodnici. Kod njih se javlja promena optičkih (koeficijent apsorpcije, indeks prelamanja), ali i drugih osobina pod dejstvom svetlosti, što omogućava njihovo korišćenje u uređajima za optičko holo-

grafsko zapisivanje, odnosno obradu informacija /5/. Mogu se postići dobre razlagajuće sposobnosti i reverzibilnost zapisa. Pod tim se podrazumeva da se, pod određenim uslovima, može brisati optički zapis i ponovo takva stakla koristiti u procesu zapisivanja informacija.

Sistem Cu-As-Se upravo u smislu mogućnosti fotozapisa ima pozitivne karakteristike /6, 7/. Međutim, materijal sa perspektivom za praktičnu upotrebu mora imati stabilne fizičko-hemijske osobine. Za amorfne sisteme veoma bitna karakteristika je i mogućnost izbegavanja pojave kristalizacionih centara. Istovremeno, simulirana kristalizacija može da doprinese razjašnjenju strukturnih osobenosti i neuređene faze.

Ovaj rad treba da pruži skroman doprinos u ovom smislu.

T E O R I J S K I      D E O

## I. FOTOOSETLJIVI HALKOGENIDNI STAKLASTI POLUPROVODNICI

### I.1. Osnovne osobine HSP

Halkogenidna stakla, kao što je u uvodu rečeno, su materijali koji spadaju u poluprovodnike pre svega prema svojim električnim osobinama (u zonskoj slici energetskih stanja u takvima materijalima veličina energetskog procepa između dve dozvoljene zone je od 0,2 do 3,0 eV). Ubrajaju se i u stakla po odsustvu uređenja dugog dometa u strukturi, a u halkogenide po tome što sadrže sulfide, selenide ili teluride elemenata IV i V grupe periodnog sistema, tj. kao binarni sadrže jedinjenja tipa  $A^{IV}-B^{VI}$  ili  $A^V-B^{VI}$  ( $A^{IV}$  - Si, Ge, Pb;  $A^V$  - P, As, Sb;  $B^{VI}$  - S, Se, Te).

Otkriće HSP je vezano za 50-te godine ovog veka i imena sovjetskih naučnika B. T. Kolomijca i N. A. Gorjunove, čiji prvi radovi su opisivali uslove sinteze i osnovna fizička i hemijska svojstva /8/. Nabroјemo osnovne osobine, kao i neka specifična svojstva vezana za HSP.

- Specifična provodljivost HSP je elektronske prirode i sa promenom sastava se menja u granicama  $10^{-3} - 10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .
- Optička širina zabranjene zone je 0,2 - 3,0 eV.
- Indeks prelamanja iznosi 4,6 - 1,8 (za  $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ).
- Primese koje se uvode u stakla preko rastopa bitno ne menjaju ni veličinu ni tip provodnosti. Legiranje stakala preko raspršivanja metalima kao što su Ni, Fe, Mo... suštinski menja veličinu i tip provodljivosti. Neki podaci ukazuju da veći uticaj na elektroprovodljivost od primesa imaju defekti. Ovo je jedna od najspecifičnijih osobina staklastih poluprovodnika. Ovi materijali se, naime, uvek ponašaju kao sistemi sa nezasićenim vezama, što se tumači prisustvom velikog broja lokalnih centara, uslovljenih odsustvom dugodometnog uređenja. Ovi centri omogućavaju prenajelektrisanje primesnih centara, što čini primese električki neaktivnim pri njihovom uvođenju u staklo preko rastopa. Drugo tumačenje traži uzrok neosetljivosti električnih osobina na primese u visokoj koncentraciji defekata /8/.
- Nosioci najelektrisanja u HSP imaju malu pokretljivost

( $10^{-1} - 10^{-7}$  cm $^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ) koja je uslovljena specifičnim mehanizmima prenosa /9/, kao i visok specifični otpor ( $10^{10} - 10^{14} \Omega \cdot cm$ ) /10/ stakala sa relativno uzanim energetskim procepcijom od 1,2 do 1,8 eV.

- Svi HSP imaju p-tip provodljivosti koja može da raste za nekoliko redova veličine pri izomorfnoj zameni sumpora selenom i selena telurom.

- HSP su visoko prozračni u širokoj spektralnoj oblasti.

- Poseduju mogućnost povratne i nepovratne strukturne i elektronske promene pod uticajem elektromagnetskog polja (svojstvo fotoosetljivosti).

- HSP imaju anomalni karakter temperaturne zavisnosti fotoprovodnosti.

- Za razliku od drugih klasa, halkogenidna stakla poseduju veze koje su tek 0 - 12% jonske, znači pretežno su homeopolarne. Uzrok leži u atomskoj konfiguraciji i ređanju u strukturi jona iste vrste, umesto naizmeničnog ređanja pozitivnih i negativnih jona.

- Važna osobina je i postojanost prema dejству zračenja, naročito jonizujućeg i neutronskog zračenja, što se tumači neuređenošću strukture /11/.

- HSP praktično ne reaguju sa vodom, rastvorima kiseline i organskim rastvaračima i imaju veliku hemijsku postojanost u odnosu na većinu agresivnih supstanci.

- Poseduju unutrašnji fotoefekat.

- Imaju sposobnost da im se osobine menjaju promenom uslova sinteze, a bez promene sastava. To je tzv. efekt tehnološkog modifikovanja kojim se utiče na većinu fizičkih i hemijskih osobina materijala.

- Kod nekih HSP je otkriven efekat električnog prekopčavanja i efekat električnog prekopčavanja sa zapamćivanjem /12, 13/. Rádi se o tome da se takvi materijali mogu nalaziti u dva stanja provodnosti: u neprovodnom ili u provodnom, u zavisnosti od jačine električnog polja. Neki materijali mogu ostati praktično beskonačno dugo u provodnom stanju i tu se radi o efektu prekopčavanja sa zapamćivanjem, koji se tumači realizacijom obrnutih strukturnih prelaza tipa staklo-kristal.

- Optičke karakteristike nekih HSP se značajno menjaju pod uticajem svetlosti. Radi se o fotoosetljivim HSP /5/ kod kojih dolazi do strukturnih promena i realizacije elektronsko-šupljinskih prelaza između energetskih nivoa pod uticajem svetlosnog zračenja. O njima će biti više reči kasnije.

- HSP poseduju i veliku akustooptičku postojanost i relativno mali koeficijent prigušenja ultrazvučnih oscilacija. Zato se koriste za akustičko moduliranje i skaniranje laserskog zračenja /14/, kao i za izradu talasno-provodnih struktura.

Sve ove osobine su u najvećoj meri određene sastavom stakla, ali i postupkom sintetisanja. Usložnjavanje stakala elementima iz VII grupe periodnog sistema (Cl, Br, J) ili pak bilo kojim drugim elementima omogućava da se kombinacijom komponenata vrši podešavanje izvesnih osobina prema konkretnim potrebama. Najviše su do danas proučena, a i sa praktične strane gledišta, najveći značaj imaju stakla sa osnovom As - B<sup>VI</sup>, između ostalog zbog ispoljene osobine fotoosetljivosti.

## I.2. Formiranje staklastog stanja

Nastanak staklastog stanja - stakljenje - predstavlja postepeno prelaženje podhlađene tečnosti u staklo. Temperaturni interval u kom se ovaj proces dešava naziva se interval stakljenja. Karakteristična tačka koja obeležava ovaj interval je temperatura stakljenja (ili razmekšavanja)  $T_g$  i ona se određuje prema položaju naročite tačke na krivoj temperaturne zavisnosti bilo koje fizičke karakteristike supstance. Takođe, ona zavisi od brzine promene temperature, a karakteriše je koeficijent dinamičke viskoznosti od oko  $10^{13}$ - $10^{14}$  P.

Formiranje stakla je u vezi sa prirodom elementarnih komponenti stakla, sa prirodom veza između njih i uređenjem kratkog dometa u rastopljenom stanju. Jedan od kriterijuma obrazovanja stakla se bazira na izgradnji spoljašnjeg elektronskog omotača i ograničava broj elektrona u p-stanju (od 2 do 4) /15/. Najbolja varijanta su 4 p-elektrona. Ovaj kriterijum je odgovoran za gustinu kovalentnih veza i sam po sebi nije dovoljan. Strukturni kriterijum pak predviđa nepromenljivost koordinacionog broja pri prelasku iz tečnog u čvr-

sto stanje i obratno /16/. Takođe je jedan od pokušaja definisanja kriterijuma formiranja stakla pri podhlađivanju rastopa sledeći /17/:

- postojanje u strukturi lokalizovanih veza, nastalih sparivanjem elektrona,
- izgradnja osnovne strukturne mreže od beskonačnih polimernih kompleksa,
- spajanje susednih kompleksa samo putem jedne premošćene, tzv. "zglobne" veze.

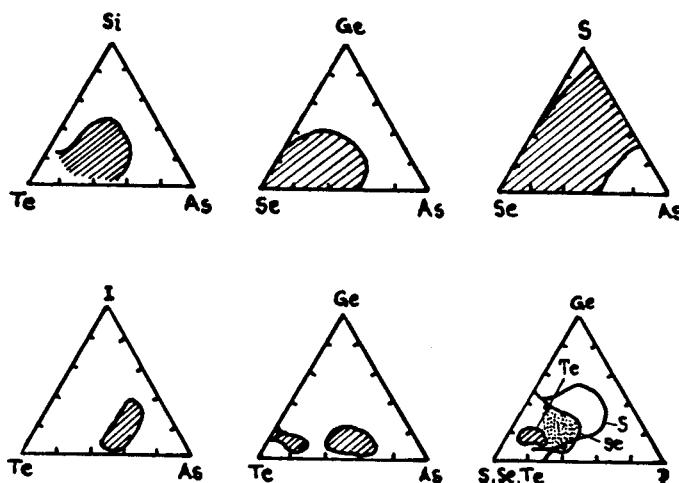
Takve strukturne predstave o staklu proizilaze iz postojanja jakih kovalentnih veza između atoma u polimernim lancima koji su međusobno povezani relativno slabim Van der Waalsovim silama /3/.

Struktura stakla je najčešće preferirana atomima IV ili V grupe periodnog sistema, koji su centralni u strukturnim poliedrima. Dok oni određuju kratkodometnu uređenost, atomi halogenova povezuju poliedre u skeletnu strukturu koja može biti obrazovana od atoma povezanih u lance, kao kod Se, od atoma u-jedinjenih u trigonalne strukturne jedinice, kao kod  $\text{AsSe}_{3/2}$ , ili kombinovanih na neki drugi način /18/. Realna stakla imaju složeniju strukturu određenu sastavom i metodikom sinteze.

Već je ranije rečeno da se amorfni materijali mogu dobiti na dva načina: raspršivanjem na podlogu, u vidu filmova, i hlađenjem rastopa u vidu masivnih uzoraka koji se još nazivaju i staklima. Staklasto stanje nije ravnotežno već metastabilno, sa unutrašnjom energijom većom od iste u kristalnom analogu i zato se zaključuje da jedan isti sastav, dobijen pri različitim uslovima, može imati različite strukture sa različitim stepenom ravnotežnosti. Masivna stakla su stabilnija u odnosu na moguću kristalizaciju, nego tanki filmovi, što je u vezi sa njihovom strukturom.

Treba naglasiti da se višekomponentna stakla ne mogu dobiti sa bilo kakvim odnosom sastavnih komponenti, tj. u oblasti neke zadate grupe elemenata obično je nemoguće dobiti stakla svih sastava. Postoje intervali koncentracija elementarnih supstanci u kojima je moguće varirati sastav smeše, a izvan kojih se dobijaju samo kristalne faze. Međutim, ono što je najinteresantnije i zbog čega su HSP predmet tako intenzivnih istraživanja, je mogućnost i potpuna sloboda narušavanja st-

hiometrijskih odnosa u formiraju stakla uz proširivanje oblasti obrazovanja stakla određenih sistema. Na slici 1 su prikazane oblasti obrazovanja stakla za neke trokomponentne sisteme /1/. Unutar oblasti obrazovanja stakla uzorci mogu biti dobijeni hlađenjem rastopa. Uzorci sastava izvan te oblasti se eventualno mogu dobiti isparavanjem u vakuumu ili nekom drugom metodom uz specijalne uslove.



Sl. 1. Oblasti obrazovanja stakla nekih trokomponentnih sistema /1/

Stakla sa većom tendencijom ka kristalizaciji, a to su uglavnom stehiometrijski sastavi ili sastavi blizu granice obrazovanja stakla koji postoje i kao kristalni, dobijaju se brzim hlađenjem rastopa. Neka stakla se, opet, mogu dobiti i sporim hlađenjem, što zavisi od sastava i ispunjenosti uslova za stakljenje, odnosno kristalizaciju.

Tanki filmovi debljine reda nekoliko  $\mu\text{m}$  dobijaju se na razne načine: preko termičkog ili laserskog isparavanja u vakuumu, katodnog raspršivanja, taloženjem preko razlaganja gasa električnim tinjajućim pražnjjenjem u atmosferi Si, Ge... i na druge načine. Promenom metodike dobijanja filmova utiče se na fizičke osobine – to se naziva efekt tehnološkog modifikovanja.

### I.3. Fotoosetljivost kod HSP

Fotoosetljivost je jedna od najznačajnijih osobina halogenidnih staklastih poluprovodnika i predstavlja mogućnost promene fizičkih osobina stakala pod uticajem osvetljavanja.

Drugim rečima, efekt optičkog zapisivanja ili fotoindukovane izmene optičkih konstanti kojeg ispoljavaju neki HSP znači da se pri eksponiranju tankih filmova elektromagnetskim zračenjem zapaža niz promena /19/: pomeranje kraja optičke apsorpcije prema većim talasnim dužinama ("fotozatamnjenje", negativan optički zapis) ili prema manjim talasnim dužinama ("fotoprosvetljavanje", pozitivan optički zapis), koeficijenta apsorpcije  $\alpha$ , indeksa prelamanja  $n$ , mikrotvrdoće  $H$ , rastvorljivosti, gustine (linijskih razmara), optičke aktivnosti, IC spektara apsorpcije, spektara kvadrupolne rezonanije jezgara, elektrofizičkih i fotoelektričnih osobina i drugih parametara. Isti efekti se ispoljavaju i kod masivnih uzoraka, ali u znatno manjem obimu, pa će ovde biti reči samo o tankim filmovima HSP. Materijali kod kojih su zapažene ove pojave su As, Se, binarni sistemi stakala tipa As-Se, As-S, Ge-Se, kao i tro-, četvoro- i višekomponentna halkogenidna i halkohalogenidna stakla. Prema osetljivosti se dele na stakla sa negativnom ili sa pozitivnom fotoosetljivošću. Velika većina fotoosetljivih materijala ima u svojoj osnovi As-Se i As-S veze, pa ćemo se i mi zadržati na njima.

U procesu naparivanja tankih filmova gasovita faza amorfног materijala sadrži posebne atome As, Se i dvoatomne komplekse, što utiče na sastav i strukturu sloja koji se kondenuje na podlogu /20/. Formirani sloj može imati u većoj ili manjoj meri kvazimolekularnu strukturu, čemu doprinose kvantno-mehanička svojstva arsena i selena. Prostorna orijentacija kovalentnih usmerenih veza As i Se omogućava da se formiraju molekuli  $As_4Se_3$ ,  $As_4Se_4$ ,  $As_4Se_5$ ,  $As_4Se_6$  itd., pri čemu postoji potpuna zasićenost svih valenci /21/. Znači, pretpostavlja se da struktura amorfnih slojeva As-Se sadrži kvazimolekularne komplekse  $As_nSe_m$ . Tako se može izvesti zaključak da sveže naparivani filmovi na bazi sistema As-Se sadrže dva osnovna vida strukturalnih jedinica: kvazimolekularne strukturne jedinice tipa  $As_nSe_m$  i jedinice bliže neprekidnoj mreži stakla. Njihov kvantitativni odnos je određen uslovima sinteze, pre svega temperaturom isparavanja  $T_{isp}$ . Što je veća vrednost  $T_{isp}$ , smanjuje se molekularnost strukture.

