



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Fedor Skuban

HALKOGENIDNE STAKLO-KERAMIKE U SISTEMU Sb-As-S-Se-I

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2007.

Rad posvećujem svojim najdražim,

Sofiji i Sonji

Predgovor

Problematika kojom se bavi ovaj rad odnosi se na oblast izučavanja fizičkih osobina materijala koji se, prema svojoj strukturi, svrstavaju u neuređene kondenzovane sisteme. Upravo halkogenidna stakla su predmet istraživanja Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije (u kojoj imam privilegiju da radim) već više od dve decenije, pa je logično da nakon diplomskog i magistarskog rada, realizovanih na pomenutoj Katedri, radom na disertaciji samo nastavim započeti posao.

Rad je isključivo eksperimentalne prirode i usmeren na karakterizaciju novih materijala i istraživanje njihovih potencijala. Iz tog razloga je bilo neophodno sprovesti niz merenja raznih fizičkih svojstava, od kojih je većina obavljena na sopstvenom fakultetu. Merenja vezana za mehaničke osobine vršena su na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na Katedri za materijale i tehnologije spajanja Odseka za proizvodno mašinstvo, a merenja električnih i magnetnih karakteristika ispitivanih staklo-keramika u Laboratoriji za hemiju staklastih poluprovodnika Državnog univerziteta u Sankt-Peterburgu u Rusiji. Osim toga, jedan deo istraživanja termičkih karakteristika je obavljen u "Petrohemiji" A.D., Pančevo, na njihovim uređajima za DSC analizu.

Ovim putem želim da izrazim izuzetnu zahvalnost svima koji su mi pomogli da ovakav jedan posao privedem kraju, a pre svega:

dr Svetlani Lukić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na izuzetnoj pomoći oko izbora i realizacije problematike, za nesebično angažovanje u svim fazama ovog rada i, naravno, za veliko strpljenje i savesnost pri pregledu rukopisa i za mnoge konstruktivne sugestije koje su dale nov kvalitet konačnoj verziji ovog rada;

dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, šefu Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na Departmanu za fiziku, na svesrdnoj pomoći oko realizacije merenja, posebno onih koja nisu mogla biti obavljena u Novom Sadu, kao i na spremnosti da u svakom momentu pomogne kada iskrne neki problem, ali i na korisnim primedbama i savetima vezanim za tumačenje rezultata merenja i usmeravanje daljeg toka eksperimentalnog rada;

dr Leposavi Šiđanin, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, ne samo na izuzetnoj pomoći u merenju mehaničkih osobina ispitivanih materijala, već i na idejama koje su utrle put novim mogućnostima u interpretaciji dobijenih rezultata i proširile moje vidike u toj oblasti istraživanja;

dr Juriju Tverjanoviću, profesoru na Hemijskom fakultetu Državnog univerziteta u Sankt-Peterburgu (Rusija) i šefu Laboratorije za hemiju staklastih poluprovodnika, na nesebičnom angažovanju oko organizacije i realizacije merenja električnih i magnetnih karakteristika, interpretaciji dobijenih rezultata i izuzetno korisnim sugestijama u smislu otkrivanja daljih pravaca istraživanja;

dr Andreju Tverjanoviću, docentu na Hemijskom fakultetu Državnog univerziteta u Sankt-Peterburgu (Rusija), na velikoj pomoći koju mi je pružio u toku mog rada vezanog za karakterizaciju električne provodljivosti, kao i na mnogim savetima prilikom mog boravka u Rusiji;

Milici Milosavljević, rukovodiocu Laboratorije za polimere u "Petrohemiji" A.D., Pančevo, na realizaciji dela termičkih ispitivanja koja su veoma doprinela razjašnjenju procesa kristalizacije u ispitivanim materijalima i omogućila da rad dobije na kvalitetu;

dr Miroslavu Dramićaninu, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke u Vinči i mom prijatelju, na velikoj podršci i spremnosti da mi pomogne u svim aspektima eksperimentalnog rada i velikom znanju, koje uvek nesebično deli sa drugima;

dr Imreu Gúthu, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kolegi i prijatelju, na pruženoj pomoći ne samo pri izvođenju eksperimenata, već i pri analizi rezultata i koji je svojim iskustvom znatno doprineo da ceo rad dobije na vrednosti i kvalitetu;

dr Sonji Skuban, docentu na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na nesebičnoj pomoći pri obradi i tumačenju rezultata, pretraživanju i proučavanju literature, pregledavanju rukopisa i sugestijama u toku njegovog stvaranja, a najviše na neograničenom strpljenju i izuzetnoj moralnoj podršci;

mojim prijateljima i kolegama, Maji Stojanović, Željki Cvejić, Branislavu Šešumu i Srđanu Rakiću, na spremnosti da u svakom momentu pomognu i uz čiju saradnju je sve bilo mnogo lakše i jednostavnije, a najviše na podršci koju su mi dali tokom mog rada, bez koje bi svakako bilo mnogo teže stići do cilja.

I, na kraju, veliko HVALA želim svojim najdražima, čerki Sofiji i supruzi Sonji, koje su mi nesebično pružile svu svoju ljubav, razumevanje, strpljenje i podršku tokom svih ovih godina, koja mi izuzetno znači i bez koje ne bih uspeo.

Novi Sad, 8. april 2007.

Fedor Skuban

S A D R Ž A J

1. UVOD	1
1.1. Pojam amorfognog i staklastog stanja materije.....	1
1.2. Strukturne teorije amorfognog stanja materije	3
1.3. Klasifikacija amorfnih materijala	6
1.4. Osnovne karakteristike halkogenidnih stakala	7
2. SINTEZA I OPŠTE FIZIČKE KARAKTERISTIKE	11
2.1. Uslovi i karakteristike procesa sinteze staklastih materijala	11
2.2. Formiranje stakala u prostijim halkogenidnim sistemima	13
2.3. Sinteza stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$	22
2.4. Kontrola amorfnosti dobijenih materijala	26
2.5. Gustina sintetisanih stakala	28
2.6. Visokotemperaturna rendgenska analiza stakala.....	31
3. MEHANIČKE OSOBINE	40
3.1. Pregled opštih mehaničkih osobina stakala.....	40
3.2. Mehaničke osobine stakala tipa $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$	48
3.2.1. Mikrotvrdoća i analiza ISE	50
3.2.2. Žilavost loma i krtost	67
4. TERMIČKE OSOBINE STAKALA	70
4.1. Opšte termičke osobine stakala	70
4.2. Derivatografska analiza ispitivanih stakala.....	95
4.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	105
4.3.1. Rezultati snimanja DSC krivih.....	107
4.3.2. Kinetika kristalizacionih procesa	118
4.3.3. Termička stabilnost	138
4.3.4. Kinetika predkristalizacionih procesa	143
4.4. Dilatometrijska analiza	150
4.4.1. Rezultati dilatometrijskih ispitivanja.....	152
4.4.2. Kinetika procesa omekšavanja	160
5. OPTIČKA SVOJSTVA	165
5.1. Optičke osobine halkogenidnih stakala	165
5.2. Optički spektri amorfnih i staklastih materijala	167
5.3. Spektri transparencije stakala ispitivanog sistema	174
5.4. Rezultati određivanja širine optičkog procepa	180
5.5. Disperzija indeksa prelamanja.....	188
5.5.1. Rezultati merenja indeksa prelamanja.....	191
5.5.2. Disperzione analize indeksa prelamanja	195
5.5.3. Indeks prelamanja i korekcija apsorpcionih krivih	201

6. ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE	203
6.1. Električna svojstva i zonska teorija stakala	203
6.2. Električna provodljivost amorfnih materijala	206
6.2.1. Provodljivost u stacionarnom režimu	206
6.2.2. Provodljivost u dinamičkom režimu	211
6.3. Stacionarna provodljivost stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$	214
6.4. Dielektrična svojstva materijala	220
6.5. Rezultati merenja dielektričnih karakteristika	228
7. MAGNETNE OSOBINE STAKALA	239
7.1. Magnetne osobine kondenzovane materije	239
7.2. Magnetna svojstva amorfnih materijala	245
7.3. Rezultati merenja magnetne susceptibilnosti ispitivanog sistema	247
ZAKLJUČAK	252
LITERATURA	257

1. Uvod

Vrlo značajna oblast savremene fizike kondenzovane materije je sistematično, temeljno ispitivanje tehnologije dobijanja i osobina novih materijala. Neprekidni tehnološki razvoj diktira potrebu za nalaženjem novih struktura i postavlja visoke zahteve u pogledu njihovih potencijala. Može se reći da je nauka o materijalima u stalnoj ekspanziji jer proširuje aplikativne granice postojećih i otkriva i razvija materijale sa novim osobinama čime u znatnoj meri usmerava napredak nauke i tehnologije u celini.

Posebno mesto u svemu ovome zauzima istraživanje amorfnih materijala i stakala, materijala sa neuređenom unutrašnjom strukturom. Povećan interes za izučavanjem ovih materijala datira još od sredine prošlog veka kada je otkriveno da ispoljavaju niz neobičnih i netrivijalnih svojstava u poređenju sa kristalnim strukturama i koji usled toga neprestano šire sferu praktične primene. Po nizu svojstava ovi materijali u mnogome prevazilaze kristalne i počinju da ih zamjenjuju u nekim tradicionalnim oblastima primene, a osim toga razvijaju se i nove tehnologije koje omogućavaju dobijanje postojećih amorfnih i staklastih materijala, ali sa poboljšanim osobinama [1].

Ovaj rad je posvećen eksperimentalnom ispitivanju jednog takvog skupa staklastih materijala, složene i nepravilne unutrašnje građe iz petokomponentnog pseudobinarnog sistema, koji se može predstaviti opštom formulom $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. U tom smislu će najpre biti date neke osnovne uvodne napomene vezane za pojам amorfног и staklastog stanja radi što boljeg razumevanja dobijenih eksperimentalnih rezultata.

1.1. Pojam amorfног i staklastog stanja materije

Najčešći način definisanja amorfног stanja materije je preko karakterizacije njene strukture. U tom smislu razlikujemo materijale sa idealnom unutrašnjom uređenošćу ili idealnom unutrašnjom neuređenošćу strukturne mreže. U idealnim kristalnim telima su gradivni elementi (atomi, joni, molekuli) raspoređeni geometrijski pravilno u prostoru sa karakterističnom dugodometnom uređenoшћу (*long range order* – LRO). To znači da su dužine i uglovi između hemijskih veza u celoj prostornoj rešetki idealnog kristala očuvani. Pojava defekata u strukturi je uzrok i uslov postojanja realnih (neidealnih) kristala.

Na drugom kraju lestvice uredenosti strukture čvrstih tela nalaze se idealne neuređene strukture. To je sistem statistički ravnomerno i apsolutno bez periodične uredenosti rasporedenih atoma (jona, molekula) u neprekidnoj prostornoj mreži. Međutim, ni takvo stanje nije svojstveno čak ni rastopima ili rastvorima iz razloga što i u njima egzistira izvesni stepen poretka kondenzata.

Za realna neuređena čvrsta tela – amorfna tela i stakla – kaže se da poseduju izvesni stepen uređenosti, naročito u I koordinacionoj sferi, tzv. kratkodometnu uređenost (*short range order* – SRO). Pod njom se podrazumevaju koordinacioni broj, tip atoma koji okružuju posmatrani atom, dužinu hemijskih veza i međuatomska rastojanja i valentni uglovi [2]. Pomenute veličine se samo neznatno razlikuju od odgovarajućih u kristalima istog sastava. Udaljavanjem, međutim, od prve koordinacione sfere, deformacije u rasporedu strukturnih elemenata postaju sve brojnije čime uređenost prestaje da postoji čak i u aproksimativnom smislu. Dakle, realni amorfni materijali i stakla se, pored svakako prisutnih defekata strukture, karakterišu samo kratkodometnom uređenošću strukture. Odsustvo prostorne uređenosti čini da su oni izotropni, tj. da im fizičke osobine ne zavise od pravca.

Nekristalna čvrsta tela, bilo u obliku balka ili tankog filma, mogu se dobiti na razne načine. Osim uobičajenog brzog hlađenja rastopa, često se primenjuju i neke nekonvencionalne metode, kao što je katodno raspršivanje, delovanje udarnim talasima, ozračivanje, hemijsko taloženje gasovite faze, sol-gel ili procesi amorfizacije čvrste faze.

Stakla su nekristalna čvrsta tela sa sledećim osnovnim karakteristikama [1]:

- dobijaju se isključivo hlađenjem rastopa;
- pojava, na prelomu, površine proizvoljnog oblika, najčešće školjkastog;
- odsustvo kristalne faze bilo u kompaktnom, bilo u dispergovanim oblicima;
- izotropnost fizičkih osobina, tj. nezavisnost od pravca;
- posedovanje veće unutrašnje energije u poređenju sa kristalnim strukturama istog sastava;
- postojanje temperaturnog intervala ostakljavanja, odnosno omekšavanja (*glass transition region*)¹.

Iako je staklo, kao takvo, poznato još od davnina (pre oko 3500–4000 godina se u starom Egiptu izrađivao nakit od stakla), tek u XIX veku je počelo temeljno proučavanje ovog oblika kondenzovanog stanja materije. U tome su prednjačili nemački naučnici O. Schott i E. Abbe trežeći vezu između sastava i svojstava kod stakala koja su sadržavala

¹ Pri zagrevanju stakla ne prelaze u tečnu fazu na tačno određenoj temperaturi topljenja, već postepeno i neprekidno menjaju svoje osobine idući od krtog, preko viskozno-plastičnog u kapljично-tečno stanje [1].

pretežno okside pojedinih elemenata, kao što su Si, B, P, Na, K,Ca, Al, Pb, ... U to vreme se javljaju i prvi pokušaji definisanja staklastog stanja. Tako je Mendeleev (Д.И. Менделеев) izneo tvrdnju da su stakla svojevrsni oblik tečnosti (rastopa) iz kojeg su nastala [3], a Tamman je kasnije, početkom XX veka, razvio ideju o identičnosti strukture stakla i pothlađenog rastopa iz kojeg nastaje [4], a koja potiče, u stvari, iz načina dobijanja stakla. Prema Mackenzie-ju [5] staklo je materijal neorganskog ili organskog porekla bez dugodometnog uređenja strukture i sa viskoznošću iznad 10^{12} – 10^{13} Pa s. Bartenev (Г.М. Бартенев) [6] staklasto stanje opisuje kao neravnotežno, tačnije metastabilno stanje tečnosti sa zamrznutom strukturu, odnosno stanje koje ima geometrijsku strukturu tečnosti i mehaničke osobine čvrstog tela. Pri tome treba da važe dva uslova: da u u sistemu nema dugodometne uredenosti strukture i da je kretanje efektivnih kinetičkih jedinica u toj meri usporeno (vreme relaksacije $\tau \geq 10^2$ s) da se za vreme delovanja mehaničkog stresa struktura sistema ne menja.

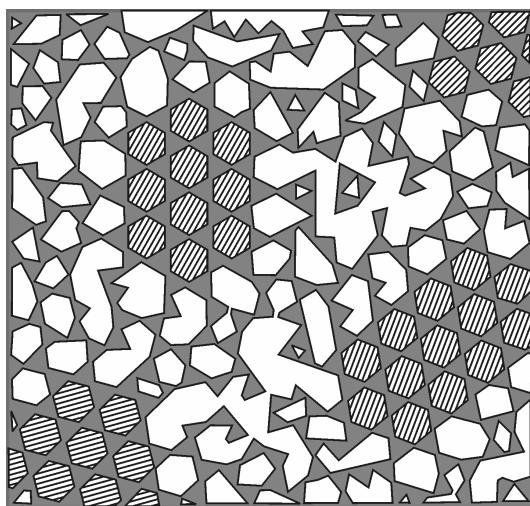
U novije definicije pojma stakla i staklastog stanja mogle bi se uvrstiti i sledeći pokušaji. Elliott [7] i Zarzycki [8] su saglasni da su stakla amorfna ili nekristalna čvrsta tela koja nemaju translaciono uređenje dugog dometa (periodičnost) i koja ispoljavaju fenomen ostakljavanja (*glass transition*). Nemilov (C.B. Немилов) [9] staklasto stanje definiše kao posebno stanje tečne faze, koje ima sposobnost postepene stabilizacije termodynamičkog potencijala (i svih osobina koje od njega zavise) bez promene sastava faze. Termin “posebno stanje tečne faze” je odabran iz razloga što prelaz rastopa u staklo nije ni fazni prelaz I vrste (ne nastaje nova faza sa granicom razdvajanja) niti fazni prelaz II vrste. Faza se, po njegovom mišljenju, u ovom prelazu održava i, u stvari, samo poprima neka nova svojstva.

Konačno, kao jedna od najsveobuhvatnijih i najcelishodnijih definicija bi mogla da se prihvati ona koju je postavio Mazurin (О.В. Мазурин) [10]: *stakлом se назива аморфна, термодинамички нестабилна, али кинетички стабилна материја, која се формира као резултат замрзавања структуре течности (растопа) при снижавању њене температуре или повећању притиска.*

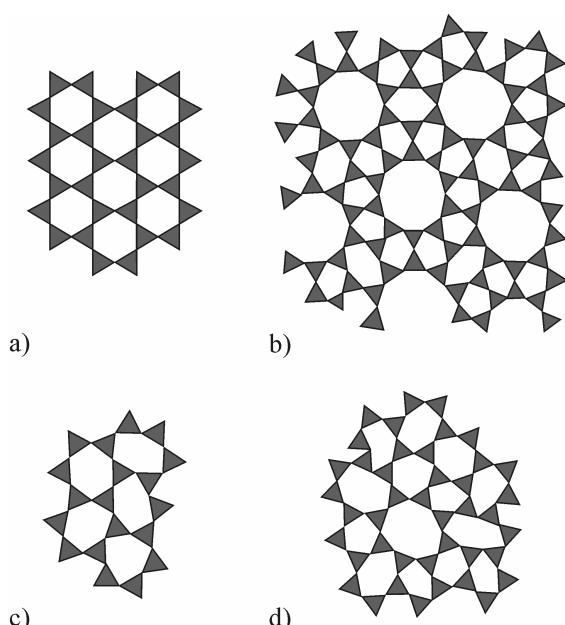
1.2. Strukturne teorije amorfognog stanja materije

Proučavanje strukture stakala se našlo u žiži interesovanja istraživača tek sa razvojem eksperimentalnih tehnika koje su omogućile analizu unutrašnjeg rasporeda atoma i molekula u čvrstim telima. Prvenstveno se to odnosi na metode difrakcije X-zračenja 20-ih i 30-ih godina XX veka, a zatim i na savremenije analitičke postupke kao što su: neutronska difrakcija na jezgrima materijala, difrakcija elektrona, elektronska mikroskopija, infracrvena i ramanska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija (rendgenska i UV), nuklearna magnetna rezonanca, Mössbauer-ska spektroskopija i ispitivanje magnetne susceptibilnosti, metode izučavanja fine strukture spektara rendgenske apsorpcije u blizini kraja apsorpcije (EXAFS) ili hemijske metode (rastvaranje stakala i analiza) [1,2].

Među prve značajnije teorije o strukturi stakala mogu se svrstati *teorija o kristalitima* Lebedev-a (А.А. Лебедев) i *teorija neprekidne mreže* Zachariasen-a. Skoro istovremeno su se pojavile i razvijale i zasnovane su na istraživanju oksidnih stakala, u tadašnje vreme praktično jedinih u široj upotrebi. Prema kristalitnom pristupu Lebedeva (1921.) [11], staklo predstavlja skup visokodispersgovanih “mikrokristalnih oblasti” – kristalita (dimenzije 0.8 do 1.5 nm), odnosno može se opisati kao heterogena smesa elemenata grade sa neuređenom strukturu i submikroskopskim delićima kristalne faze (slika 1.1.). Ova nehomogenost strukture i sastava, dakle, potiče od mikrokristalita – deformisanih strukturnih elemenata, koji manje ili više odgovaraju strukturi normalne kristalne rešetke. Teorija je našla potvrdu u istraživanjima Randall-a [12] i Valenkova i Poray-Koshits (Н.Н. Валенков, Е.А. Порай-Кошиц) [13] i njome se mogu objasniti kolebanja na krivama svojstava kod nekih stakala. Uređenost kristalita je najveća u centru – slično uređenosti strukture u kristalu, a pomerajući se ka periferiji ona opada, da bi na kraju prešla u amorfizovani međusloj koji povezuje kristalite. Ova teorija, međutim, nije šire prihvaćena, pre svega zbog nerešenog pitanja rasporeda granica između kristalita.



Slika 1.1. Šematski prikaz kristalita u staklu SiO₂ [13].



Slika 1.2. Šematski prikaz četiri tipa mreže:
a) kristalna; b) kvazikristalna;
c) nekristalna topološki uređena;
d) nekristalna topološki neuređena [17].

Teorija “kontinualne neuređene mreže” Zachariasen-a (1932., *continuous random network* – CRN) [14] je imala veliki značaj za razvoj teorija o strukturi stakala i bila je aktuelna dugi niz godina i potvrđena kroz niz difrakcionih analiza [15,16]. Pod mrežom se podrazumeva skup “rogljeva” (koji reprezentuju centre atoma) povezanih jakim kratkodometnim (tj. kovalentnim) vezama tako da linija veze postoji između bilo koja dva “roglja” [17]. U skladu sa ovim pristupom, slabo povezani sistemi ne poseduju strukturu mreže. Mreže mogu biti kristalne, kvazikristalne ili nekristalne. Kristalne mreže poseduju translacionu periodičnost koja je specijalan oblik pozicionog dugodometnog uređenja (slika 1.2.a), kvazikristalne mreže poseduju dugodometnu pozicionu uređenost bez translacione periodičnosti (slika 1.2.b), dok

su nekristalne mreže okarakterisane odsustvom dugodometne pozicione uređenosti. Nekristalne mreže su ili topološki uređene (slika 1.2.c) ili topološki neuređene (slika 1.2.d). Dobri staklotvorni materijali mogu formirati proširenu topološki neuređenu mrežu, koja poseduje unutrašnji otpor prema kristalizaciji koji zahteva topološke promene. Sa druge strane, topološki uređene mreže mogu lako kristalisati jer ne zahtevaju topološke promene [17].

U ovom modelu struktura predstavlja mrežu hemijskih veza između atoma koja je topološki neuređena, nema makro- i mezoskopskih praznina i usled toga poseduje gustinu kao kristal. Struktura neuređenih sistema u kojima dominira kovalentna veza slična je strukturi odgovarajuće kristalne mreže s tom razlikom što je mreža kristala periodično pravilna, a stakla nepravilna (slika 1.2.). Supstance sklone formiranju neuređene mreže poseduju uporedivu količinu energije sa energijom kristala identičnog sastava, što zahteva suštinsku istovetnost koordinacionih poliedara kod stakla, odnosno kristala [17].

Prema Zachariasen-u sistem će formirati neuređenu kontinualnu mrežu ako zadovoljava dva uslova [17]. Prvi zahteva da je kratkodometna uređenost u neuređenom telu jednaka onoj u kristalu:

$$\text{SRO(NCS)} = \text{SRO(Crystal)} \quad (1.1)$$

(NCS – *non-crystalline solid*), a prema drugom je nekristalno čvrsto telo topološki neuređeno. Ako jedan od tih uslova nije ispunjen, sistem teško formira nekristalnu strukturu. Idući dalje, nekristalno čvrsto telo je staklo ukoliko zadovoljava uslov da je kratkodometna uređenost stakla jednaka onoj u rastopu:

$$\text{SRO(Glass)} = \text{SRO(Melt)} \quad (1.2)$$

Svi dobri staklotvorci ispunjavaju sva tri uslova, a supstance koje ne ispunjavaju prva dva uslova, imaju tendenciju da lako kristališu [17]. Na kraju, za amorfna tela se kaže da su to, u stvari, nekristalna tela koja ne ispunjavaju treći uslov, odnosno za njih važi da je:

$$\text{SRO(a-solid)} \neq \text{SRO(Melt)} \quad (1.3)$$

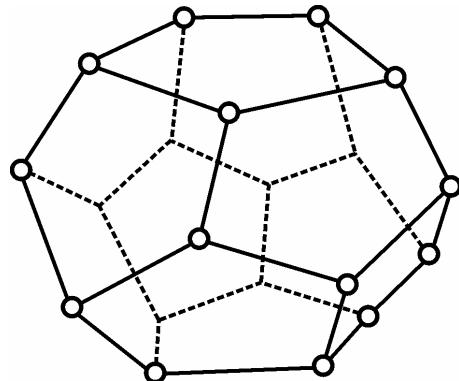
Teorija kontinualne neuređene mreže se dalje razvijala iz čega je proizašlo niz novih modela, a među njima se izdvaja polimerna koncepcija [18-21] koja polazi od polimerne građe staklotvornih materijala i koja je i eksperimentalno potvrđena.

Alternativni pristup Zachariasen-ovom modelu strukture stakla predstavlja *klasterni model* koji predviđa pojavu niskomolekularnih strukturnih konfiguracija niske simetrije, tzv. klastera prilikom hlađenja rastopa i formiranja staklastog stanja materije [22] (slika 1.3.).

Konačno, razvijaju se i pristupi koji povezuju topološku neuređenost u amorfnim telima sa egzistencijom karakterističnih elemenata strukture – disklinacija [23-25]. Ovde se amorfno telo definiše kao telo uređene unutrašnje strukture u deformisanom prostoru. Do neuređenosti dolazi nakon transformacije “kristala” iz iskrivljenog u euklidski prostor pri

čemu dolazi do iskrivljenja i gubitka uređenosti. Transformacija nije proizvoljna, već se vrši po određenom zakonu, upravo na račun pojave linijskih defekata – disklinacija, koje dovode do topološke neuređenosti čvrstog tela.

Iz svega navedenog se može zaključiti da danas nema nijednog opšteprihvaćenog pristupa i modela strukture stakala koji bi obuhvatao sve sastave, naročito one složene, jer su pomenuti modeli definisani uglavnom za jednostavne strukture. Odgovor na sliku unutrašnje (ne)uređenosti ovih materijala treba tražiti pre svega u razvoju i unapređenju postojećih modela i njihovom prilagođavanju datim slučajevima primenom novih i naprednijih eksperimentalnih tehnika istraživanja.



Slika 1.3. Klaster, koji se sastoji od 20 atoma Si ili Ge sa osom simetrije 5-og reda[1].

1.3. Klasifikacija amorfnih materijala

Amorfni materijali se najčešće klasificuju, kao i ostale vrste čvrstih tela, prema svojstvima, sastavu ili načinu dobijanja. Stakla se, prema načinu sinteze, izdvajaju od ostalih neuređenih sistema jer je za njih karakteristično da se dobijaju u toku hlađenja rastopa. Prema strukturi, stakla se mogu podeliti na [1]:

- stakla, kojima odgovara model “kontinualne neuređene mreže” sa statistički raspoređenim i na slučajan način orijentisanim oblastima kratkodometne uređenosti;
- stakla, koje opisuje model “neuređenih slojeva” od molekula ili polimernih lanaca;
- stakla, definisana modelom “gusto pakovanih atoma”;
- stakla, opisana “klasternim” modelom.

U pogledu svojstava, naročito prema električnim osobinama (odnosno, tipu elektroprovodnosti), razlikuju se superprovodna, metalna, poluprovodnička i dielektrična stakla. Treba reći da je moguća podela i prema dominantnoj hemijskoj vezi, pa tako postoje stakla sa metalnom, kovalentnom, jonskom, molekularnom i Van der Waals-ovom vezom. Osim toga, prema Savranskii-om i Bartenev-u (С.Д. Савранский, Г.М. Бартенев) [26], pored neuređenosti atomskog podsistema, moguća je neuređenost i drugih podsistema (elektronskog, spinskog, ...), tako da se klasifikacija na ovom mestu ne završava.

Konačno, prema sastavu se stakla mogu podeliti na materijale neorganskog i organskog porekla. U prvu grupu se svrstavaju [27]: elementarna, oksidna (silikatna, boratna, fosfatna, germanatna, teluridna, aluminatna, ...), halogenidna (BeF_2 , hloridna, vodonično-fluoridna), halkogenidna i mešovita stakla. Važan deo u ovoj klasifikaciji prema

sastavu čine halkogenidna stakla koja uvek sadrže barem jedan od halkogenih elemenata (S, Se i/ili Te), ali ne i kiseonik, u vezi sa elektropozitivnijim elementima, uglavnom sa As ili Ge, ali takođe i sa P, Sb, Bi, Si, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Ag, lantanidima i Na. Halkohalidna stakla dodatno sadrže i neki od halogenih elemenata (Cl, Br, I) [28].

Halkogenidna stakla u koja spada i sistem materijala ispitivan u ovom radu, mogu najčešće biti [29]:

- binarna, $A^{IV}-B^{VI}$, $A^{IV}-B^{VI}$
- trokomponentna, $A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$, $M-A^{V}-B^{VI}$ ili $A^{V}-B_1^{VI}-B_2^{VI}$
- četvorokomponentna, $M-A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$ ili $M-A^{V}-B_1^{VI}-B_2^{VI}$
- složena, $A^{IV}-A^{V}-B_1^{VI}-B_2^{VI}-C^{VII}$

(A^{IV} – Si, Ge, Pb; A^V – P, As, Sb; B^{VI} – S, Se, Te; C^{VII} – Cl, Br, I; M – bilo koji drugi element, najčešće metal). Usložnjavanje ima za cilj da se preko promene sastava povećaju mogućnosti uticanja na izmene mnogih fizičkih svojstava.

1.4. Osnovne karakteristike halkogenidnih stakala

Otkriće i početak intenzivnijih istraživanja ovog skupa materijala vezani su za imena Kolomiets-a i Goryunova-e (Б.Т. Коломиец, Н.А. Горюнова) i sredinu XX veka [30]. U početku se radilo o jednostavnijim jedinjenjima, kao što su halkogenidi arsena tipa As_2X_3 (X – S, Se, Te). Oni su interesantni, pre svega, zbog visoke transparencije u IC području spektra [31], da bi zatim bile otkrivene i druge osobine koje su izdvojile halkogenidna stakla u posebnu grupu materijala, zbog čega i danas zauzimaju značajno mesto u nauci o materijalima. Ovde su izdvojene samo neke od njihovih najvažnijih karakteristika:

- široka oblast transparencije u vidljivom, a naročito u infracrvenom delu spektra, što je od značaja za primenu u optičkim uređajima, optoelektronici, IC tehniči, skladištenju informacija, vojnoj tehnici, ... [32];
- visoke vrednosti indeksa prelamanja ($n > 3.6$ za As_2Te_3 , $n \geq 4.1$ za GeTe [33]). Disperzije krive su manje zakrivljene nego u slučaju oksidnih i fluoridnih stakala [34];
- male vrednosti pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja (10^{-1} do $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) uslovljene posebnim mehanizmima prenosa (skokoviti i štafetni) [35] i širine procepa pokretljivosti, reda 1.2 do 2 eV, koje ih svrstavaju u poluprovodnike [1];
- znatna termički pobuđena električna provodljivost, termo- i fotoelektromotorna sila i fotoprovodljivost;

- visoke vrednosti termičkog koeficijenta širenja (linearnog i zapreminskog) u poređenju sa oksidnim staklima;
- visoka hemijska stabilnost prema spoljašnjim faktorima (voda, vodena para, delovanje kiseonika, rastvori kiselina, radijacija, temperaturni stresovi) uz nešto manju otpornost u odnosu na rastvore baza [1,36];
- efekat električnog probaja – pod uticajem intenzivnog električnog polja neka halkogenidna stakla prelaze iz visokoomskog u niskoomsko stanje [37];
- pod uticajem svetlosti javlja se niz fenomena kod ove grupe materijala: fotokristalizacija, fotopolimerizacija, fotodekompozicija, fotoindukovane morfološke promene (fotokontrakcija), fotoisparavanje, fotorastvaranje metala i promene u lokalnim atomskim konfiguracijama [28]. Reč je o tzv. fotoindukovanim izmenama nekih fizičkih osobina, posebno optičkih konstanti, kao što je, recimo, širina optički zabranjene zone E_g^{opt} , odnosno položaj kratkotalasne granice transparencije. Ovakve promene se manifestuju putem fotozatamnjenja ili fotoosvetljenja materijala u zavisnosti od smera pomeranja granice oblasti transparencije i mogu biti reverzibilne ili ireverzibilne;
- mali akustički gubici kod nekih halkogenidnih stakala, što je od značaja za primenu u akusto-optičkim uređajima [38].

Hemiske veze u rešetki halkogenidnih stakala su najčešće usmerene i kovalentne, sa malim učešćem jonske komponente (do ~30 %) u binarnim i višekomponentnim sistemima [2]. Koordinacioni broj kovalentnih atoma je dat prema pravilu “8–N” [39,40], gde je N broj elektrona spoljašnje elektronske ljske datog atoma (zadržavanje prirodne koordinacije). Pošto u halkogenidnim staklima odnos sastavnih elemenata može relativno proizvoljno varirati (tačnije, unutar određenih granica koje opredeljuju oblast formiranja staklastog stanja), javljaju se i različiti koordinacioni brojevi. Iz tog razloga je uveden koncept srednjeg, prosečnog koordinacionog broja Z (*average coordination number*) [41]¹ koji se u poslednje vreme veoma često povezuje sa ponašanjem nekih fizičkih osobina (kao što su optički procep E_g^{opt} , temperatura ostakljavanja T_g , ...).

Evidentna poluprovodnička svojstva kod velikog broja halkogenidnih stakala su posledica kratkodometskog uređenja strukture. Mala i slučajna odstupanja parametara bliskog uređenja od vrednosti u odgovarajućim kristalima i time uzrokovano odsustvo dugodometsne uređenosti unutrašnjeg poretka dovodi do znatnih razlika u karakteristikama halkogenidnih staklastih poluprovodnika (HSP) u poređenju sa kristalima.

¹ Srednji koordinacioni broj se izračunava preko $Z = \sum_{i=1}^n x_i Z_i$, gde je x_i – atomski procenat pojedinačnog elementa u sastavu stakla, a Z_i – njegova valenca ili koordinacioni broj.

Na osobine ovih materijala se može uticati ili promenom sastava ili promenom tehnološkog postupka dobijanja. Osim promenom međusobnog odnosa polaznih komponenti, karakteristike se menjaju i ubacivanjem tzv. “modifikatora” strukturne mreže (u malom procentu). Oni utiču na broj i raspored prekinutih hemijskih veza u matrici stakla što ima za posledicu promenu nekih parametara vezanih za električne ili magnetne osobine. Poslednjih godina se uveliko radi na dobijanju stakala koja u malim količinama sadrže elemente koje svrstavamo u retke zemlje, jer je pokazano da poseduju interesantne optičke osobine (luminescencija, konverzija energije, ...).

Postupci sinteze halkogenidnih stakala su u većini slučajeva relativno jednostavni. Za razliku od oksidnih (silikatnih ili fluoridnih) stakala, sinteza je niskotemperaturna i najčešće podrazumeva režim postepenog i kaskadnog zagrevanja polaznih elementarnih supstanci u evakuisanim kvarcnim ampulama do maksimalne temperature, izvesno održavanje na toj temperaturi i zatim više ili manje brzo hlađenje [42,43]. Brzina hlađenja i maksimalna temperatura sinteze takođe utiču na neke osobine stakala, kao što je širina optički zabranjene zone ili granica oblasti transparencije. To omogućuje njihovu primenu u regulacionim filtrima, termooptičkim sredinama, mernim pretvaračima temperature, ... U tabeli 1.1. predstavljeni su mogući nivoi modifikacije strukture koja direktno uslovjava izmene osobina nekristalnih čvrstih tela, pa u tom smislu i halkogenidnih stakala, kao i svojstva na koja se može uticati ovim putem i bez promene hemijskog sastava [44].

Niske temperature sinteze i višekomponentnost, kao i mogućnost variranja sastava i uslova sinteze daje poseban pečat ovim materijalima kada je u pitanju interes za dalja istraživanja i primenu. Sve nabrojano svrstava halkogenidna stakla u veoma perspektivne

Tabela 1.1. Nivoi strukturne modifikacije [44]

nivo	promene strukture	način delovanja	karakteristike osetljivih osobina	grupe osetljivih osobina	primeri osetljivih osobina
1	Bliski poredak u rasporedu atoma	Različite metode i režimi dobijanja	Sve osobine	Sve osobine	Sve osobine
2	Srednji poredak u rasporedu atoma	Uticaj na period izrade ili termoobrada spoljašnjim faktorima	Osobine vezane za pregrupisavanje strukturalnih jedinica	Mehaničke osobine; fazni prelazi	Viskoznost, tvrdoća, Young-ov modul, fotosažimanje filmova, temperatura i energija aktivacije kristalizacije
3	Morfologija	Promene režima dobijanja i obrada	Osobine zavisne od makronehomogenosti	Električne i optičke osobine	Električna provodljivost u naizmeničnom režimu
4	Podsistem defekata	Promene režima dobijanja; obrada, koja deluje na podsistem defekata	Osobine zavisne od raspodele gustine lokalizovanih stanja i od položaja Fermijevog nivoa	Električne i fotoelektrične osobine	Zavisnost električne provodljivosti od polja

materijale koji svakako imaju šta da ponude u smislu novih mogućnosti i aplikativno kvalitetnijih osobina.

Kao što je u uvodnom delu već istaknuto, ovaj rad se bavi istraživanjem halkogenidnih stakala iz složenog, petokomponentnog pseudobinarnog sistema, čiji sastav se može predstaviti opštom formulom $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Osnovu čini tipičan staklotvorni materijal, triselenid arsena As_2Se_3 , u koji se uvodi antimon, sumpor i jod u odnosu 1:1:1 i u različitom procentu u odnosu na As_2Se_3 . Cilj je optimizacija uslova dobijanja takvog nekristalnog materijala koji će nakon termičkog tretmana i delimično ostvarene kristalizacije molekula antimon-sulfojodida SbSI u matrici stakla imati kvalitetne dielektrične, ali i ostale osobine, naročito termičku stabilnost. Sulfojodid antimona je, naime, u monokristalnom obliku feroelektrični materijal sa visokim vrednostima dielektrične propustljivosti ϵ' i temperaturom faznog prelaza na sobnoj temperaturi [1,45,46].

Centralni deo rada su eksperimentalna ispitivanja relevantnih fizičkih osobina koja bi trebalo da ukažu na pravce daljeg istraživanja, pri čemu je krajnji cilj termički što stabilniji, mehanički otporniji i materijal sa dobrim dielektričnim osobinama. Reč staklokeramika u naslovu rada upotrebljena je iz razloga što se jednom dobijen staklasti materijal termičkim putem prevodi u delimično kristalisanu strukturu. U njoj treba da figuriše praktično samo antimon-sulfojodid u kristalnom obliku, a način postizanja takvih osobina, odnosno dobijanja materijala sa takvim svojstvima predstavlja je ideju vodilju prilikom odabira teme za ovaj rad. Iz tog razloga izvršene su brojne analize i merenja na staklima datog sistema: mikrotvrdće (u okviru mehaničkih osobina), dilatometrijska i kalorimetrijska ispitivanja, neke optičke, električne, dielektrične i magnetne osobine.

2. Sinteza i opšte fizičke karakteristike

2.1. Uslovi i karakteristike procesa sinteze staklastih materijala

Nekristalna čvrsta tela, amorfna i staklasta, mogu se dobiti na razne načine i pre svega iz tečnog agregatnog stanja (rastopi ili rastvori) ili iz gasovite faze. U toku sinteze se visoka unutrašnja energija rastopa, rastvora ili gasovite faze barem delimično održava u procesu očvršćavanja, pa se može reći da je reč o nekoj vrsti procesa zamrzavanja [1]. Konačno, i kristalna čvrsta tela se posebnim postupcima (dovođenjem izvesne količine energije) mogu prevesti u oblik sa neuređenom unutrašnjom strukturu.

Stakla se, u osnovi, dobijaju hlađenjem rastopa pri čemu je osnovni zadatak sinteze sprečiti pojavu i rast kristalnih centara, kao i da se u procesu hlađenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa. Brzina hlađenja igra važnu ulogu u procesu dobijanja staklastih struktura jer od nje zavisi da li će u toku očvršćavanja doći do pojave kristalnih formi. Uslov za formiranje stakla je, prema jednim autorima, potpuno odsustvo kristalnih centara, dok je prema drugim koncentracija centara nukleacije ispod određene granične vrednosti. Zagrevanje polaznih supstanci u sintezi se može generalno obaviti na dva načina: etapno ili kontinualno. Pri etapnom (kaskadnom) načinu zagrevanja postoji nekoliko temperaturnih platoa definisanih karakteristikama elemenata u sastavu materijala koji se sintetiše. Uzastopnim postupcima grejanja odgovarajućom brzinom i održavanja ampula na izabranim temperaturnim platoima omogućava se bolja interakcija sastavnih komponenti i veća homogenost rastopa koji se održava na maksimalnoj temperaturi sinteze. Temperaturni plato je određen kritičnom temperaturom, pogodnom za odvijanje reakcija među komponentama sa ciljem formiranja odgovarajućih strukturalnih jedinica [42]. Kontinualni način zagrevanja je, sa druge strane, u tehničkom smislu znatno jednostavniji, pa samim tim i prihvativiji za realizaciju, ali zahteva i dopunski postupak odgrevanja dobijenog amorfognog uzorka radi njegove homogenizacije i to na temperaturama nešto ispod temperatura kristalizacije gradivnih elemenata u datom staklastom materijalu.

Eksperimentalno je utvrđeno da je sklonost ka formiraju stakla pri očvršćavanju rastopa veća ako njegova viskoznost prilikom hlađenja raste brže i ukoliko je njena vrednost viša u oblasti temperatura krive likvidusa na faznom dijagramu. Radi se o jedinjenjima kod kojih se hemijska veza ostvaruje preko lokalizovanih parova elektrona, a najčešće je reč o elementima Periodnog sistema koje karakteriše kovalentni tip veze i koji poseduju poluprovodnička svojstva. U oblasti temperatura ostakljavanja ostvaruje se prelaz od

plastičnog bezobličnog pothlađenog rastopa u čvrsto staklasto stanje, okarakterisano elastičnim očuvanjem forme strukturne grade [1]. U termodinamičkom smislu, već je pothlađeni rastop metastabilan u poređenju sa kristalnim stanjem. U staklu se metastabilno stanje pothlađenog rastopa 'zamrzava'.

Halkogenidna stakla, u koja spadaju i materijali ispitivani u ovom radu, uobičajeno se dobijaju u tiglovima od grafita, ali najčešće u ampulama od kvarcnog stakla. Zbog značajnih pritisaka gasovite faze iznad halkogenidnog rastopa, kao i zbog njegove izražene sklonosti ka reakciji sa kiseonikom na povišenim temperaturama, neophodno je izvođenje procesa sinteze u hermetičkim uređajima i u bezkiseoničnoj atmosferi. Iz tog razloga se halkogenidna stakla dobijaju topljenjem odgovarajućih smesa prostih supstanci (pre svega elementarnih) u kvarcnim ampulama zatopljenim pod visokim vakuumom. Homogenizacija, pored toga, zahteva stalnu rotaciju ili lJuljanje ampula sa rastopom u pećima za sintezu. Brzo hlađenje (kaljenje) rastopa se ostvaruje brzim stavljanjem ampula u hladnu tečnost ili putem hlađenja izvan peći, na vazduhu, ili u drugom temperaturnom režimu. Kaljenje se primenjuje uvek kada staklo poseduje visoku tendenciju ka kristalizaciji. Ponekad se primenjuje i metoda sporog hlađenja, naročito kod materijala koji lako prelaze u amorfnu fazu, ali je ona manje pogodna iz razloga moguće pojave postepenih promena u strukturi, pri čemu nastaje složenija ravnoteža različitih strukturnih jedinica, što utiče na osobine stakala. Usled visokog termičkog koeficijenta širenja u poređenju sa, recimo, kvarcnim stakлом, halkogenidni uzorci često poseduju unutrašnje napone. Pre mehaničke obrade materijala neophodno ih je odstraniti izvesnim odgrevanjem (termičkim tretmanom) u oblasti temperatura ostakljavanja i naknadnim sporim hlađenjem do sobne temperature.

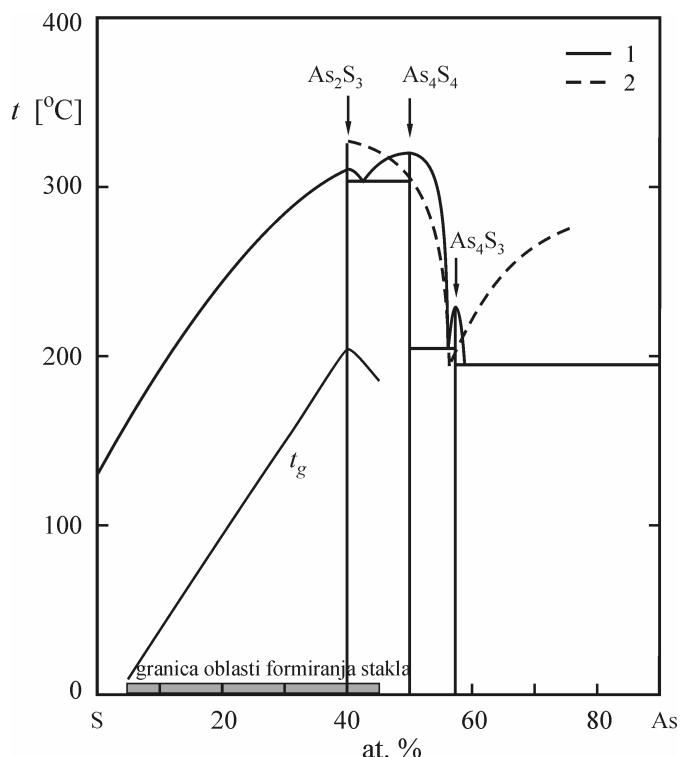
Iz gore navedenog se može zaključiti da na mnoge fizičko-hemiske osobine sintetisanih stakala mogu u velikoj meri da utiču uslovi sinteze, pre svega maksimalna temperatura na kojoj se održava rastop, a zatim i brzina njegovog hlađenja. Iz tog razloga treba pažljivo odabrati režim termičkog tretiranja polaznih materijala uz uzimanje u obzir osobina polaznih supstanci i jedinjenja koja one mogu formirati u toku postupka sinteze. Neophodna je prethodna analiza prostijih sistema koje čine polazni elementi (binarnih i trokomponentnih), njihovih faznih dijagrama i oblasti formiranja staklastog stanja da bi se, kao prvo, pravilno odabrali sastavi koji će svakako dati materijal sa neuređenom unutrašnjom strukturom, a zatim i da bi dobili osobine radi kojih se neko staklo i sintetiše.

Naredni tekst daje opis osobina formiranja stakala u jednostavnijim halkogenidnim sistemima koji sadrže elemente prisutne i u sastavima koji su predmet ovog rada. Pre svega, to su binarni sistemi tipa A^V-B^{VI} (A^V – As, Sb; B^{VI} – S, Se;), a zatim i trokomponentni Sb-S-I i Sb-As-S(Se,I). Strukturne jedinice koje se pojavljuju u pojedinim sistemima sa velikom verovatnoćom mogu činiti strukturnu mrežu stakala višekomponentnog sistema (As₂Se₃)_{100-x}(SbSI)_x i stoga je od značaja uočiti koje to posebnosti ispoljava svaki od pomenutih sistema.

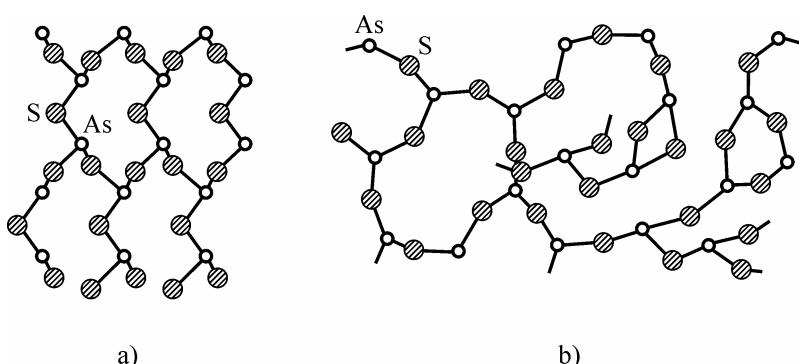
2.2. Formiranje stakala u prostijim halkogenidnim sistemima

Sistem As–S

U grupu sistema binarnih stakala koji su najviše izučavani spadaju sistemi koje čine sulfidi i selenidi arsena. Postojanje stakala u sistemu As–S je utvrđeno još početkom XX veka [47,48], a formiranje stakla As_2S_3 je bilo opisano još ranije. Na ravnotežnom dijagramu stanja ovog sistema (slika 2.1. [47,49]) je uočeno postojanje sledećih jedinjenja: As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 i As_2S_5 [42].



Slika 2.1. Dijagram stanja sistema As–S sa oblašću formiranja staklastog stanja (1 – [49], 2 – [47]) i koncentracijonom zavisnošću temperature ostakljavanja t_g .



Slika 2.2. a) Slojevita struktura kristalnog As_2S_3 ;
b) struktura neuredene mreže staklastog As_2S_3 [2].

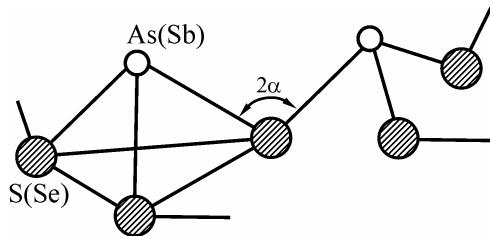
Kristali tipa As_2S_3 se dobijaju veoma teško, putem termičkog tretmana pothlađenog rastopa i imaju strukturu minerala auripigmenta. Elementarnu čeliju čini skup od 20 atoma (4 molekula As_2S_3) [50]. Svaki atom arsena okružen je sa tri atoma sumpora, a svaki atom sumpora sa dva atoma arsena. Atom As ima 5 valentnih elektrona od kojih tri grade vezu, a dva formiraju nevezujuću "lone-pair" orbitalu [51]. Od 6 elektrona halkogena, dva formiraju vezu sa As, a četiri čine "lone-pair" veze. Na taj način, unutar sloja su atomi povezani jakom kovalentnom vezom. Na slici 2.2.a) je prikazano vezivanje strukturnih grupa AsS_3 u auripigmentu preko mostovnih atoma S u dvodimenzionalnu beskonacnu rešetku koja se sastoje od dvanaestočlanih izlomljenih prstenova [1].

Strukturne grupe AsS_3 imaju oblik piramide u kojima je atom As na vrhu, a atomi sumpora čine osnovu [52]. Šest takvih piramida vezanih preko mostovnih atoma sumpora čine pomenuti prsten. Rešetka kristalnog As_2S_3 sadrži slojeve koji slabo međusobno interaguju.

Jedinjenje As_4S_4 u *kristalnom* obliku ima strukturu realgara u kojem se atomi As i S nalaze u rogljevima poliedra, a pored veza As–S postoje i veze As–As [53] koje nisu prisutne u drugim binarnim jedinjenjima ove klase. Spajanje poliedara se vrši ne samo preko rogljeva, već i preko ivica, što je potvrđeno i kasnijim strukturnim istraživanjima [54]. Tačnije, u molekulu As_4S_4 atomi As formiraju tetraedar, a atomi S zauzimaju položaj blizak kvadratu [50,55]. Svaki atom As je vezan sa dva atoma S i jednim atomom As, a svaki sumpor je vezan sa dva atoma arsena.

Formiranje staklaste faze u sistemu As–S, tačnije u materijalima tipa $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ (pri brzini hlađenja od 2 K/s) je moguće u intervalu $5 < x < 45$ (slika 2.1.) [56,57]. Stabilna stakla zauzimaju koncentracionu oblast $16 < x < 45$, dok sumporom bogatiji sastavi pokazuju tendenciju ka raslojavanju i kristalizaciji. Hruba [58] ukazuje na mogućnost stvaranja stakla čak u intervalu sadržaja As od 0 do 80 %, izuzev oblasti $45 < x < 51$. Povećanje učešća arsena u sastavu stakala, međutim, u velikoj meri narušava stabilnost, tako da su materijali sa više od 51 % As vrlo skloni devitrifikaciji i kristališu na vazduhu u roku od nekoliko sati do nekoliko minuta.

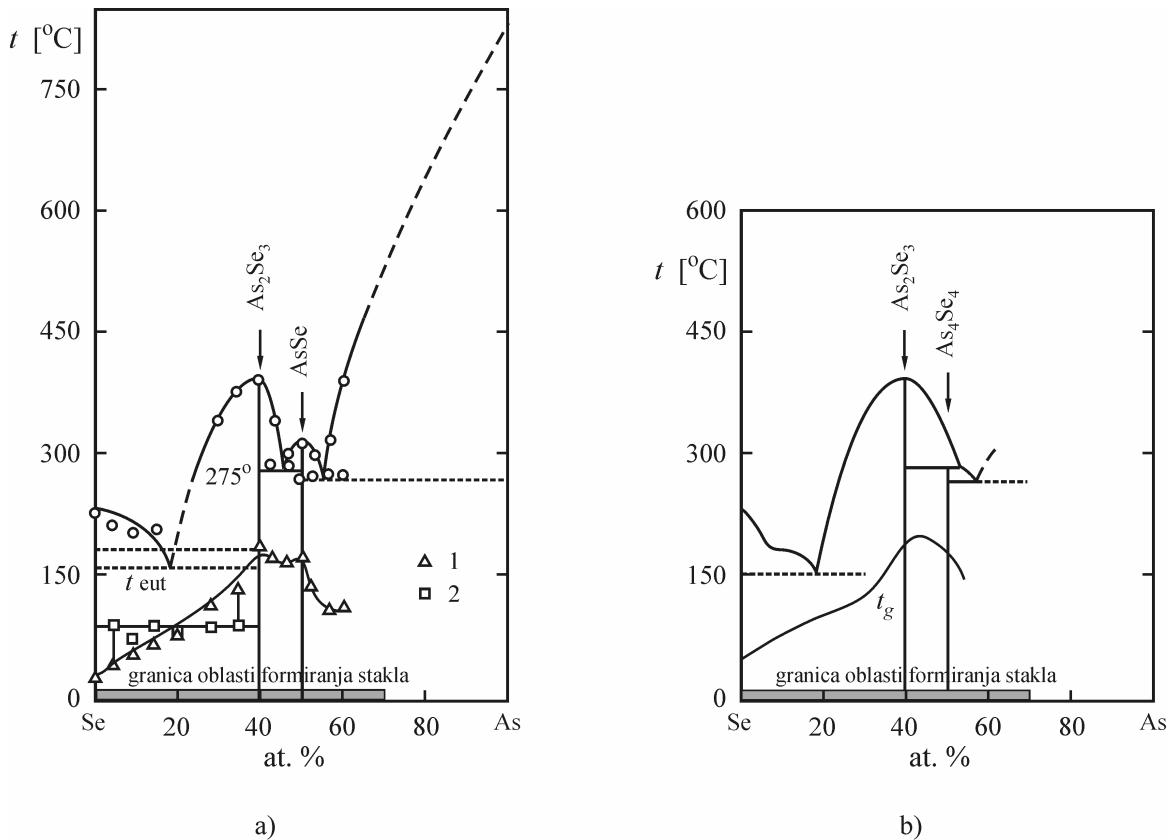
U oblasti formiranja stakla nalaze se jedinjenja As_2S_3 i As_2S_5 . Struktura ovih stakala je slojevita. Rastojanje slojeva u As_2S_5 je blisko onom u staklu As_2S_3 [42], u kojem su atomi As vezani sa po 3 atoma S sa uglom između veza od oko $2\alpha \approx 99^\circ$ [59]. Građa staklastog trisulfida arsena je slična građi auripigmenta, tj. kratkodometna uređenost se pri prelazu kristal–staklo za As_2S_3 ne menja [60,61]. Prema Poltavcev-u [62,63] u staklastom As_2S_3 osim u slojeve, lanci atoma su povezani i u trake od po pet redova atoma. Staklo se razlikuje od kristala i po rastojanjima između slojeva što daje odgovor na zapaženo smanjenje gustine pri prelazu kristal–staklo. Za tumačenje optičkih spektara stakla As_2S_3 predloženi su i drugi modeli strukturne građe: model površinski neuređene mreže (slika 2.2.b) [60,64] i molekularni model Lucovsky-Martin-a (slika 2.3.) [52,65]. Potonji pomenuti model, koji se pokazao kao najuniverzalniji, pretpostavlja sjedinjavanje piramidalnih molekula $\text{AsS}_{3/2}$ preko mostovnih atoma sumpora (osnova piramide je ravnostrani trougao), dok atom As može biti vezan sa jednim ili dva mostovna atoma.



Slika 2.3. Šema lokalnog uređenja u jedinjenju tipa X_2Y_3 ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) [65].

Sistem As–Se

Dijagram stanja binarnog sistema As–Se je prikazan na slici 2.4. [66,67] i ukazuje na postojanje dva stehiometrijska sastava unutar oblasti formiranja staklastog stanja: As_2Se_3 i As_4Se_4 (odnosno AsSe). Kristalni As_2Se_3 može imati α - i β -modifikaciju i strukturno je izomorf na mineralu auripigmentu As_2S_3 (slika 2.2.a) [60,61]. Građa mu je slojevita, a lanci koji čine slojeve su međusobno vezani preko atoma selenia. Najbliži susedi atoma arsena su 3 atoma Se, a svaki selen je vezan za dva atoma As. U poređenju sa auripigmentom, kod



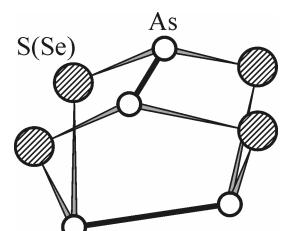
Slika 2.4. Dijagram stanja sistema As–Se sa oblašću formiranja staklastog stanja i koncentracionom zavisnošću temperature ostakljavanja t_g :

- a) termička kristalizacija stakala; 1 – t_g neodgrevanih, 2 – t_g odgrevanih stakala [66];
- b) ref. [67].

triselenida arsena je izraženija individualnost kristalografski različitih položaja atoma As. Veze u As_2Se_3 su manje kovalentne u poređenju sa As_2S_3 , a jačina interakcije između lanaca je, kao i kod auripigmenta, znatno slabija nego unutar lanaca. Elementarna celija As_2Se_3 sadrži 4 molekula, gde se 2 atoma As i 3 atoma Se nalaze u neekvivalentnim položajima. Strukturni motiv je piramida $AsSe_{3/2}$, analogno $AsS_{3/2}$. Treba naglasiti da postoje dve vrste piramidalnih formi u kojima su rastojanja između najблиžih suseda i valentni uglovi Se—As—Se različiti [68], što je uslovljeno neekvivalentnim položajem atoma arsena u slojevima triselenida arsena.

Kristalna faza As_4Se_4 analogna je realgaru (α -modifikaciji) [69,70], a izgled molekula je prikazan na slici 2.5. [42]. Razlike se ispoljavaju u dužini veza As—Se(S) i uglovima između veza As—X—As, As—As—X i X—As—X (X = Se(S)).

Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu As_xSe_{100-x} je prikazana na slici 2.4. i ide od $0 \leq x \leq 70$ at. % As (pri brzinama hlađenja na vazduhu od oko 4 K/s) [71], što je znatno šire od sistema As–S. Jedino je za formiranje stakala sa većom koncentracijom As ($x > 45$ at. %) neophodno

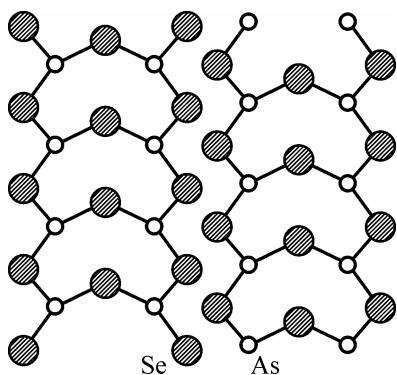


Slika 2.5. Šema lokalnog uređenja u jedinjenju tipa As_4X_4 ($X = S, Se$) [42].

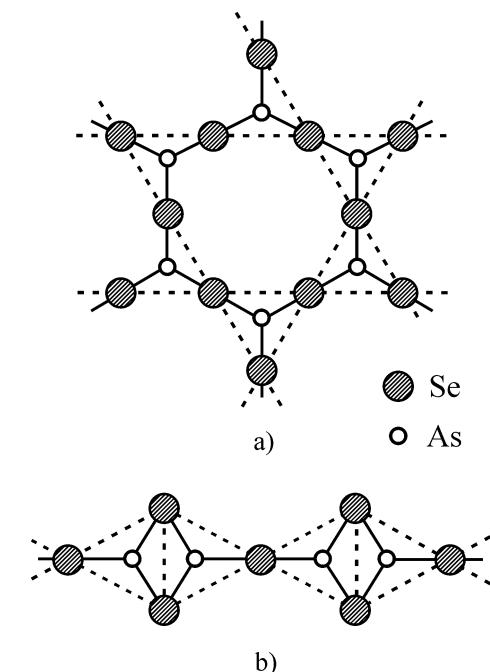
primeniti brže režime hlađenja. Triselenid arsena egzistira u sastavima koji prekrivaju oblast $20 < x < 47$ binarnog sistema $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, a As_4Se_4 dominira u sastavima relativno uskog područja $47 < x < 55$ [42]. Na sposobnost sistema As–Se ka formiranju staklaste faze povoljno deluje znatno razlaganje selenida sa velikim sadržajem arsena prilikom inkongruentnog topljenja As_4Se_4 . Za razliku od sistema As–S, stakla u sistemu As–Se mogu kristalisati pri odgrevanju (termičkom tretmanu), dok je jedino u oblasti eutektike, u intervalu koncentracija arsena $15 < x < 23$, neophodna primena povećanog pritiska [72]. Velika sklonost rastopa sistema As–Se ka formiranju staklaste faze se objašnjava prisustvom motiva koji lako prelaze u staklastu fazu (elementarnog Se i jedinjenja As_2Se_3 i As_4Se_4) i koji poseduju mešoviti karakter hemijske veze i slojevito-lančanu građu, zatim relativno niskim temperaturama topljenja i eutektičkim karakterom interakcije u posebnim podsistemima Se– As_2Se_3 i As_2Se_3 – As_4Se_4 [42].

Istraživanja su pokazala da je struktura *stakala* u sistemu $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ u oblasti $x \leq 40$ slična strukturi arsено-sulfidnih stakala analognog sastava [73]. Za staklo As_2Se_3 Poltavcev je predložio raspored atoma kao u strukturi auripigmenta [62]. Svaki sloj se sastoji iz traka, a trake sadrže po pet redova atoma. Trake su u ravni tako raspoređene da atomi Se, koji pripadaju prvom i petom redu, imaju kao najbliže susede – atome Se iz susednih traka (slika 2.6.). Predloženi model se razlikuje od realne strukture po konstantnosti uglova između valentnih veza i međuatomskih rastojanja [42].

Prema drugim autorima [74] staklasti triselenid arsena može imati slojevitu ili lančanu strukturu, koja sadrži uglavnom ravne trougaone piramide tipa AsSe_3 . U svakoj piramidi tri atoma Se, koji čine osnovu piramide, vezana su za atom As, koji čini vrh piramide. Svaki atom Se je deo dve piramidalne baze, čime sve kovalentne veze arsena i selena postaju zasićene. Piramide AsSe_3 mogu se ugraditi u slojeve ili lance. Slojevi su vezani slabim Van der Waals-ovim silama (slika 2.7.a), dok se lanci formiraju tako da dve piramide dele zajedničku ivicu (slika 2.7.b). Za strukturu



Slika 2.6. Model strukture staklastog As_2Se_3 [42].

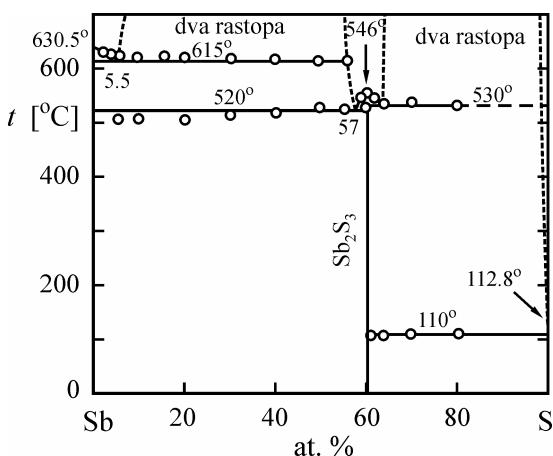


Slika 2.7. Moguća struktura staklastog As_2Se_3 : a) slojevi; b) lanci [74].