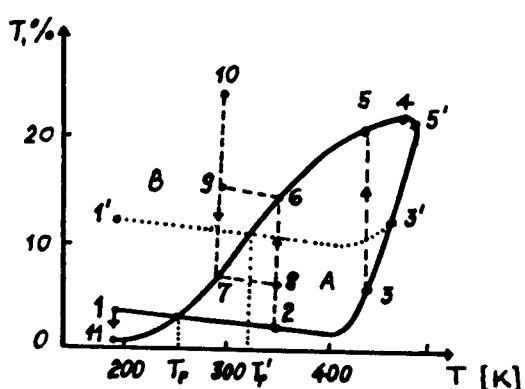
Temperatura isparavanja stakla je jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na osobine polaznog stakla. Povećanje

njene vrednosti je praćeno smanjenjem temperature početka strukturalnih promena  $T_o$ . Naime, na toj temperaturi dolazi do strukturalnog preuređivanja arsено-selenidnih slojeva iz jedne u drugu modifikaciju, pri čemu se struktura od kvazimolekularne približava strukturi neprekidne staklene rešetke. Istovremeno se, sa povećanjem  $T_{isp}$ , smanjuje energija aktivacije strukturalnih promena,  $E_o$ . To se slaže sa pomeranjem kraja optičke apsorpcije stakla prema dugotalasnom delu spektra. Takođe, polazeći od nižih temperatura isparavanja ka višim, dobijamo slojeve prvo sa negativnim fotozapisom, a kasnije sa pozitivnim. To znači sledeće: pri većim  $T_{isp}$  energija aktivacije strukturalnih promena je manja, pa čak i svetlost većih talasnih dužina, odnosno manje energije, izaziva strukturne promene, a pošto smo imali staklo sa mogućnošću pozitivnog fotozapisa i sa krajem optičke apsorpcije pomerenim u dugotalasni deo spektra, to dolazi do vraćanja kraja apsorpcije u deo spektra manjih talasnih dužina.

Sve u svemu, elementarni sastav stakla i uslovi isparavanja određuju strukturu staloženih slojeva, njihove osobine i smer promena tih svojstava pri odgrevu (zagrevanju materijala do blizu tačke razmekšavanja) ili ozračivanju svetlošću. Takođe se može izvesti zaključak o neposrednoj vezi reverzibilnih promena optičkih konstanti, sa jedne strane, i stepena defektnosti rešetke stakla /23/. Ova veza uslovjava relativno male veličine promena konstanti u masivnim staklima i filmovima stehiometrijskog sastava /24, 25/, a takođe i nemogućnost optičkog zapisa na kristalima sistema As-Se. Ona, isto tako, ističe presudnu ulogu uslova naparivanja na početnu fotoosetljivost filmova.

Na osnovu dosadašnjih istraživanja /22, 26/ se može zaključiti da se svi efekti kod optičkog zapisa na HSP (negativ, pozitiv, brisanje svetlošću i temperaturom) mogu svesti na jedan ciklus promena optičkih parametara fotoosetljivog sloja u režimu "zapis-brisanje" i on je prikazan na slici 2 /22/.

Deo krive 1-2-3-5' pokazuje zavisnost optičke transparencije sveže naparivanog filma dobijenog na  $T_{isp} = 880$  K (visoka temperatura isparavanja, što znači da je kraj optičke apsorpcije pomeren ka većim talasnim dužinama i film poseduje sposobnost "fotoprostetljavanja", pozitivnog optičkog zapisa,



Sl. 2. Dijagram promene transparencije pri zapisu na sloju AsSe /22/

teriše "fotoprosvetljavanje" ili povećanje transparencije pri osvetljavanju ( $2 \rightarrow 6$ ,  $8 \rightarrow 6$ ,  $3 \rightarrow 5$ ), a stanje B, iznad krive, je svojstveno "fotozacrnjenju" ( $1 \rightarrow 11$ ,  $10 \rightarrow 7$ ,  $9 \rightarrow 7$ ). Kriva 11-7-6-5-4 je "karakteristična" kriva fotozapisa za dati sastav i debljinu sloja d. Kriva 1'-3' je kriva transparencije sveže pripremljenog sloja na nižim temperaturama isparavanja ( $T_{isp} \approx 600-700$  K) i sa njihovim povećanjem se pomera ka delu krive 1-3. U tački njenog preseka sa krivom 11-7-6-5-4 sloj je neosetljiv na zračenje datog intenziteta (temperatura  $T_p$ ). Ciklus 7-8-6-9-7 i slični njemu pokazuju da je moguća realizacija višestrukih ciklusa "zapis-brisanje svetlošću", pored već ranije utvrđenog procesa "zapis-brisanje odgrevom" (tj. zagrevanjem do blizu tačke razmekšavanja stakla vraća se kraj optičke apsorpcije u prvobitni položaj u spektru koji je imao pre osvetljavanja, odnosno fotozapisa). Na taj način se ekvivalentna stanja realizuju u naizmeničnim ciklusima "zapis-termičko brisanje" ili ciklusima "negativno-pozitivnog zapisa" pri promeni temperature.

#### I.4. Teorijske pretpostavke o mehanizmu fotostruktturnih promena kod HSP

Osnovni empirijski modeli mogućih mehanizama pri fotoindukovanim izmenama optičkih konstanti se grupišu na sledeći način /19/:

- a) Model fotohemijskog razlaganja sa izdvajanjem i klasifikacijom, npr. arsena ili sumpora.

koji vraća kraj optičke apsorpcije prema kraćim talasnim dužinama i povećava transparenciju uzorka). Deo krive 11-7-6-5-4 određuje maksimalno dostižni kontrast optičkog zapisa, tj. najveću ili najmanju moguću transparenciju pri pozitivnom, odnosno negativnom optičkom zapisu. Takođe, ovaj deo krive deli sva moguća stanja filma na dva dela. Stanje A, ispod krive 11-7-6-5-4, karakteriše "fotoprosvetljavanje" ili povećanje transparencije pri osvetljavanju ( $2 \rightarrow 6$ ,  $8 \rightarrow 6$ ,  $3 \rightarrow 5$ ), a stanje B, iznad krive, je svojstveno "fotozacrnjenju" ( $1 \rightarrow 11$ ,  $10 \rightarrow 7$ ,  $9 \rightarrow 7$ ). Kriva 11-7-6-5-4 je "karakteristična" kriva fotozapisa za dati sastav i debljinu sloja d. Kriva 1'-3' je kriva transparencije sveže pripremljenog sloja na nižim temperaturama isparavanja ( $T_{isp} \approx 600-700$  K) i sa njihovim povećanjem se pomera ka delu krive 1-3. U tački njenog preseka sa krivom 11-7-6-5-4 sloj je neosetljiv na zračenje datog intenziteta (temperatura  $T_p$ ). Ciklus 7-8-6-9-7 i slični njemu pokazuju da je moguća realizacija višestrukih ciklusa "zapis-brisanje svetlošću", pored već ranije utvrđenog procesa "zapis-brisanje odgrevom" (tj. zagrevanjem do blizu tačke razmekšavanja stakla vraća se kraj optičke apsorpcije u prvobitni položaj u spektru koji je imao pre osvetljavanja, odnosno fotozapisa). Na taj način se ekvivalentna stanja realizuju u naizmeničnim ciklusima "zapis-termičko brisanje" ili ciklusima "negativno-pozitivnog zapisa" pri promeni temperature.

#### I.4. Teorijske pretpostavke o mehanizmu fotostruktturnih promena kod HSP

Osnovni empirijski modeli mogućih mehanizama pri fotoindukovanim izmenama optičkih konstanti se grupišu na sledeći način /19/:

- a) Model fotohemijskog razlaganja sa izdvajanjem i klasifikacijom, npr. arsena ili sumpora.

b) Model fotostruktturnih promena sa prekidanjem veza i preuređenjem bližeg poretka. Njemu je blizak polimerno-destrukcioni model koji tumači reverzibilne promene HSP.

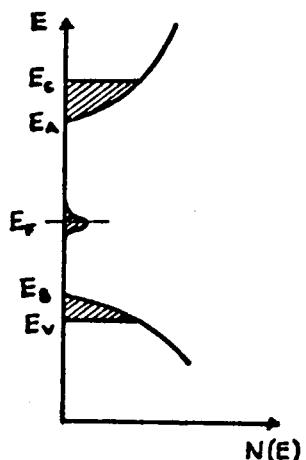
c) Model, u čijoj su osnovi elektronsko-šupljinski procesi pri foto- i termopobuđivanju stakla, koji utiču na promenu strukturne mreže ili posebnih strukturnih jedinica.

d) Model lokalnog "zagrevanja" i kaljenja oblasti stakla pod dejstvom svetlosti.

Svi oni su u mogućnosti da opišu samo neke delove procesa fotozapisa, no pokušaji kombinovanja i objedinjavanja ovih modela su do sada ostali bez značajnijeg uspeha.

Do danas je ustanovljeno /1, 27/ da je većina fizičkih pojava koje se dešavaju u HSP povezana sa postojanjem stanja, lokalizovanih u "repovima" dozvoljenih i sredini zabranjene zone. Naime, u zonskoj slici energetskih stanja amorfnih poluprovodnika, prema usavršenom modelu CFO (Koen, Fricše i Ovšinski), koji su predložili Devis i Mot /28/ (sl. 3), postoji takozvana "lokalizovana" stanja, skoncentrisana između energija  $E_c$  i  $E_a$ ,  $E_v$  i  $E_b$  - ona potiču od narušavanja uređenja dugog dometa, dok su stanja oko Fermijevog nivoa, u blizini sredine zabranjene zone širine  $E_g$ , posledica defekata u strukturi.

Polazimo od elektronskog mehanizma fotoindukovanih promena /26/ koje su povezane sa delimičnim zahvatom neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja od strane lokalnih centara. Kada u strukturi stakla postoje atomi sa narušenom koordinacijom (kao što su elementarne komponente u višku, defekti, neuređenost stakla, nestehiometrija sastava...), "lutajuće" veze koje zbog toga nastaju mogu se smatrati takvim lokalnim centrima. Narušene veze atoma As i Se u odnosu na druge, stabilne veze u staklu, mogu biti u pozitivno, neutralno ili negativno nanelektrisanom stanju /29/. Prve formiraju donorska lokalizovana stanja u blizini dna provodne zone, druge veze - lokalizovana stanja u sredini zabranjene zone, a treće - akceptorska lokalizovana stanja u blizini vrha valentne zone. Kao rezultat delovanja nepodeljenog



Sl. 3. Zavisnost gustine energetskih stanja od energije u amorfnim poluprovodnicima /28/

elektronskog para atoma halkogena i "lutajuće" veze, nepodeljeni par trpi transformaciju. Pri obrazovanju treće veze kod atoma halkogena, elektron (sa dovoljnom energijom) odvaja se od njega i biva zahvaćen "lutajućom" vezom na drugom mestu u rešetki stakla. Zato i nastaju lokalizovana stanja  $C_3^+$  i  $P_2^-$ . Delujući intenzivnim, recimo laserskim zrakom na slojeve stakla, dolazi do generisanja neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja i pojave elektronsko-šupljinskih prelaza između energetskih zona i tih novih lokalnih centara: elektron valentne zone - provodna zona -  $C_3^+$  i šupljina valentne zone -  $P_2^-$ . Kao rezultat ovakvog prenanelektrisanja lokalnih centara (centara zahvatanja) imamo smanjenje gustine stanja, lokalizovanih u "repovima". Kvaziravnotežno metastabilno stanje lokalnih centara koji su obrazovani pri dejstvu svetlosti, stabilno je za datu temperaturu i intenzitet zračenja, i održava se i posle prestanka delovanja svetlosti.

Iz svega toga se može zaključiti da su za zapis odgovorne "lutajuće" veze arsena, kao i primese, defekti, neuređenost strukture, koji utiču na formiranje novih lokalizovanih stanja, između kojih se vrše elektronsko-šupljinski prelazi koji imaju presudnu ulogu pri fotopobuđivanju HSP, a koji su izazvani svetlosnim zrakom, što dovodi do prestrukturiranja stakla (premeštanja atoma sa formiranjem novih metastabilnih kompleksa) i promena brojnih fizičko-hemijskih, naročito optičkih parametara. Procesi su povratni, tako da se termičkim odgrevom ili naizmeničnim ciklusima "zapis-brisanje svetlošću" slojevi mogu više puta koristiti za zapisivanje, očitavanje i brisanje informacija.

Odabiranjem sastava stakla, uslova dobijanja filmova, debljine uzoraka, ekspozicije, moguće je dobiti slojeve sa optimalnim parametrima za date laserske sisteme koji rade u spektralnoj oblasti od 400-800 nm. Fotoosetljivi HSP se zbog svojih osobina veoma raznovrsno primenjuju /19/: za formiranje holografskog pamćenja, za dobijanje elemenata sa arhivskim ili polupostojanim pamćenjem (brisanje svetlošću ili temperaturom), u memorijskim strukturama sa paralelnom ili serijskom organizacijom zapisa, zatim za dobijanje optičkih elemenata (holografske difrakcione rešetke, zamene za sočiva, elementi ulaz-izlaz svetlosti, talasovodi...), za dobijanje ori-

ginala za kopiranje na plastični nosač, za neorganske foto-rezistore sa velikom rezolucijom...

## II. TENDENCIJA KA KRISTALIZACIJI KOD HALKOGENIDNIH STAKLASTIH POLUPROVODNIKA

### II.1. Ponašanje halkogenidnih amorfnih sistema sa temperaturnim promenama

Amorfno stanje je okarakterisano i specifičnim temperaturnim promenama. Pri zagrevanju, stakla (kao vid postojanja amorfnih supstanci) se ne tope, kao kristali, na nekoj određenoj temperaturi već njihov fazni prelaz čini proces omekšavanja. Pri tome, staklasta tela postepeno prelaze od krto, preko viskoznog u kapljivo-tečno stanje. U ovom procesu se neprekidno menjaju viskoznost, ali i druge termodinamičke osobine I reda (zapremina, entropija...). Masena količina toplote i koeficijent toplotnog širenja, kao termodinamička svojstva II reda, međutim, trpe prekid pri zagrevanju stakla. Ovaj proces topljenja i očvršćavanja je povratan za staklasto stanje i karakteriše ga ceo interval temperatura - interval razmekšavanja (ili stakljenja). Tačka razmekšavanja  $T_g$  je temperatura određena kao naročita tačka krivih temperaturnih promena nekih fizičkih veličina.

Stanje staklaste materije je metastabilno, sa unutrašnjom energijom većom nego kod analognog kristalnog sastava. Zato, pri povoljnim spoljašnjim uslovima, može kod stakala doći do pojave samokristalizacije koja je uslovljena sastavom, sposobnošću kristalizacije i spoljašnjim uticajima (pritisak, temperatura, elektromagnetno zračenje...). Kristalizacija stakla je spontan proces na temperaturama ispod krive likvidusa i on se odvija bez ulaganja spoljašnjeg rada.

Stabilnost stakala je povezana sa njihovom strukturom. Stakla jednog te istog sastava, ali dobijena pri različitim uslovima, mogu imati različitu građu i razlikovati se po osobinama u zavisnosti od udaljenosti od ravnotežnog stanja. Tako stakla dobijena hlađenjem rastopa su stabilnija u odnosu na kristalizaciju nego uzorci dobijeni naparivanjem na podlo-

gu /1/. Zahvaljujući tome je moguće da se prelaz iz čvrstog u tečno stanje ostvari bez obeležja faznog prelaza prve vrste. To je karakteristika stakala sa sastavom duboko unutar granice oblasti obrazovanja stakla (sl. 1). Kod manje stabilnih stakala, sa sastavom blizu granice obrazovanja stakla, pri sporom zagrevanju može doći do pojave kristalizacije i razdvajanja pojedinih faza. Dalje zagrevanje supstance dovodi do topljenja nastalih faza.

U opštem slučaju, kriva promene entalpije staklastog stanja se može podeliti na tri dela: u oblasti niskih temperatura osobine linearno zavise od temperature; u oblasti visokih temperatura svojstva stakla se takođe skoro linearно menjaju sa temperaturom; oblast srednjih temperatura koja je između prve dve oblasti, okarakterisana je složenijom temperaturnom promenom osobina stakla. Na toj krivoj se mogu izdvojiti dve tačke: tačka  $T_g$  je temperatura ispod koje staklo poseduje krtost, sa koeficijentom dinamičke viskoznosti od oko  $10^{13}$  P, dok je tačka  $T_b$  temperatura iznad koje staklo poseduje osobine tečnog stanja, sa viskoznošću od oko  $10^9$  P. Razlika između ove dve temperature zavisi od sastava stakla i iznosi od nekoliko desetina do nekoliko stotina stepeni.

Sve ovo važi za stakla jednostavnijeg sastava (elementarna ili binarna). Složenija stakla, čija je struktura, na bazi binarnih sastava, usložnjena dodavanjem odgovarajućih elementarnih komponenti, pokazuju složeniju zavisnost entalpijskih promena sa temperaturom. To nam govori o postojanju izvesnih procesa strukturnih promena u staklu na temperaturama višim od temperatupe razmekšavanja  $T_g$ . Iz kompletnih derivatografskih ispitivanja složenijih sastava koja obuhvataju, u prvom redu, praćenje promene entalpije, a zatim i mase uzorka, kao i brzine ovih promena sa temperaturom, zaključuje se, na osnovu registrovanih egzotermnih i endotermnih procesa, da se na staklenim matricama sa povišenjem temperatupe izdvajaju faze različitog sastava, kristališu, tope se i razlažu, i na kraju isparavaju sa potpunim ili, što je češći slučaj, delimičnim gubitkom mase.