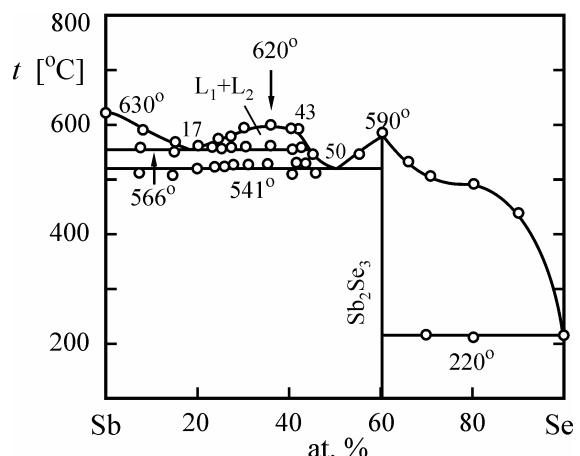
As_2Se_3 se može uzeti de je čine naborani 12-točlani prstenovi povezani atomima Se (slično As_2S_3). Efekat neuređenosti povećava rastojanja između najbližih suseda As—Se, dok su piramide AsSe_3 očuvane i u amorfnom stanju. U sastavima sa manjim sadržajem As moguće je formiranje i prstenova tipa Se_8 unutar strukturne mreže stakala.

Sistemi Sb–S i Sb–Se

Za istraživanja u pogledu formiranja staklaste faze u složenom sistemu Sb–As–S–Se–I od značaja su još dva binarna sistema, i to Sb–S i Sb–Se. Dijagram stanja prvog je prikazan na slici 2.8. [75] i na njemu se uočava samo jedno jedinjenje koje se kongruentno topi, Sb_2S_3 . Sa obe strane ovog sastava postoje oblasti raslojavanja. U ovom sistemu se u staklastom stanju, i to uz primenu visokih brzina hlađenja od oko 250 K/s, može dobiti samo trisulfid antimona Sb_2S_3 [76,77], a po nekim autorima i Sb_2S_5 putem hemijskih reakcija razlaganja [78]. Mogućnost dobijanja stakla Sb_2S_3 vezana je za osobine strukture ovog jedinjenja i to, pre svega, za sposobnost antimona ka sniženju koordinacionog broja o čemu svedoče rendgenske i analize IC spektara [79].

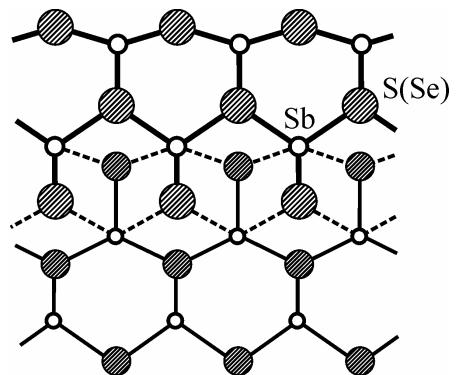


Slika 2.8. Dijagram stanja sistema Sb–S [75].



Slika 2.9. Dijagram stanja sistema Sb–Se [80].

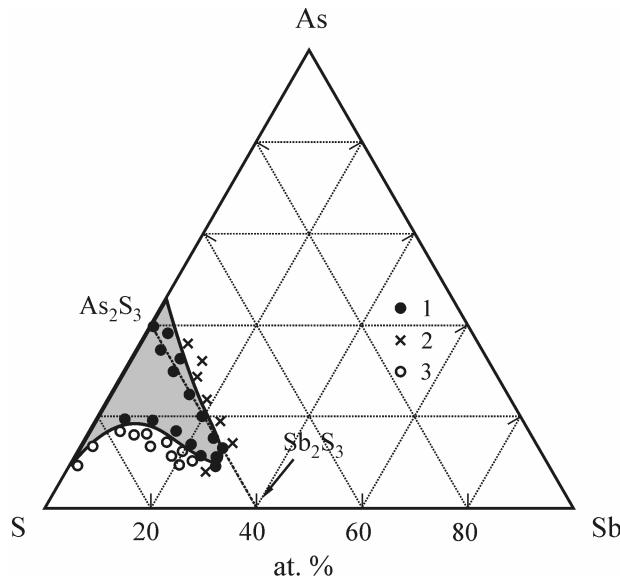
U sistemu Sb–Se, čiji fazni dijagram je prikazan na slici 2.9. [80], formiranje staklaste faze pri uobičajenim brzinama hlađenja nije zapaženo, ali u trokomponentnim sistemima koji sadrže antimon i selen postoje široke oblasti formiranja stakla [81]. Slično sistemu antimona i sumpora, i u ovom sistemu $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ postoji jedno jedinjenje koje se kongruentno topi – triselenid antimona Sb_2Se_3 , a oblast raslojavanja je zapažena za $x < 40$ [82,83]. Amorfno jedinjenje Sb_2Se_5 , koje se ne zapaža na dijagramu stanja, slično jedinjenju Sb_2S_5 , dobija se taloženjem iz vodenog rastvora [1].



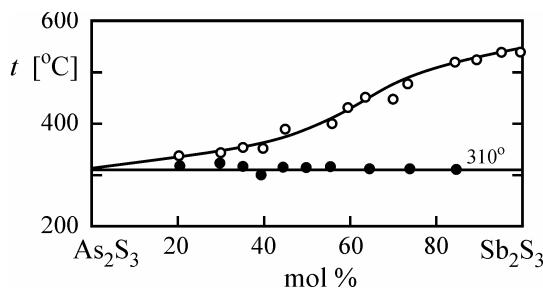
Slika 2.10. Struktura Sb_2S_3 i Sb_2Se_3 izgrađena od dvostrukih traka [2]. Atomi iste vrste i manjeg prečnika pripadaju drugoj traci. Isprekidane linije predstavljaju slabije sekundarne Sb–S(Se) veze.

Jedinjenja Sb_2S_3 i Sb_2Se_3 imaju strukturu okarakterisanu lancima koji su povezani jedan sa drugim tako da formiraju trake (slika 2.10.) [1]. Izučavanja rastopa triselenida antimona pomoću metoda rendgenske difrakcije ukazuju na sličnost bliskog poretku u rastopu i u kristalnoj fazi [84]. Sa druge strane, saglasno autorima u [85], u staklima Sb_2S_3 i Sb_2Se_3 prisutna je kratkodometna uređenost strukture slična kao u odgovarajućim halkogenidima arsena.

Trokomponentni sistem Sb – As – S



Slika 2.11. Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb – As – S [86]:
1 – stakla; 2 – kristali;
3 – raslojavajući sastavi.



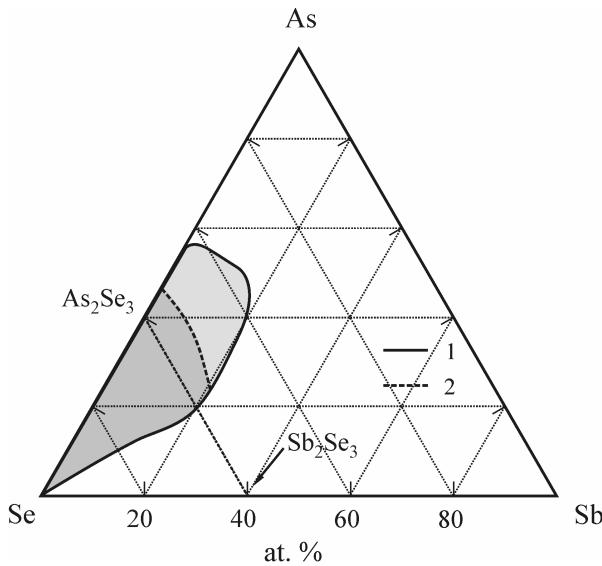
Slika 2.12. Dijagram stanja sistema Sb_2S_3 – As_2S_3 [90].

Na slici 2.11. prikazana je oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb – As – S , koja zauzima relativno malu površinu trougla [86,87]. Kada se posmatra samo presek Sb_2S_3 – As_2S_3 , duž kojeg prolazi približna granica oblasti formiranja staklastog stanja, postupkom sporog hlađenja se mogu dobiti stakla čiji sastav pokriva oblast od 0 do 50 mol % Sb_2S_3 , a primenom kaljenja u ledenoj vodi oblast formiranja stakla se može proširiti čak do 90 mol % Sb_2S_3 [88,89]. Za sastave sa velikim sadržajem sumpora u sistemu Sb – As – S primećeno je raslojavanje i oni se, po pravilu, ne nalaze unutar oblasti formiranja staklaste faze.

Dijagram stanja pseudobinarnog sistema Sb_2S_3 – As_2S_3 prikazan je na slici 2.12. [90]. Rendgenska i mikrostruktorna analiza su pokazale da u njemu kristališu samo dve faze, Sb_2S_3 i As_2S_3 [91]. U sistemu nisu zapaženi ni čvrsti rastvori ni trokomponentna jedinjenja. Zapažena eutektika je degenerisanog tipa. Oblik krive likvidusa ukazuje na sklonost rastopa sistema ka raslojavanju.

Trokomponentni sistem Sb – As – Se

Granice oblasti formiranja staklaste faze za sistem Sb – As – Se prikazane su na slici 2.13. [92], a najčešće su vršena istraživanja materijala po preseku Sb_2Se_3 – As_2Se_3 [88,89,93]. Tako granice za materijale koji formiraju stakla, uz primenu režima brzog hlađenja, obuhvataju sastave od 0 do 55 mol % Sb_2Se_3 . Deo stakala unutar oblasti formiranja staklaste faze sadrži mikronehomogenosti u strukturi, odnosno elemente kristalne

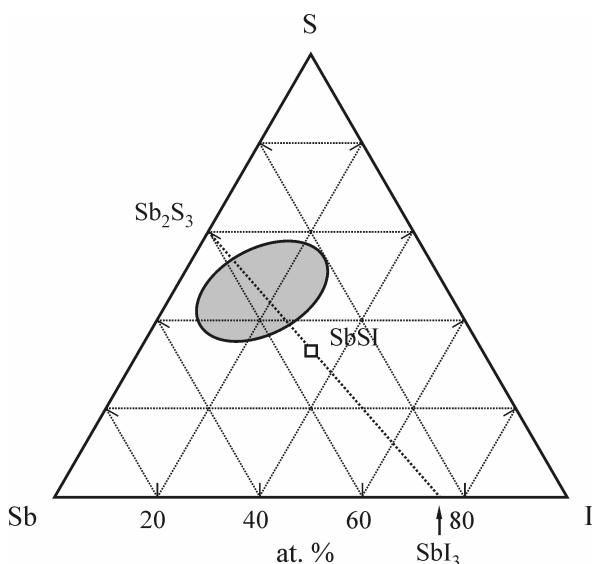


Slika 2.13. Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb–As–Se [92]:
1 – granica formiranja stakla;
2 – granica homogenih stakala.

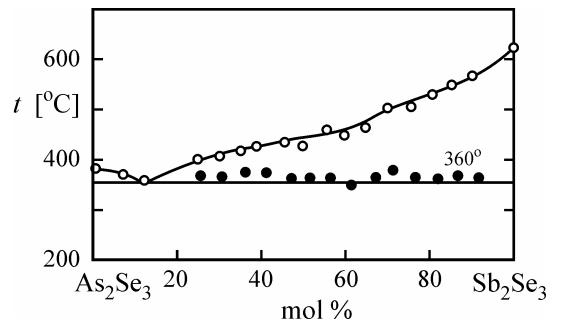
trokomponentna jedinjenja. Eutektika je zapažena kod sastava sa 12 mol % Sb_2Se_3 , a oblik krive likvidusa navodi na zaključak o prisutnom raslojavanju.

Sistem Sb–S–I

U ovom trokomponentnom sistemu je granica formiranja staklaste faze (slika 2.15.) [94] relativno mala i ima “ostrvski” karakter. Sastavi koji leže na ivici ove oblasti, mogu se dobiti u staklastom stanju hlađenjem na vazduhu. Na dijagramu stanja po preseku Sb_2S_3 – SbI_3 (slika 2.16.) zapaža se samo jedno jedinjenje (SbSI) koje se kongruentno topi na 400°C i interaguje sa Sb_2S_3 i SbI_3 na eutektički način [95,96]. Upravo ovo jedinjenje, antimon sulfojodid, nalazi se izvan pomenutih granica formiranja stakla, što

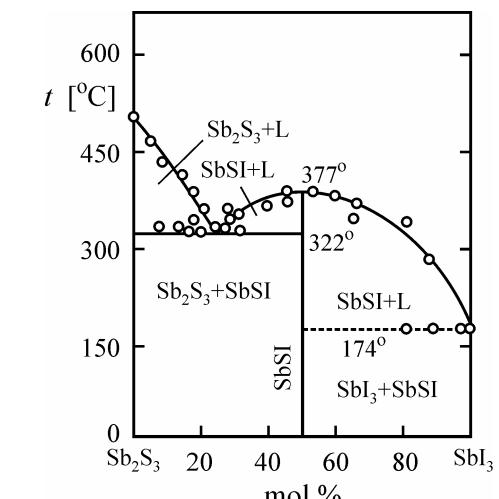


Slika 2.15. Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb–S–I [94].



Slika 2.14. Dijagram stanja sistema Sb_2Se_3 – As_2Se_3 [90].

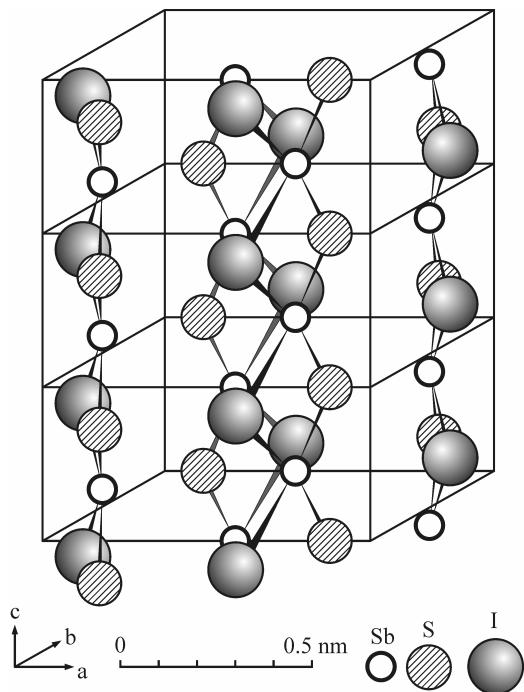
faze. Stakla ovog sistema su sklona kristalizaciji, pri čemu se izdvajaju faze As_2Se_3 , AsSe , Sb_2Se_3 i Se [92]. Slično trokomponentnom sistemu sa sumporom, ni u ovom sistemu na dijagramu stanja preseka Sb_2Se_3 – As_2Se_3 (slika 2.14.) [90] nisu zapaženi čvrsti rastvori ni



Slika 2.16. Dijagram stanja sistema Sb_2S_3 – SbI_3 [95].

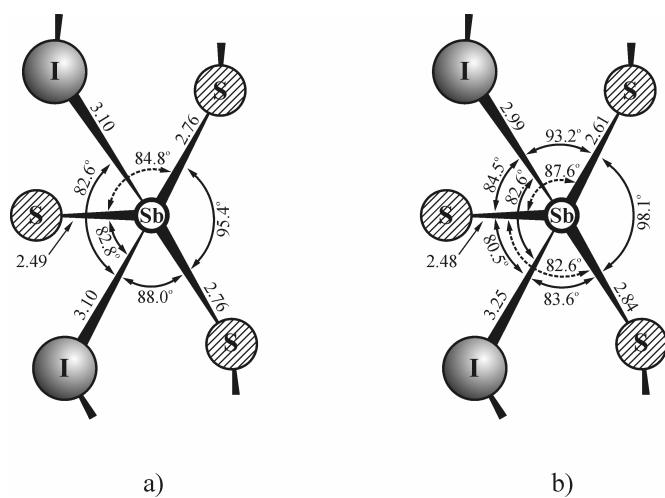
je bilo od posebnog značaja prilikom definisanja procesa sinteze u ovom radu istraživanog pseudobinarnog sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Antimon sulfojodid je visokoomni feroelektrik i poluprovodnik sa temperaturom faznog prelaza iz fero- u parafazu od 292.3 K [1]. Ispitivanja dielektričnih osobina monokristala SbSI su pokazala jasno izraženu anizotropiju uslovljenu lančanom građom kristalne rešetke. Dielektrična propustljivost duž polarne ose iznosi čak $\epsilon_c=5 \cdot 10^4$, dok je u drugim pravcima za par redova veličine manja ($\epsilon_a=\epsilon_b=25$) [45]. Upravo ove visoke vrednosti dielektrične propustljivosti su motiv da se kombinuje materijal sa izraženim feroelektričnim osobinama, sa jedne strane, sa triselenidom arsena As_2Se_3 , materijalom sa visokim afinitetom ka ostakljavanju, sa druge strane, sve sa ciljem dobijanja nove vrste jedinjenja na čije osobine se može uticati ili kontinualnom promenom sastava ili promenom postupka sinteze.



Slika 2.17. Kristalna struktura SbSI [99].

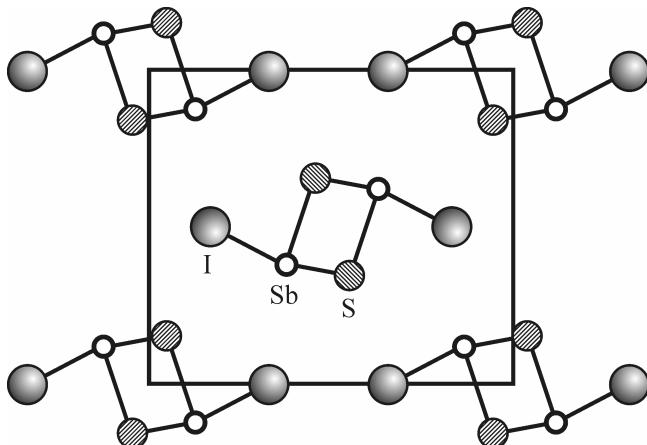
Ranija istraživanja su potvrdila da postoje dve modifikacije jedinjenja SbSI, obe rombičnog tipa, ali sa različitim parametrima kristalne rešetke i koje pripadaju različitim prostornim grupama: C_{2v}^9 se odnosi na feroelektričnu fazu, a D_{2h}^{16} na paraelektričnu fazu [97, 98]. Kristalna struktura antimon sulfojodata SbSI je prikazana na slici 2.17. [99]. Jedinjenje kristališe u obliku lanaca paralelnih z -pravcu u rešetki. Atomi antimona se nalaze u koordinacionim petougaonicima oblika $[\text{SbS}_3\text{J}_2]$ (slika 2.18.) [100]. Struktura α -modifi-



Slika 2.18. Međuatomska rastojanja i valentni uglovi u koordinacionim petougovima antimona kod SbSI [100]:
a) u paraelektričnoj fazi; b) u feroelektričnoj fazi.

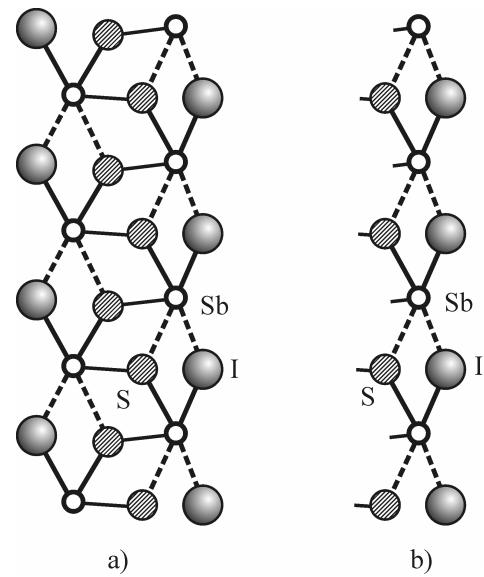
kacije (feroelektrične faze) se razlikuju od strukture β -modifikacije (paraelektrične faze) po translaciji atoma antimona i sumpora duž z -ose kristalne rešetke u pravcu atoma joda za 0.02 i 0.005 nm, respektivno. Hemijska veza kod kristala SbSI unutar lanaca ima jonsko-kovalentni karakter. Između atoma Sb i S je kovalentnog tipa, a I^- je vezan jonskom vezom sa $(\text{SbS})^+$ ostatkom [101]. Između lanaca veza se ostvaruje preko Van der Waals-ovih sila privlačenja između permanentnih i indukovanih dipola.

Savremenija rendgenografska ispitivanja termičke ekspanzije preko merenja parametara elementarne čelije pokazuju, međutim, da u kristalima tipa SbSI postoje tri umesto dve faze na faznom dijagramu: feroelektrična faza ispod 298 K, antiferoelektrična faza između 298 i 410 K i visokotemperaturna paraelektrična faza iznad 410 K [102]. U feroelektričnoj fazi kristali antimonsulfajodida su polarni i pripadaju acentričnoj prostornoj grupi $Pna2_1$. U antiferoelektričnoj fazi iznad 298 K kristalna struktura SbSI u pogledu prostorne grupe nije sasvim definisana, ali se aproksimativno može prihvati grupa $P2_12_12_1$, sa naizmeničnim uređivanjem polarnih dvostrukih lanaca paralelnih sa pravcem [001], što ukazuje na razuređenost kod Sb^{3+} jona [103, 104]. Iznad temperature faznog prelaza na 410 K kristali postaju centrosimetrični, okarakterisani prostornom grupom $Pnam$.



Slika 2.19. Kristalna struktura SbSI projektovana na ravan (001) [104].

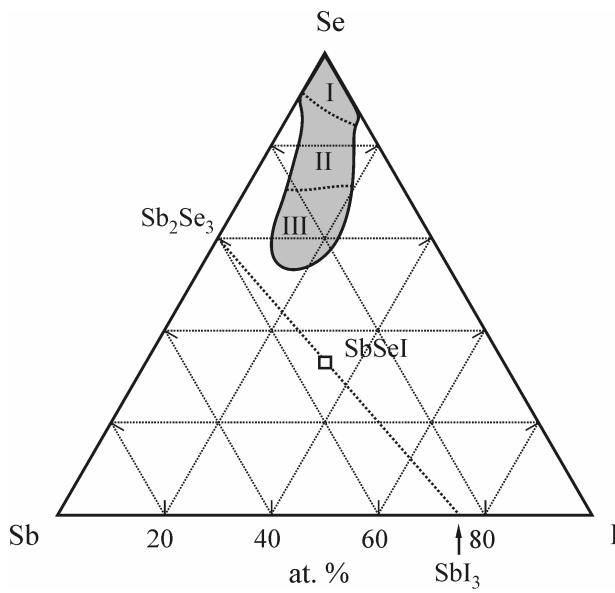
Projektovano na ravan (001), kristalna struktura jedinjenja SbSI u sve tri faze je veoma slična (slika 2.19.) i sadrži dvostrukе lance $[(SbSI)_\infty]_2$ sastavljene od po dva lanca vezana kratkim i jakim Sb—S vezama, kao što je prikazano na slici 2.20. [104]. U feroelektričnoj i antiferoelektričnoj fazi dvostruki lanci su polarni zbog naizmeničnog redanja kraće i duže Sb—S i Sb—I veze. Asimetrija (S,I)—Sb—(S',I') uređenja za posledicu ima polarnost dvostrukih lanaca koji su u feroelektričnoj fazi orijentisani u istom smeru, dok u antiferoelektričnoj fazi postaju antiparalelni. U visokotemperaturnoj paraelektričnoj fazi iznad 410 K dvostruki lanci postaju nepolarni.



Slika 2.20. a) Polarni dvostruki lanci $[(SbSI)_\infty]_2$ projektovani na ravan (320);
b) polarni jednostruki lanci $(SbSI)_\infty$ [104].

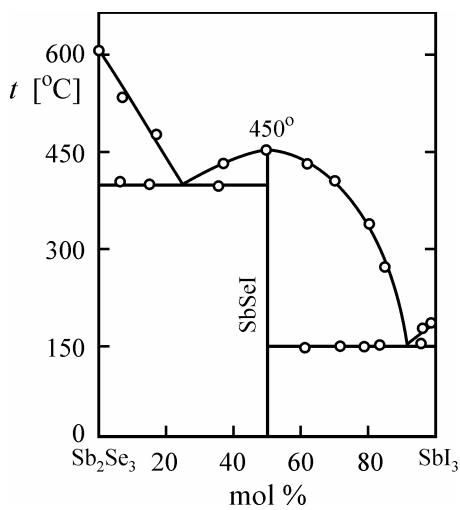
Sistem Sb—Se—I

U trokomponentnom sistemu Sb—Se—I oblast formiranja staklaste faze (slika 2.21.) [105] se može podeliti na tri dela. U središnjem delu (II) su sastavi koji daju krajnje nestabilna stakla, koja se razlažu uz izdvajanje elementarnog joda i potom kristališu, prvenstveno faza Sb_2Se_3 . Stakla u oblastima I i III su stabilna na vazduhu, ali skloni kristalizaciji prilikom termičkog tretmana. I za oblast III je karakteristično izdvajanje



Slika 2.21. Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb–Se–I [105]: I – stakla na bazi Se; II – nestabilna stakla; III – stabilna stakla.

koje se kongruentno topi na 452 °C. Ono se nalazi izvan oblasti formiranja staklaste faze i ima strukturu okarakterisanu istom prostornom grupom kao i antimon sulfajodid.



Slika 2.22. Dijagram stanja sistema Sb₂Se₃–SbI₃ [106].

kristalne faze Sb₂Se₃ prilikom procesa devitrifikacije. Na dijagramu stanja (slika 2.22.) [106] je zapaženo jedinjenje SbSeI

2.3. Sinteza stakala sistema (As₂Se₃)_{100-x}(SbSI)_x

Prethodna analiza oblasti formiranja staklastog stanja i faznih dijagrama binarnih i trokomponentnih sistema koji sadrže iste elemente kao i sistem koji je predmet ovog rada, ukazala je upravo na ona jedinjenja i njihove osobine, koja bi mogla da čine strukturu mrežu ispitivanih stakala. To su, sa jedne strane, jedinjenja koja sadrže arsen, kao što su As₂S₃, AsS, As₂Se₃ i AsSe, a sa druge strane, jedinjenja sa antimonom u svom sastavu, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, SbI₃, SbSI ili SbSeI. Ta jedinjenja bi, u vidu strukturnih jedinica, mogla da budu više ili manje dominantna u pojedinim sastavima, zavisno od sadržaja datih elemenata.

Da bi se pravilno odabrao režim sinteze za ispitivani sistem stakala, neophodno je uzeti u obzir osobine pomenutih strukturnih jedinica, a pre svega njihove temperature topljenja, viskoznost formiranog rastopa i parcijalni pritisak elemenata. U tabeli 2.1. su navedene vrednosti temperatura topljenja i sublimacije pojedinih elemenata i onih molekula, koji se mogu formirati u materijalima tokom sinteze. Na osnovu ovih vrednosti definisan je postupak sinteze sa kaskadnim režimom zagrevanja polaznih elementarnih supstanci u evakuisanim ampulama od kvarcnog stakla. Ovakav proces sinteze se pokazao kao optimalan jer se na taj način sprečava eventualno razaranje ampula usled stvaranja visokih pritisaka para joda, arsena i sumpora pri zagrevanju. Postupak sinteze, čiji je temperaturni dijagram šematski prikazan na slici 2.23., i u kojem je predviđeno postojanje četiri temperaturna platoa, sastoji se u sledećem:

Tabela 2.1. Temperature topljenja T_m i atomska masa A sastavnih elemenata i jedinjenja u kristalnom stanju koji mogu činiti mrežu stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ [42,107].

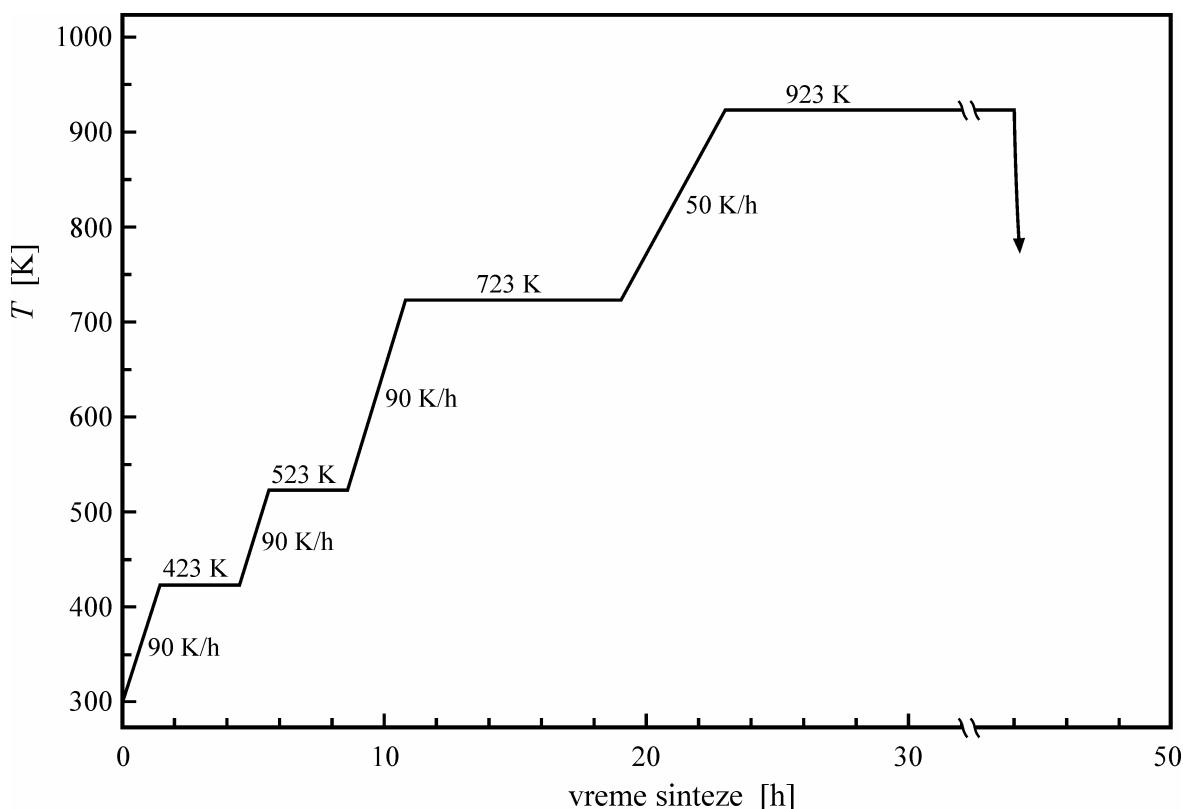
element	T_m [K]	A [g/mol]
Sb	904	121.75
As	s 886	74.9216
S	s 386	32.064
Se	490	78.96
I	s 387	126.9044

sastav	T_m [K]
As_2S_3	583
As_2S_5	573
As_2S_2	593
As_2Se_3	633
AsSe	585
AsI_3	414

sastav	T_m [K]
Sb_2S_3	823
Sb_2S_5	d 348
SbSI	665
Sb_2Se_3	884
SbI_3	443

s – sublimacija; d – dekompozicija;

- nakon početnog zagrevanja elementarnih supstanci od sobne temperature brzinom od 90 K/h, one se održavaju na temperaturnom platou od 423 K u trajanju od nekoliko sati (3–5 h). Sublimisani jod i sumpor reaguju međusobno i sa ostalim elementima, naročito sa arsenom, pri čemu se visoki pritisak gasovitih faza u ampuli znatno snižava i time sprečava eventualno razaranje ampule.
- istom brzinom se vrši dalje zagrevanje do drugog temperaturnog platoa na 523 K na kojem se supstance održavaju takođe 3–5 h. Istopljeni selen reaguje sa arsenom i jodom, a takođe i antimон stupa u reakciju sa gasovitim jodom i sumporom.



Slika 2.23. Temperaturni dijagram režima sinteze stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

- na temperaturnom platou od 723 K do kojeg se stiže brzinom od 90 K/h i na kojem se smeša održava 8–10 h dolazi do topljenja nekih formiranih sulfida i selenida arsena kao i antimon sulfojodida i njihovog međusobnog kombinovanja.
- do poslednjeg platoa na 923 K se stiže nešto umerenijom brzinom grejanja od 50 K/h, pri čemu dolazi do formiranja selenida antimona i njihovog potonjeg topljenja. Na ovoj temperaturi se ampula održava u trajanju od najmanje 24 h. Sve polazne supstance, kao i od njih formirana jedinjenja su u istopljenom stanju i međusobno interaguju. U ovoj fazi sinteze se vrši homogenizacija viskoznog rastopa.
- rastop se sa maksimalne temperature sinteze vadi iz peći i hlađi na vazduhu ili u prahu glinice (Al_2O_3) što obezbeđuje dovoljno brz režim pothlađivanja bez formiranja kristalnih centara u viskoznom rastopu, a pri tome umanjuje mogućnost pojave mehaničkih naponskih stanja u očvrsłom materijalu, koji negativno utiču na njegove mehaničke i optičke osobine.

Pre započinjanja postupka sinteze uobičajenom metodom zagrevanja i topljenja elementarnih supstanci u evakuisanim kvarcnim ampulama, neophodno je izvršiti proračun i odmeravanje njihovih masa za pojedine sastave sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %) i pripremiti ampule za sintezu. Izračunavanje masenog procentualnog učešća svakog elementa u sastavu stakla vrši se na osnovu atomskog procentualnog učešća, a kao primer je predstavljen sastav sa 20 at. % SbSI. Prvo se početna formula hemijskog sastava prikaze u obliku koji ukazuje na atomski sadržaj pojedinih elemenata (II kolona tabele 2.2.). Zatim se izračuna srednja molarna (atomska) masa $\langle M \rangle$ budućeg stakla preko izraza:

$$\langle M \rangle = \sum_i c_i A_i \quad (2.1)$$

gde su c_i ($0 \leq c_i \leq 1$) i A_i – atomska masna procentualna učešća i atomska masa svakog sastavnog elementa u ovom petokomponentnom sistemu, respektivno. Maseni sadržaj, takođe prikazan u tabeli, dobija se iz relacije:

$$m_i = \frac{c_i A_i}{\langle M \rangle} \quad (2.2)$$

Tabela 2.2. Sastav, atomska i maseno procentualno učešće pojedinih elemenata u staklima sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$; $\langle M \rangle$ – kalkulisana srednja molarna (atomska) masa stakala.

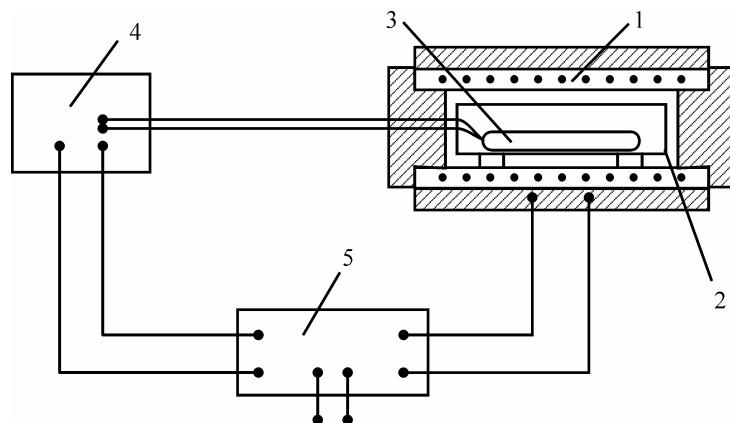
sastav	prikaz preko atomskih %	$\langle M \rangle$ [g/mol]	maseno učešće elemenata [%]				
			As	Sb	S	Se	I
$(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$	$As_{32}Se_{48}Sb_{6.66}S_{6.66}I_{6.66}$	80.590	29.749	10.072	2.652	47.029	10.498
$(As_2Se_3)_{70}(SbSI)_{30}$	$As_{28}Se_{42}Sb_{10}S_{10}I_{10}$	82.213	25.517	14.809	3.900	40.338	15.436
$(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$	$As_{20}Se_{30}Sb_{16.66}S_{16.66}I_{16.66}$	85.459	17.534	23.744	6.253	27.719	24.750
$(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$	$As_{12}Se_{18}Sb_{23.33}S_{23.33}I_{23.33}$	88.704	10.136	32.026	8.434	16.023	33.382
$(As_2Se_3)_{20}(SbSI)_{80}$	$As_8Se_{12}Sb_{26.66}S_{26.66}I_{26.66}$	90.327	6.636	35.943	9.466	10.490	37.465

Ampule od kvarcnog stakla u kojima je vršena sinteza mogu da izdrže dugotrajno izlaganje temperaturama od 1370 K bez promene svojstava, a mali termički koeficijent širenja kvarca je neophodan za mehaničku postojanost tokom zagrevanja i hladjenja. Cilindričnog su oblika, dužine oko 20 cm, unutrašnjeg prečnika 14–16 mm i debljine zidova 1–1.4 mm. Postupak čišćenja ampula podrazumeva izlaganje delovanju hrom-sumporne kiseline u trajanju od najmanje 24 h radi uklanjanja svih mehaničkih nečistoća, višestruko ispiranje destilovanom vodom i alkoholom i, na kraju, sušenje u sušnici nekoliko sati na temperaturi od oko 670 K. Visoka temperatura u sušnici se primenjuje radi uklanjanja eventualno prisutnih OH-grupa iz kvarcnog stakla ampula koje mogu uticati na pogoršanje optičkih i mehaničkih osobina sintetisanih materijala [108].

Za dobijanje stakala ispitivanog sistema korišćene su elementarne supstance visokog stepena čistoće (99.999 %), a odmeravanje masa je vršeno na analitičkim terazijama METTLER B-6, sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. Mogućnost oksidacije elementarnog arsena i velika sklonost ka sublimaciji joda zahtevale su da redosled ubacivanja elemenata u ampulu bude sledeći: I–S–Sb,Se–As. Sumpor u kontaktu sa jodom reaguje sa njim i sprečava njegovo isparavanje. Ukupne polazne mase materijala za sintezu su iznosile 8–12 g. Na kraju se ampule vakuumiraju u trajanju od 15–20 min do pritiska reda 10^{-2} Pa i zatapaju uz pomoć acetilenско-kiseoničnog plamena.

Ovako pripremljene ampule se postavljaju u peć za sintezu u specijalni cilindrični nosač (od prohrom čelika) dužine oko 25 cm i debljine zidova oko 1 cm, koji je zatvoren na jednom kraju i blago nagnut. Osim zaštitne funkcije u slučaju eventualne havarije ampule, cilindar ima zadatak da obezbedi ravnomernu raspodelu temperature oko ampule.

Blok šema peći za sintezu je prikazana na slici 2.24. Radi se o peći horizontalnog tipa sa manuelnim podešavanjem i automatskom regulacijom temperature. Tačnost merenja (regulacije) temperature je iznosila $\pm 5^\circ$.

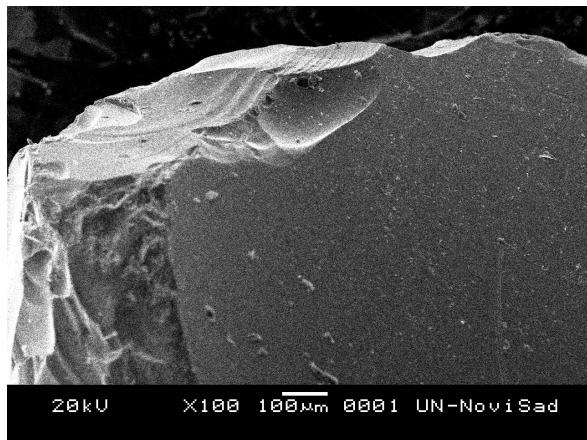


Slika 2.24. Blok šema peći za sintezu stakala:

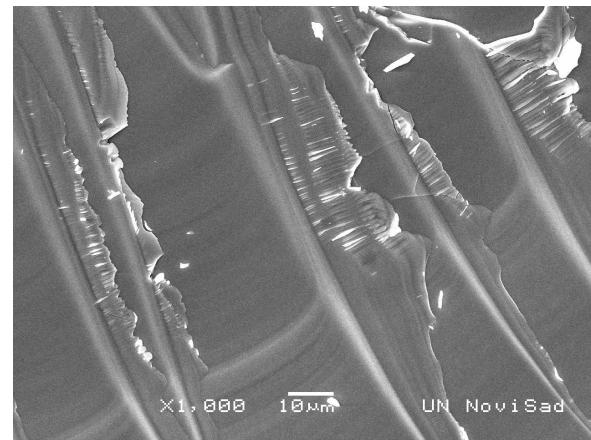
- 1 – peć;
- 2 – metalni cilindar;
- 3 – ampula sa supstancama;
- 4 – blok za kontrolu temperature;
- 5 – izvor napona.

2.4. Kontrola amorfnosti dobijenih materijala

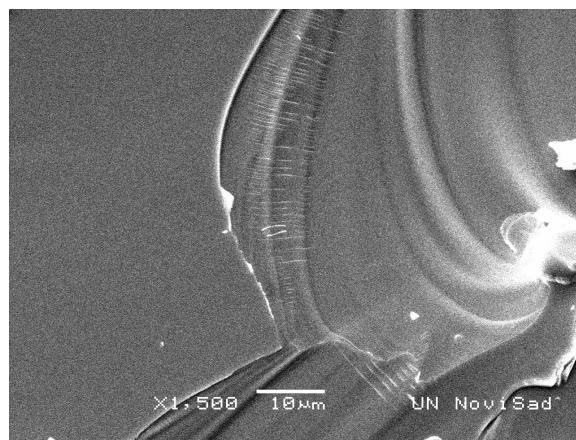
Nakon hlađenja ampule se otvaraju i pristupa se kontroli amorfnosti dobijenih materijala. Svi uzorci sintetisanih materijala su bili tamni, sivi i neprozračni i imali su školjkasti izlom karakterističan za stakla. Na slikama 2.25.–2.27. su predstavljeni snimci uzorka stakala dobijeni na skenirajućem elektronском mikroskopu (SEM) JEOL JSM 6460LV na kojima se zapaža njihova homogena građa i amorfna struktura bez bilo kakvih kristalnih centara nanočestičnih razmera ili tendencija ka agregaciji u strukturi. Takođe je primećeno da ni dodavanje SbSI ne remeti homogenost i amorfnost materijala.



Slika 2.25. SEM snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



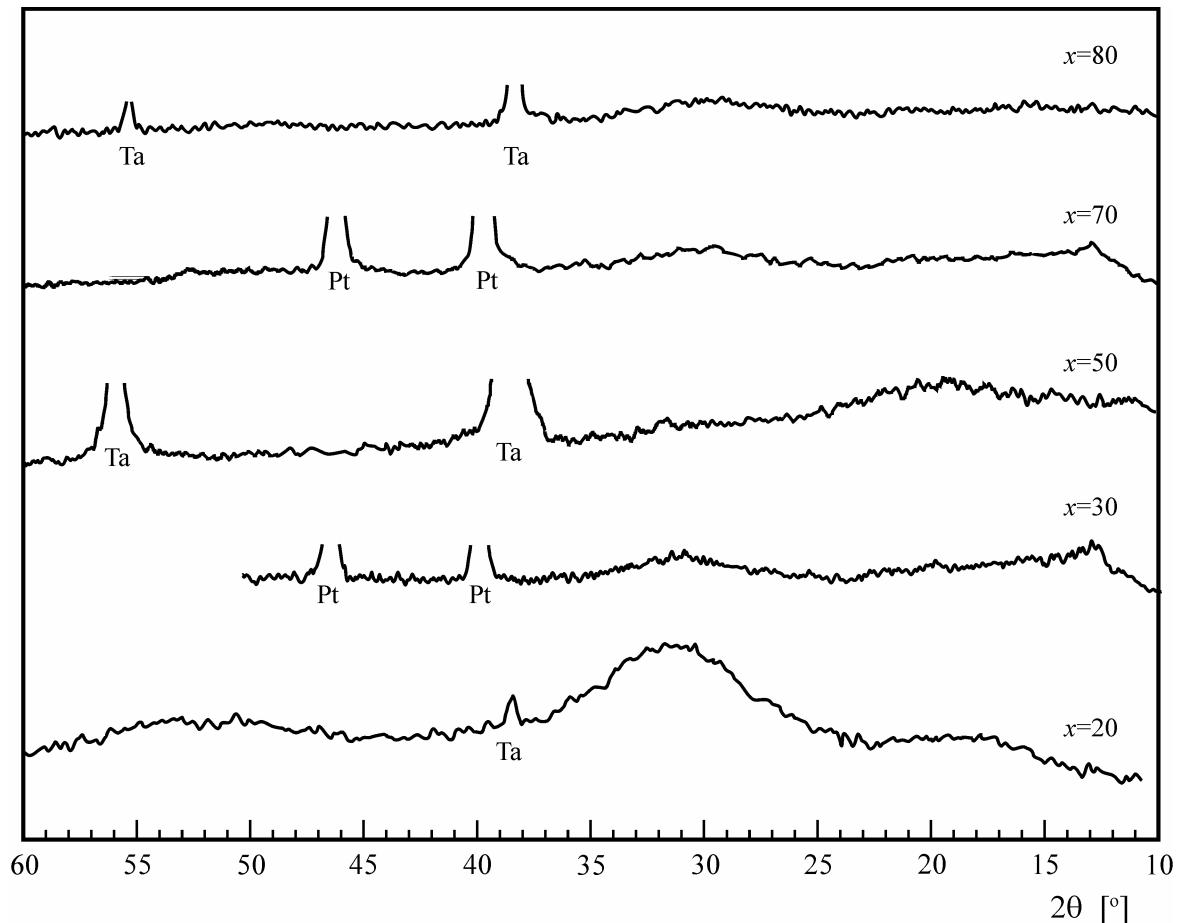
Slika 2.26. SEM snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 2.27. SEM snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

Izvršeno je snimanje difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima kod svih sastava na sobnoj temperaturi pomoću automatskog difraktometarskog sistema PHILIPS PW 1373-PW1965/50. U tu svrhu korišćen je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa

bakarnom antikatodom, čije je zračenje monohromatizovano niklenim filtrom ($\lambda_{\text{Cuk}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$). Preparirani uzorci su nanošeni na podlogu od platine (Pt) ili tantala (Ta), što se jasno ispoljilo na snimcima difrakcije. Na slici 2.28. prikazani su dobijeni difraktogrami sa kojih se zaključuje da uzorci svih pet sastava sintetisanog sistema ne poseduju kristalne faze bilo kog oblika.



Slika 2.28. Difraktogrami praškastih uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljeni na sobnoj temperaturi

Kako je, međutim, metoda rendgenske difrakcije osetljiva samo za sadržaje kristalne faze preko 1 %, kontrola amorfnosti je izvršena i na polarizacionom mikroskopu MIN-8 primenom ortoskopske i konoskopske postavke i upotrebo reflektovane svetlosti. Polarizacionom mikroskopijom se proverava eventualna egzistencija optičke anizotropije svojstvene kristalnim oblicima u strukturi čvrstih tela. Kao ni prethodne analize, ni ova tehnika nije ukazala na postojanje kristalnih centara u datim uzorcima i potvrdila je, sa druge strane, visoki stepen homogenosti sintetisanih materijala.

2.5. Gustina sintetisanih stakala

Gustina sintetisanih stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ ($x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %) određena je Arhimedovom metodom pomoću hidrostatickih terazija i u destilovanoj vodi. Izvršeno je više merenja na različitim komadima svih sintetisanih uzoraka/sastava na osnovu čega su izračunate srednje vrednosti i standardna devijacija srednje vrednosti. Rezultati su prikazani u tabeli 2.3. i na slici 2.29. Razlike u izmerenim gustinama ispitivanih

Tabela 2.3. Gustine stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

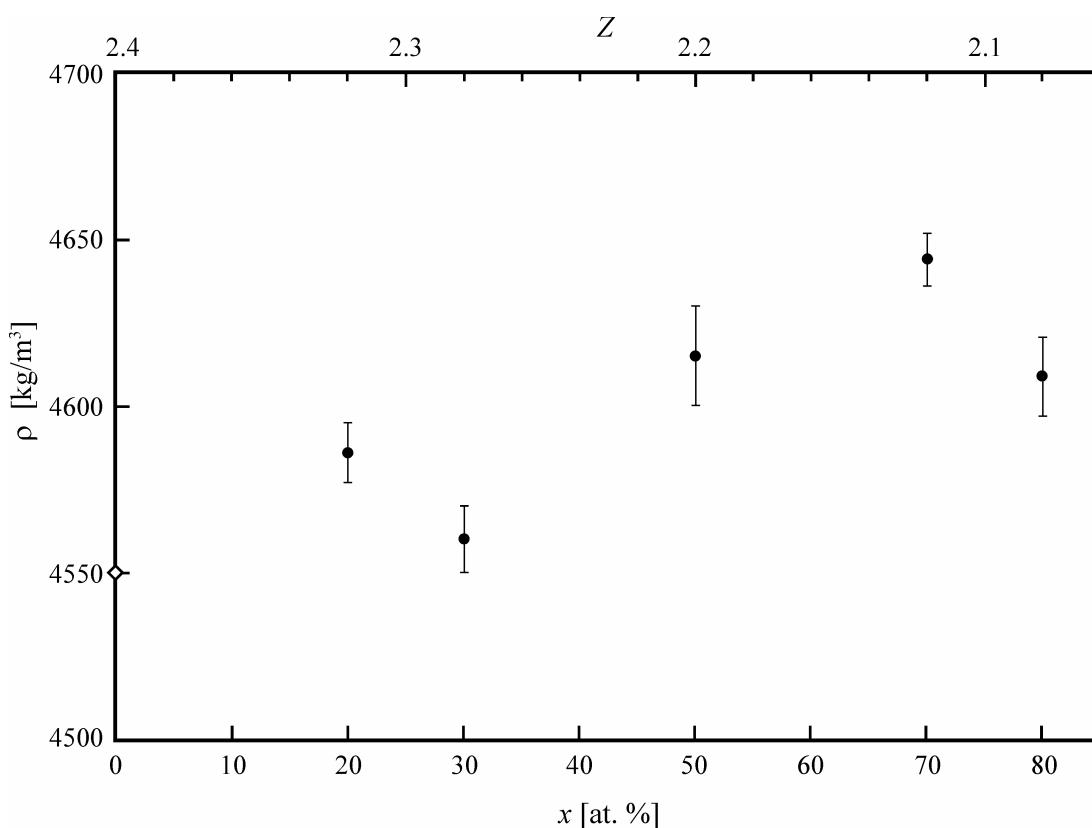
x [at. %]	ρ [kg/m^3]
20	4586 ± 9
30	4560 ± 10
50	4615 ± 15
70	4644 ± 8
80	4609 ± 12

Tabela 2.4. Gustine kristalnih faza elemenata i očekivanih strukturnih jedinica u staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

element	ρ [kg/m^3]
Sb	6684
As	5727
S	2070
Se	4810
I	4930

sastav	ρ [kg/m^3]
As_2S_3	3460
As_2S_5	—
As_2S_2	3500
As_2Se_3	4550
AsSe	4700
AsI_3	4390

sastav	ρ [kg/m^3]
Sb_2S_3	4562
Sb_2S_5	4120
SbSI	5260
Sb_2Se_3	5810
SbI_3	4920



Slika 2.29. Gustina uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.
◊ – As_2Se_3 [29].

sastava nisu značajne, ali je uočen trend slabog povećanja u funkciji porasta sadržaja antimona, odnosno at. % SbSI. Uzrok ovom blagom uvećanju gustine može biti povećan sadržaj antimona u staklima, odnosno strukturnih jedinica sa antimonom koje su u kristalnoj fazi okarakterisane većim vrednostima gustine u poređenju sa sulfidima i selenidima arsena (Tabela 2.4.). To se naročito odnosi na prisustvo antimon sulfajodida ($\rho(\text{SbSI})=5260 \text{ kg/m}^3$) u sastavima sa $x \geq 50$ at. %. Malo opadanje gustine kod stakla sa $x=80$ at. % SbSI je eventualna posledica većeg sadržaja Sb_2S_3 ($\rho(\text{Sb}_2\text{S}_3)=4562 \text{ kg/m}^3$) u odnosu na triselenid antimona Sb_2Se_3 , čija gustina ($\rho(\text{Sb}_2\text{Se}_3)=5810 \text{ kg/m}^3$) znatno prevazilazi vrednost za trisulfid antimona.

Osim preko veličine gustine, u poslednje vreme se promene u strukturi materijala koje su posledica promena u sastavu često prikazuju preko nekih drugih, u tom smislu osetljivijih veličina. Jedna od njih je molarna zapremina V_m , koja je predstavljena količnikom srednje molarne (atomske) mase materijala $\langle M \rangle$ i merene vrednosti gustine ρ :

$$V_m = \frac{\langle M \rangle}{\rho} = \frac{\sum_i c_i A_i}{\rho} \quad [\text{m}^3 / \text{mol}] \quad (2.3)$$

a zatim i “kompaktnost” strukture δ , izražena preko relacije [109-111]:

$$\delta = \frac{V_T - V_m}{V_m} = \frac{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho_i} - \frac{1}{\rho} \sum_i c_i A_i}{\frac{1}{\rho} \sum_i c_i A_i} \quad (2.4)$$

gde su c_i , A_i i ρ_i atomski procentualni sadržaj, atomska masa i atomska gustina i -tog elementa u sastavu stakala, respektivno, ρ je merena gustina datog sastava, dok V_T predstavlja teorijsku vrednost molarne zapremine [112]. Dati količnik definiše relativnu razliku u molarnoj zapremini između realnog materijala (V_m) i materijala koji predstavlja prost zbir sastavnih elementarnih komponenti (V_T)¹ sa odgovarajućim molarnim zapreminama $V_{m,i}$. Drugim rečima, veličina δ je, u stvari, mera normirane promene srednje molarne (atomske) zapremine do koje dolazi usled hemijskih interakcija između elemenata koji formiraju mrežu datog čvrstog tela [113,114]. Kao veličina analogna kompaktnosti materijala, može se definisati tzv. “procenat slobodne zapremine” *FVP* (*free volume percentage*) [112] u obliku:

$$FVP = -\delta \cdot 100\% \quad (2.5)$$

¹ Veličina teorijske molarne zapremine se računa preko [112]: $V_T = \sum_i c_i V_{m,i} = \sum_i c_i \frac{A_i}{\rho_i} \quad [\text{m}^3 / \text{mol}]$.

koji na identičan način kao i kompaktnost može ukazati na promene povezanosti strukturne rešetke. Izmene u trendu koncentracionih zavisnosti i kompaktnosti δ i veličine FVP su pokazatelj znatnih promena u pakovanju i formi strukturalnih elemenata.

U literaturi se često ukazuje na evidentne promene ne samo ovih, već i brojnih drugih karakteristika sa promenom sastava pri određenim vrednostima srednjeg koordinacionog broja Z . Prva prelomna ili kritična tačka za vrednost $Z=2.4$ se odnosi na tzv. topološki prelaz (još se naziva i "topološki prag") gde se mreža stakla menja od elastične (*floppy*) ka krutoj (*rigid*) strukturi. Drugi prelaz se dešava za vrednost $Z=2.67$ i odnosi se na promenu povezanosti strukture, tj. transformaciju 2D u 3D strukturu¹.

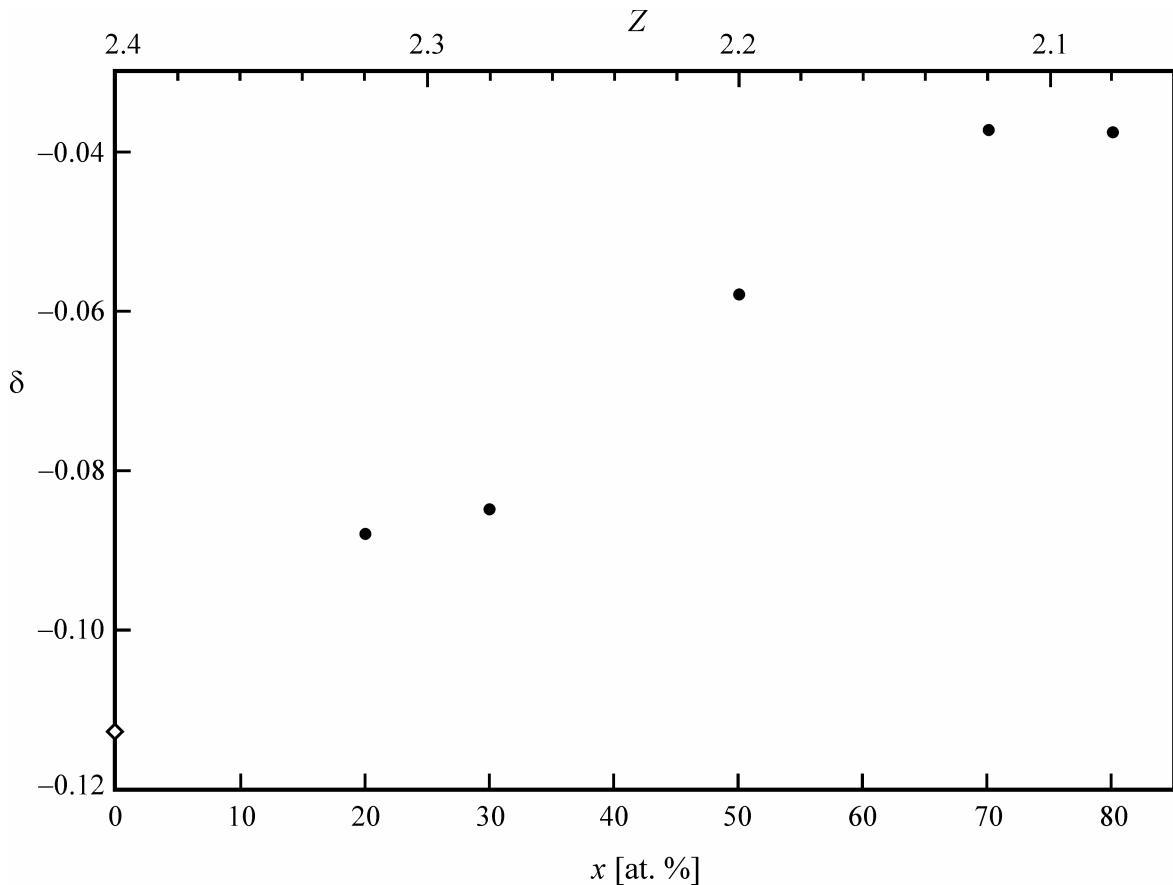
U slučaju ispitivanih stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, pošto se vrednosti srednjeg koordinacionog broja Z menjaju u granicama od 2.08 do 2.32, ne očekuje se skokovita promena u ponašanju veličine kompaktnosti, odnosno "procenta slobodne zapremine" u funkciji sastava. U tabeli 2.5. date su pomenute veličine i podaci za molarnu zapreminu za stakla ispitivanog sistema, a takođe, radi poređenja, i za arsen trisulfid. Na slici 2.30. prikazana je zavisnost kompaktnosti od sastava stakala.

Tabela 2.5. Srednji koordinacioni broj Z , srednja molarna masa M , molarna zapremina V_m , teorijska molarna zapremina V_T , kompaktnost δ i procenat slobodne zapremine FVP stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at.%]	Z	$\langle M \rangle$ [10^{-3} kg/mol]	V_m [10^{-6} m 3 /mol]	V_T [10^{-6} m 3 /mol]	δ	FVP [%]
0	2.40	77.345	17.000	15.082	-0.1128	11.28
20	2.32	80.590	17.573	16.029	-0.0879	8.79
30	2.28	82.213	18.029	16.502	-0.0847	8.47
50	2.20	85.459	18.518	17.449	-0.0577	5.77
70	2.12	88.704	19.101	18.396	-0.0369	3.69
80	2.08	90.327	19.598	18.869	-0.0372	3.72

Prelomne tačke nisu zapažene, kao ni promene u trendu funkcije $\delta=f(x)$ za $x \leq 70$, što ukazuje na činjenicu da nema značajnijih izmena u povezanosti strukturne mreže pri promeni sastava stakala. Strukturne jedinice sa antimonom u svom sastavu (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 , SbSI , ...), čiji se sadržaj nesumnjivo povećava sa porastom x , po svemu sudeći, ne utiču na unutrašnju građu u toj meri da bi se to videlo preko veličine kompaktnosti, odnosno "procenta slobodne zapremine". Izuzetak može biti sastav sa $x=80$ at. % kod kojeg se veličina δ praktično ne menja u poređenju sa prethodnim sastavom. Pretpostavka je da su ova stakla iste građe sa veoma malim razlikama u sadržaju identičnih gradivnih strukturalnih elemenata.

¹ Više o strukturalnim transformacijama u poglavljju 4.1.



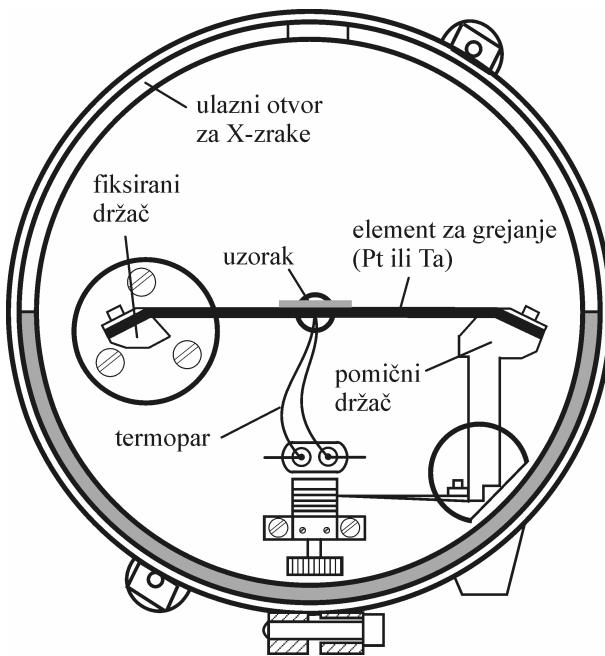
Slika 2.30. Kompaktnost uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.
 ◇ – As_2Se_3 [29].

2.6. Visokotemperaturna rendgenska analiza stakala

Analiza strukturne građe materijala, pa u tom smislu i amorfnih i staklastih čvrstih tela, od velike je važnosti u istraživanju osobina jer pruža informacije o povezanosti i sastavu strukturalnih elemenata i značajno doprinosi razjašnjenju mnogih pitanja vezanih za tumačenje zavisnosti svojstvo-sastav. Uobičajene metode istraživanja strukture su rendgenske difrakcione metode i IC i ramanska spektroskopija. Sve one, samo sa različitih stanovišta, pokušavaju da otkriju koji su to i na koji način međusobno povezani strukturalni motivi (atomi, joni, molekuli) koji čine strukturu mrežu materijala. Za kristalne supstance je karakteristična pravilna i periodična raspoređenost elemenata strukture u trodimenzionalnom prostoru, dok su amorfnim, a posebno staklastim čvrstim telima svojstveni oblici isključivo kratkodometne uređenosti strukture. Dužine hemijskih veza i uglovi između njih nisu konstantne veličine u staklima. Kako se udaljavamo od centra posmatranja strukture, izvan prve, eventualno druge koordinacione sfere ne može se govoriti o postojanju bilo kakve uređenosti. Ako se tome doda i prisustvo raznih, statistički ravnomerno raspoređenih strukturalnih motiva po celoj zapremini u složenim, višekomponentnim staklastim materijalima, svakako je osnovna odlika ove grupe materijala potpuno odsustvo dugodometne uređenosti strukture, kakva je svojstvena kristalima.