## II.2. Kristalizacija u sistemu Cu-As-Se

Ove temperaturne promene ćemo ukratko prikazati na halogenidnim sastavima, konkretno na sistemu Cu-As-Se koji je i predmet izučavanja u ovom diplomskom radu. U tom smislu su vršene, kao što je to pokazano u /30, 31, 7/ mikrostruktурне, termičke i rendgenofazne analize potpuno ili delimično kristalizanih sastava koji obrazuju stakla, sa različitim kvantitativnim odnosima selena i bakra  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  ( $x = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 4,0; 9,0$ ), i ispitivan uticaj bakra na njihovu termičku stabilnost i kristalizacionu sposobnost. Rezultat toga je podela svih sastava  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  u tri grupe, prema strukturi i svojstvima. Prva grupa su sastavi  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  za  $x < 2,5$ ; drugu grupu čine jedinjenja sa  $x \geq 4$ , a strukture  $\text{AsSe}_{2,5}\text{Cu}_y$  zauzimaju neko srednje mesto. Jedinjenja I grupe su, u oblasti formiranja stakla, jednovrsna, amorfna, jedino kod sastava na granici obrazovanja stakla moguća je pojava kristalne faze  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Podaci izučavanja ovih sastava govore o velikom uticaju bakra na strukturno-hemijsku građu kristala. Kristalizaciona sposobnost staklastog stanja se određuje prema postojanju i veličini egzotermnih efekata kristalizacije koji se zapažaju na krivoj diferencijalne termičke analize (DTA), a koji slede neposredno iza endoternog efekta razmekšavanja stakla. Za sastave  $\text{AsSe}_x\text{Cu}_y$  ( $x < 2,5$ ), znači ne sa suviše velikim sadržajem selena, kristalizacioni afinitet zavisi kako od sadržaja selena tako i od sadržaja bakra. Sa povećanjem udela Se u osnovnoj matrici stakla povećava se kristalizaciona sposobnost. Jedinjenja bez bakra, u vidu masivnih uzoraka, ne ispoljavaju kristalizaciju, nemaju odgovarajuće egzotermne efekte, dok se uvođenjem Cu u sastav počinje javljati, na osnovnoj matrici stakla i na temperaturi svoje kristalizacije -  $T_{kr}$ , faza  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . U slučaju izmravljenih, praškastih uzoraka dolazi do kristalizacije već kod binarnog sistema As-Se, bez dodatka bakra.

Prisustvo bakra u ovim sistemima ima presudni uticaj na kristalizaciju i razliku između temperature razmekšavanja  $T_g$  i temperature kristalizacije  $T_{kr}$ . Ova razlika temperatura  $\Delta T = T_{kr} - T_g$  je jedan od merodavnijih kriterijuma za određivanje kristalizacionog afiniteta stakala. Što je manja razli-

ka  $\Delta T$ , to je veća kristalizaciona sposobnost. Ipak, osnovni uticaj na temperaturu  $T_g$ , kao i na temperaturni interval, koji odgovara optimalnim uslovima kristalizacije (tab. 1), ima arsено-selenidna osnova stakla. Bakar samo olakšava kristalizaciju.

Nakon prvog egzoternog efekta koji kod sastava  $AsSe_xCu_y$  ( $x \leq 2,5$ ;  $y > 0$ ), uvek pripada fazi  $Cu_3AsSe_4$  (ona preovladuje u strukturu-ramu sa više od 5 at.% Cu), imamo i druge efekte: egzotermne, koji odgovaraju kristalizaciji bilo osnove matrice stakla, bilo, na nje- noj bazi, nekih drugih faza ( $AsSe$ ,  $As_2Se_3$ ...), zatim njihovoj dekompoziciji, raspadanju, ali i endotermne koji su posledica topljenja svih tih faza. Što je staklo obogaćenije bakrom ili selenom, to pri zagrevanju pokazuje više strukturnih promena.

Kod stakala II grupe,  $AsSe_{4,0}Cu_y$  i  $AsSe_{9,0}Cu_y$  pokazano je da ona imaju heterogeni karakter. Već pri malim dodavanjima bakra u As-Se osnovu, dolazi do raslojavanja i u gornjim slojevima imamo osnovnu fazu stakla, a u donjim kristalnu fazu  $Cu_3AsSe_4$ . Zato se na termogramima zapaža, nakon endoternog efekta razmekšavanja, sasvim mali efekat kristalizacije i znatni efekti topljenja kristalne faze. Pošto su kristalni delići  $Cu_3AsSe_4$  kod ovih stakala blokirani od strane njene matrice  $AsSe_x$  ( $x > 4$ ), oni ne utiču na fizičke osobine, pa se zaključuje da se ni temperatura razmekšavanja ne menja sa promenom koncentracije bakra (ona zavisi samo od arseno-selenidne strukture stakla).

Sve ovo govori o složenosti mehanizma strukturnih temperaturnih promena kod halkogenidnih stakala, ali omogućuje da se njegovim potpunim poznавanjem bolje prouči kristalizacija stakala i njihovih faza i onemogući njena eventualna pojava pri raznim aspektima upotrebe HSP.

| Sastav           | Interval temperatura |
|------------------|----------------------|
| $AsSeCu_y$       | 300 - 340°C          |
| $AsSe_{1,5}Cu_y$ | 270 - 330°C          |
| $AsSe_{2,0}Cu_y$ | 220 - 325°C          |
| $AsSe_{2,5}Cu_y$ | 205 - 290°C          |

Tab. 1. Optimalni temperaturni intervali kristalizacije /30/

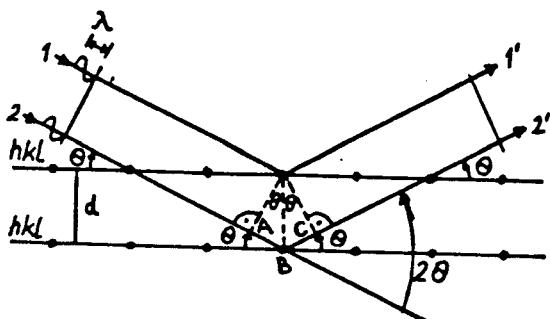
### III. METODE ZA KARAKTERIZACIJU KRISTALNE SPOSOBNOSTI KOD SISTEMA Cu-As-Se

Metode koje se najčešće koriste za ispitivanje amorfnih, staklastih poluprovodnika imaju za cilj da prouče njihova fizičko-hemija svojstva i na osnovu njih da se potpuniye iskoriste prednosti koje takvi materijali pružaju. Za nas je bitno ispitivanje strukturalnih promena u halkogenidnim staklima sistema Cu-As-Se sa promenom temperature, faznog sastava i, na osnovu toga, izvlačenje zaključaka o procesima kristalizacije i težnji ka njoj za svaki konkretni sastav. Nabrojaćemo četiri metode koje se u tu svrhu koriste.

#### III.1. Difrakcionala analiza na višim temperaturama na polikristalu

Ovom metodom se vrši identifikacija materijala, prisustvo pojedinih faza, njihovo nastajanje, tj. kristalizacija na staklenoj matrici, topljenje ili pak odsustvo, pri čemu se temperatura uzorka može menjati. Merenje se zasniva na difraciji X-zračenja sa atoma, odnosno molekula supstance koja se ispituje, pomoću uređaja za difraciju monohromatskog zračenja sa polikristalnog praha - difraktometra. Za neuređene strukture kao što su amorfni, staklasti materijali, neće se dobiti nikakve informacije osim o postojanju neuređenosti, jer uslovi za postojanje difracije nisu zadovoljeni. Samo ukoliko postoji uređenje dugog dometa u čvrstim telima, kao kod kristala, javlja se difracija X-zraka sa strukturalne rešetke. Sama pojava se može objasniti na sledeći način.

Difracija rendgenskog zračenja na kristalnoj rešetki se može svesti na refleksiju od familija paralelnih atomskih ravni u kristalu. U difraktometru se snimanje difracije vrši na osnovu praćenja intenziteta interferentnog zračenja, reflektovanog od niza familija kristalografskih ravni, u zavisnosti od ugla upadnog zračenja. Naime, prema Bragovom uslovu za selektivnu refleksiju do difracije, tj. pojačanja reflektovanih monohromatskih X-zraka od dve susedne paralelne atomske ravni u kristalu (sl. 4) pri određenom upadnom uglu, će doći kada je putna razlika između ta dva reflektovana zraka



S1. 4. Difrakcija sa niza paralelnih atomskih ravni u kristalu

za familije paralelnih kristalografskih ravni koje su u pogodnom položaju za dobijanje refleksa. Pošto su uzorci u obliku praha, u njima su podjednako, statistički gledano, zastupljena zrnca svih mogućih orijentacija, pa se može smatrati da se u difraktometru samo promenom nagiba preparata u odnosu na upadno X-zračenje mogu dobiti refleksi sa svih mogućih familija paralelnih ravni u kristalu. Poznavajući uglove  $\theta$  za sve reflekse, računamo sva međuravanska rastojanja za dati uzorak. Međuravanska rastojanja su ključ za identifikaciju materijala, odnosno njegovih faza.

Ono što je važno je da ovaj uređaj ima mogućnost snimanja difrakcije sa promenom temperature uzorka pri čemu se može pratiti nastajanje neke faze, njena kristalizacija, stepen kristaličnosti, topljenje, mogu se određivati temperature dešavanja nekih procesa pa čak i udeo neke faze u uzorku. Za te potrebe se koristi specijalna kamera sa mogućnošću podešavanja temperature i sistem brojač-pisač (povezan sa detektorom difraktovanog X-zračenja) koji na hartiji ispisuje krivu intenziteta difrakcije u funkciji dvostrukog ugla pod kojim zračenje pada na neku od familija kristalnih ravni.

### III.2. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza (DTA) se obavlja u okviru derivatografskog ispitivanja datog materijala koje predstavlja jedno složeno praćenje temperaturnih promena na datoј supstanci. Suština je u sledećem: određena količina uzorka se po-

(koja su u početku bila u fazi) celobrojan umnožak talasnih dužina upotrebленог zračenja:

$$\bar{AB} + \bar{BC} = n\lambda$$

$$\bar{AB} = \bar{BC} = d \cdot \sin \theta$$

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Znajući vrednosti uglova upadnih zraka i talasnu dužinu rendgenskog zračenja, možemo izračunati međuravanska rastojanja

stepeno zagрева, у њему се дејствују промене као што је кристализација, топљење, декомпозиција саставних фаза. То је праћено пovećаном апсорпцијом или ослобађањем топлоте, а понекад и променом масе узорка. Све ове промене се могу паралелно beležiti у уређају који се назива дериватограф. Слојена термиčка анализа коју он обавља састоји се у праћењу промене тежине узорка (термогравиметрија - TG), у регистарацији брзине те промене (диференцијална термогравиметрија - DTG) и у одређивању брзине ентальпијских промена (диференцијална термиčка анализа - DTA). Криве свих ових промена при анализи узорка се аутоматски beleže заједно са променом температуре на fotoosetljivi папир који је одговарајуће kalibrисан. Najвише података нам дaje DTA крива, ali se ne može efikasno iskoristiti bez осталих registrovanih rezultata analize. Tu se u prvom redu misli na položaje pikova DTA криве koji ukazuju na temperature izvesnih процеса, zatim na njihove величине, što говори о величини ефекта (recimo, степен кристализације...) i na karakter pikova (da li je proces egzotermni ili endotermni).

### III.3. Infracrvena (IC) spektroskopija

Метода IC спектроскопије представља испитивање сastava datog materijala na основу апсорпције (ређе рефлексије) ovог zračenja /32/. Njome se vrši идентификација prisutnih јединjenja, njihova kvantитативна анализа, a daje податке i o структуре molekula, njihovом stanju itd. Spektri IC zračenja су, уstvari, vibracioni molekulski spektri. Unutar molekula atomi vrše oscilацију чije су енергије квантоване величине. Примањем енергије, tj. апсорпцијом фотона из, recimo, IC dela spektra, molekul može прећи из основног u неко више (нека је то I побудено) енергетско stanje, a при враћању u основни položaj, foton iste енергије biva emitovan. Frekvencija emitovanog zračenja je - frekvencija основне vibracije. Ako se prelaz ostvara измеđу основног i viših енергетских nivoa (ne prvog, најближег), frekvencije zračenja koje izostaju u transparentном spektru називају се - viši harmonici основне vibracije. Ako постоји slaganje енергетских nivoa osculatornog kretanja molekula, onda prelazi sa ili do njih чine - kombinacione trake. I

one i viši harmonici su mnogo manjeg intenziteta od traka osnovnih vibracija koje nastaju apsorpcijom infracrvenog dela spektra elektromagnetskog zračenja.

Uslov za apsorpciju IC zračenja je da oscilacije molekula ne budu potpuno simetrične, jer tada ne proizvode promenu dipolnog momenta. Ako je uslov ispunjen, nastaje apsorpcija zračenja na frekvenciji kojom molekul vibrira i u propuštenom spektru se, u tom delu, javlja apsorpciona traka. Cela oblast IC spektra obuhvata tri dela: bliska IC oblast,  $0,78 - 2 \mu\text{m}$  ( $12800 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ ), u njoj je apsorpcija mala, a potiče od viših harmonika i kombinacionih traka; srednja oblast je između  $2 \mu\text{m}$  i  $40 \mu\text{m}$  ( $5000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ ) i apsorpcija sadrži intenzivne trake osnovnih vibracija; daleka IC oblast obuhvata talasne dužine preko  $40 \mu\text{m}$  (ispod  $250 \text{ cm}^{-1}$ ) i tu apsorpciju vrše uglavnom samo molekuli sa teškim atomima koji osciluju osnovnim frekvencijama.

Spektrofotometri za infracrvenu spektroskopiju tretiraju uzorak kontinualnim IC spektrom, od  $5000 \text{ cm}^{-1}$  pa sve do  $400 \text{ cm}^{-1}$  (neki i do  $50 \text{ cm}^{-1}$ ), a propušteno zračenje se preko sistema za detekciju i obradu podataka prenosi na pisač i kao rezultat dobijamo krivu transparencije  $T$  (ili apsorbancije  $A = \log T_0/T$ ) u funkciji talasnih brojeva  $\lambda$ , na osnovu koje zaključujemo o sastavu uzorka, o stanju molekula, o koncentraciji, o međumolekulskim interakcijama, o strukturi kristala itd.

### III.4. Ramanska spektroskopija

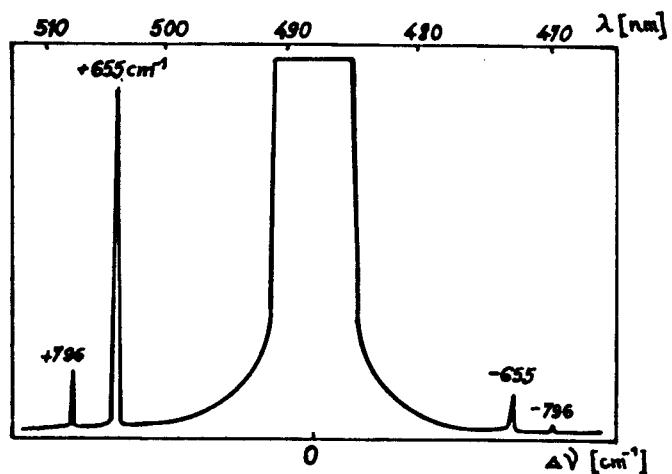
Pri prolasku monohromatskog zračenja, čak i kroz potpuno providne materijale, jedan deo upadnog snopa će se rasejati po celom prostornom ugлу usled postojanja mikroskopskih fluktuacija gustine (i indeksa prelamanja), i imaće nepromenjenu talasnu dužinu - to je Rejlijevo rasejanje. Pored ovog efekta, u spektru rasejanog zračenja se zapažaju i diskretne linije većih i manjih talasnih dužina - to je Ramanov efekt ili kombinaciono rasejanje /32/. Suština procesa je sledeća: foton, određene talasne dužine, interaguje sa molekulom određene oscilatorne energije. U jednom slučaju on predaje onaj deo svoje energije molekulu u osnovnom stanju koji prebacuje

lekul na neki viši vibracioni nivo od I pobuđenog, i pri povratku na niži, ali ne osnovni, emituje se foton rasejanog zračenja manje energije, tj. veće talasne dužine (Stoksovske linije). U drugom, manje verovatnom slučaju, foton interaguje sa molekulom na nekom od viših nivoa oscilatorne energije i rezultat povratka molekula u osnovno stanje je emisija ftona veće energije i manje talasne dužine (antistoksovske linije). Stoksovske linije

su znatno intenzivnije od antistoksovskih i ono što je interesantno, i jedne i druge za isti iznos energije (ili talasnog broja) odstupaju od centralne linije koja odgovara upadnom zračenju (sl. 5).