Postojanje kratkodometne uredenosti unutrašnje grade stakala, odnosno delimično zadržan raspored strukturnih motiva u prvim koordinacionim sferama koji često odgovara strukturalnim poliedrima u kristalnim formama materijala istog sastava, omogućio je da se za analizu grade koriste rendgenske difrakcione metode. U tom smislu, visokotemperaturna rendgenska analiza pruža mogućnost da se prate procesi kristalizacije u amorfnim i staklastim materijalima koji se odigravaju na temperaturama iznad temperature ostakljavanja (omekšavanja) T_g , da se odredi vrsta strukturalnih jedinica (oblasti kratkodometnog uredenja) koje čine strukturu mrežu, da se prate fazne promene praćene promenama u unutrašnjoj građi i eventualno izvrši procena kristalizacionog afiniteta stakala.

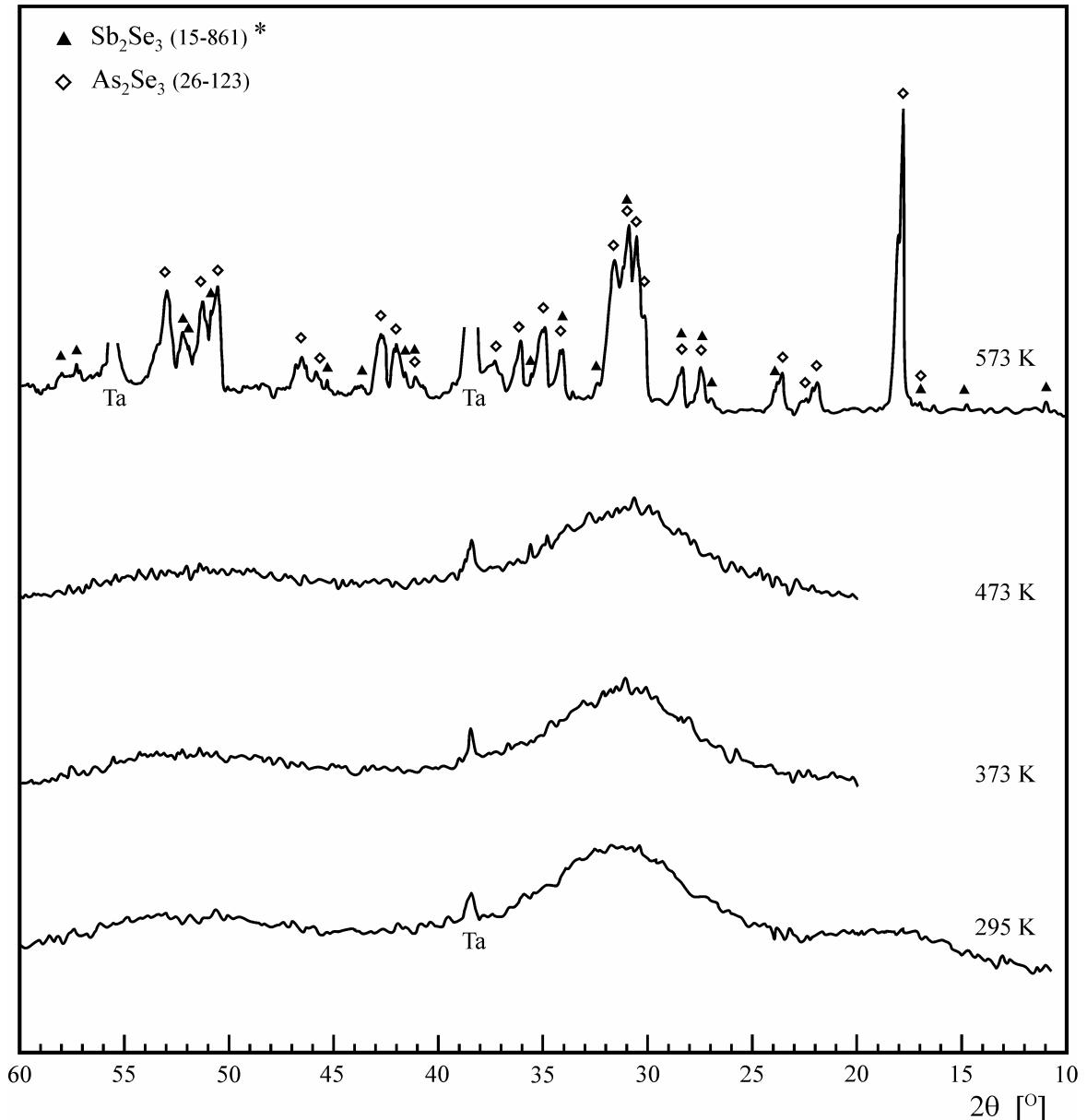
Na praškastim uzorcima stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ izvršeno je snimanje difrakcije rendgenskog zračenja na različitim temperaturama, od sobne pa sve do temperatura blizu tačke topljenja. U tu svrhu je korišćen difraktometar za prah Philips PW 1373 – PW 1965/50 opremljen specijalnom visokotemperaturnom kamerom (adapterom) Anton Paar HTK-10 (slika 2.31.) sa automatskom kontrolom i manuelnom regulacijom temperature HTK-2 HC i $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ zračenje talasne dužine 1.5418 Å. Uzorci svih sastava su postavljeni u tankom sloju na odgovarajuće nosače od platine (Pt) ili tantala (Ta) u evakuisanu kameru i grejani brzinom od 10 K/min do odabranih temperatura, koje su održavane sa greškom ± 0.1 K. Rezultati snimanja difrakcije X-zraka na staklima ispitivanog sistema na različitim temperaturama su prikazani na slikama 2.32.–2.36. U tabeli 2.6. je data šema pojavljivanja pojedinih strukturalnih jedinica na difraktogramima na različitim temperaturama.



Slika 2.31. Visokotemperaturna kamera Anton Paar HTK-10 za rendgenski difraktometar.

Snimci difrakcije X-zraka na uzorku stakla sa $x=20$, tj. sa najmanjim sadržajem antimona, sumpora i joda do temperatura od 473 K (slika 2.32.) ne ukazuju na postojanje kristalizacionih procesa. Tek na temperaturi od 573 K je zapaženo prisustvo kristalnih faza triselenida arsena As_2Se_3 , što se i dalo očekivati s obzirom na količinu arsena i selenia u ovom sastavu i njihov međusobni odnos. Pored toga, uočeni su i difrakcioni maksimumi karakteristični za triselenid antimona Sb_2Se_3 , koji gradi izostrukturne motive kao i arsen triselenid.

U staklastom $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ je zapažena slična situacija (slika 2.33.), s tom razlikom što je dominantni pojavnji oblik selenida arsena molekul AsSe (odносно As_4Se_4)

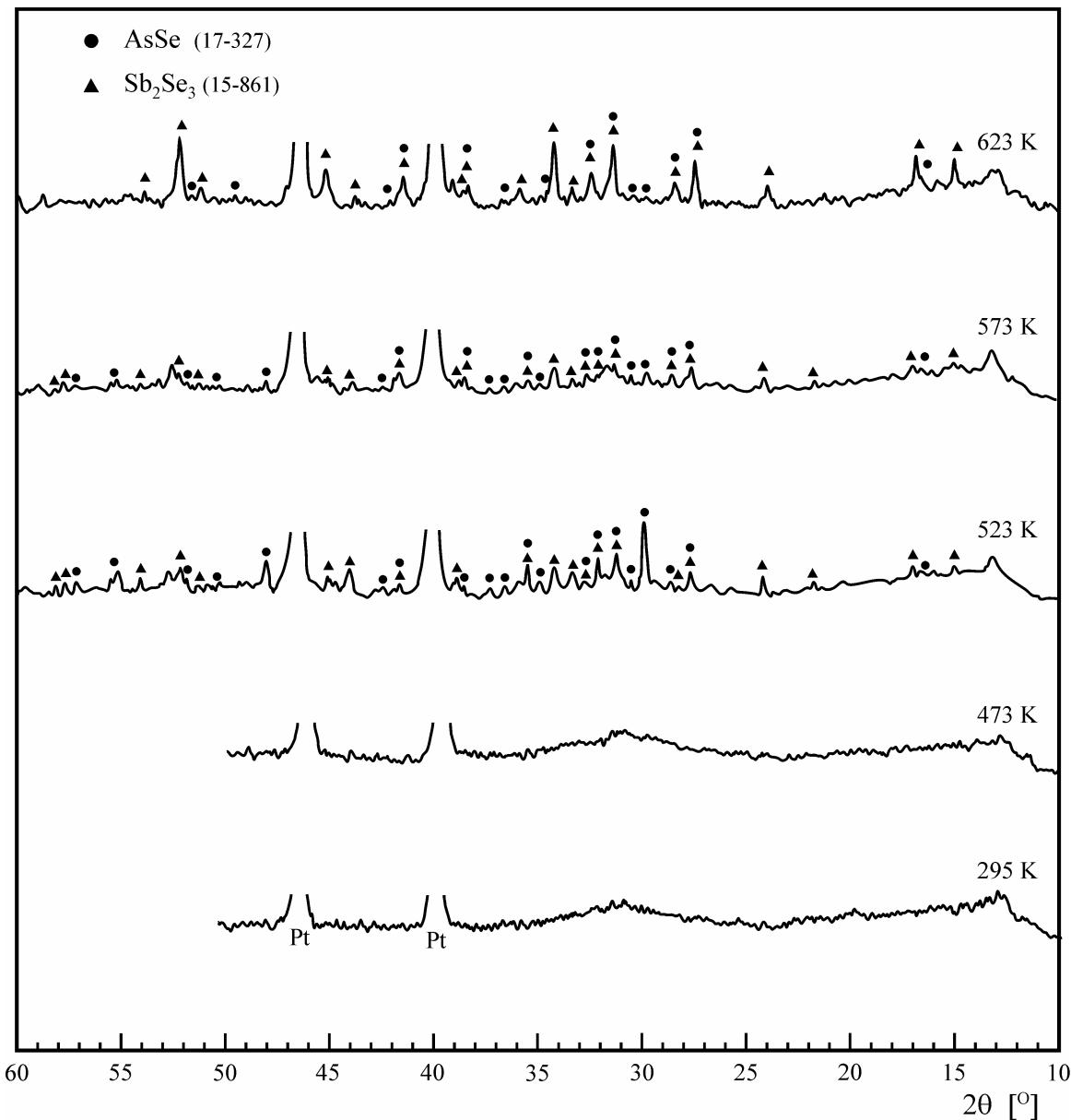


Slika 2.32. Difraktogrami stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$ na različitim temperaturama.

* U zagradi – oznaka ASTM datoteke.

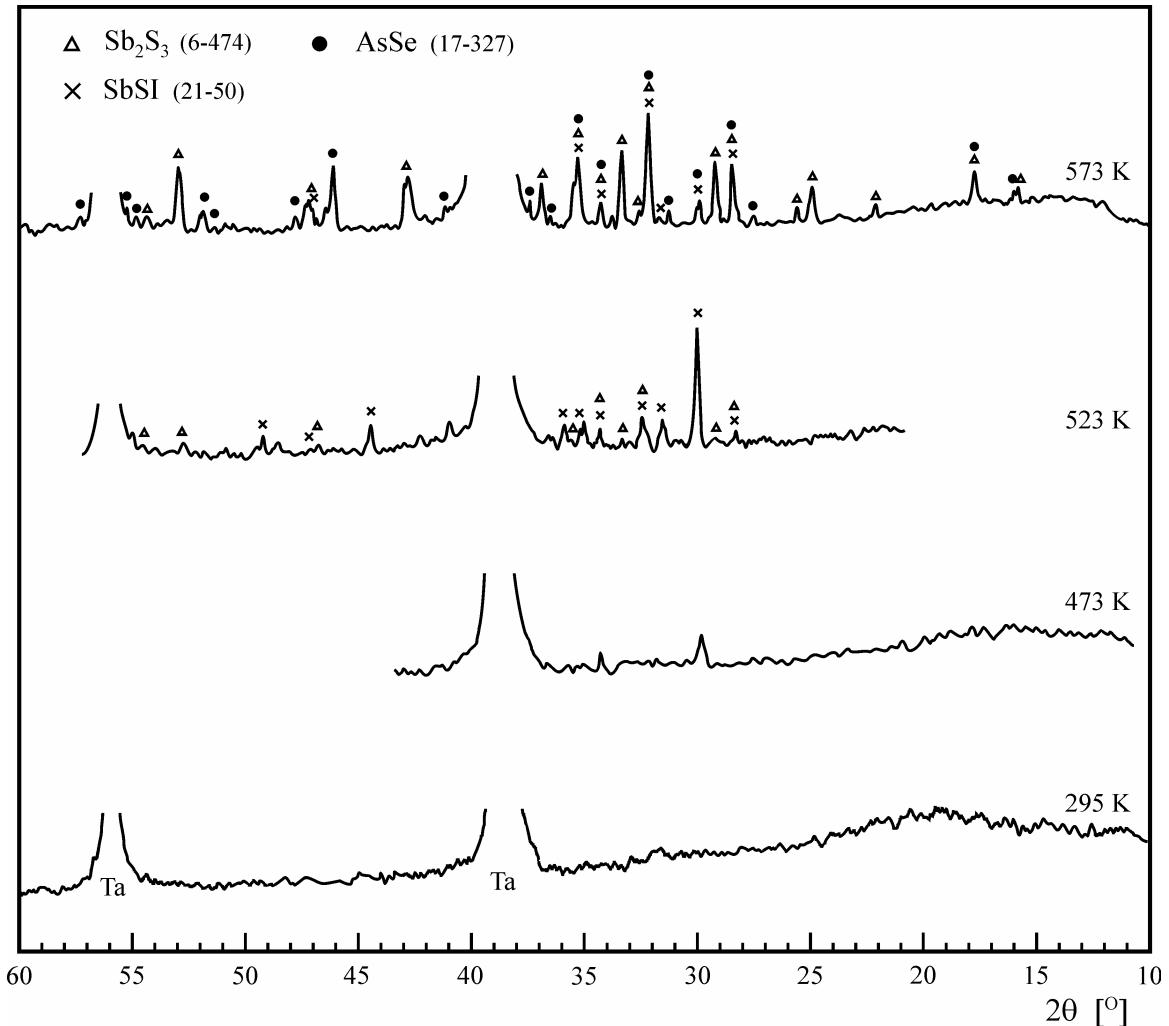
umesto As_2Se_3 . U jednostavnijim sistemima, tačnije trokomponentnim Sb–As–Se, koji su ranije opisani u literaturi [115–117], sa sadržajem antimona od preko 10 at. %¹ uočena je identična građa kao i u ovom uzorku. Prva pojava kristalnih faza u staklu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ zapažena je na snimcima napravljenim na 523 K i slika unutrašnje građe se praktično ne menja pri zagrevanju materijala sve do maksimalne temperature od 623 K na kojoj je snimljena difrakcija za ovaj sastav. Očigledno je da oba pomenuta sastava, sa $x=20$ i $x=30$, sadrže nedovoljnu količinu antimona, sumpora i joda za formiranje strukturalnih jedinica antimon sulfojodida SbSI u matrici stakla u onoj meri koja bi se mogla detektovati u eksperimentima sa rendgenskom difrakcijom.

¹ U ovom ispitivanom sastavu je sadržaj Sb upravo 10 at. % (tabela 2.2.).



Slika 2.33. Difraktogrami stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ na različitim temperaturama.

Staklo sa jednakim atomskim učešćem As_2Se_3 i SbSI , tj. sastav sa $x=50$, je karakteristično po tome što je u njemu prvi put detektovano prisustvo antimon sulfojodida SbSI u kristalnoj formi i to na temperaturi od 523 K. Ova strukturna jedinica se javlja zajedno sa još dve kristalne faze, sa arsen selenidom AsSe (javlja se na 573 K) i sa trisulfidom antimona Sb_2S_3 . Promena u sastavu, tj. u međusobnom odnosu elementarnih komponenti je uzrokovala da se umesto molekula Sb_2Se_3 formira isti motiv, ali sa sumporom u svom sastavu i da je kristalizaciji sklona faza SbSI ravnopravno zastupljena sa ostalim strukturnim jedinicama. Porast temperature na 573 K uzrokuje postepeno i delimično nestajanje, tj. razgradnju antimon sulfojodida prevashodno na dominantni antimon trisulfid Sb_2S_3 , koji ima višu temperaturu topljenja (tabela 2.1.) i čiji se difrakcioni maksimumi pojačavaju, što se moglo i očekivati [118].

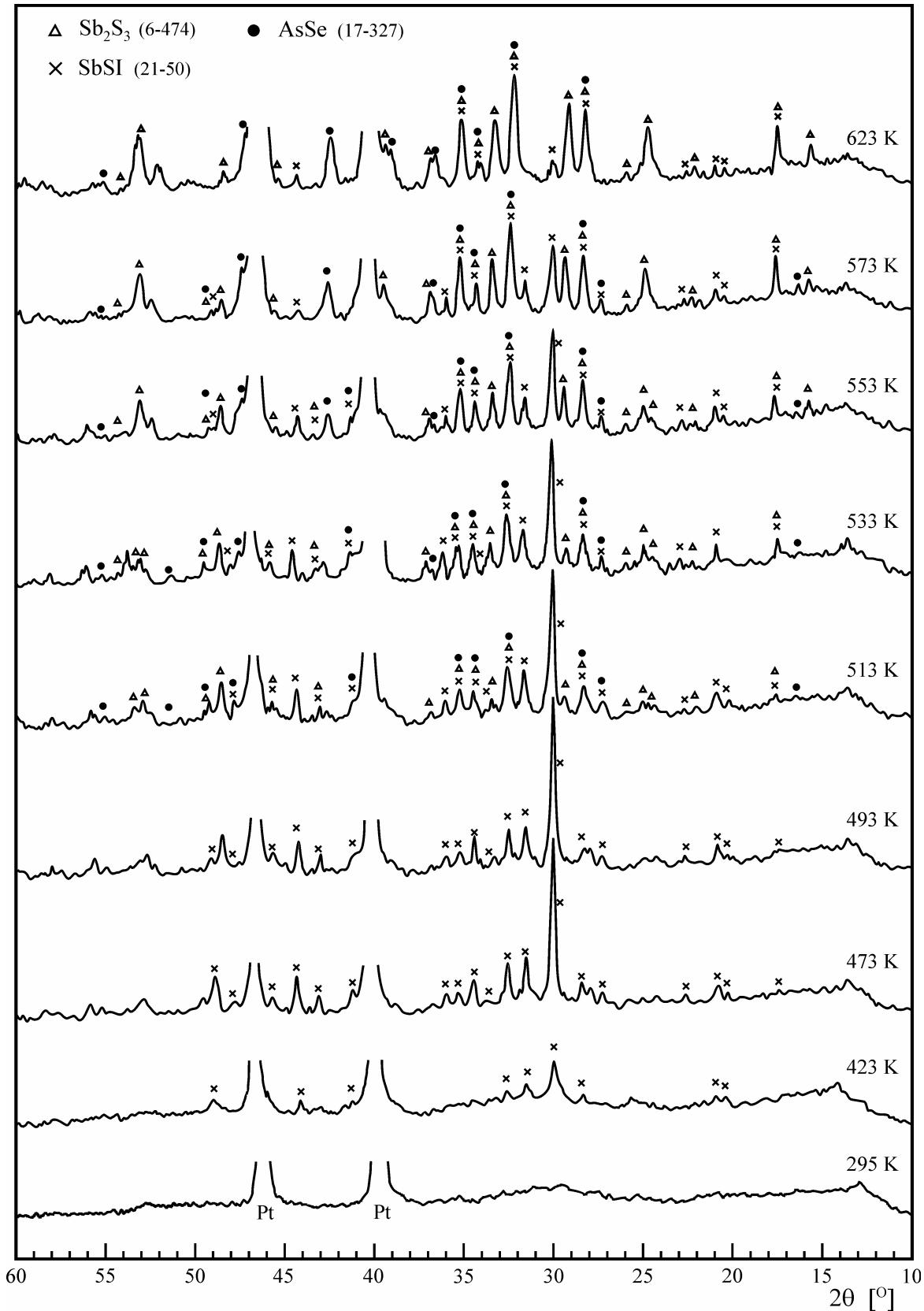


Slika 2.34. Difraktogrami stakla $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ na različitim temperaturama.

Sastav sa $x=70$ pokazuje još veću sklonost ka kristalizaciji od sastava sa $x=50$ at. % $SbSI$. Već na 423 K se zapažaju slabi difrakcioni maksimumi koji se odnose samo na antimon sulfojodid $SbSI$, a na temperaturi od 513 K se pojavljuju i kristalne faze strukturnih jedinica antimon trisulfida Sb_2S_3 i arsen selenida $AsSe$ (slika 2.35.). Sa porastom temperature sve uočene faze se zadržavaju do maksimalnih temperatura na kojima je vršeno snimanje difrakcije X-zraka, s tom razlikom da nakon 573 K postepeno dolazi do topljenja i razgradnje $SbSI$ i povećanja prisustva Sb_2S_3 . Očigledna je, prema tome, egzistencija dva odvojena kristalizaciona procesa.

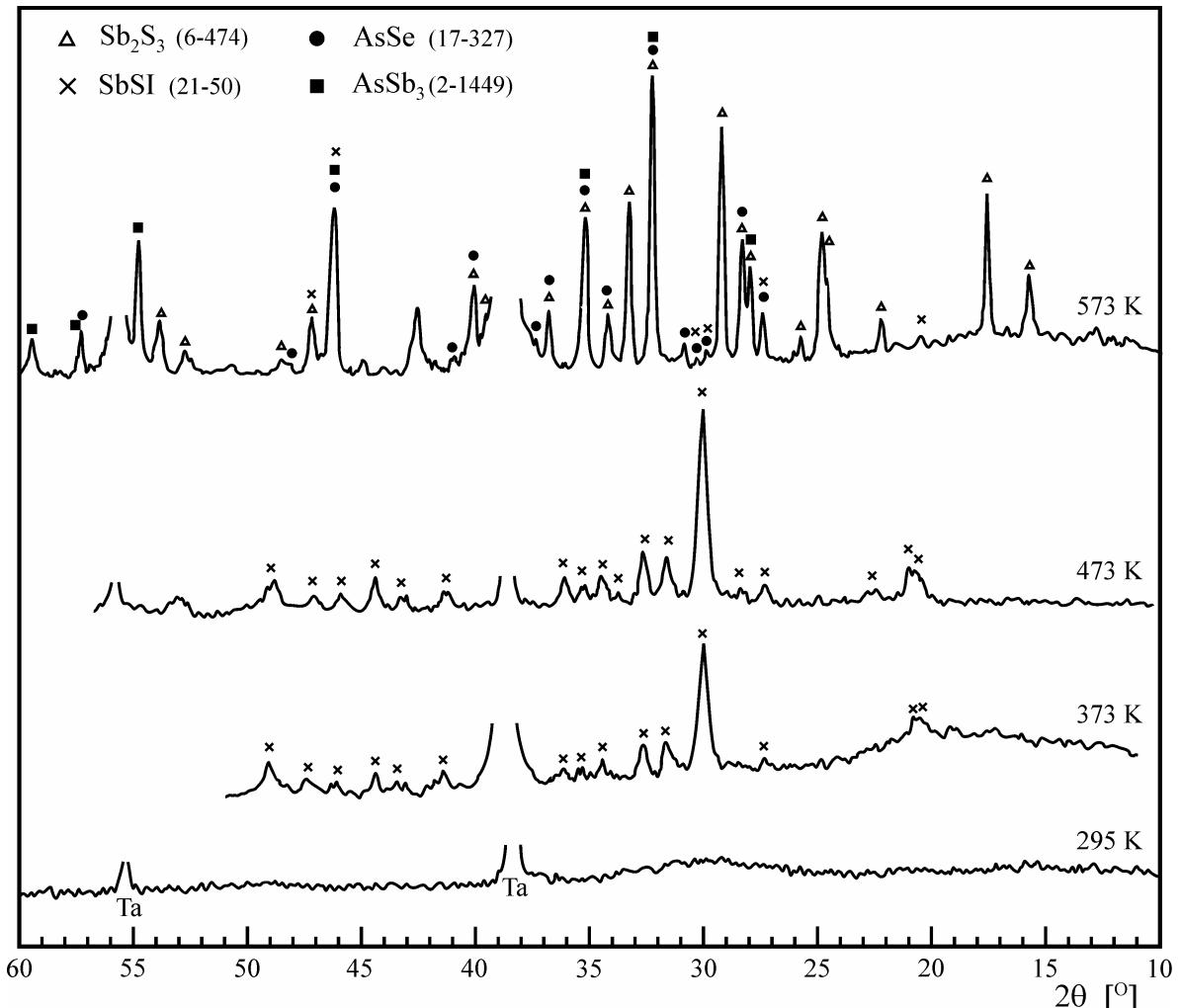
Isti zaključak se može izvesti i na osnovu snimaka rendgenske difrakcije odgrevanih uzoraka sa $x=50$ i $x=70$. Naime, uzorci ovih sastava su prvo tretirani u peći za sintezu na temperaturama na kojima se očekuje formiranje kristalne faze samo antimon sulfojodida (na 483 K, odnosno na 488 K, respektivno)¹, a zatim snimljeni na sobnoj temperaturi na rendgenskom difraktometru za prah u intervalu ugla 2θ od 10 do 60°. Na oba snimka je

¹ Temperature su odabране prema pojavi kristalnih faza u pomenutim sastavima na osnovu snimaka visokotemperaturne rendgenske difrakcije.



Slika 2.35. Difraktogrami stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ na različitim temperaturama.

uočena isključivo kristalna faza SbSI (slika 2.37.), što ukazuje na odvojenu kristalizaciju ostalih strukturnih jedinica (Sb_2S_3 i AsSe) tek na višim temperaturama (kod sastava $x=50$ na oko 523 K, a kod $x=70$ na nešto nižoj temperaturi, oko 513 K).



Slika 2.36. Difraktogrami stakla $(As_2Se_3)_{20}(SbSI)_{80}$ na različitim temperaturama.

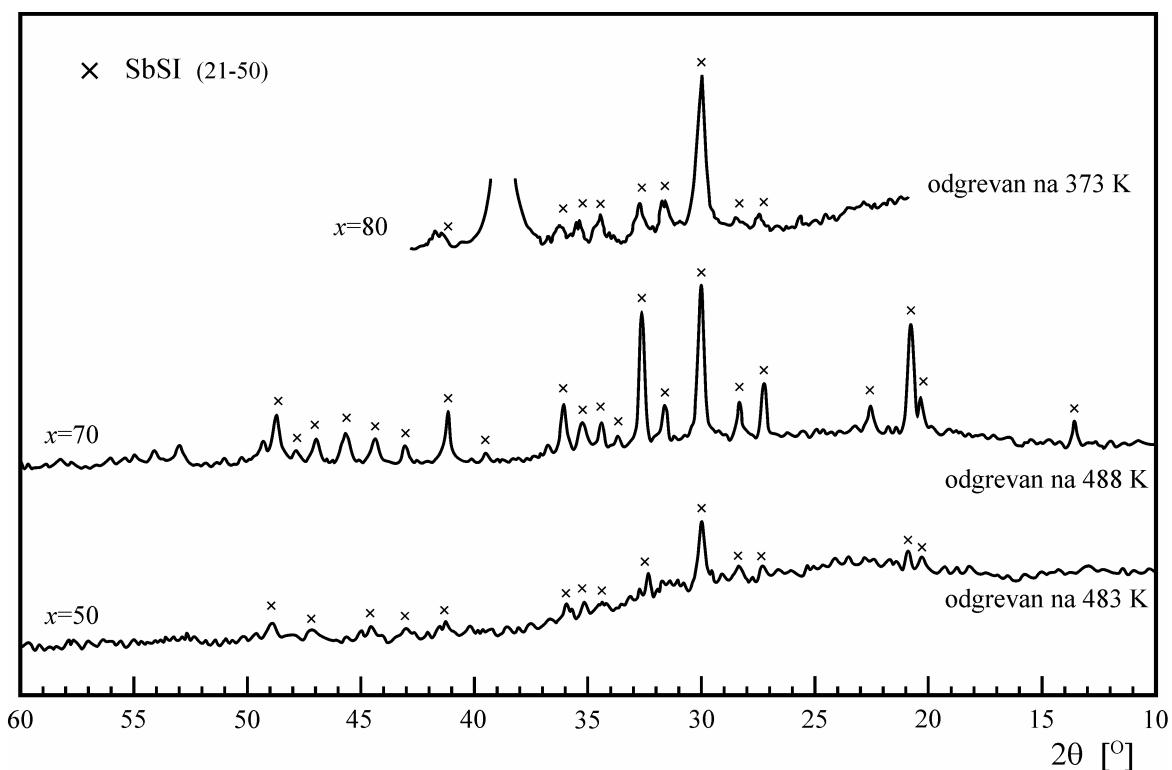
Na kraju, u uzorku stakla sa $x=80$ kristalizacioni procesi se zapažaju već na 373 K, odnosno na znatno nižim temperaturama u poređenju sa ostalim materijalima, što definitivno ukazuje na veliku tendenciju ka devitrifikaciji, odnosno na malu termičku stabilnost ovog sastava. Visoki kristalizacioni afinitet je nesumnjivo posledica velikog sadržaja antimona, a takođe i sumpora i joda koji zajedno grade antimon sulfojodid i koji se zadržava do 573 K. Na ovoj temperaturi su zapažene i kristalne faze prisutne i u sastavima sa $x=50$ i 70 at. %, Sb_2S_3 i AsSe, s tom razlikom što je ovde uočena i pojava struktornog motiva $AsSb_3$.

Poseban termički tretman odgrevanja primjenjen je i na sastav $x=80$ i to na 373 K, a zatim je uzorak, slično sastavima sa $x=50$ i $x=70$ snimljen na sobnoj temperaturi (slika 2.37.). Kao i kod snimaka visokotemperaturske rendgenske difrakcije, i ovde je zapažena kristalna faza antimon sulfojodida, što samo potvrđuje visoku sklonost datog materijala ka

Tabela 2.6. Šema pojavljivanja strukturnih jedinica na difraktogramima stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ na različitim temperaturama.

x [at. % SbSI]	T [K]									
	373	423	473	493	513	523	533	553	573	623
20	—		—						As_2Se_3	
30			—			Sb_2Se_3			Sb_2Se_3	AsSe
50			—			SbSI			SbSI	
70		SbSI	SbSI	SbSI	SbSI Sb_2S_3 AsSe		SbSI Sb_2S_3 AsSe	SbSI Sb_2S_3 AsSe	SbSI Sb_2S_3 AsSe	
80	SbSI		SbSI						SbSI Sb_2S_3 AsSe AsSb_3	

Prazna polja u tabeli znače da na datim temperaturama nije snimljena difrakcija X-zračenja, a oznaka “—” znači da nema detektovane kristalne faze.



Slika 2.37. Difraktogrami odgrevanih uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

uređivanju unutrašnje strukture i to na relativno niskim temperaturama u poređenju sa drugim sastavima. Kao što će se kasnije videti, oblast kristalizacije SbSI se delimično čak preklapa sa oblašću temperaturne početke omekšavanja stakla.

Konačno, zaključak koji se može izvesti na osnovu svih razmotrenih difrakcionih snimaka mogao bi se sažeti u sledećem:

- sa porastom sadržaja antimona, ali i sumpora i joda, u staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($\text{SbSI})_x$ menja se struktura slika u pravcu postepene zamene gradivnih motiva sa selenom u svom sastavu (As_2Se_3 , Sb_2Se_3 u materijalu sa $x=20$) sa motivima sa sumporom u svom sastavu (Sb_2S_3 , $x \geq 50$) ili drugačijeg oblika (AsSe , kod $x \geq 30$ ili SbSI , kod $x \geq 50$);
- temperaturne oblasti pojave kristalnih faza se pri porastu sadržaja antimona znatno pomeraju ka nižim temperaturama, da bi se u staklu sa $x=80$ delimično preklopile sa početkom omekšavanja;
- uzorci bogatiji antimonom ($x \geq 70$, pa čak i staklo sa $x=50$, prethodno odgrevano) pokazuju dva odvojena procesa kristalizacije – niskotemperaturni, u kome se izdvaja faza SbSI i visokotemperaturni, u kome kristališu ostale strukturne jedinice prisutne u građi;
- veća sklonost ka kristalizaciji stakala sa većim sadržajem antimona ukazuje na njihovu manju termičku stabilnost;
- uvođenje antimona, sumpora i joda usložnjava strukturu i takva heterogenost unutrašnje mreže utiče i na gubitak oštijih granica egzistencije pojedinih kristalnih faza u uzorcima stakala pri njihovom zagrevanju.