Uslov za nastanak Ramanovog efekta je da dato oscilovanje molekula proizvodi promenu njegove polarizibilnosti, a to se odnosi i na potpuno simetrične vibracije koje su pak u IC spektroskopiji neaktivne. Takođe, kod složenijih i nesimetričnih molekula položaji traka se u Ramanovom i u IC spektru poklapaju, ali zbog manjeg intenziteta viših harmonika i kombinacionih traka Ramanovi spektri više ističu osnovne vibracije. Iz toga se zaključuje da se ove dve metode, snimanja Ramanovih i IC spektara, nadopunjaju. Treba istaći da je detekcija u dalekoj IC oblasti povezana sa veoma mnogo eksperimentalnih teškoća, a da Ramanov efekat prebacuje isti problem u vidljivo područje, što je velika prednost u odnosu na neke aspekte praktičnih rešenja.

Uredaji za snimanje Ramanovih spektara koriste ili živin luk ili zračenje lasera za pobuđivanje oscilatorne energije molekula, dok su detektori na bazi fotografiske ili fotoelektrične registracije i daju podatke kao i IC apsorpcioni spektri - o vibracijama molekula, a na osnovu toga o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu, stanju supstance i strukturi kristalne materije.



Sl. 5. Ramanski spektar tečnog  $\text{CS}_2$  /32/

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

Eksperimentalni deo diplomskog rada se u osnovi sastoji iz dva dela. U prvom delu smo vršili sintezu datog jedinjenja, a u drugom delu njihova rendgenska ispitivanja do temperaturna od  $500^{\circ}\text{C}$  i termička ispitivanja, tj. snimane su krive DTA (promene entalpije procesa), TG (promene mase uzorka), DTG (brzine promena mase uzorka) i temperaturne krive T.

## SINTEZA

Sintezu smo vršili sa stehiometrijskim odnosom elementarnih supstanci u polaznoj smeši i to kristalnih uzoraka  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  i amorfnih  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$  i  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . Masa svakog uzorka je trebala biti 5 g i zato smo vršili proračun masa polaznih supstanci za svako jedinjenje posebno. Kao primer, navodimo proračun za jedinjenje  $\text{CuAsSe}_2$ .

Potrebno je prvo odrediti molarnu masu ovog sastava. Uzimajući tablične vrednosti za Cu, As i Se, dobijamo sledeće:

$$M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{As}} = 74,9216 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Se}} = 78,96 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CuAsSe}_2} = 296,3876 \text{ g/mol}$$

Ukupna masa bakra u jednom molu ovog jedinjenja je 63,546 g, a to iznosi 21,44 mas. %. Analogno se nalazi procentualno maseno učešće arsena - 25,28 mas. % i selena - 53,28 mas. %. Na osnovu toga se preračunava masa elementarnih supstanci za uzorak od 5 g:

$$m_{\text{Cu}} = 1,07200 \text{ g}$$

$$m_{\text{As}} = 1,26390 \text{ g}$$

$$m_{\text{Se}} = 2,66410 \text{ g}$$

Isti postupak smo ponovili za sve sastave predviđene za sintezu. U tabeli 2 su date mase svih komponenti za sve uzorce. Odmeravanje ovih masa polaznih supstanci smo vršili na analitičkoj vagi marke "mettler" B-6, sve sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  g. Čistoća arsena i selena je bila vrlo visoka (99,99 %), dok je čistoća bakra - 99,8 %. Arsen je bio u obliku komadića raznih veličina, selen u obliku granula, a bakar u obliku praha.

| Sastav  | mas. % |       |       | m [g]   |         |         |
|---|--------|-------|-------|---------|---------|---------|
|   | Cu     | As    | Se    | Cu      | As      | Se      |
| $\text{CuAsSe}_2$                             | 21,44  | 25,28 | 53,28 | 1,07200 | 1,26390 | 2,66410 |
| $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$                    | 32,79  | 12,89 | 54,32 | 1,63950 | 0,64430 | 2,71620 |
| $\text{Cu}_2\text{Se}$                        | 61,68  | -     | 38,32 | 3,08400 | -       | 1,91600 |
| $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$ | 21,50  | 30,42 | 48,08 | 1,07494 | 1,52084 | 2,40422 |

Tab. 2. Mase sastavnih komponenti

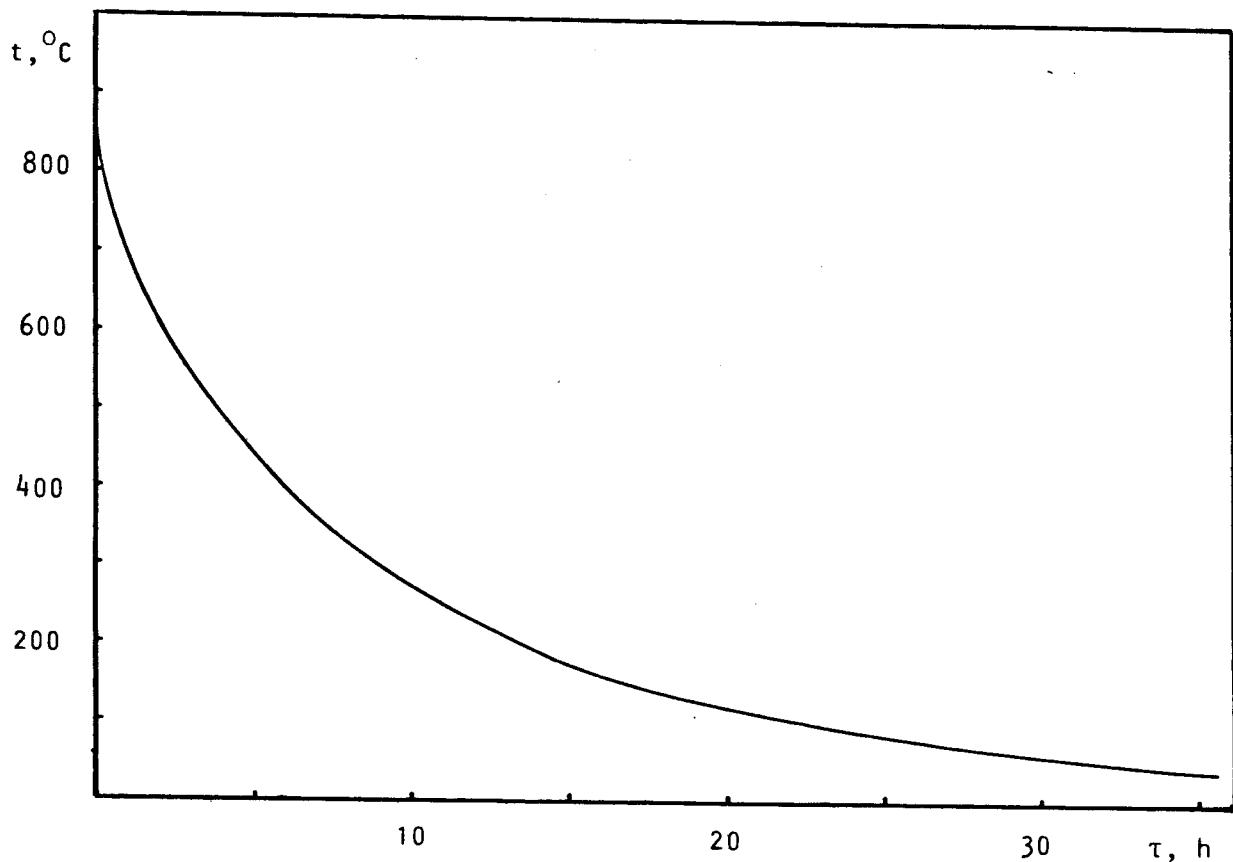
Ampule koje smo koristili u sintezi bile su od kvarcnog stakla zbog potrebe izdržavanja visokih temperatura (i malog koeficijenta toplotnog širenja), prečnika do 15 mm, debljine zidova 2-3 mm i dužine oko 20 cm. Pre unošenja supstanci ampule se drže u hrom-sumpornoj kiselini oko 1 dan zbog očišćavanja, zatim se Peru destilovanom vodom, alkoholom i suše izvesno vreme. Nakon tog postupka, u njih se ubacuju odmerene supstance, jedna po jedna, uz stalno proveravanje mase ubaćenih komponenti. Pripremljene ampule se vakuumiraju pomoću vakuum-pumpe oko 10 minuta, do pritiska reda  $10^2$  Pa i zatapaju pomoću kiseonično-acetilen skog plamena.

Peći za sintezu uzoraka su sa manuelnim podešavanjem i automatskim održavanjem temperature. U komoru peći se postavlja jedan šuplji cilindar, sa jedne strane zatvoren, pod malim nagibom, na dva nosača različite visine i u njega se polaže ampula sa smešom supstanci datog sastava. Nakon toga se može otpočeti sa sintezom. Pošto su temperature topljenja pojedinih elemenata, kao i njihovih međusobnih spojeva, različite, to se sinteza vrši prema sledećem režimu /33, 34, 35/: ampula se u početku, od sobne temperature - oko 293 K ( $20^\circ\text{C}$ ), zagreva brzinom  $(2,5 - 3,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ks}^{-1}$ , odnosno  $(90 - 108)^\circ\text{Ch}^{-1}$  do 620 - 630 K ( $347 - 357^\circ\text{C}$ ) i na toj temperaturi drži najmanje  $(1,2 - 1,5) \cdot 10^4 \text{ s}$ , tj. 3 - 4 sata. Zatim se brzinom  $(3,5 - 4,0) \cdot 10^2 \text{ Ks}^{-1}$  ili  $(126 - 144)^\circ\text{Ch}^{-1}$  zagreva ampula do 900 - 920 K, tj.  $627 - 647^\circ\text{C}$  i na toj temperaturi održava  $(1,5 - 1,8) \cdot 10^4 \text{ s}$ , odnosno 4 - 5 sati. Posle toga se temperatura podiže brzinom  $(2,5 - 3,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ks}^{-1}$ ,  $(90 - 108)^\circ\text{Ch}^{-1}$  do 1120 - 1170 K, odno-

sno do  $847 - 897^{\circ}\text{C}$  i održava u toku  $(4 - 6) \cdot 10^4$  s, tj. 11 - 17 sati. Ovakvo stepenasto dizanje temperature omogućava smanjivanje pritiska para arsena koje stupaju u reakciju sa selenom i bakrom, i sprečava razaranje ampule u toku sinteze. U cilju halogenizacije i homogenizacije uzorka, rastop se održava pri maksimalnoj temperaturi što je moguće duže vreme.

Svi uzorci su dobijeni primenom, u osnovi, iste metodičke. Razlika je bila u trajanju održavanja ampula na pojedinim temperaturnim platoima i u načinu hlađenja. Naime, jedinjenja koja su trebala da kristališu trebalo je što je moguće sporije hladiti radi formiranja kristalne rešetke. Na osnovu procene je zaključeno da je za kristalisanje spojeva dovoljno sporo spontano hlađenje u peći. Eksperimentalna karakteristika takvog hlađenja je data na slici 6. Temperatura opada po, približno, eksponencijalnoj zavisnosti, prema Njutnovom zakonu hlađenja:

$$t = t_s + (t_0 - t_s) \cdot e^{-kt}$$

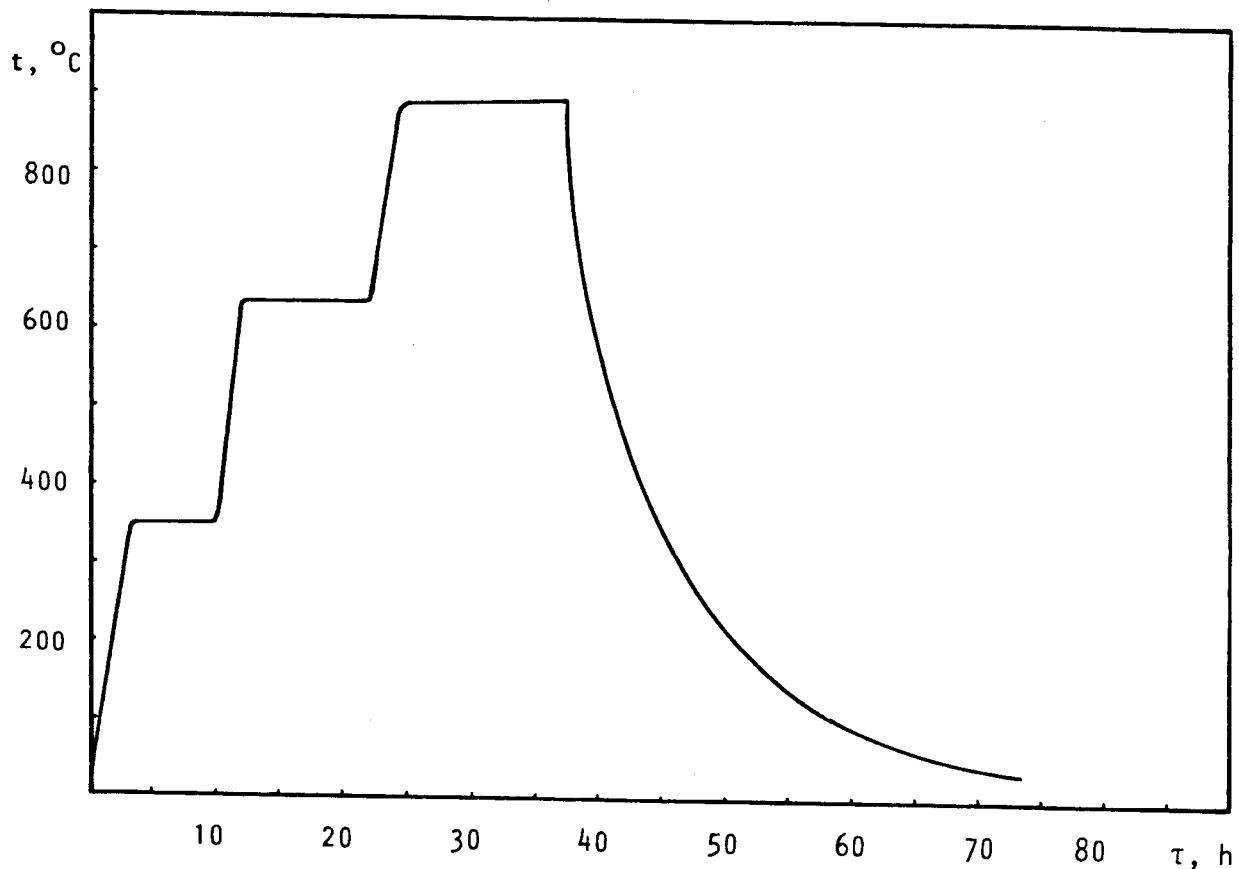


Sl. 6. Eksperimentalna karakteristika spontanog hlađenja peći

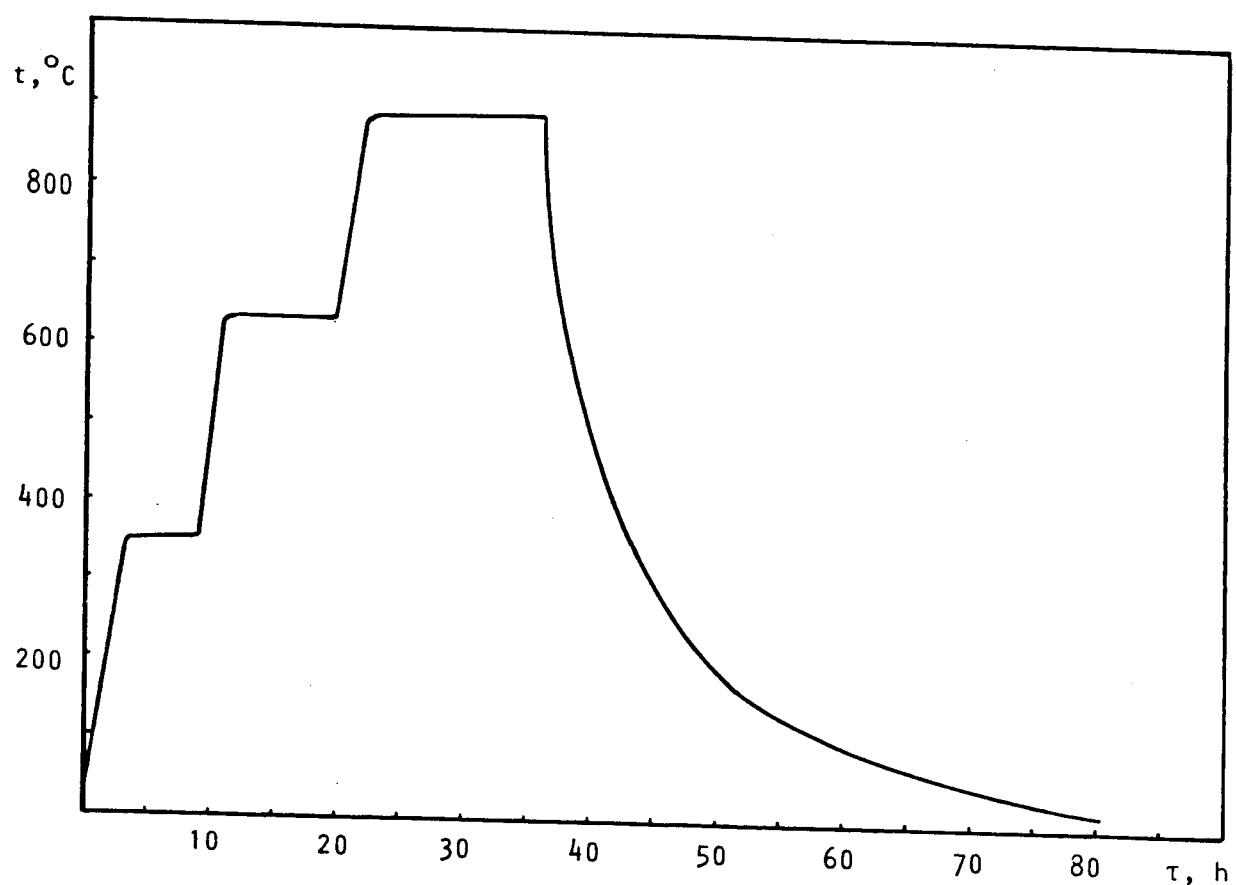
( $t_s$  - sobna temperatura,  $t_o$  - maksimalna temperatura na kojoj započinje proces hlađenja,  $\tau$  - vreme,  $k$  - koeficijent koji zavisi od karakteristika peći, [ $s^{-1}$ ]).

Za dobijanje amorfног sastava, za razliku od prethodnog slučaja, hlađenje treba da je što brže, naročito u intervalu temperatura gde takvo jedinjenje (ili neka od njegovih faza) kristališe. U tom smislu se ampula vadi iz peći pri maksimalnoj temperaturi sinteze i odmah stavlja u beli prah, glinicu, koja omogućava brzo hlađenje rastopa. U njoj se ampula još ostavi izvesno vreme (24 h) i nakon toga je uzorak spremан за obradu i merenje.

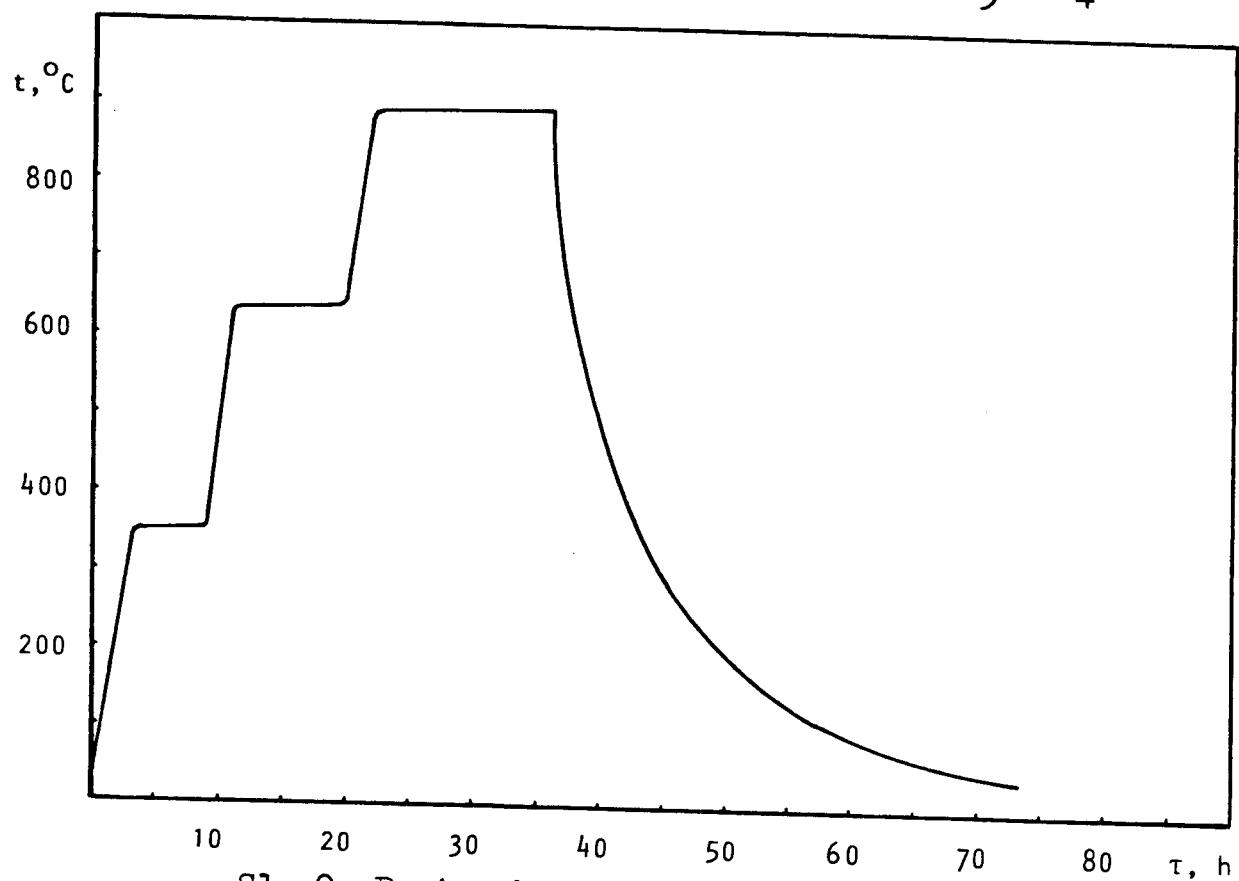
Eksperimentalne vrednosti temperaturne i vremenske, odnosno postupci sinteze za kristalne sastave i amorfni  $Cu_3AsSe_4$  su prikazani na slikama 7, 8, 9 i 10. Sastav  $Cu_3AsSe_4$  smo, osim u kristalnom, pokušali da dobijemo i u amorfnom stanju. Međutim, i pored brzog hlađenja dolazi do njegove kristalizacije, što je kasnije pokazano difraktometrijskim snimanjem njegovog praha. Jedinjenje  $Cu_{25}(As_2Se_3)_{75}$  je sintetisano po



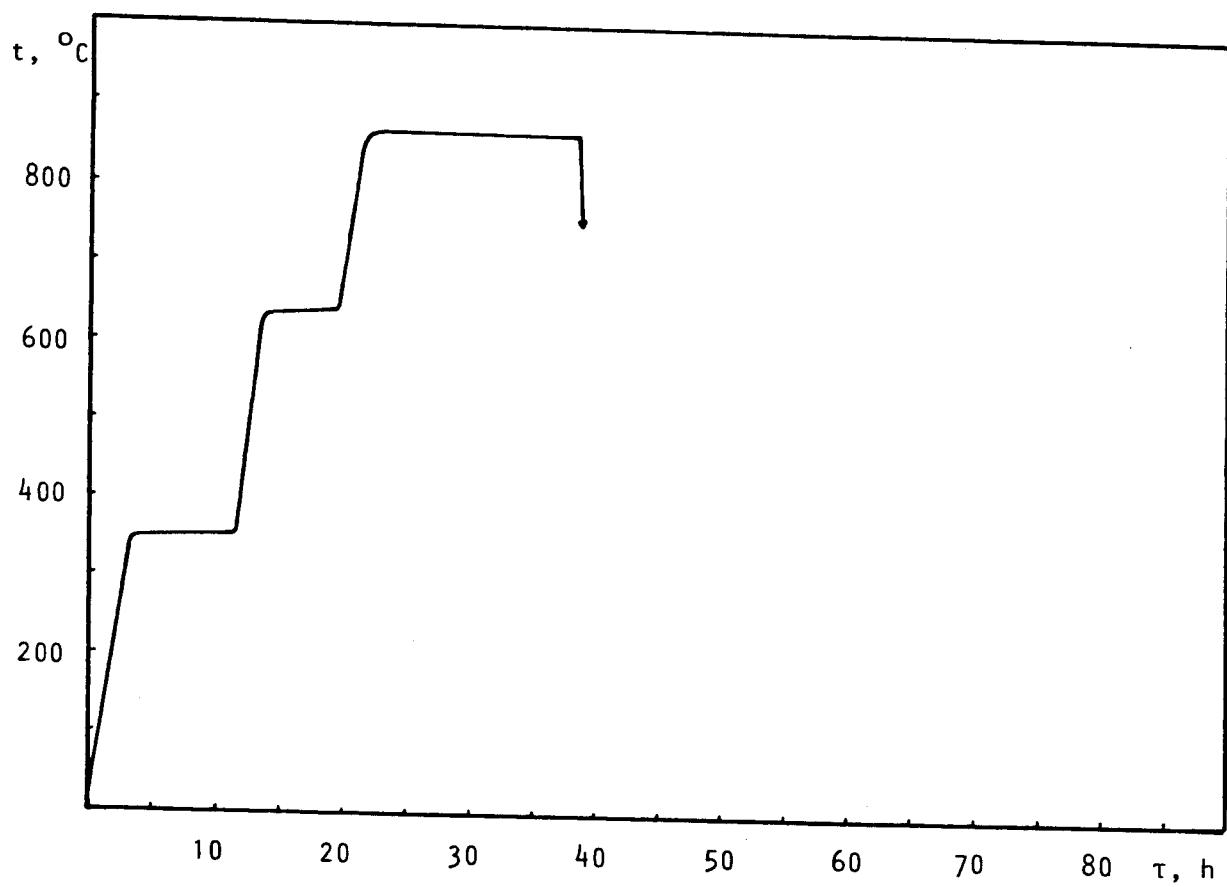
Sl. 7. Postupak sinteze kristalnog  $CuAsSe_2$



Sl. 8. Postupak sinteze kristalnog  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$



Sl. 9. Postupak sinteze kristalnog  $\text{Cu}_2\text{Se}$



Sl. 10. Postupak sinteze amorfognog  $Cu_3AsSe_4$

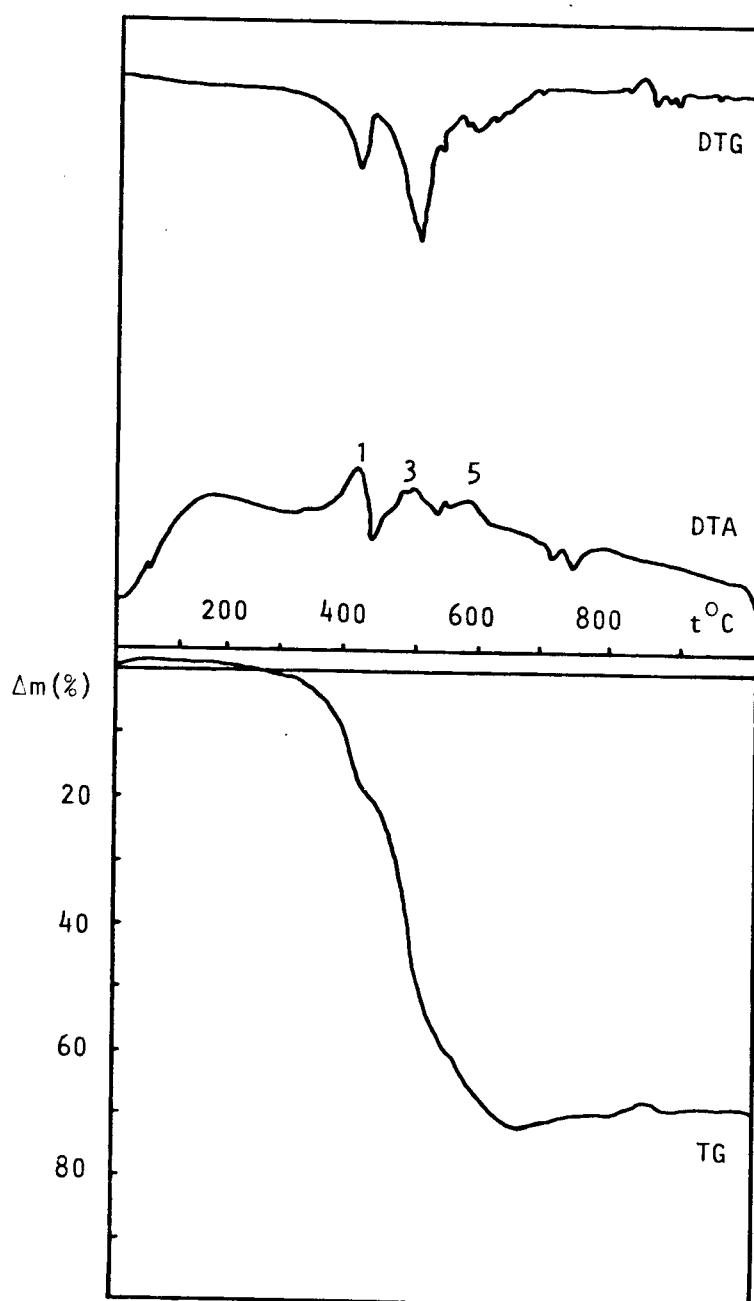
postupku kao i za amorfni  $Cu_3AsSe_4$ . Ohlađene ampule se otvaraju sečenjem u njihovom gornjem, zatopljenom delu. Uzorci su bili sivi, metalnog sjaja, veličine reda  $0,2 \times 1 \times 4$  cm, osim  $Cu_2Se$  koji je ispunio celu zapreminu donjeg dela ampule do visine od oko 2 cm.