Sve ovo upućuje na to da sastave sa optimalnim kristalizacionim afinitetom (u smislu formiranja uređene faze antimon sulfojodida SbSI, kao nosioca feroelektričnih karakteristika, u neuređenoj matrici stakla) i sa što je moguće boljim termičkim osobinama treba tražiti u oblasti sastava $x=50-70$, ili čak ispitati mogućnosti sintezom sastava i sa nešto manjim x od 50 at. % SbSI.

3. Mehaničke osobine

3.1. Pregled opštih mehaničkih osobina stakala

Najveći značaj karakterizacije, kako kristalnih, tako i nekristalnih čvrstih tela u pogledu mehaničkih osobina ogleda se u činjenici da one, pošto su neposredno povezane sa ostalim fizičkim osobinama, u velikoj meri utiču na granice primenljivosti proučavanih materijala. Drugim rečima, saznanja o mehaničkim osobinama neposredno upućuju na ograničenja u pogledu praktične primene ispitivanih materijala. Da li će neki materijal pokazivati bolja ili lošija mehanička svojstva, odnosno biti više ili manje otporan na spoljašnja mehanička dejstva zavisi, pre svega, od vrste i jačine hemijskih veza u strukturi materijala, ali i od složenosti sastava, načina pakovanja strukturnih elemenata, načina dobijanja, pa čak i od oblika primene.

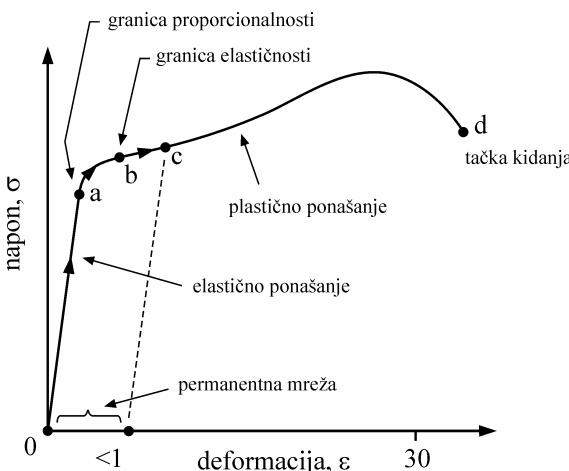
Kada se govori o halkogenidnim staklima, interes za njih leži prvenstveno u njihovoj transparenciji u IC oblasti spektra, ali i u ostalim svojstvima po kojima se izdvajaju od ostalih materijala. Međutim, primena ovih materijala u balk obliku (masivnom) ili u obliku tankog sloja vrlo je ograničena zbog njihove slabe mehaničke otpornosti i visoke krtosti. Mada unutrašnja čvrstoća stakala može biti veoma velika, kontaktna oštećenja na površini često u znatnoj meri redukuju njihovu čvrstoću, ponekad i za nekoliko redova veličine u poređenju sa njenom teorijskom vrednošću [119,120]. Zato je od izuzetne važnosti poznavanje osnovnih mehaničkih svojstava ispitivanih stakala, naročito zbog pronalaženja načina za njihovo poboljšanje i unapređenje.

U klasična mehanička svojstva svih materijala, pa i stakala, mogu se svrstati elastičnost, unutrašnje trenje, čvrstoća, tvrdoća, krtost i žilavost loma. Elastične karakteristike se mogu sažeto definisati kao spremnost čvrstog tela da nakon prestanka dejstva spoljašnje sile na njega, ponovo uspostavi prvobitni oblik. Izražavaju se pomoću četiri parametra: Young-ov modul elastičnosti (E), modul smicanja (G), modul stišljivosti (B) i Poisson-ov koeficijent (μ). Pomenuti parametri su međusobno povezani i samo dva su nezavisna, pa se najčešće, kao elastične osobine materijala, pa u tom smislu i stakala, navode E i μ . Young-ov modul elastičnosti E je određen veličinom naprezanja koje nastaje u elastično-deformisanom telu pod uticajem opterećenja pri istezanju (ili sabijanju). Ovaj parametar je predstavljen odnosom između *normalne* sile koja deluje po jedinici površine

tela koje je podvrgnuto deformaciji σ ¹ i relativne deformacije izduženja (sabijanja) ε ² koja pri tome nastaje:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

Što je veća vrednost E , potrebna je veća sila za izazivanje iste deformacije. Zavisnost između napona σ i deformacije ε se očiglednije može predstaviti preko dijagrama na slici 3.1. Pravolinijski deo zavisnosti do tačke a je oblast važenja Hook-ovog zakona, odnosno direktne srazmernosti između σ i ε . Tačka b označava granicu iza koje se telo počinje trajno deformisati. Nakon tačke c je oblast olakšanih plastičnih deformacija, a tački d odgovaraju vrednosti napona i deformacija kada dolazi do kidanja, razaranja materijala.



Slika 3.1. Dijagram zavisnosti napona i deformacije.

Modul smicanja G , za razliku od Young-ovog modula, uspostavlja vezu između tangencijalne sile primenjene po jedinici površine tela i ugla smicanja (uvrtanja, uvijanja). Pomenuti parametri su međusobno povezani sledećim relacijama [1,3]:

$$E = 2G(1 + \mu) \Rightarrow G = \frac{E}{2(1 + \mu)}. \quad (3.2)$$

U njima figuriše Poisson-ov koeficijent μ koji se definiše kao količnik relativne deformacije suženja šipke i njenog relativnog izduženja pri delovanju normalne sile na nju:

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta \ell / \ell}. \quad (3.3)$$

Koeficijent stišljivosti B je takođe povezan sa gore pomenutim veličinama i to preko relacije [1,3]:

$$B = \frac{3(1 - \mu)}{E} \Rightarrow B = \frac{3(1 - \mu)}{2G(1 + \mu)} \quad (3.4)$$

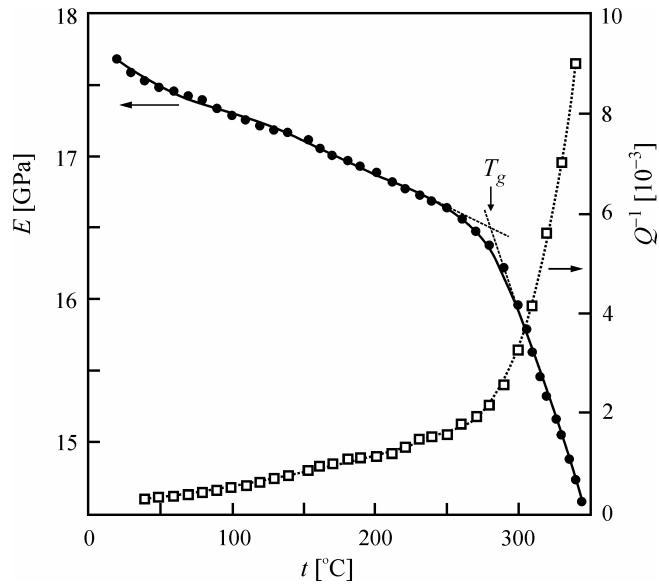
Pomenute elastične osobine čvrstih tela često se određuju primenom akustičnih metoda. Naime, prenos energije pri prostiranju zvučnih talasa kako u kristalnim, tako i u amorfnim i staklastim materijalima vrši se u vidu uzdužnih i poprečnih oscilacija čestica sredine. Na širenje mehaničkih talasa presudan uticaj imaju faktori kao što su faktor

¹ Veličina $\sigma = F/S$ se još naziva i napon (stress).

² Relativna deformacija iznosi $\varepsilon = \Delta \ell / \ell$; $\Delta \ell$ – apsolutno izduženje (sažimanje), ℓ – početna dužina.

povezanosti strukturne matrice, jačina hemijskih veza, gustina pakovanja čestica, koordinacija u najbližem okruženju, slično kakav imaju i na temperaturu ostakljavanja T_g . U tom smislu, brzine prostiranja longitudinalnih i transverzalnih talasa pružaju osnovne informacije vezane za veličine koje karakterišu elastična svojstva materijala. Ispitivanja ovih svojstava u zavisnosti od sastava ili neke druge fizičke osobine daju, prema tome, značajan doprinost izučavanju karakteristika strukture.

Unutrašnje trenje u čvrstim telima se definiše preko neelastičnog otpora deformacijama koje su posledica prostiranja mehaničkih talasa i koji je praćen mehaničkim gubicima. Veće unutrašnje trenje znači i brže opadanje amplitude i raniji prestanak oscilacija čestica sredine. Ova mehanička osobina se najčešće izučava na osnovu prigušenja slobodnih oscilacija različite vrste: preko rezonantne krive kod prinudnih oscilacija; po histerezisnoj petlji. Pokazatelji unutrašnjeg trenja mogu biti različiti, što zavisi od metode određivanja i svi su oni povezani međusobno. Najčešće su to sledeći parametri [121]: faktor dobrote Q , logaritamski dekrement prigušenja δ , tangens ugla gubitaka $\operatorname{tg}\varphi$ ili koeficijent mehaničkih gubitaka κ . Osnovni uticaj na ove veličine imaju, kao i kod drugih mehaničkih veličina, sastav i stepen strukturne povezanosti. Međutim, značajno mesto zauzimaju faktori koji dolaze do izražaja u amorfnim materijalima i staklima, kao što su naprezanja i nehomogenosti građe, deformacije strukturne matrice i topotna relaksacija, tj. relaksacija mreže stakla u oblasti ostakljavanja (omekšavanja) [21]. Na slici 3.2. je predstavljen primer temperaturne zavisnosti parametra koji karakteriše unutrašnje trenje Q^{-1} , ali i Young-ovog modula elastičnosti za staklo $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$, sa kojeg se vidi izražena promena u oblasti omekšavanja uzorka [122]. Zato je za primenu ovih materijala u ultrazvučnoj tehnici od velike važnosti izučavanje unutrašnjeg trenja kao pokazatelja osobina građe i molekularno-kinetičkih procesa u neorganiskim staklima [27].



Slika 3.2. Temperaturna zavisnost Young-ovog modula E i parametra unutrašnjeg trenja Q^{-1} [122].

Pod čvrstoćom materijala podrazumeva se otpor prema mehaničkom razaranju i u direktnoj je proporcionalnosti sa površinskim naponom γ i Young-ovim modulom elastičnosti E . Kako razaranje može poprimiti razne vidove (kidanje, sabijanje, savijanje, udar, uvrтанje, ...), tako se i pokazatelji čvrstoće, koji se na njih odnose, međusobno veoma razlikuju. Osim toga, pored toga što na čvrstoću, u prvom redu, najviše utiče sama povezanost unutrašnjih gradivnih elemenata čvrstog tela, odnosno vrsta i jačina hemijskih

veza, ne smeju zapostaviti ni sekundarni faktori kao što su atmosferska (površinska) vлага, oštećenja površine, režim termičke obrade materijala (kaljenje, odgrevanje, ...), oblik ispitivanog uzorka materijala, itd. Iz toga se može izvesti zaključak da je za određivanje prave čvrstoće potrebno preduzeti niz mera, vezanih za pripremu materijala za ispitivanje. Na kraju, ako se ima u vidu konstatacija Littleton-a još iz 20-ih godina prošlog veka da “se pri merenju čvrstoće ne meri njena stvarna vrednost, već slabost površine“ [123], jasno je zašto se tolika pažnja poklanja preparaciji materijala, tj. eliminaciji uticaja površine na ispitivanje čvrstoće da bi se na kraju došlo do saznanja o uticaju same strukture na ovu osobinu [124].

Tvrdoća, kao jedna od najznačajnijih mehaničkih karakteristika, predstavlja sposobnost materijala da pruži otpor prodiranju drugog tela. Različiti oblici tvrdoće se definišu na osnovu načina kako telo prodire u materijal i usled toga je međusobno upoređivanje rezultata dobijenih različitim metodama prilično otežano, ako ne i nemoguće. Tako postoji tzv. sklerometarska tvrdoća, abrazivna, indentaciona, itd. Sklerometarska je određena masom kojom se opterećuje šiljak od tvrdog materijala i koji na ispitivanom uzorku ostavlja trag odgovarajuće širine. Abrazivna se procenjuje na osnovu gubitka mase brušenog uzorka upotrebom određene količine abrazivnog praha. Međutim, svakako je najšire rasprostranjena u ispitivanju tvrdoće materijala indentaciona metoda. Ona se meri na osnovu plastičnog otiska koji u uzorku ostavi telo određenog geometrijskog oblika (indentor) kada se na njega deluje izvesnom silom. U zavisnosti od sile opterećenja na indentor, razlikujemo tzv. “mikrotvrdoću” (sila opterećenja ≤ 2 N), “tvrdoću malih opterećenja” (low-load hardness) i “normalnu tvrdoću” (sila opterećenja >20 N) [125].

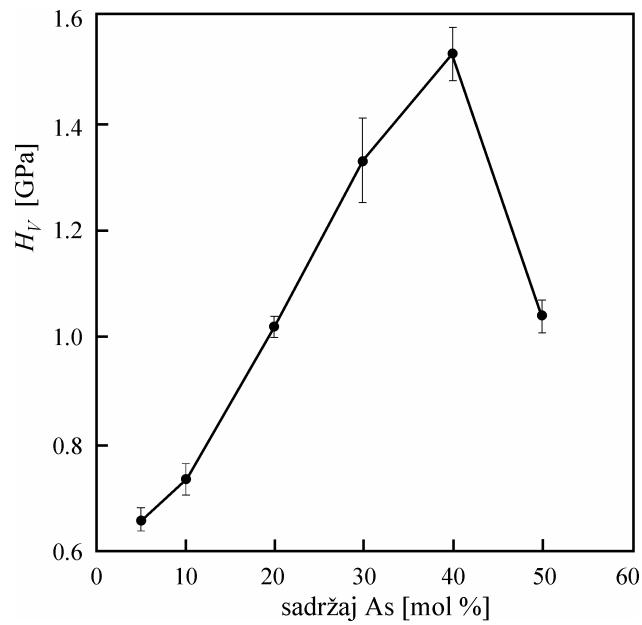
Indentor malih dimenzija, koji se najčešće pravi od dijamanta ili čelika ekstremno visoke tvrdoće, može imati različite oblike. Ako je to sfera, reč je o metodi merenja tvrdoće po Brinell-u; ako je u pitanju piramida sa kvadratnom osnovom, radi se o široko korišćenoj u fundamentalnim ispitivanjima Vickers-ovoj tvrdoći; utiskivanje piramide sa rombičnom osnovom se koristi u metodi po Knoop-u, piramide sa trougaonom osnovom u metodi po Berkovich-u, dok Rockwell-ova metoda koristi indentor konusnog oblika. Veličina indentacione tvrdoće, ili tačnije mikrotvrdoće H , o kojoj će ubuduće biti reči i koja se najčešće nalazi u literaturi, određuje se na osnovu odnosa sile opterećenja na indentor P (u N) i kontaktne (ili projektovane na ravan) površine plastičnog mikrootiska:

$$H = \frac{P}{S} = k \frac{P}{d^2} \quad (3.5)$$

gde je d – veličina otiska, a k – konstanta, koja zavisi od oblika, geometrije indentora.

Samo utiskivanje indentora u ispitivani materijal i pojava permanentnog otiska mogu se različito tumačiti. Tako Bastick tvrdi da se prilikom delovanja opterećenja na indentor materijali (pa tako i neuređene strukture, kao što su stakla) zagrevaju na mestu kontakta, tj. u dator mikrooblasti, što dovodi do lokalnog viskoznog toka [126], a Douglas to povezuje sa naglim opadanjem viskoznosti pri uticaju opterećenja [127]. “Zadržana plastična

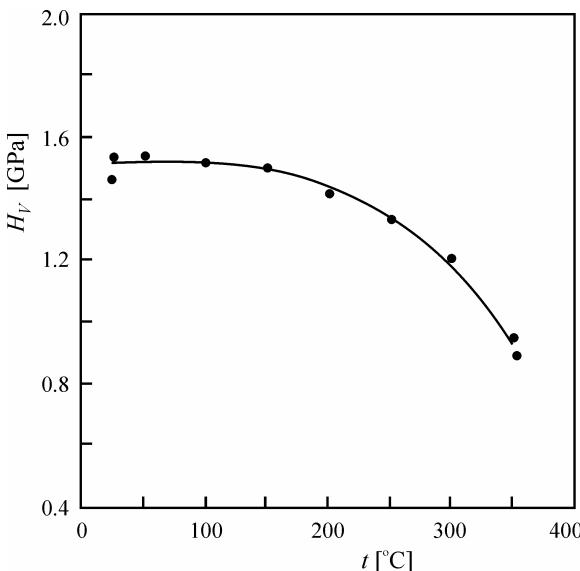
deformacija” koja nakon zagrevanja ispitivanog uzorka trpi delimični ili potpuni oporavak, tj. nestaje – suština je tumačenja koje daje Dertev [128]. Neki autori [129], međutim, kada se govori o ispitivanju tvrdoće stakala, zastupaju stav da se tzv. “anomalna” stakla, kao što je, na primer, topjeni SiO_2 , mogu “plastično” zgušnjavati pod uticajem spoljašnje sile na telo koje prodire i koja prevazilazi neku graničnu vrednost za pojavu samo elastičnih deformacija [130]. Istovremeno je kod “normalnih” stakala zapažen tok smicanja. Pri indentaciji, napregnuto stanje (napon) se lokalizuje u zapremini čije su linearne dimenzije manje od srednjih rastojanja između defekata strukture. Iz tog razloga ovi defekti nemaju veći uticaj na rezultate merenja mikrotvrdoće. Zgušnjavanje materijala pod indentorom je, u stvari, posledica lokalnih deformacija strukturne mreže [131]. Na ovaj način se, prema tome, mikroindentacijom može ispitivati realna struktura, naročito kod stakala. U tom smislu treba reći i da je mikrotvrdoća neuređenih sistema veoma osetljiva funkcija unutrašnje građe, odnosno hemijskog povezivanja strukturnih jedinica. Zato je ona značajna veličina sa aspekta koncentracionog izučavanja strukture. Kao primer, na slici 3.3. je prikazana zavisnost Vickers-ove mikrotvrdoće H_V od sadržaja arsena na uzorcima staklenih vlakana u sistemu As–Se [132].



Slika 3.3. Efekat sadržaja As na mikrotvrdoću As–Se staklenih vlakana [132].

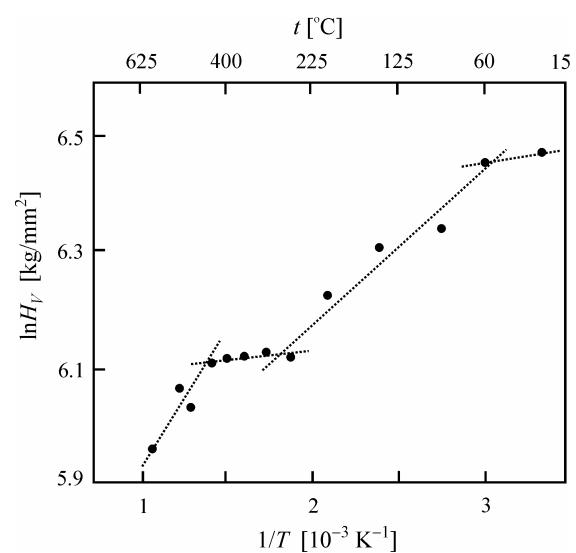
Ono što je otežavajući faktor pri definisanju mikrotvrdoće je njena izražena zavisnost, ne samo od prirode materijala i izabrane metode merenja, već i od uslova eksperimenta kao što su: opterećenje na indentor, stanje površine prepariranog uzorka, vreme i brzina utiskivanja indentora, ali i temperatura. Pokazano je, između ostalog, da sa povišenjem temperature veličina H_V opada. Na slici 3.4. je predstavljen primer stakla $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ [122] gde se zapaža kontinualna promena H_V , dok je na slici 3.5. jedna složena zavisnost $\ln H_V = f(1/T)$, čije prelomne tačke ukazuju na promene u strukturi [133]. Kako temperatura raste i približava se temperaturi ostakljavanja T_g , viskozni tok (sa očuvanjem zapremine) dolazi do izražaja. Mehaničko ponašanje, kako temperatura raste, postaje sve više zavisno od brzine deformacije i viskozno ponašanje poprima dominantni karakter u odnosu na proces zgušnjavanja [134].

Drugi efekat koji znatno utiče na veličinu mikrotvrdoće je sila opterećenja na indentor. Ovaj efekat se naziva “efekat veličine otiska” (*indentation size effect*) (ISE) i praktično je prisutan kod skoro svih materijala [135-140]. Ukoliko pri malim opterećenjima tvrdoća ima visoke vrednosti, a sa porastom sile opterećenja opada, reč je o normalnom ISE.

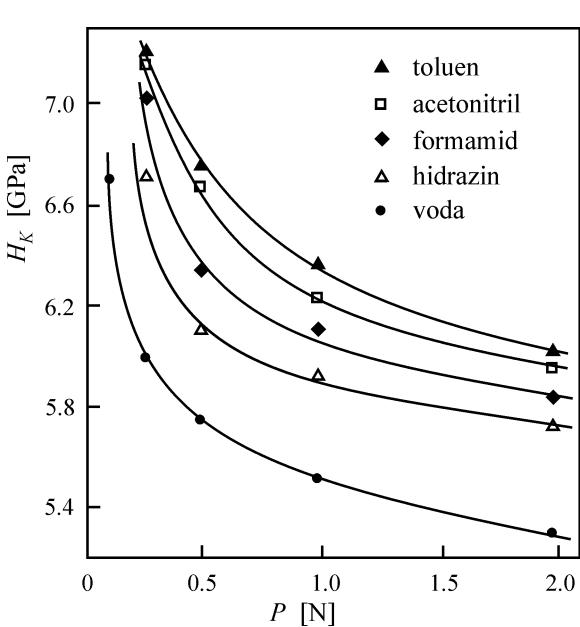


Slika 3.4. Mikrotvrdoća kao funkcija temperature kod $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ [122].

У obrnutом slučaju, када микротврдоћа расте са порастом сile opterećenja – prisutan је obrnuti ISE (*reverse ISE*). Узроци ове pojave и механизми који покушавају да је објасне могу бити различити и grubо се могу поделити у две групе. Прва група укључује експерименталне грешке које nastaju приликом мерења димензија малих отисака и сile opterećenja indentora [137]. У пitanju су ограничења у rezолуцији сочива објектива [124,141] и осетљивост механизма за opterećivanje indentora (*load cell*) [142]. Druga група узроха односи се на особине испитиваног материјала. Ту се могу уврстити pojave и величине као што су: рад izvršen za vreme indentacije [137,138,143], minimalno opterećenje потребно за stvaranje plastičnog otiska [144], elastični oporavak otiska [137,145-147], мешовита reakcija



Slika 3.5. Zavisnost $\ln H_V = f(1/T)$ kod silikatnog stakla [133].



Slika 3.6. Zavisnost mikrotvrdoće H_K по Knoop-u од сile opterećenja на indentor P код стакла SiO_2 у различитим срединама [152].

елastičно/plastičне деформације материјала [148], оштећење површине за време полирања узорка [149], дислокационна активност [137], ефекти брзине напрезања [135] и отпор тренажа између indentora и узорка повезан са елastičним отпором узорка [150,151]. На слици 3.6. је приказан ISE ефекат при мерењу микротврдоће по Knoop-u код узорака стакластог SiO_2 [152]. Осим тога, на слици се запажа да микротврдоћа зависи и од средине у којој се мерења врше.

Друга особина која се повезује са тврдоћом је жилавост лома (*fracture toughness*) K_c . За разлику од тврдоће, чије промене рефлектују глобалне промене у понашању материјала (као што је модул елastičности, на пример), жилавост лома је

tesno povezana sa pojavom i širenjem pukotina u oblasti napravljenog otiska od strane indentora. Povećanje ili smanjenje vrednosti žilavosti loma K_c nalazi uzrok ili u (i) fenomenu tupljenja vrhova pukotina (*crack-tip blunting*) usled relaksacije viskozno-elastičnih naponi, ili u (ii) izraženim promenama u putanji pukotina po strukturnoj mreži [153]. Visoke vrednosti žilavosti loma ukazuju na veliku otpornost stvaranju pukotina.

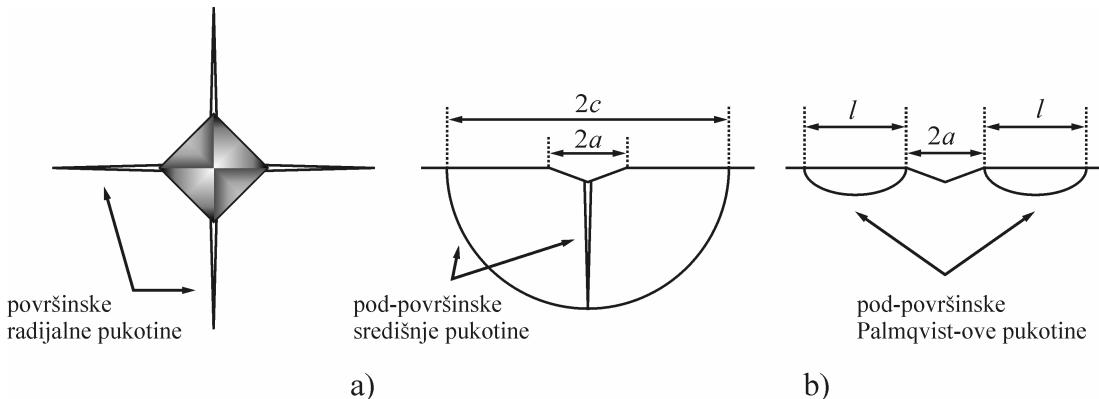
Na osnovu gore navedenog može se zaključiti da je žilavost loma blisko povezana sa krtošću materijala (*brittleness*) B . Krtost je mehanička osobina koja poredi procese deformacije sa procesima formiranja pukotina. Drugim rečima, ona predstavlja izvesnu meru susceptibilnosti materijala prema deformaciji i stvaranju pukotina i povezuje tvrdoću H , koja predstavlja otpor prema deformisanju, sa jedne strane, i žilavost loma K_c , koja predstavlja otpor prema lomu, formiranju pukotina, sa druge strane [154]. Manje krti materijali lakše se deformišu, dok, suprotno tome, materijali sa većim vrednostima B pogoduju pojavi pukotina pri mehaničkom tretmanu. Krtost raste pri porastu tvrdoće i krutosti (*stiffness*), a brzo opada sa povećanjem žilavosti loma. Za razliku od drugih mehaničkih osobina, koncept krtosti nije tako dobro definisan. Dugo vremena žilavost loma je uzimana za meru krtosti. Međutim, vrednosti K_c za stakla, recimo, padaju u relativno uski opseg i ne mogu biti pokazatelj krtosti. Od niza pokazatelja krtosti koji su se pojavili u literaturi u poslednjih nekoliko decenija¹, većina njih se izražava preko tvrdoće H , Young-ovog modula E i žilavosti loma K_c . Jedan od najpogodnijih načina za poređenje krtosti različitih materijala je odnos tvrdoće i žilavosti, koji su uveli Lawn i Marshall [154,146]²:

$$B = \frac{H}{K_{lc}} \quad (3.6)$$

Za određivanje žilavosti loma K_{lc} , pa prema tome i krtosti materijala B , široko se primenjuje Vickers-ova indentaciona metoda iz više razloga. Kao prvo, metoda je jednostavna i koristi male uzorke, koji se relativno lako mogu preparirati poliranjem jedne površine do optičkog sjaja, kao i pri određivanju mikrotvrdoće. Metoda se zasniva na merenju dužine pukotina stvorenih oko otiska prilikom utiskivanja indentora odgovarajućim opterećenjem P . Izračunavanje žilavosti zavisi od oblika pukotina, a one se mugu svrstati u dve osnovne grupe. Ukoliko se u toku indentacije stvara pukotina ispod i u produžetku dijagonala otiska, radi se o radijalno/središnjoj pukotini (*radial-median crack*). Za izračunavanje žilavosti loma meri se dužina c od sredine otiska do vrha pukotine (slika 3.7.a). Pukotine koje se javljaju samo u produžetku dijagonala otiska Vickers-ovog indentora su radijalne Palmqvist-ove pukotine [156] i ne prostiru se ispod samog otiska. Njihova dubina često ne prevazilazi dubinu samog otiska. U tom slučaju se meri dužina l od kraja otiska do vrha pukotine (slika 3.7.b). Iz ovoga sledi da je od velike važnosti poznavanje tipa pukotine koji se javlja u određenom slučaju. Uopšte uvezši, radijalno-

¹ U referenci [155] je dat detaljan prikaz veličina koje su razni autori povezali sa krtošću materijala.

² Oznaka K_{lc} potiče od pretežne opredeljenosti da je za žilavost loma uzet tzv. Mod I (mod otvaranja ili rastezanja (*opening or tensile mode*), iako i Mod II (klizanje (*sliding*)) i Mod III (kidanje (*tearing*))) mogu doprinositi pojavi pukotina.



Slika 3.7. Poređenje radijalno/središnjih (a) i Palmqvist-ovih pukotina (b) oko Vickers-ovog otiska.

središnji tip pukotina se javlja kod materijala sa niskim vrednostima žilavosti loma; materijali sa velikom žilavošću ispoljavaju Palmqvist-ov tip pukotina. No, kod većine materijala se javljaju oba tipa pukotina, zavisno od primenjene sile. Jedan od jednostavnijih načina da se utvrdi o kojem tipu pukotina je reč je poliranje površinskog sloja. Središnje pukotine će uvek ostati povezane sa otiskom, dok će Palmqvist-ova pukotina postepeno nestajati [157,158]. Drugi način je računanje odnosa dužine pukotine i polovine dužine dijagonale otiska c/a za svaki napravljeni otisak. Empirijski, ako je c/a veće od 2.5, pukotine se mogu svrstati u grupu radijalno-središnjih, a ispod te vrednosti u Palmqvist-ov tip pukotina [159].

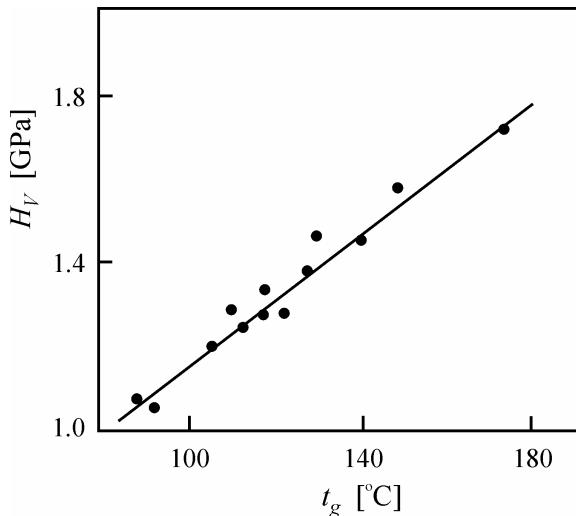
Problemi kod korišćenja Vickers-ove indentacione metode za određivanje žilavosti loma K_{Ic} odnose se uglavnom na razlike u rezultatima u poređenju sa vrednostima dobijenim nekim drugim metodama. Pored toga, tačnost sa kojom se mere dužine pukotina, nemogućnost potpunog opredeljivanja tipa pukotina, pojava lateralnih pukotina, kao i raznolikost jednačina za indentacionu žilavost loma koje se u literaturi pojavljuju takođe mogu biti uzroci neujednačenosti dobijenih rezultata. Osim toga, stanje u kome se nalazi površina uzorka može znatno uticati na dužinu i rasprostiranje pukotina. Naponi, koji mogu biti ili kompresivni ili tenzilni, smanjuju ili povećavaju, respektivno, dužinu pukotina u odnosu na slučaj bez prisutnih naponi, koji su često posledica prethodne mehaničke pripreme uzorka za indentacionu analizu [160]. Ponton i Rawlings [161,162] su generalizovali pomenute jednačine u sledeći oblik:

$$K_{lcM} = \alpha \left(\frac{E}{H_V} \right)^q \frac{P}{c^{3/2}} \quad c = a + l \quad (3.7)$$

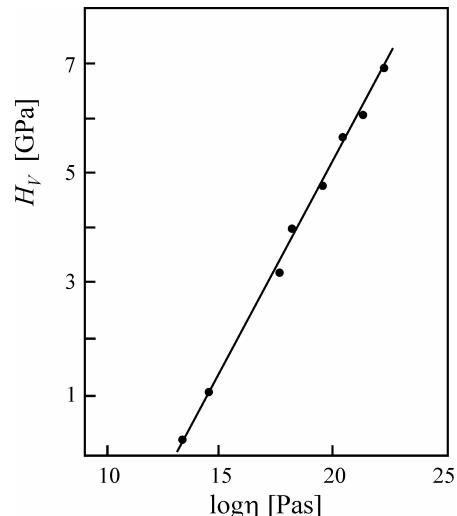
za radijalno/središnje pukotine, i:

$$K_{lcP} = \beta \left(\frac{E}{H_V} \right)^r \frac{P}{al^{1/2}} \quad (3.8)$$

za Palmqvist-ove pukotine. Koeficijenti α i β i eksponenti q i r uzimaju različite vrednosti u zavisnosti od autora.