#### TERMIČKA ANALIZA

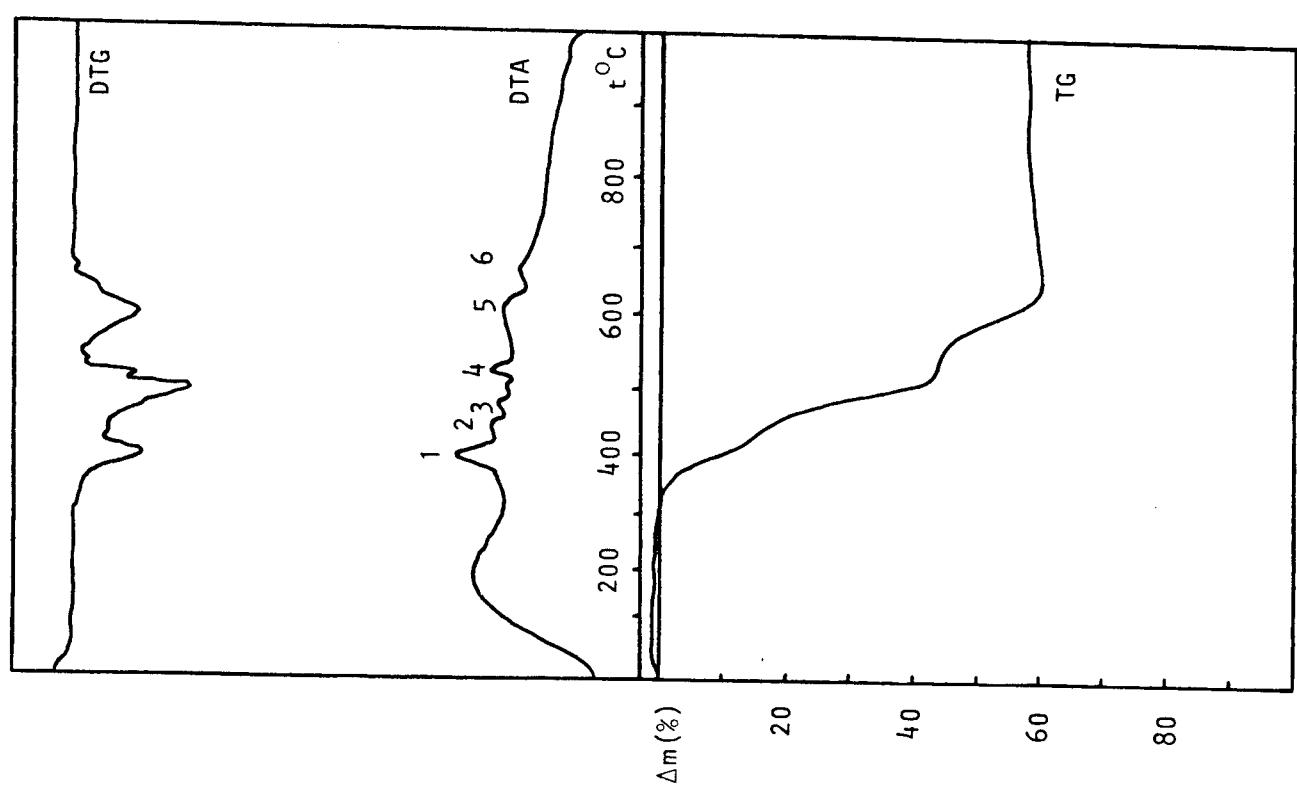
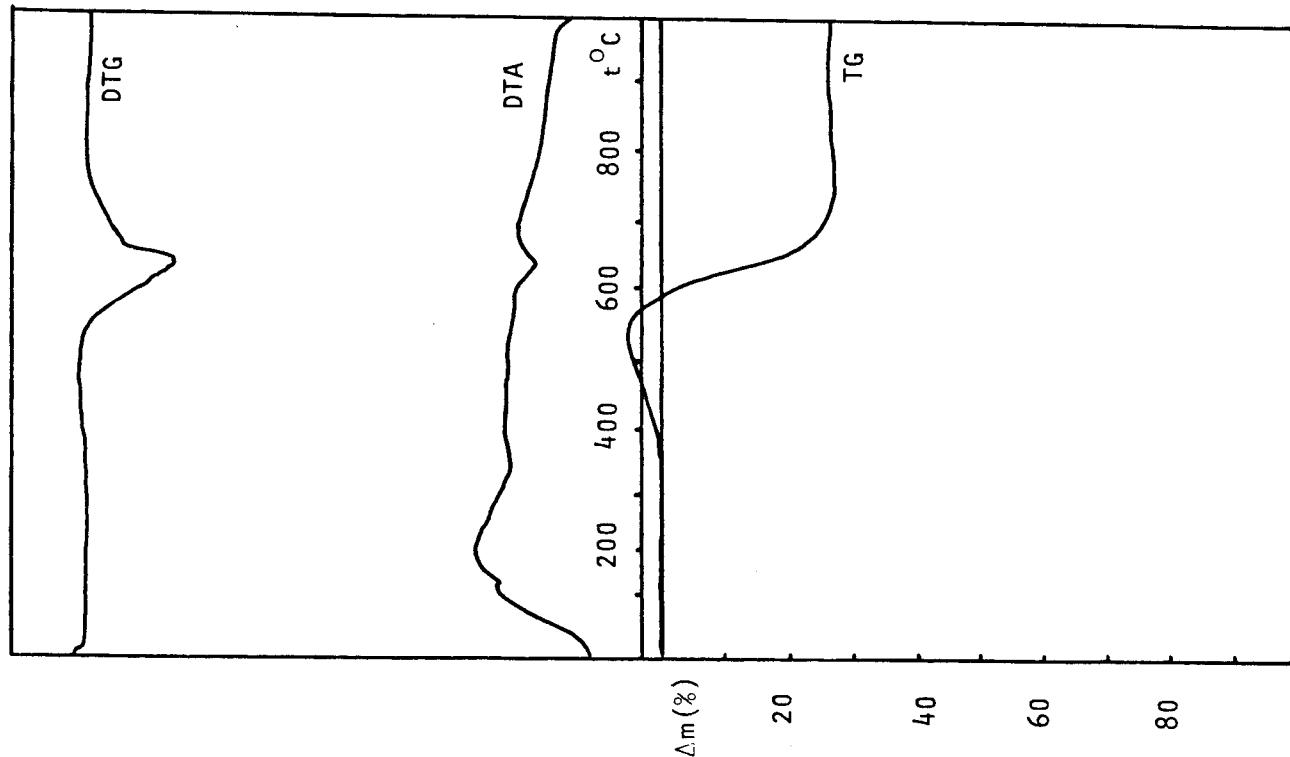
Termička analiza sintetisanih uzoraka se svodi na derivatografsko ispitivanje promena na jedinjenjima pri njihovom postepenom zagrevanju. To podrazumeva praćenje entalpijskih procesa i promena u masi datih sastava.

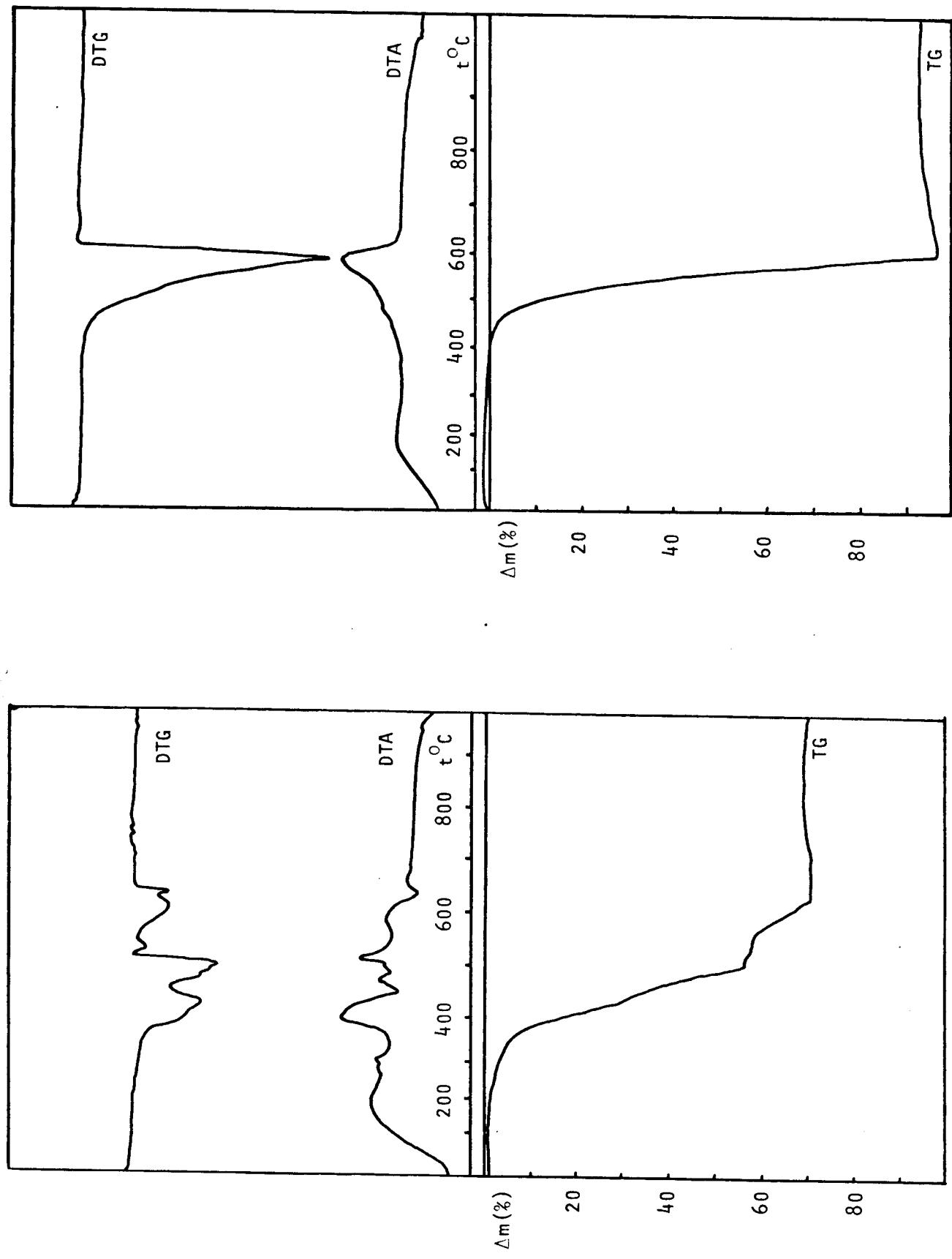
Uzorak određene mase (100 mg) se stavlja u derivatograf, uređaj koji simultano prati promene temperature, apsorpciju ili oslobođanje toplote od strane uzorka, promenu i brzinu gubljenja njegove mase. Aparat firme "MOM" (Budapest) istovremeno beleži nabrojane efekte na fotoosetljivom papiru, postav-

ljenom u cilindričnu kasetu preko svetlosnih snopova galvano-metara koji reaguju na svaki proces termičke strukturne promene. Snimanje svakog uzorka je trajalo 100 min. (u atmosferi vazduha) i za to vreme se njegova temperatura menjala od sobne pa sve do  $1000^{\circ}\text{C}$ . Kao standard je korišćen  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Po isteku snimanja se fotopapir razvija i dobija integralna derivatografska slika. Termičkoj analizi su bili podvrgnuti kristalni sastavi  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , i amorfni  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$



Sl. 11. Derivatogram kristalnog  $\text{CuAsSe}_2$

S1. 12. Derivatogram kristalnog Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>S1. 13. Derivatogram kristalnog Cu<sub>2</sub>Se

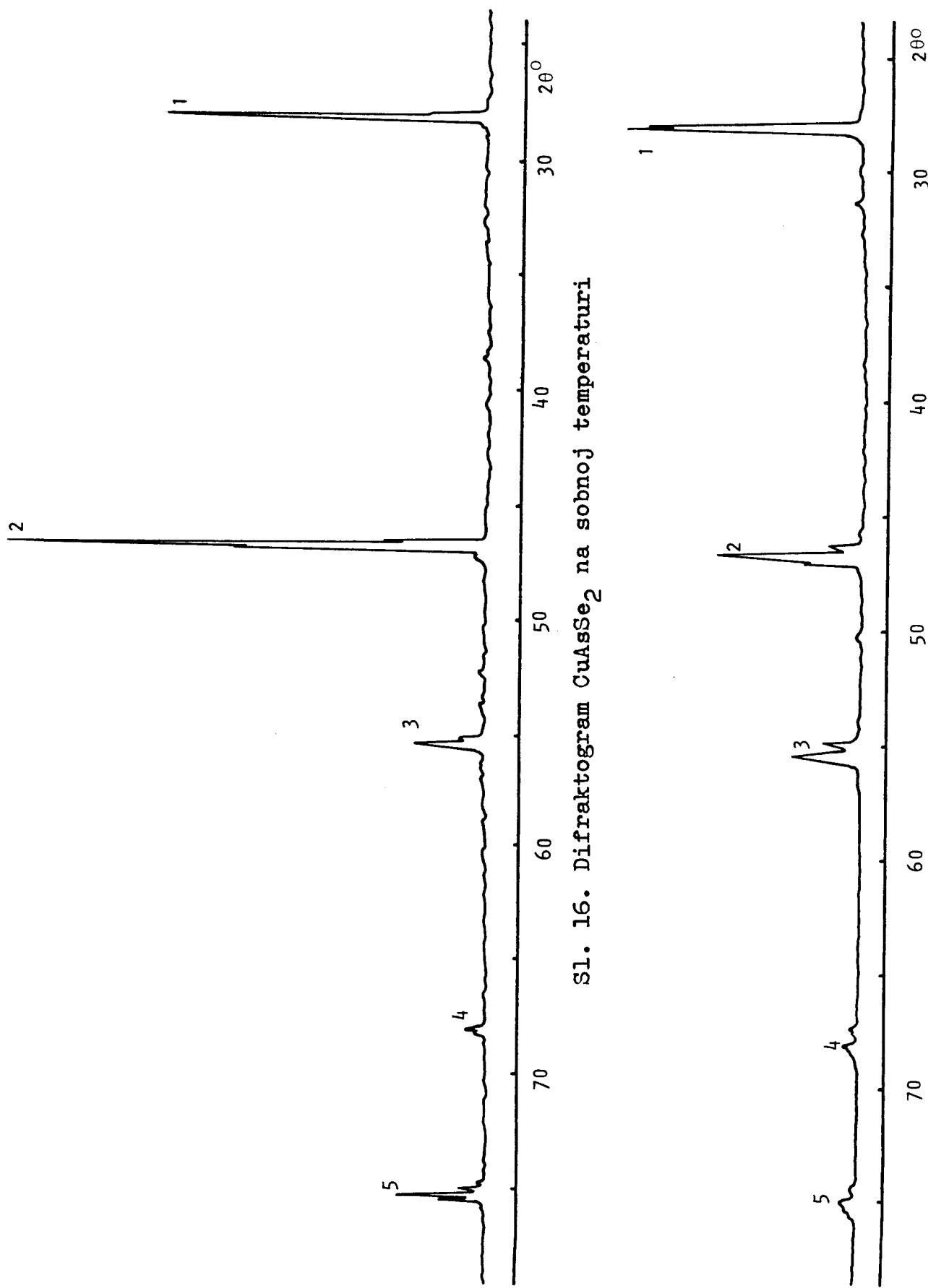
Sl. 15. Derivatogram amorfnoz  $\text{As}_2\text{Se}_3$ Sl. 16. Derivatogram amorfnoz  $\text{Cu}_{2-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$

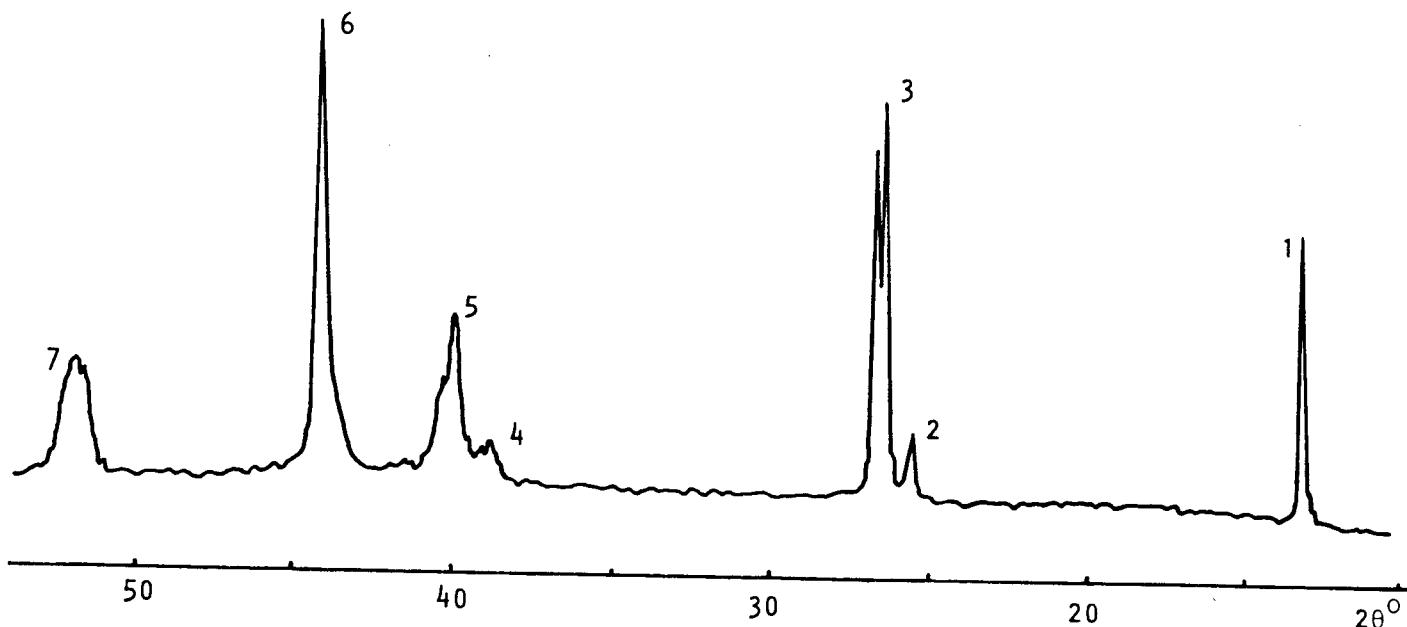
i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Derivatografski snimci ovih analiza su prikazani na slikama 11, 12, 13, 14 i 15. Oni ukazuju na pojavu endotermnih procesa razmekšavanja i topljenja ili egzoternih procesa kristalizacije i dekompozicije, kao i na njihov kvantitativni karakter (DTA). Takođe se sa takvih snimaka očitava i gubitak mase pri isparavanju supstance (TG kriva) i brzina takve promene (DTG). Na taj način se može analizirati nastanjanje pojedinih faza u datom sastavu i pratiti promene na njima sve do njihove dekompozicije.