Slika 3.8. Međuzavisnost mikrotvrdoće H i temperature ostakljavanja t_g za halkogenidna stakla tipa Al–As–Te [163].



Slika 3.9. Međuzavisnost mikrotvrdoće H_V i viskoznosti η kod nekih neorganskih stakala [164].

Na kraju ovog pregleda mehaničkih karakteristika materijala treba reći da su mnoge od njih, na čiju veličinu dominantan uticaj ima međučestična interakcija, povezane međusobno ili sa drugim fizičkim osobinama. Kod stakala je eksperimentalno potvrđena međuzavisnost mikrotvrdoće H i modula smicanja G , sa jedne strane, i temperature ostakljavanja T_g , sa druge strane [3]. Na slici 3.8. je predstavljen primer funkcije $H_V=f(t_g)$ za sistem halkogenidnih stakala Al–As–Te [163]. Veza između mikrotvrdoće i Young-ovog modula elastičnosti takođe je često uočena, a koeficijent proporcionalnosti sadrži i Poisson-ov broj μ [1]. Na kraju, evidentirana je i međuzavisnost mikrotvrdoće H_V sa koeficijentom viskoznosti η oblika [164]:

$$H = A \ln \eta - H_o \quad (3.9.)$$

gde su A i H_o – konstante. Pomenuta funkcija je prikazana na primeru nekih neorganskih stakala na slici 3.9.

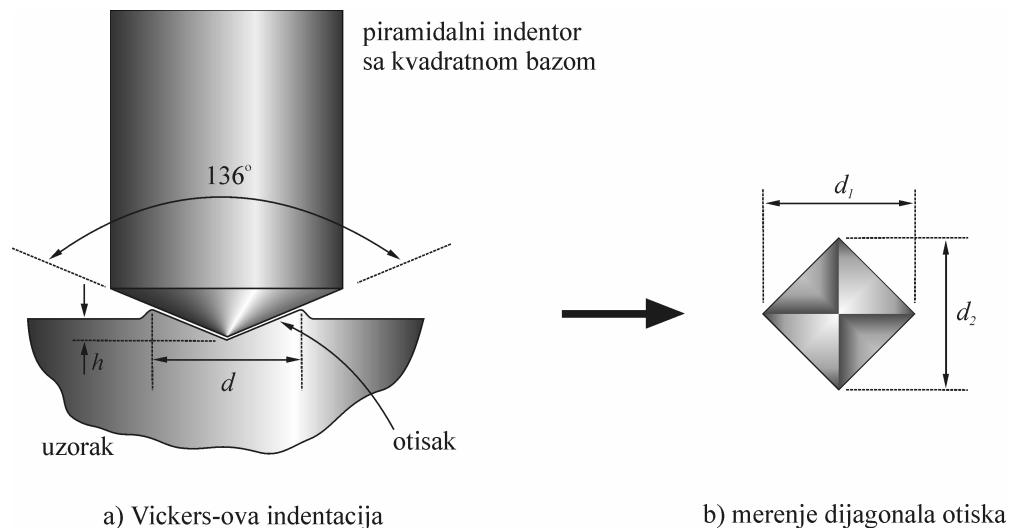
3.2. Mehaničke osobine stakala tipa $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

Na pseudobinarnom sistemu stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ prvo su izvršena indentaciona merenja mikrotvrdoće po Vickers-u H_V i ispitane su mogućnosti kvalitativne analize “efekta veličine otiska” (ISE) pomoću nekoliko, poslednjih decenija često primenjivanih modela. Proširenjem opsega sila opterećivanja indentora u Vickers-ovoj metodi i analizom nastalih pukotina oko plastičnih mikrootisaka određena je žilavost loma stakala K_{Ic} , kao i krtost B sa ciljem kompletiranja slike njihovih mehaničkih osobina.

Za merenje mikrotvrdoće na ispitivanim staklima primenjena je indentaciona Vickers-ova metoda u kojoj se dijamantski indentor u obliku piramide sa kvadratnom osnovom i uglovima između pljosni od 136° (slika 3.10.) utiskuje u uzorak. U kvalitativnom smislu, veličina mikrotvrdoće H_V se određuje preko dimenzija otiska d (srednja vrednost dužina dijagonala, u [m]; $d = (d_1 + d_2)/2$) koji ostavlja indentor u materijalu kada se na njega deluje određenom silom opterećenja P (u [N]):

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad [\text{GPa}] \quad (3.10)$$

gde je 1.8544 vrednost konstante k u relaciji (3.5) koja opisuje geometriju indentora. Pošto izmerene veličine otisaka veoma zavise od uslova izvođenja eksperimenta i od pripreme uzorka, neophodno je pridržavati se određenih postupaka. Komadi stakala, debljine ne manje od 2 mm i površine 20-tak mm^2 , zatapaju se prvo u epoksi-smolu (ili neki drugi sličan materijal koji drži uzorak) pomoću posebne prese. Zatim se podvrgavaju mehaničkoj obradi, tj. poliraju se do ogledalskog sjaja pomoću abrazivnih prahova različite krupnoće zrna i disperzija za poliranje radi boljeg uočavanja granica otisaka i merenja njihovih dimenzija i dimenzija pukotina nastalih pri većim silama opterećenja na indentor. Osim toga, veličine otisaka zavise i od brzine opterećivanja i rasterećivanja indentora, kao i od vremena zadržavanja sile opterećenja na Vickers-ovu piramidu. Uobičajeno je da se na indentor deluje silom ne kraće od 15–20 s, a da brzina skidanja, otpuštanja ne bude veća od $1 \mu\text{m}/\text{s}$. Kraća vremena delovanja indentora uzrokuju pojavu manih otisaka, a brže rasterećivanje ostavlja veće otiske [165].



Slika 3.10. Geometrija Vickers-ovog indetora; d_1, d_2 – dijagonale otiska; h – dubina.

Za određivanje mikrotvrdoće korišćen je metalurški mikroskop tipa REICHERT MeF2, sa odgovarajućim dodatnim priborom. Merenja su vršena za različite mase opterećenja (tabela 3.1.). Nakon pojave prvih pukotina oko otisaka, sila opterećenja nije dalje povećavana kod datog uzorka stakla. Naime, veličina mikrotvrdoće za veća opterećenja postaje irelevantna jer se sad deo energije koju vrši indentor (rad sile

opterećenja) troši na stvaranje pukotina u produžetku dijagonala mikrootiska umesto samo na zgušnjavanje materijala. Dobijeni otisci su manji od očekivanih, a vrednosti mikrotvrdoće postaju veće nego u slučaju bez pojave pukotina i samim tim neprihvatljive. Broj napravljenih otisaka za svako opterećenje je minimalno 4–5, a rezultati su statistički obrađeni uz korišćenje korekcionih faktora u slučaju manjeg broja merenja.

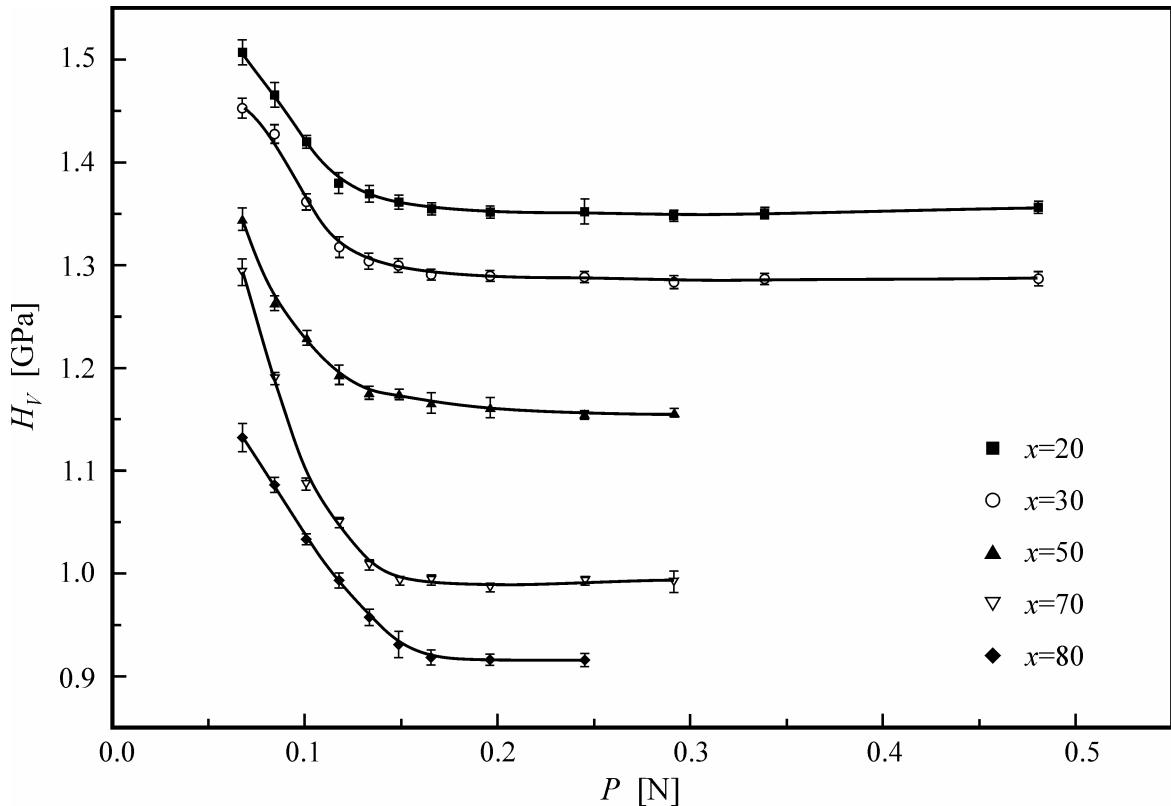
Za određivanje žilavosti loma K_{lc} korišćena je Vickers-ova indentaciona metoda. Na materijale je primenjena sila opterećenja od 490 mN da bi bio zadovoljen uslov da je odnos dužine pukotine c (od centra otiska do vrha pukotine) i polovine dužine dijagonale a najmanje jednak ili veći od 2.5, jer u tom slučaju skoro sa sigurnošću se može tvrditi da su pukotine tipa radijalno-središnjih. Tada se može primeniti odgovarajući model analize za određivanje žilavosti loma. Upravo činjenica da se u literaturi mogu naći različiti modeli za tumačenje eksperimentalnih rezultata uslovila je da se u interpretaciji mehaničkih karakteristika stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ pride sa stanovišta više teorija kako bi se što sveobuhvatnije definisala ova svojstva. Stoga će u delu teksta koji sledi biti data interpretacija merenih vrednosti i njihova tumačenja na bazi nekoliko opšteprihvaćenih modela.

3.2.1. Mikrotvrdoća i analiza ISE

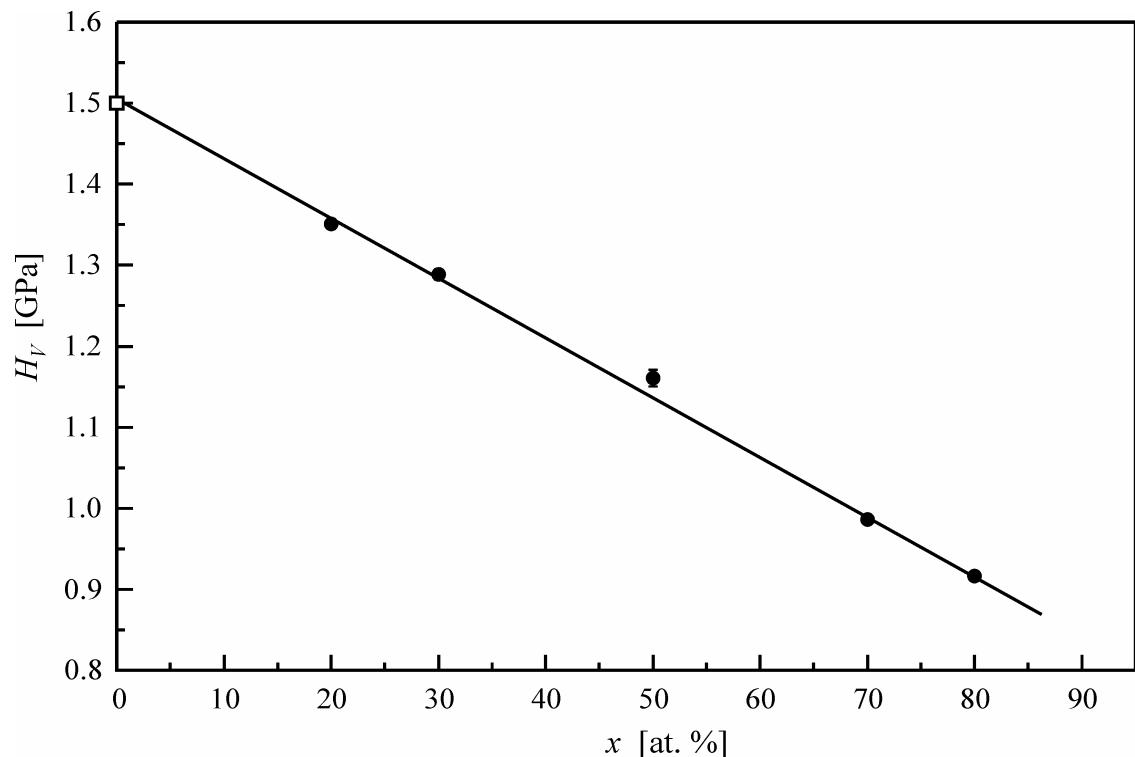
Eksperimentalne vrednosti izmerene Vickers-ove mikrotvrdoće na uzorcima stakala iz sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($x=20, 30, 50, 70, \text{ i } 80 \text{ at. \%}$) [166-168] sa odgovarajućim statističkim greškama (slika 3.11.), kao i odgovarajuće srednje vrednosti dijagonala otisaka navedene su u tabeli 3.1. Jasno se uočava opadanje veličine H_V sa povećanjem sadržaja SbSI. Uvođenjem antimona (ali i sumpora i joda) u većim količinama očigledno se narušava strukturalna mreža koju čine selenidi arsena i antimona ($As_2Se_3, AsSe, Sb_2Se_3$). Usložnjava se sastav i pojava novih molekula u mreži slabi njenu povezanost. U sastavima sa $x \geq 50 \text{ at. \%}$ počinje dominacija strukturalnih jedinica sa sumporom i jodom u svom sastavu ($Sb_2S_3, SbSI$), a mikrotvrdoća pokazuje linearan opadajući trend u celom intervalu koncentracija. To se može videti na slici 3.12., na kojoj su date vrednosti H_V za svaki uzorak stakla pri opterećenju gde ona postaje približno konstantna ($P=196.2 \text{ mN}$). Linearna zavisnost je očigledna i njen analitički oblik je:

$$H_V = 1.51(1) - 0.0073(2)x \quad [\text{GPa}] \quad (3.11)$$

Poznavanje ove funkcije omogućuje da se interpolacijom predvidi vrednost mikrotvrdoće (u oblasti konstantnih, od opterećenja nezavisnih vrednosti) za sve eventualne sastave koje pokriva ispitivani sistem ($x=20\text{--}80 \text{ at. \%}$), pa delom čak i izvan tog opsega koncentracija. Tome ide u prilog činjenica da se ekstrapolacijom ove zavisnosti dobija odlično poklapanje sa literaturnom vrednošću H_V za As_2Se_3 (simbol \square na ordinatnoj osi, za $x=0$) od 1.50 GPa [29]. Osim toga, treba reći i da su vrednosti mikrotvrdoće u opsegu uobičajenih za ovaj tip jedinjenja, što govori o tome da je su preovladajuće hemijske veze unutar, kao i između strukturalnih jedinica, kao i kod drugih halkogenidnih stakala sličnog sastava.



Slika 3.11. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od sile opterećenja P uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.



Slika 3.12. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od sastava x uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ [167,168]: sila opterećenja $P=196.2$ mN; \square – As_2Se_3 [29].

Tabela 3.1. Mikrotvrdča stakala u sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$

Zapažena je, takođe, promena mikrotvrdoće sa silom opterećenja kod svih uzoraka ili tzv. "efekat veličine otiska" (ISE), uobičajen ne samo za stakla i druge amorfne materijale, već i za brojne kristalne strukture. Kako je reč o opadajućoj funkciji $H_V=f(P)$, u pitanju normalni ISE.

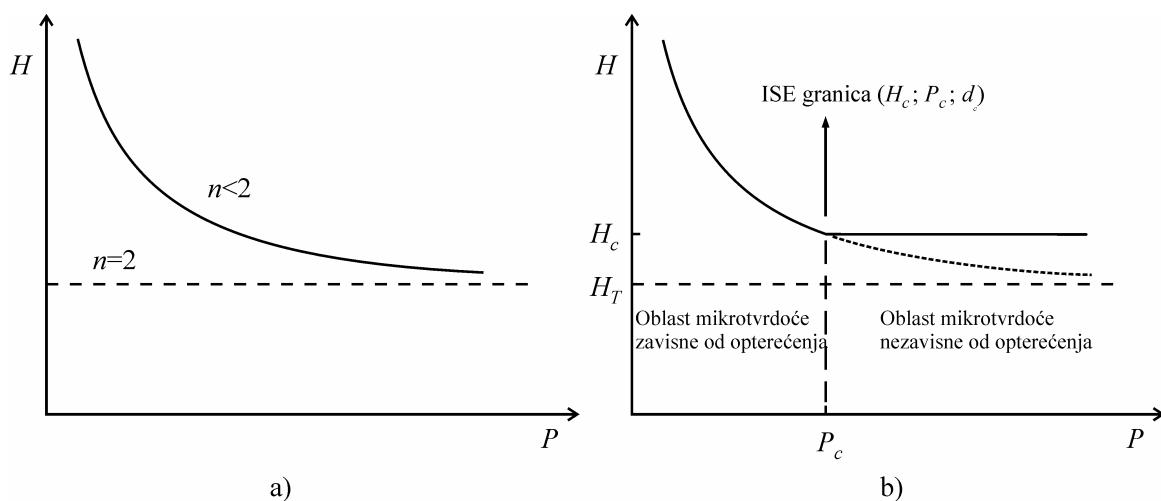
Meyerov zakon

Najjednostavniji način opisivanja ISE odnosi se na primenu Meyer-ovog zakona [169], koji je originalno korišćen za određivanje tvrdoće metala u Brinell-ovom testu, ali je u nekim slučajevima pokazao zadovoljavajuće rezultate i kada se radi o Vickers-ovoj, a naročito Knoop-ovoj mikrotvrdoći. Reč je o zavisnosti sile opterećenja P od dijagonale otiska d oblika:

$$P = Ad^n \quad (3.12)$$

gde je A – konstanta karakteristična za materijal, a n Meyer-ov ili logaritamski indeks (eksponent) koji izražava stepen zakrivljenosti krive tvrdoća-opterećenje (slika 3.13.a). Parametar A se može uzeti i kao standardizovana vrednost tvrdoće koja odgovara referentnoj vrednosti dijagonale otiska d [170]. Osim toga, opšte je prihvaćeno [135] da eksponent n karakteriše tvrdoću materijala i što je niža njegova vrednost, to je teže plastično deformisati materijal. Poređenjem jednačina (3.5) i (3.12) primećuje se da u slučaju kada je $n=2$, veličina tvrdoće se ne menja sa promenom sile opterećenja. Za $n<2$ (uobičajeno $1 < n < 2$), tvrdoća opada sa porastom opterećenja (normalni ISE), dok je za $n>2$ reč o obrnutom ISE. Prema tome, ISE se odnosi na odstupanje vrednosti indeksa n od broja 2, odnosno na opštu tendenciju promene tvrdoće pri promeni opterećenja na indentor.

Na slici 3.13.b) je prikazan realan slučaj krive $H=f(P)$ na kojoj se uočava diskretna prelazna tačka na kojoj tvrdoća postaje približno konstantna (H_c), tj. nezavisna od opterećenja. Njoj odgovaraju veličine sile P_c i dijagonale otiska d_c i prema nekim autorima



Slika 3.13. Opšti dijagrami zavisnosti "mikrotvrdoća – indentaciono opterećenje":

- a) $H=\text{const.}$ za $n=2$ i H opada sa opterećenjem za $n<2$;
- b) razgraničenje oblasti funkcije $H=f(P)$.

[155] ovo je mesto kada tvrdoća menja ponašanje od deformaciono-dominantnog ka pukotinski-dominantnom. Drugim rečima, iznad ovog graničnog opterećenja se javljaju pukotine u okolini otiska i/ili ispod površine u slučaju dovoljno velike sile [171]. Posledica toga je da mikrotvrdoća praktično ne dostiže svoju pravu vrednost (H_T), već nešto ranije postaje konstanta, tj. realno ima nešto više vrednosti nego što se mogu dobiti u analizi ISE.

Ove granične vrednosti, odnosno koordinate diskretnе tačke prelaza u slučaju proučavanih stakala tipa $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ne mogu se odrediti sa velikim stepenom tačnosti jer su promene u nekim slučajevima postepene i slabo definisane. Realizacijom linearnih fitova delova zavisnosti $H_V=f(P)$ za $d < d_c$ i za $d > d_c$, tj. u njihovom preseku, dobija se veličina granične sile P_c , a iz opšte relacije za mikrotvrdoću (jednačina (3.5)), uzimanjem da je $H=H_c$, može se odrediti i veličina odgovarajuće dijagonale otiska d_c . Na slici 3.14. se vide tačke prelaza veličine tvrdoće u oblast konstantnih vrednosti, a u tabeli 3.2. su navedene koordinate ovih tačaka.

Primena Meyerovog zakona u tumačenju ISE kod stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ prikazana je preko grafičkih zavisnosti (slika 3.15.):

$$\log P = \log A + n \log d \quad (3.13)$$

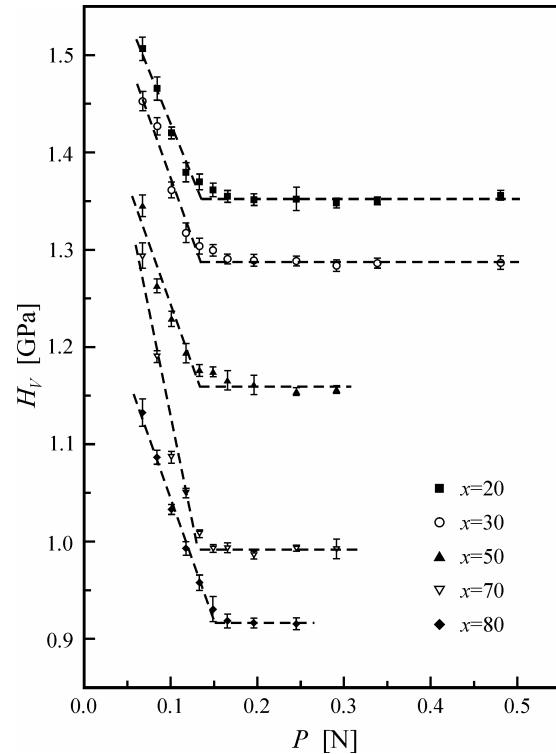
Tabela 3.2. Mikrotvrdoća nezavisna od opterećenja H_{Vc} i koordinate prelazne tačke P_c i d_c za stakla u sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

x [at.%]	H_{Vc} [GPa]	P_c [N]	d_c $[10^{-6} \text{ m}]$
20	1.352	0.1357	13.64
30	1.287	0.1352	13.96
50	1.159	0.1340	14.64
70	0.9917	0.1318	15.70
80	0.9168	0.1508	17.46

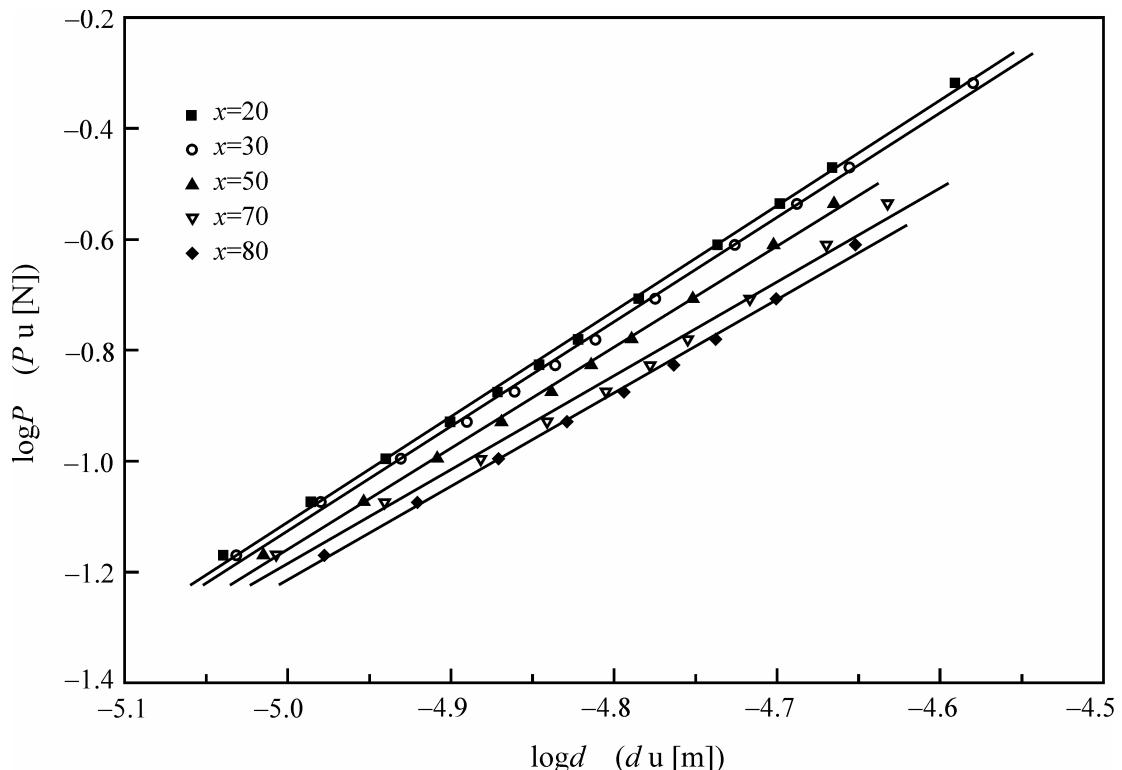
Tabela 3.3. Parametri A i n iz Meyer-ove analize ISE za stakla u sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

x [at.%]	A $[10^8 \text{ Nm}^{-n}]$	n	CC *
20	2.538	1.903	0.99936
30	2.019	1.886	0.99916
50	0.911	1.824	0.99695
70	0.189	1.692	0.996
80	0.159	1.683	0.9987

* CC – korelacioni koeficijent

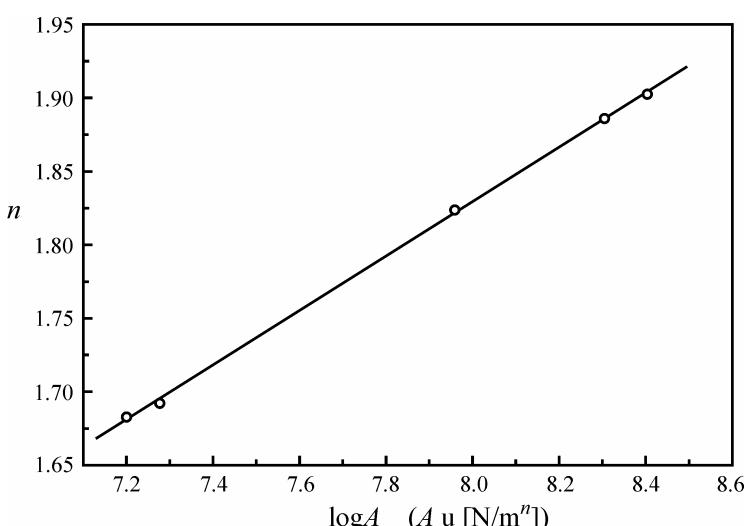


Slika 3.14. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od sile opterećenja P uzorka stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.



Slika 3.15. $\log P$ u funkciji od $\log d$ u saglasnosti sa Meyer-ovim zakonom za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Iz nagiba ovih linearnih funkcija i preseka sa ordinatom određeni su parametri A i n i prikazani u tabeli 3.3. Vrednost Meyer-ovog indeksa za sve materijale je manja od 2 i opada sa povećanjem sadržaja antimona. Oba parametra se smanjuju sa uvođenjem antimona i povećanjem sadržaja antimon sulfojodida, pri čemu se istovremeno smanjuje veličina Vickers-ove mikrotvrdoće H_V . Međuzavisnost veličina n i A predstavljena je na slici 3.16. u obliku stroge linearne funkcije $n=f(\log A)$ koja se može izraziti eksplisitno preko:



Slika 3.16. Parametar n u funkciji od $\log A$ iz Meyer-ove analize ISE za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

$$n = 0.345 + 0.186 \cdot \log A \quad (3.14)$$

Takođe se uočava obrnuti trend međuzavisnosti n i A u poređenju sa nekim rezultatima na polikristalnim keramikama [135,172]. Međutim, poznavanje pomenute korelacije, izgleda, nema veći značaj za razumevanje ISE zbog činjenice da parametar A zavisi od sistema jedinica korišćenog u dobijanju podataka indentacije. Drugim rečima, trendovi pona-

šanja $n=f(\log A)$ mogu imati različiti oblik (rastući ili opadajući) u zavisnosti od izabranih jedinica za P i d [173]. Osim toga, Meyer-ov zakon ne predviđa pojavu diskretne tačke prelaza između mikrotvrdoće zavisne i nezavisne od opterećenja [155].