#### RENDGENSKA ANALIZA DO $500^\circ\text{C}$

Rendgenska ispitivanja smo vršili u dve faze. Jedna je snimanje difrakcije monohromatskog X-zračenja na datim uzorcima na sobnoj temperaturi, a druga je snimanje difrakcije uz promenu temperature uzorka, najviše do  $500^\circ\text{C}$ . U radu smo koristili difraktometar "PW 1965 (Philips)" sa visokotemperaturnim adapterom. Sistem je snabdeven brojačem i pisačem tako da automatski, u toku rada instrumenta, dobijamo na hartiji iscrtanu zavisnost intenziteta difraktovanog zračenja od uglova upadnog zračenja na uzorak. Rendgensko zračenje koje se koristi pri snimanju je monohromatski paralelan snop talasne dužine  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , koji se dobija u rendgenskoj cevi sa bakarnom antikatodom kada se iz njenog karakterističnog spektra izdvoji, pogodnim izborom filtra,  $K_\alpha$  linija. Na difraktometar se mogu postavljati dve vrste kamera. Jednu koristimo u prvom delu ispitivanja i služi za snimanje difrakcije na sobnoj temperaturi. U nju se postavlja uzorak nanešen na staklo. Druga vrsta kamera služi za temperaturna snimanja i u njoj je uzorak postavljen na platinski nosač koji se može zagrevati. Za ovu kameru se može programirati brzina i smer promene temperature, tj. da li će rasti ili opadati. Za hlađenje sistema se koristi protočna voda.

Za obe vrste snimanja upotrebljeni su uzorci u obliku praha. Za difrakciju na sobnim temperaturama se takav prah nanosi pomoću vakuum masti na stakleni (amorfni) nosač i površina mu se izravnava. Za drugu kameru se praškasti uzorak nanosi na šinu od platine pomoću specijalnog lepka. Kameru se hermetički zatvara zbog eventualne potrebe da se snimanje vr-

S1. 16. Difraktogram  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_2$  na sobnoj temperaturiS1. 17. Difraktogram  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  na sobnoj temperaturi



Sl. 18. Difraktogram  $\text{Cu}_2\text{Se}$  na sobnoj temperaturi

ši u vakuumu. Rezultati snimanja rendgenograma na sobnoj temperaturi praškastih kristalnih uzoraka  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  i  $\text{Cu}_2\text{Se}$  su prikazani na slikama 16, 17 i 18, a odgovarajuća međuravanska rastojanja  $d$ , karakteristična za pojedine sastave i određena sa dobijenih difraktograma, su prikazana u tabelama 3, 4 i 5.

| R. br. | $d [\text{\AA}]$ | $I/I_0 [\%]$ |
|--------|------------------|--------------|
| 1      | 3,17             | 61           |
| 2      | 1,95             | 100          |
| 3      | 1,66             | 23           |
| 4      | 1,38             | 6            |
| 5      | 1,26             | 23           |
| 6      | 1,12             | 24           |
| 7      | 1,06             | 8            |

Tab. 3. Međuravanska rastojanja za  $\text{CuAsSe}_2$  na sobnoj temperaturi

| R. br. | $d [\text{\AA}]$ | $I/I_0 [\%]$ |
|--------|------------------|--------------|
| 1      | 3,17             | 100          |
| 2      | 1,95             | 83           |
| 3      | 1,66             | 52           |
| 4      | 1,38             | 16           |
| 5      | 1,27             | 17           |
| 6      | 1,13             | 25           |

Tab. 4. Međuravanska rastojanja za  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  na sobnoj temperaturi

Takođe se, na osnovu rendgenskih snimaka, može odrediti i stepen kristaličnosti pojedinih jedinjenja. Konkretno, pokušana je sinteza amorfognog  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  koja, i pored brzog hlađe-

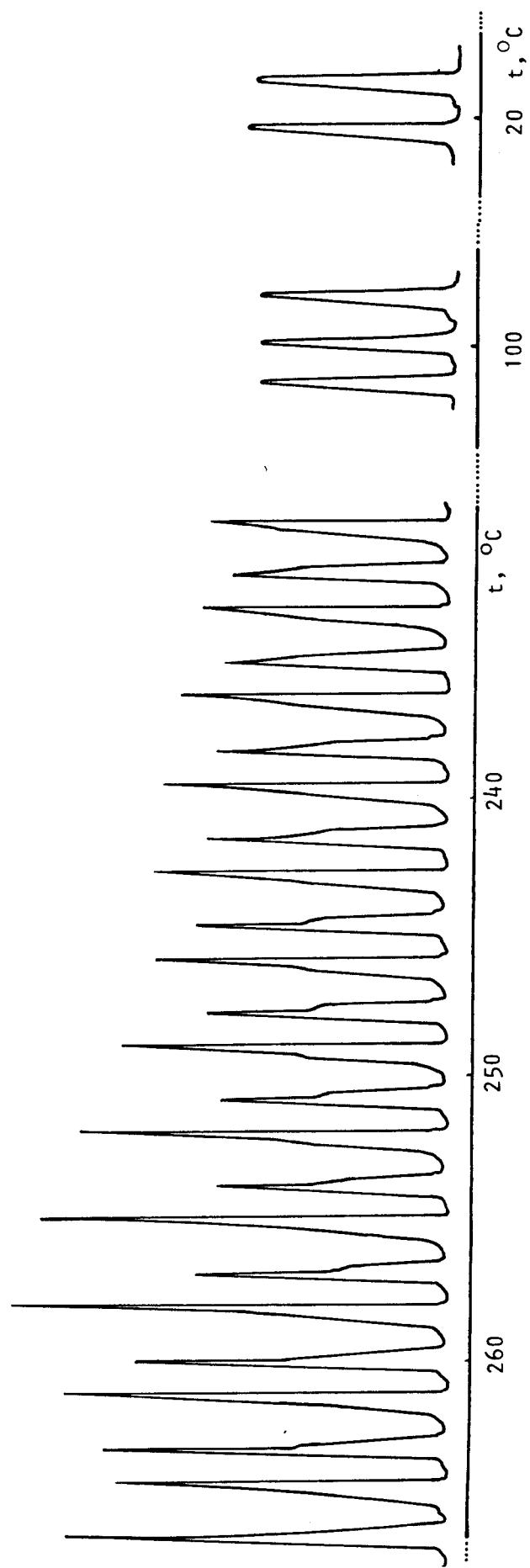
| R. br. | d [Å] | I/I <sub>0</sub> [%] |
|--------|-------|----------------------|
| 1      | 6,73  | 26                   |
| 2      | 3,50  | 8                    |
| 3      | 3,37  | 86                   |
| 4      | 2,32  | 10                   |
| 5      | 2,26  | 49                   |
| 6      | 2,06  | 100                  |
| 7      | 1,76  | 53                   |
| 8      | 1,52  | 6                    |
| 9      | 1,34  | 7                    |
| 10     | 1,13  | 12                   |

Tab. 5. Neduravanska rastojanja za Cu<sub>2</sub>Se na sobnoj temperaturi

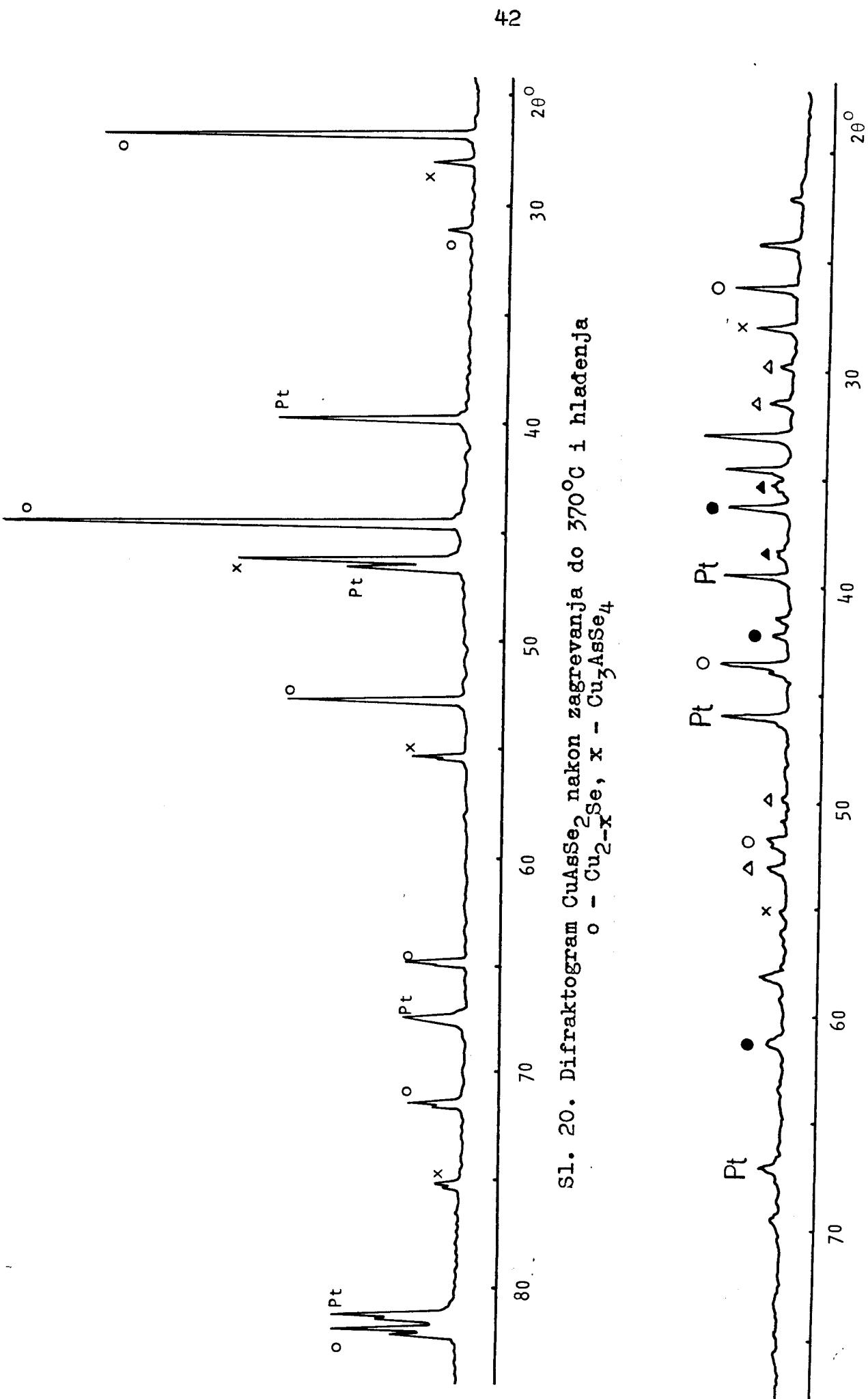
je praćen stepen kristaličnosti za njegovu sastavnu fazu Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>. Rezultat je - 54%. Daljim zagrevanjem maksimalno kristalizovanih uzoraka dolazi do topljenja analiziranih faza ili prekristalizacije, što se registruje snimanjem difrakcije na višim temperaturama. Tako naizmenična snimanja i praćenja kristalizacije i topljenja sastavnih, tj. novonastalih faza, obavili smo kod kristalnih CuAsSe<sub>2</sub> i Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> koji se ujedno javlja i kao jedna od faza u prvom jedinjenju.

Uzorak CuAsSe<sub>2</sub> je zagrevan do temperature od 370°C (praćeno je topljenje faze Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> preko difrakcionog maksimuma na  $2\cdot\theta = 28,15^\circ$ ) i nakon toga ohlađen i snimljen (sl. 20). Uzorak kristalnog Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> je tretiran do 365°C (praćeno je takođe topljenje osnovne faze) a zatim i do 440°C (praćeno je topljenje prethodno formiranog Cu<sub>2-x</sub>Se preko promene intenziteta difrakcionog maksimuma na  $2\cdot\theta = 26,7^\circ$ ), posle čega je uzorak kompletno snimljen (sl. 21).

nja, nije uspela, što se vidi upravo iz difraktograma takvog sastava. Jedna od metoda određivanja stepena kristaličnosti je da se izmeri površina karakterističnog pika za datu supstancu na sobnoj i na temperaturi na kojoj taj pik ima najveći intenzitet i uporede dobijene veličine. Tako je dobijeno da je "amorfni" Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> ustvari kristalisao do stepena od oko 75%. Praćenje stepena kristaličnosti tog uzorka je prikazano na slici 19 (praćenje pika  $2\cdot\theta = 28,15^\circ$ ). Pored ovog, i kristalni CuAsSe<sub>2</sub> je analiziran. Kod njega



Sl. 19. Praćenje stepena kristaličnosti za "amorfni" Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>



S1. 20. Difraktoogram  $\text{CuAsSe}_2$  nakon zagrevanja do  $370^\circ\text{C}$  i hlađenja  
 $\circ$  –  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $x$  –  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$

S1. 21. Difraktoogram  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  na temperaturi od  $440^\circ\text{C}$   
 $x$  –  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ,  $\circ$  –  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\triangle$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\bullet$  –  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{CuO}$

## DISKUSIJA REZULTATA

Rezultati termičkih i rendgenskih analiza ukazuju na izvesnu složenost strukturalnih promena izazvanih zagrevanjem datih uzoraka. To je i jedan od glavnih razloga zbog čega smo ispitivali i dvokomponentne sisteme  $Cu_2Se$  i  $As_2Se_3$ . Name, ove strukturne jedinice su redovno sastavne faze halogenidnih stakala iz sistema Cu-As-Se koje se ispoljavaju pri zagrevanju datih uzoraka.

Rendgenogram bakar-selenida,  $Cu_2Se$  (slika 18) govori da smo u sintezi dobili sastav visokog stepena kristaličnosti i očekivanih vrednosti međuravanskih rastojanja (tabela 5). Derivatografski snimak kristalnog  $Cu_2Se$  (slika 13) pokazuje da se na  $625^{\circ}C$  odvija termička dekompozicija delimično oksidisanog uzorka. Oslobađa se selen, a ostaje bakar-oksid,  $Cu_2O$ .

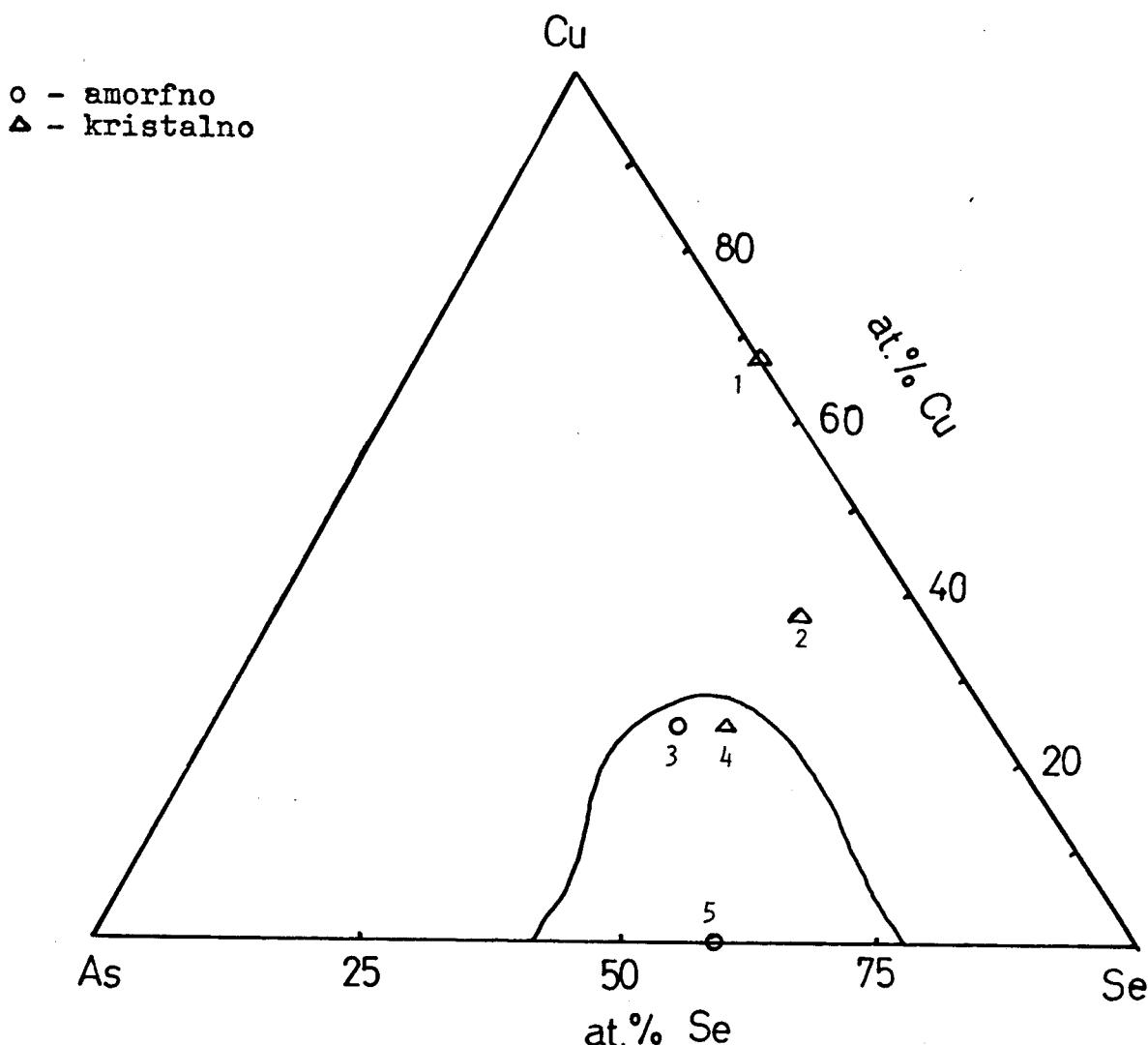
Na slici 15 je termička analiza amorfognog arsen-triselenida,  $As_2Se_3$ . Na temperaturi od  $380^{\circ}C$  dolazi do delimične kristalizacije, da bi na oko  $580^{\circ}C$  počela termička dekompozicija.

Rendgenogrami (slike 16 i 17) trokomponentnih sastava  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$  na sobnoj temperaturi (i staklenoj podlozi) pokazuju relativno visoki stepen kristaličnosti, što je i razumljivo s obzirom na stehiometrijski odnos elementarnih komponenti u njima. Upoređujući tabele 3 i 4 zapaža se velika podudarnost u strukturi, što se slaže sa podacima u literaturi /30, 31, 36/. Objasnjenje može biti dvojako. U /36/ se ističe da  $CuAsSe_2$  i  $Cu_3AsSe_4$  imaju identične sfaleritne strukture koje se razlikuju samo u stepenu distorzije elementarne celije, zbog čega i dolazi do izražaja, recimo, dubletni karakter više kod  $Cu_3AsSe_4$  nego kod  $CuAsSe_2$ . Drugo tumačenje /30, 31/ tvrdi da jedinjenje  $CuAsSe_2$  kao takvo ne postoji, već se pri pokušaju da se dobije kao kristalno najverovatnije obrazuju  $Cu_3AsSe_4$  i  $AsSe$ :  $3CuAsSe_2 \rightarrow Cu_3AsSe_4 + 2AsSe$ , pri čemu je istovremeno moguća i reakcija prelaska monoselenida u triselenid arsena:  $3AsSe \rightarrow As_2Se_3 + As$ .

Jedinjenje arsen-monoselenid vrlo teško kristališe, pa dominiraju u rendgenogramu od  $CuAsSe_2$  samo linije koje karakterišu  $Cu_3AsSe_4$ . Moguće je opet da se radi o kombinaciji ova

dva stava. Drugim rečima, osnovna i distorgovana sfaleritna struktura CuAsSe<sub>2</sub> nemaju jednaki energetski minimum, što u-slovljava, u zavisnosti od spoljašnjih uslova, da manje stabilni oblik u stehiometrijskom sastavu CuAsSe<sub>2</sub> delimično prelazi u AsSe. Zbog toga se u oba slučaja (slika 16 i 17) zapaža samo Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>.

Kao što je već rečeno, amorfni Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>, i pored brzog hlađenja u postupku sinteze (slika 10), nismo uspeli dobiti. To se vidi sa snimka intenziteta difrakcije X-zračenja, odnosno praćenja stepena kristaličnosti pri porastu temperaturе uzorka (slika 19). Posmatra se difrakcioni maksimum na  $2\cdot\theta = 28,15^\circ$  koji se na temperaturama kristalizacije povećava karakterišući najveći stepen kristalizacije. Ako ga uporedimo sa njegovom veličinom na sobnoj temperaturi, dolazimo do zaključka da je naš sastav u visokoj meri (75%) kristaličan.



S1. 22. Fazni dijagram za sistem Cu-As-Se /37/, 1 - Cu<sub>2</sub>Se, 2 - Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>, 3 - Cu<sub>25</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>75</sub>, 4 - CuAsSe<sub>2</sub>, 5 - As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

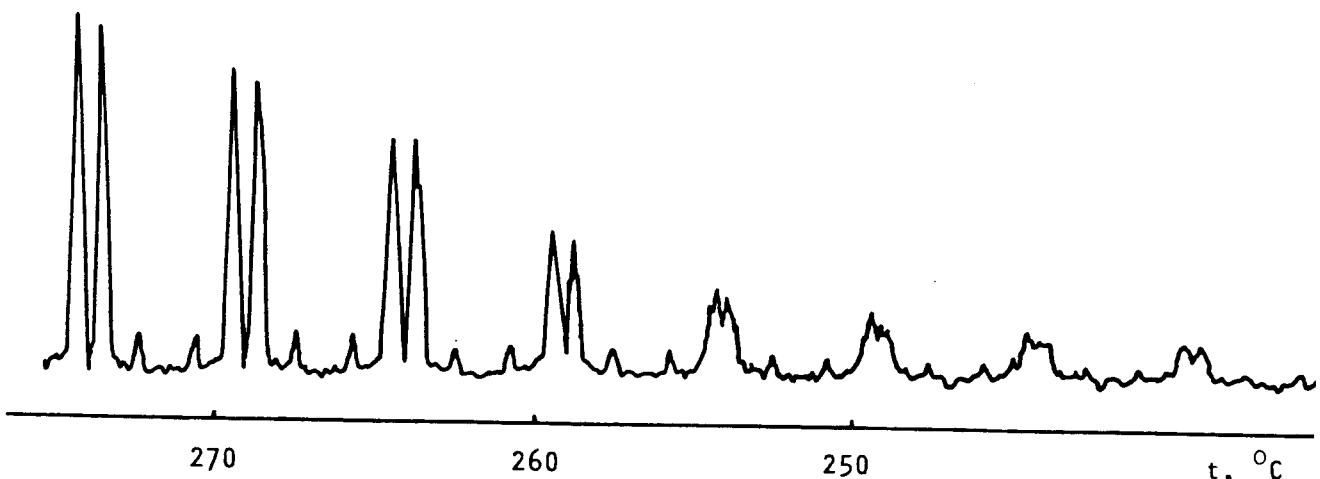
Nemogućnosti dobijanja amorfног  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  doprinosi stahiometrija sastava, što se potkrepljuje i podacima iz faznog dijagrama (dijagrama obrazovanja stakla) nekih autora /37/ - slika 22. Na dijagram smو uneli sve sastave koje smo sintetisali i sa kojima smo radili.

Derivatografski snimak  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  (slika 12) pokazuje sledeće: na temperaturi od  $395^\circ\text{C}$  (pik 1) se oslobađa  $\text{Se}_2$  termičkom dekompozicijom; na temperaturi  $435^\circ\text{C}$  (pik 2) formiraju se kristalne faze  $\text{Cu}_2\text{Se}$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , što je registrovano i na difrakcionom snimku (slika 21) na temperaturi od  $440^\circ\text{C}$ ; nakon toga se na temperaturi od  $475^\circ\text{C}$  (pik 3) odvija proces dekompozicije arsen-triselenida,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , a na  $525^\circ\text{C}$  (pik 4), zahvatajući kiseonik iz atmosfere, bakar se oksidiše. Dekompozicija delimično oksidisanog bakro-selenida je na oko  $600^\circ\text{C}$  (pik 5). Na kraju se selen ponovo oslobađa na  $650^\circ\text{C}$  (pik 6), što odgovara procesu koji se odvija u čistom  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (slika 13).

Derivatografski snimak  $\text{CuAsSe}_2$  (slika 11) se malo razlikuje od snimka  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ , što ukazuje na njegovu složenost sastava. Ovde takođe imamo egzotermne pikove, verovatno dekompozicije selena na  $420^\circ\text{C}$ , zatim odlaska  $\text{As}_2\text{Se}_3$  na  $495^\circ\text{C}$ , kao i  $\text{Cu}_2\text{Se}$  na  $590^\circ\text{C}$  (zapaža se razlika u temperaturama ovih procesa u odnosu na sastav  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ).

Snimak difrakcije kristalnog  $\text{CuAsSe}_2$  nakon zagrevanja do  $370^\circ\text{C}$  i hlađenja (slika 20), a takođe i snimak  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  na temperaturi od  $440^\circ\text{C}$  (slika 21) nam dozvoljavaju da zaključimo sledeće: osnovna, sfaleritna struktura jedinica se topi nakon  $330^\circ\text{C}$  pri čemu dolazi do formiranja faze  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , koja se topi nakon zagrevanja uzorka do preko  $400^\circ\text{C}$ , prelazi u  $\alpha\text{Cu}_2\text{Se}$ , pri čemu nastaju oksidi bakra ( $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dok se u veoma maloj meri, u vidu ostataka, pojavljuju  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Na kraju još analizirajmo derivatografski snimak amorfног  $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$ , slika 14, i snimak praćenja stepena kristaličnosti sa temperaturom preko referentnog difrakcionog maksimuma ( $2\cdot\theta = 28,15^\circ$ , karakteriše prisustvo  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ ), slika 23. Zapaža se kristalizacija faze  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  na temperaturi od oko  $255^\circ\text{C}$  na difraktogramu, dok se na derivatogramu može izdvojiti temperatura razmekšavanja amorfne faze ( $160^\circ\text{C}$ ) i temperatura kristalizacije (oko  $300^\circ\text{C}$ ). Zaključuje se da se elementarne jedinice u amorfnom sistemu formiraju na bazi sfaleritne koordinacije  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ .



Sl. 23. Praćenje stepena kristaličnosti za amorfni  
 $\text{Cu}_{25}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}$

#### Z A K L J U Č A K

U ovom radu su eksperimentalno razmatrani dvo- i tro-komponentni sastavi iz sistema Cu-As-Se zbog povoljnih karakteristika koje poseduju u smislu fotoosetljivosti, a sa ciljem da se, objedinjavanjem saznanja o njihovom ponašanju, sa porastom temperature, oni što bolje upoznaju i time pruži mogućnost njihovom što boljem iskorišćenju.

Na osnovu termičkih i rendgenskih analiza do  $500^\circ\text{C}$  stehiometrijskih sastava  $\text{CuAsSe}_2$  i  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  se može zaključiti da u halkogenidnom sistemu Cu-As-Se postoji izrazita tendencija ka kristalizaciji u okolinama tačaka faznog dijagrama koje odgovaraju stehiometrijskom odnosu. Osnovne strukturne jedinice u svim arsено-selenidnim sastavima sa bakrom su sfaleritnog tipa -  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . One se najverovatnije odražavaju, kao karakteristika prve koordinacije, i u amorfnim sistemima ovoga tipa. Prilikom termičkog tretmana se formiraju kristalne faze  $\text{Cu}_2\text{Se}$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , što ukazuje na složenost termičkih procesa u amorfnim sastavima sistema Cu-As-Se.

## LITERATURA

1. Мотт Н., Дэвис Э., Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва, "Мир", 1974, с. 198-207.
2. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Изд. "Мир", 1986.
3. Костылев С. А., Шкут В. А., Электронное переключение в аморфных полупроводников, Киев, "Науковая думка", 1978, с. 5-25.
4. Скрышевски А. Ф., Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Москва, "Высшая школа", 1980, с. 302.
5. Brandes R. G., Laming F. P., Pearson A. P., Glass Appl. Opt., 1970, 9, No 7, pp 1712-1714.
6. Turyanitsa I. I., Khiminets O. V., Lukic S. R., Petrovic D. M., Characteristics of optical recording on thin films of quaternary glasses Cu-As-Se-J, J. Mat. Sci. (у stampi).
7. Lukic S. R., Petrovic A. F., Petrovic D. M., Thermal Stability and photorecording in amorphous  $Cu_x(As_2Se_3)_{1-x}$  system, Fizika, vol. 21, 1989, s. 211-215.
8. Губанов А. И., Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, М-Л, Изд. АН СССР, 1963, с. 250.
9. Petrovic D. M., Himinec V., Poluprovodnička stakla halogenida arsena (u stampi).
10. Коломиец Б. Т., Стеклообразные полупроводники, Изд. "Знание", 1969.
11. Минаев В. С., Стеклообразные полупроводниковые материалы, синтез, свойства, применение, Изд. ЦНИИ Электроника, 1974.
12. Костылев С. А., Шкут В. А., Электронное переключение в аморфных полупроводниках, Изд. "Науковая думка", 1978.
13. Коломиец Б. Т., Лебедев А. А., Таксами И. А., ФТП, 1969, т. 3, в. 5, 731-735.
14. Баладис Ю. Н., Акустооптическое сканирование лазерного излучения, Изд. ЦНИИ Электроника, 1972.
15. Винтер-Клайн А., Структура и физические свойства стекла, В. кн. Стеклообразное состояние, Тр. 4 Всесоюз. совещ. М.-Л. 1965, с. 45-48.

16. Дембровский С. А., Сопоставление физико-химических свойств халькогенов и основных халькогенидных соединений (стеклообразователей), Изд. АН СССР, Неорганические материалы, 1969, №. 3, с. 463-471.
17. Кокорина В. Ф., Влияние химической связи на стеклообразование и свойства стекол, в кн. Стеклообразное состояние, Тр. 5 Всесоюз. совещ. М.-Л. 1969, 1971, с. 87-91.
18. Немилов С. В., Исследование структуры полупроводниковых стекол систем Se-As и Se-Ge, Изд. АН СССР, Физика, 1964, 28, №. 8, с. 1283-1284.
19. Борец А. Н., Химинец В. В., Туряница И. Д., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., Сложные стеклообразные халькогалогениды, Львов, Вища школа, 1987, с. 104-126.
20. Горбов С. Н., Крестников А. Н., Давление пара селенида мышьяка, Журнал неорг. химии, т. 13, №. 6, с. 1482-1487.
21. Daniel M. F., Leadbetter A. I., Wight A. C., et all., The structure of vapour-deposited arsenic-sulphides, J. Non. Cryst. Sol., 1979, Vol. 32, N 1-3, p. 281-293.
22. Туряница И. И., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., Эффект позитивной фотозаписи на слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников, Укр. физ. журн., 1979, т. 24. №. 4, с. 534-537.
23. Микла В. И., Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Дрейфовая подвижность и фотоиндуцированные изменения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, Укр. физ. журн., 1980, т. 25, №. 12, с. 2021-2026.
24. Кикинеши А. А., Семак Д. Г., О реверсивности фотозаписи на стеклах из систем As-Se, Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, №. 4, с. 299-302.
25. Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Михалько И. П., Электронный механизм фотоиндуцированных изменений в халькогенидных стеклах, Физика и химия стекла, 1976, т. 2, №. 5. с. 457-460.
26. Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В., О механизме фотоиндуцированных изменений оптических констант в халькогенидных стеклах на основе As-Se, Физика, 1978, т. 12, В п. I, с. 48-52.
27. Mott N. F., Electrons in glass, Revue de physique applique, 1977, 12, № 5, 513-630.

28. Davis E. A., Mott N. F., Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, Optical absorbtion and photoconductivity in amorphous semiconductors, Phill. Mag., 1970, 22, No 179, p. 903-922.
29. Kastner M., Defects in lone-pair semiconductors: the valence-alternation model and new directions, J. of Non-Cryst. Sol., 1980, p. 35-36, No 2, p. 807-817.
30. Орлова Г. М., Алимбараевиши Н. А., Кожина И. И., Дорогокупцева А. П., О характере структурно-химического взаимодействия компонентов в стеклообразной системе As-Se-Cu, Журнал прикладной химии, Ленинград, 1972, т. 45, в п. 11, № 11, с. 2385-2389.
31. Саван Я., Кожина И. И., Орлова Г. М., Биндер Х., Исследование кристаллизации стекол в системе Cu-As-Se, Изд. АН СССР, Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 3. с. 492-497.
32. Đorđević S., Doroslovački I... Hemijsko-tehnološki priručnik, knj. 3, Fizičko-hemijiske metode, "Rad", Beograd, 1985, s. 211, 251-266, 341-342.
33. Туряница И. Д., Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Химинец В. В., Туряница И. И., Светочувствительные материалы в системе Cu-As-Se-J, Ж. всес. хим. об-во им. Д. М. Менделеева, 1975, т. 20, № 5, с. 592-593.
34. Химинец В. В., Туряница И. Д., Чепур Д. В., Термографические исследования халькогенидных стекол сложного состава, Сб.: Вопросы физики полупроводников, Калининград, 1975, с. 93-96.
35. Химинец В. В., Особенности стеклообразования и свойства стекол в четверных халькогалогенидных системах  $M^I$ -As- $B^{VI}$ -J, Сб.: Сложные полупроводники, Ужгород, 1981, с. 107-120.
36. Liang K. S., Bienenstock A., Bates C. W., Structural studies of glassy  $CuAsSe_2$  and  $Cu-As_2Se_3$  alloys, Phys. Rev. B., vol. 10, No 4, 1974, p. 1528-1538.
37. Саван Я., Кожина И. И., Борисова З. У., Вестник ЛГУ, Физика и химия, 1967, № 10, в п. 2, с. 141-144.