Model elastično-plastične deformacije

Kao posledica nedostataka u Meyer-ovom zakonu, tj. činjenice da do danas još nije potpuno razumljivo fizičko značenje eksponenta n , niti je dato fizičko tumačenje međuzavisnosti parametara n i A [174], pojavili su se novi modeli i pristupi analizi eksperimentalnih podataka mikrotvrdoće vezano za ISE. Jedan od njih je i model elastično/plastične deformacije (EPD) ili model elastičnog oporavka. Naime, u indentacionim merenjima mikrotvrdoće dimenzije veličine otiska se mere nakon skidanja indentora sa uzorka, što je praćeno delimičnim smanjenjem otiska usled elastičnog oporavka materijala [175], a time se povećavaju vrednosti kalkulisane tvrdoće. Iz tog razloga, Tarkanian i saradnici [176] su predložili korekciju merene dijagonale otiska d za neku vrednost d_o i izraz za tzv. stvarnu tvrdoću H_T materijala:

$$H_T = k \frac{P}{(d + d_o)^2} \quad (3.15)$$

gde je k – konstanta koja zavisi od oblika indentora. I neki drugi autori su uveli slične korekcije da bi poboljšali analizu ISE uzevši u obzir pojavu elastičnog oporavka novostvorenih slojeva plastične deformacije [177] i/ili tupost (*blunting*) tipa indentora [148], što je rezultiralo sledećom jednačinom:

$$P = B(d + d_o)^2 \quad (3.16)$$

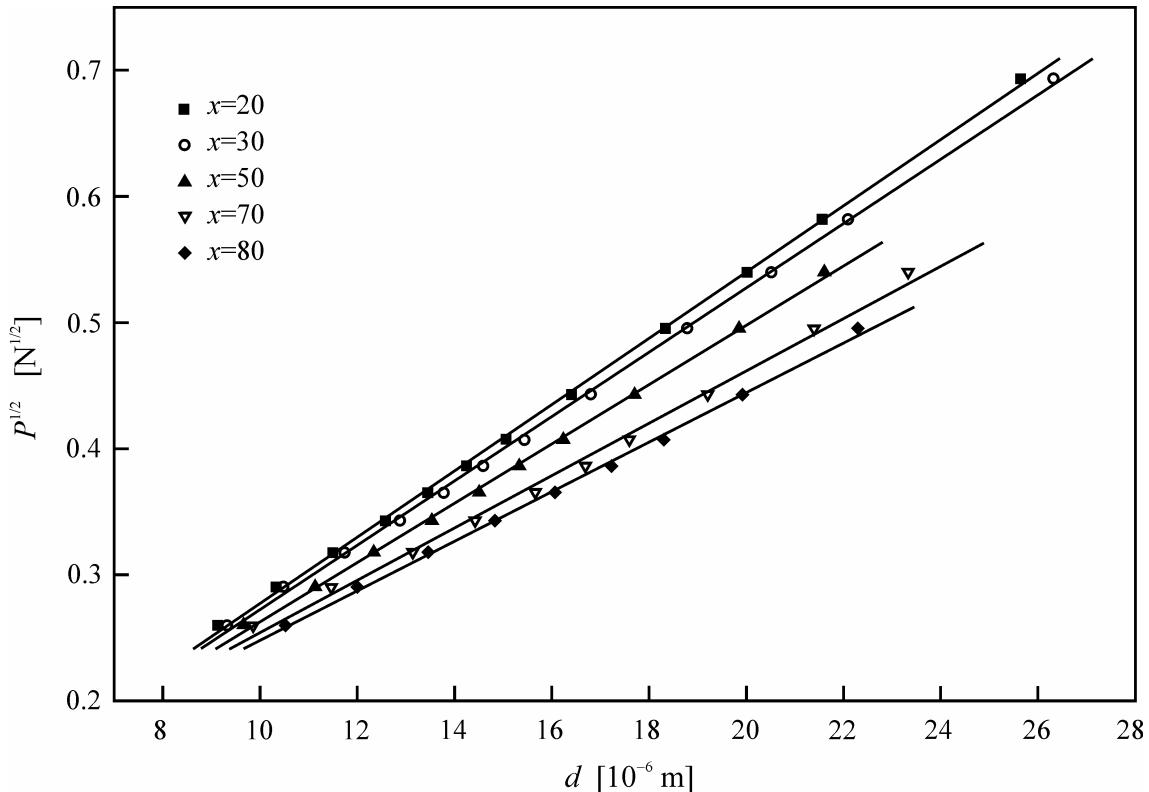
gde je $B=H_T/k$ konstanta koja karakteriše stvarnu tvrdoću i nezavisna je od opterećenja. Parametar d_o je korekcija dijagonale otiska i opisuje, u stvari, susceptibilnost materijala u pogledu ISE. Definiše se kao razlika između dužine dijagonale otiska pre i posle relaksacije, tj. elastičnog oporavka. U tom smislu se uzima da je d_o nezavisna veličina od opterećenja i da predstavlja svojstvo materijala. Za većinu materijala iznosi od $1\div 2 \mu\text{m}$ i pokazuje da pri većim opterećenjima indentora i većim otiscima uticaj ISE na merenje tvrdoće brzo opada.

Radi analize eksperimentalnih vrednosti P i d za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ na bazi EPD modela grafički su prikazane linearne zavisnosti dobijene iz jednačine (3.16) (slika 3.17.):

$$P^{1/2} = B^{1/2}d_o + B^{1/2}d \quad (3.17)$$

Tabela 3.4. Parametri B i d_o iz EPD analize ISE za stakla u sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$

x [at.%]	B $[10^8 \text{ Pa}]$	d_o $[10^{-6} \text{ m}]$	$H_T = kB$ [GPa]	CC
20	6.895	0.572	1.279	0.99968
30	6.486	0.706	1.203	0.9996
50	5.514	1.195	1.023	0.99947
70	4.299	2.285	0.797	0.99761
80	3.843	2.682	0.713	0.99905



Slika 3.17. $P^{1/2}$ u funkciji od d u saglasnosti sa EPD modelom ISE za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Parametri B i d_o su dati u tabeli 3.4. Korekcije dijagonale otiska d_o imaju pozitivne i slične vrednosti kao što su zapažene i u keramikama što ukazuje na aktivnost sličnih mehanizama koji uzrokuju ISE i u ispitivanim staklima. Sa druge strane, veličine d_o ispoljavaju porast sa opadanjem tvrdoće materijala H_V , odnosno sa porastom sadržaja antimona. Dakle, najveći elastični oporavak se može pripisati materijalima složenije strukture.

Rezultat analize linearnih zavisnosti su i vrednosti parametra B , odnosno stvarne tvrdoće H_T koja se na osnovu njega izračunava. U odnosu na eksperimentalno uočene vrednosti mikrotvrdoće (tabela 3.2., kolona 2), zapaža se odstupanje ka nižim vrednostima od 5 do 20 %. Ovo odstupanje postaje sve veće kako se povećava parametar elastičnog oporavka d_o , odnosno sa većim sadržajem Sb, S i I. Izgleda kao da se u merenjima ne dostižu prave vrednosti mikrotvrdoće upravo zbog elastičnog oporavka (otisci su manji nego što bi realno trebalo da budu), ali treba ostaviti mogućnost da i drugi efekti utiču na prerano postizanje konstantne vrednosti na krivoj $H_V=f(P)$, tj. vrednosti nezavisne od opterećenja, kao što je, recimo, pojava mikropukotina oko i/ili ispod otiska.

Model ISE Hays-a i Kendall-a

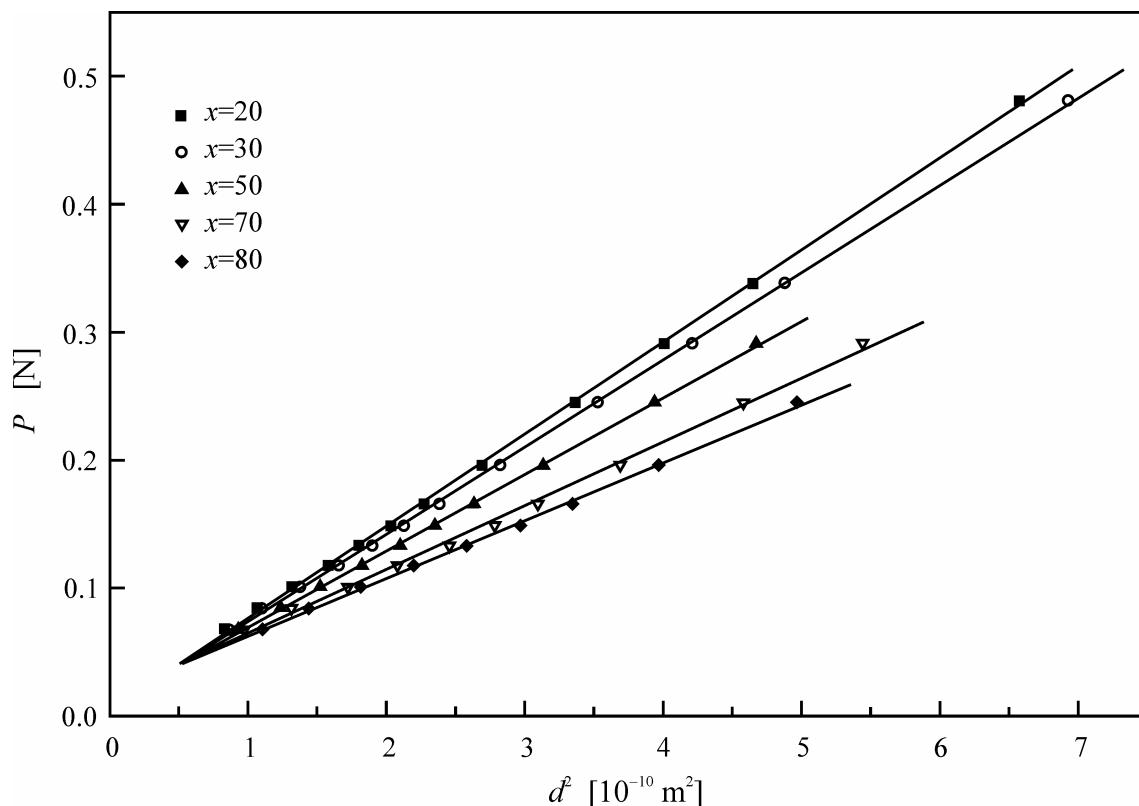
Hays i Kendall su ispitivali uticaj ISE u merenjima mikrotvrdoće po Knoop-u na brojnim materijalima [178]. To je rezultiralo konceptom koji predviđa postojanje izvesnog minimalnog opterećenja na indentor W (tzv. otpor testiranog uzorka – *test-specimen resistance*) ispod kojeg se ne javlja permanentni plastični otisak u materijalu, već samo

elastična deformacija, kao što su zapazili Gane i Bowden [179]. Uveli su pojam efektivne sile opterećenja P_{eff} koja predstavlja razliku između primjenjene sile u eksperimentu i parametra W i koja je u direktnoj vezi sa dijagonalom otiska preko relacije:

$$P_{eff} = P - W = Kd^2 \quad (3.18)$$

gde je K – konstanta nezavisna od opterećenja. Ova jednačina sugerira fundamentalnost Kick-ovog zakona [180] i da Meyer-ov indeks n uvek ima vrednost 2 ako se uzme u obzir postojanje efekta W . Time se smatra da eksponent n nije osobina materijala, pa čak i da nema fundamentalnog fizičkog značaja [140]. Takođe se u ovom pristupu naglašava da veličina W nije vezana za dislokacione procese koji su prisutni u kristalnim materijalima, već za zgušnjavanje strukturne mreže i redukciju površinske viskoznosti [150].

Na slici 3.18. je prikazana zavisnost primjenjene sile opterećenja na indentor P od d^2 za stakla ispitivanog halkogenidnog sistema. Analiza linearnih zavisnosti daje vrednosti parametara W i K (tabela 3.5.), a visoki korelacioni faktori ukazuju na relativnu uspešnost jednačine (3.18) u opisivanju ISE. Kada se pogledaju vrednosti za otpor testiranog uzorka W , one rastu u pravcu porasta sadržaja antimon-sulfojodida, a takođe se može zaključiti da su relativno velike, naročito za sastave sa $x=70$ i 80 at. %. I u nekim ranijim istraživanjima kristalnih i amorfnih materijala je zapaženo da je ta minimalna sila koja može izazvati plastični mikrootisak prevelika da bi imala smisla, tj. da bi bila prihvativljiva [140,181,174]. Iz tog razloga treba ovaj model uzeti sa rezervom.



Slika 3.18. P u funkciji od d^2 u saglasnosti sa modelom ISE Hays-a i Kendall-a za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

Tabela 3.5. Parametri W i K iz analize ISE Hays-a i Kendall-a za stakla u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at.%]	W $[10^{-3} \text{ N}]$	K $[10^8 \text{ Pa}]$	$H_T = kK$ [GPa]	CC
20	4.66	7.191	1.333	0.99985
30	5.84	6.813	1.263	0.99984
50	9.21	5.991	1.111	0.99977
70	14.68	4.994	0.9261	0.99869
80	17.63	4.516	0.8376	0.99933

Model ISE “otpora proporcionalnog uzorku” Li-ja i Bradt-a

Neadekvatnost modela koji pokušavaju da objasne ISE rezultirala je pojavom modela “zakona održanja energije” (*energy-balance model*) i modela “otpora proporcionalnog uzorku” (*PSR – proportional specimen resistance*). Oba modela imaju za osnovu zavisnost sile opterećenja na indentor od dimenzije otiska u obliku polinomnog reda koji je originalno predložio Bückle [182]:

$$P = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 + \dots + a_n d^n \quad (3.19)$$

gde su a_i ($i=0, 1, 2, \dots, n$) konstante. Uobičajeno je da parametar a_0 predstavlja graničnu силу opterećenja nakon koje ostaje permanentni otisak u materijalu i najčešće ima tako malu vrednost da se u većini situacija može zanemariti. Bernhardt [183], a kasnije i Fröhlich [139] i Li i Bradt [150] su ograničili gornji niz na samo dva člana:

$$P = a_1 d + a_2 d^2 \quad (3.20)$$

Prema modelu zakona održanja energije, u idealnom slučaju, kada nema gubitaka energije, ukupni rad koji se izvrši prilikom utiskivanja indentora u materijal potroši se na formiranje permanentnog plastičnog otiska. To se može videti i iz osnovne relacije za mikrotvrdotoču (jednačina (3.5)), koja se može drukčije napisati:

$$Pd = \frac{H d^3}{k} = \beta H d^3 \quad (3.21)$$

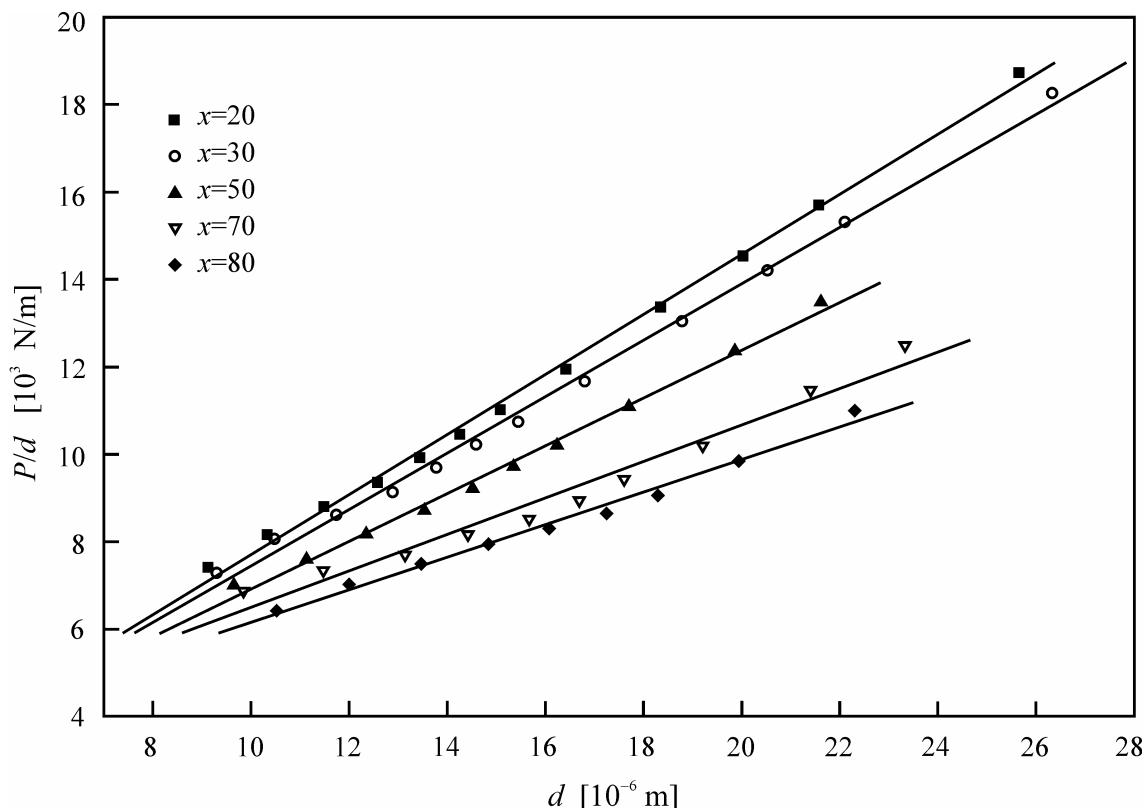
pri čemu je izvršeni rad na indentor direktno srazmeran veličini Pd . Međutim, uvek postoji neki gubitak energije prilikom pravljenja otiska. Jedan od uzroka leži u činjenici da se prilikom utiskivanja indentora na mestu njegovog kontakta sa materijalom povećava, iako ne mnogo, površina uzorka. Osim toga, površina se može povećati i kada se pojavljuju mikropukotine u produžetku dijagonala i/ili ispod otiska, a na gubitak energije utiču i eventualno formiranje hrpa (*pile-ups*) blizu otiska, migracije granica zrna, deformacija pora [184], pojave unutrašnjih defekata prilikom indentacije, ... [185]. U prvoj aproksimaciji se

uzima da je pomenuto povećanje površine proporcionalno d^2 , tako da relacija zakona održanja energije ima oblik:

$$Pd = \alpha d^2 + \beta H_T d^3 \quad (3.22)$$

i ekvivalentna je jednačini (3.20). Prema tome, član αd^2 reprezentuje komponentu energije utiskivanja indentora potrošenu uglavnom na gubitke prilikom promene površine uzorka i stvaranje pukotina, a član $\beta H_T d^3$ doprinos stvaranju permanentnog otiska, odnosno povezan je sa tvrdoćom nezavisnom od opterećenja [186]. Prema nekim autorima [152] i ovaj model opisivanja ISE nije sasvim adekvatan, jer daje visoke vrednosti za doprinos promeni površinske energije (α). Osim toga, neke analize jednačine (3.20) su pokazale da se ona ne može direktno primeniti na eksperimentalne podatke jer je zanemaren uticaj grešaka, koje su posledica elastičnog oporavka otiska [145], optičke rezolucije objektiva mikroskopa [187] i/ili osetljivosti merne ćelije [188].

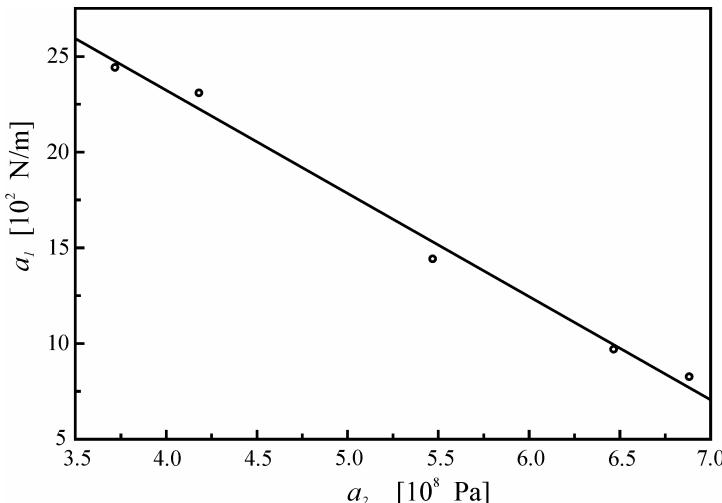
Li i Bradt [140,150] su, međutim, krenuli sa stanovišta modela Haysa i Kendalla u analizi ISE. Takođe su pretpostavili da postoji neka efektivna sila opterećenja koja je preko Kick-ovog zakona povezana sa d^2 i koja predstavlja razliku primenjene sile i nekog parametra (jednačina (3.18)). Za razliku od modela Haysa i Kendalla, ovaj parametar nije konstanta, već je direktno proporcionalan dimenziji otiska, tako da važi:



Slika 3.19. P/d u funkciji od d u saglasnosti sa PSR modelom ISE Li-ja i Bradt-a za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

Tabela 3.6. Parametri a_1 i a_2 iz PSR modela ISE za stakla u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at.%]	a_1 $[10^2 \text{ Nm}^{-1}]$	a_2 $[10^8 \text{ Pa}]$	$H_T = ka_2$ [GPa]	CC
20	8.272	6.881	1.276	0.99856
30	9.702	6.467	1.199	0.99816
50	14.42	5.468	1.014	0.99731
70	23.09	4.180	0.775	0.98571
80	24.42	3.719	0.690	0.99419



Slika 3.20. a_1 u funkciji od a_2 u saglasnosti sa PSR modelom ISE Li-ja i Bradt-a za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

preko geometrije indentora. Član $a_2 d^2$ je vezan za tvrdoču nezavisnu od opterećenja, odnosno za tzv. “stvarnu tvrdoču“.

Kod oba pristupa odgova-rajući parametri se mogu dobiti preko analize linearnih funkcija veličine P/d u funkciji d oblika:

$$\frac{P}{d} = a_1 + a_2 d \quad (3.24)$$

Na slici 3.19. je prikazana ova zavisnost za sistem stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, a u tabeli 3.6. navedeni su parametri a_1 i a_2 . Veličine stvarne tvrdoče H_T su izračunate preko ka_2 i manje su od eksperimentalno izmerenih vrednosti za H_V (u području kada one postaju nezavisne od P). Prilično dobra korelacija postoji i između samih parametara a_1 i a_2 , koji reprezentuju elastične i plastične osobine uzorka, što je prikazano linearnom zavisnošću na slici 3.20. Takva međuzavisnost je ranije uočena i kod nekih drugih materijala [174] i korisna je za procenu ovih parametara (pa time i veličine mikrotvrdoće H_T) za sastave proučavanog sistema koji svojim sadržajem antimon-sulfojodida upadaju u interval između ispitivanih.

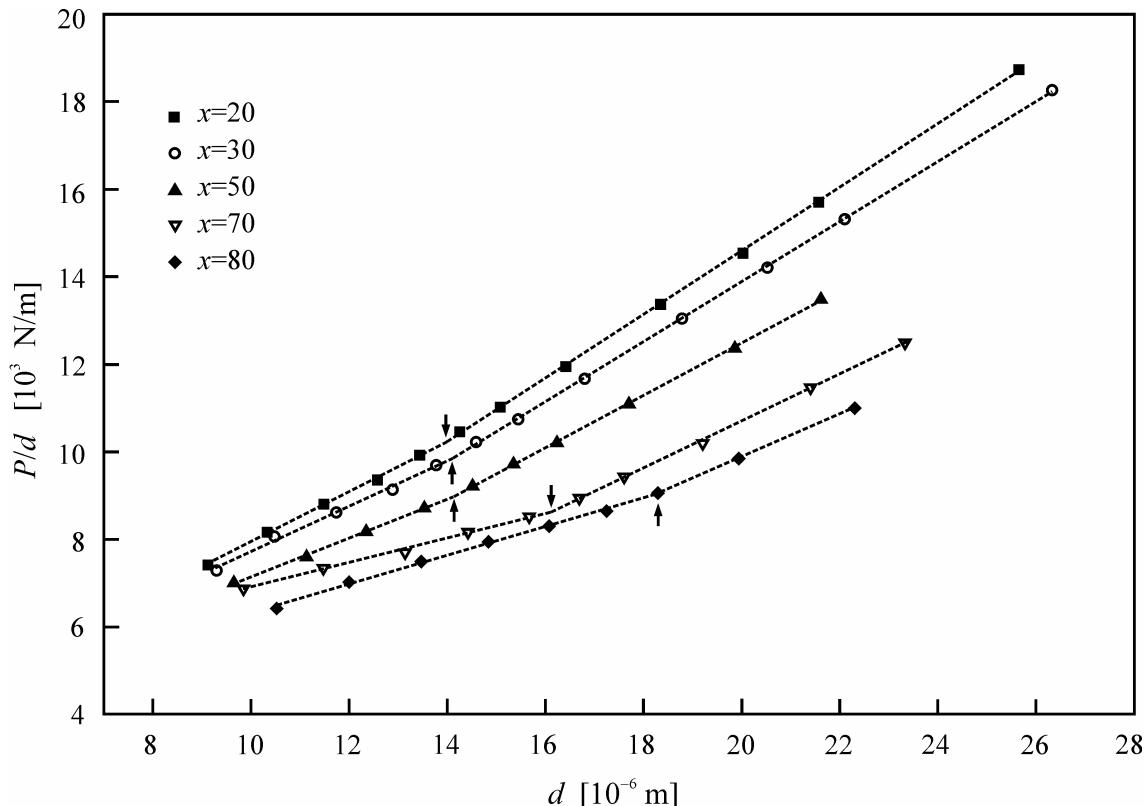
$$P_{\text{eff}} = (P - a_1 d) = a_2 d^2 \quad (3.23)$$

Nakon preuređivanja, dobija se relacija istog oblika kao i kod modela zakona održanja energije Bernhardt-a i Fröhlich-a (jednačina (3.20)). Razlika je samo u fizičkoj interpretaciji konstanti a_1 i a_2 , odnosno članova na desnoj strani jednačine. Veličina $a_1 d$ se ne pripisuje površinskoj energiji, već je to tzv. “otpor proporcionalan uzorku” testiranog materijala i rezultat je dva efekta: (i) elastičnog otpora uzorka i (ii) trenja između pljosni piridalnog indentora i uzorka. U prvoj aproksimaciji, $a_1 d$ se može predstaviti kao elastični otpor opruge sa suprotnim znakom u odnosu na primjenjenu silu opterećenja, pri čemu je dijagonala otiska u vezi sa njegovom dubinom

Modifikovani model "otpora proporcionalnog uzorku"

Pažljivom analizom eksperimentalnih podataka prikazanih funkcijom $P/d=f(d)$ (slika 3.19.) mogu se uočiti izvesna mala odstupanja od linearног oblika za ceo interval merenih veličina. Tačnije, kao da se mogu izdvojiti dve oblasti primenjenih sila opterećenja u kojima pomenuta funkcija menja nagib ili ponašanje. Ova pojava je zapažena kod svih sastava ispitivanog sistema, a takođe je konstatovana i kod raznih drugih materijala [155,181,189]. Uzroci preloma na funkcijama $P/d=f(d)$ mogu biti različiti. Ukoliko se menja samo nagib linearne funkcije, onda se najčešće radi o formiranju pukotina oko otiska pri nekim graničnim vrednostima primenjene sile P_c , odnosno veličine otiska d_c kada mikrotvrdoca prelazi u oblast vrednosti nezavisnih od opterećenja [190,159]. Sa druge strane, može se desiti i zakrivljenje funkcije $P/d=f(d)$.

Ukoliko se sada izvrši analiza linearne zavisnosti na odvojenim delovima funkcije $P/d=f(d)$ pri manjim, odnosno većim opterećenjima (slika 3.21.), dobijaju se dva seta podataka koji su predstavljeni u tabeli 3.7. Koordinate prelaznih tačaka se praktično poklapaju sa vrednostima u tabeli 3.2., koje su dobijene u preseku linearizovanih delova zavisnosti $H=f(P)$ u deformaciono-dominantnoj oblasti i pukotinski-dominantnoj oblasti (slika 3.13.). Međutim, za parametre a_1 i a_2 se može reći da se prilično razlikuju u te dve oblasti. U oblasti opterećenja $P>P_c$ analiza daje vrednosti stvarne tvrdoće H_T kao što daje i



Slika 3.21. P/d u funkciji od d u saglasnosti sa PSR modelom ISE Li-ja i Bradt-a za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

Tabela 3.7. Parametri a_1 i a_2 iz PSR modela ISE za stakla u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ izdvojeni za oblasti pre i posle prelaznih tačaka.

x [at.%]	$P < P_c$			$P > P_c$		
	a_1 [10^2 Nm^{-1}]	a_2 [10^8 Nm^{-2}]	H_T [GPa]	a_1 [10^2 Nm^{-1}]	a_2 [10^8 Nm^{-2}]	H_T [GPa]
20	22.23	5.71	1.060	0.40	7.28	1.349
30	25.27	5.18	0.961	1.51	6.87	1.274
50	26.94	4.44	0.823	5.13	5.98	1.109
70	41.13	2.79	0.518	-0.16	5.36	0.993
80	30.64	3.27	0.606	1.57	4.87	0.902

eksperiment, što je i razumljivo jer se radi o tvrdoći nezavisnoj od opterećenja. Vrednosti H_T za oblast $P < P_c$, iako su znatno niže od dobijenih u drugim modelima i u eksperimentu, trebalo bi, prema nekim autorima [155], da budu pravi pokazatelj mehaničke tvrdoće materijala. To je, pre svega, zato što su one rezultat analize ISE koja, bez obzira na ponašanje materijala pri većim opterećenjima, daje vrednosti koje materijal postiže u idealnim uslovima, kada se pukotine ne javljaju pri indentaciji, već se sva energija utiskivanja troši na formiranje plastičnog otiska.

Uzroci promene nagiba u zavisnostima $P/d = f(d)$ se mogu tražiti analizirajući model zakona održanja energije, u kojem nisu uzete u obzir eksperimentalne greške koje su posledica korišćene aparature. Da bi se uključili u razmatranje ovakvi neželjeni, ali uvek prisutni uticaji, prvo se definišu prave vrednosti primenjene sile P_o i rezultujuće veličine otiska d_o koje su povezane relacijom:

$$P_o d_o = \alpha d_o^2 + \beta H_T d_o^3 \quad (3.25)$$

Predloženo je nekoliko metoda za korekciju usled eksperimentalnih grešaka [191-193], ali najjednostavnija i opšteprihvaćena je da se merene vrednosti P i d modifikuju konstantnim greškama η i δ , respektivno, koje zavise od testiranog materijala, uređaja i uslova merenja [184]:

$$\begin{aligned} P_o &= P + \eta \\ d_o &= d + \delta \end{aligned} \quad (3.26)$$

Zamenom relacija (3.26) u jednačinu (3.25), dobija se novi oblik jednačine koji opisuje ISE:

$$P = c_0 + c_1 d + c_2 d^2 \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} c_0 &= \beta H_T \delta^2 + \alpha \delta - \eta \\ c_1 &= 2 \beta H_T \delta + \alpha \\ c_2 &= \beta H_T \end{aligned} \quad (3.28)$$

Relacija (3.27) odgovara polinomu sa 3 člana u kojem novi koeficijenti u sebi sadrže informacije o pravoj tvrdoći, površinskoj energiji i o eventualno prisutnim greškama merenja. Treba obratiti pažnju da je član c_2 zavisao samo od prave tvrdoće H_T ispitivanog materijala. Ako se gornja relacija uvrsti u izraz za tvrdoću, (3.5):

$$H = k \left(\frac{c_0}{d^2} + \frac{c_1}{d} \right) + kc_2 = \Delta H + H_T \quad (3.29)$$

primećuje se da član ΔH predstavlja razliku između izmerene i prave tvrdoće i smanjuje se sa povećanjem sile opterećenja i veličine otiska. Iz ovih razmatranja je jasno da efekti gubitka energije pri utiskivanju indentora (α) i pojave eksperimentalnih grešaka mogu biti jedan od osnovnih uzroka ISE.

Do relacije istog oblika Gong i saradnici [194,195] su došli analizirajući nedostatke PSR modela. Ovi nedostaci se, pre svega, odnose na odstupanje zavisnosti $P/d=f(d)$ od linearnosti, ali i na pojavu negativnih vrednosti parametra a_1 kod nekih materijala [189]. Osim toga, postavlja se pitanje koji parametar a_2 , odnosno koja vrednost tvrdoće sa kojom je u korelaciji, su pravi, ako postoji promena u toku, nagibu pomenute funkcije. Jedan od uzroka ove nelinearnosti u celom posmatranom opsegu merenih veličina može biti i u tome da je opis otpora uzorka prema plastičnoj deformaciji u PSR modelu nekorektan. Naime, u tom modelu je pretpostavljeno da je otpor materijala ka deformaciji sličan elastičnom otporu opruge. Činjenica je da su uzorci u većini ispitivanja mikrotvrdoće indentacionim tehnikama podvrgnuti mehaničkoj obradi i poliranju. Ovakvo mehaničko skidanje slojeva materijala može izazvati pojavu plastičnih deformacija i pukotina, odnosno zaostalog napona u uzorku, koji može biti kompresivni ili otpuštajući [196]. Ako je pretpostavka o otporu materijala $a_1 d$ kao elastičnom otporu opruge tačna, takva opruga pre mora biti u stanju sabijenosti ili istegnutosti, nego u stanju bez napona, pre nego što se na takvom materijalu izvrši indentaciono ispitivanje tvrdoće. Iz tog razloga je predložena popravka člana koji se odnosi na otpor materijala:

$$P_r = a_0 + a_1 d \quad (3.30)$$

gde je a_0 konstanta i odnosi se na zaostali površinski napon u testiranom uzorku materijala. jednačina u ovom modifikovanom PSR modelu koja povezuje silu opterećenja i dijagonalu otiska postaje:

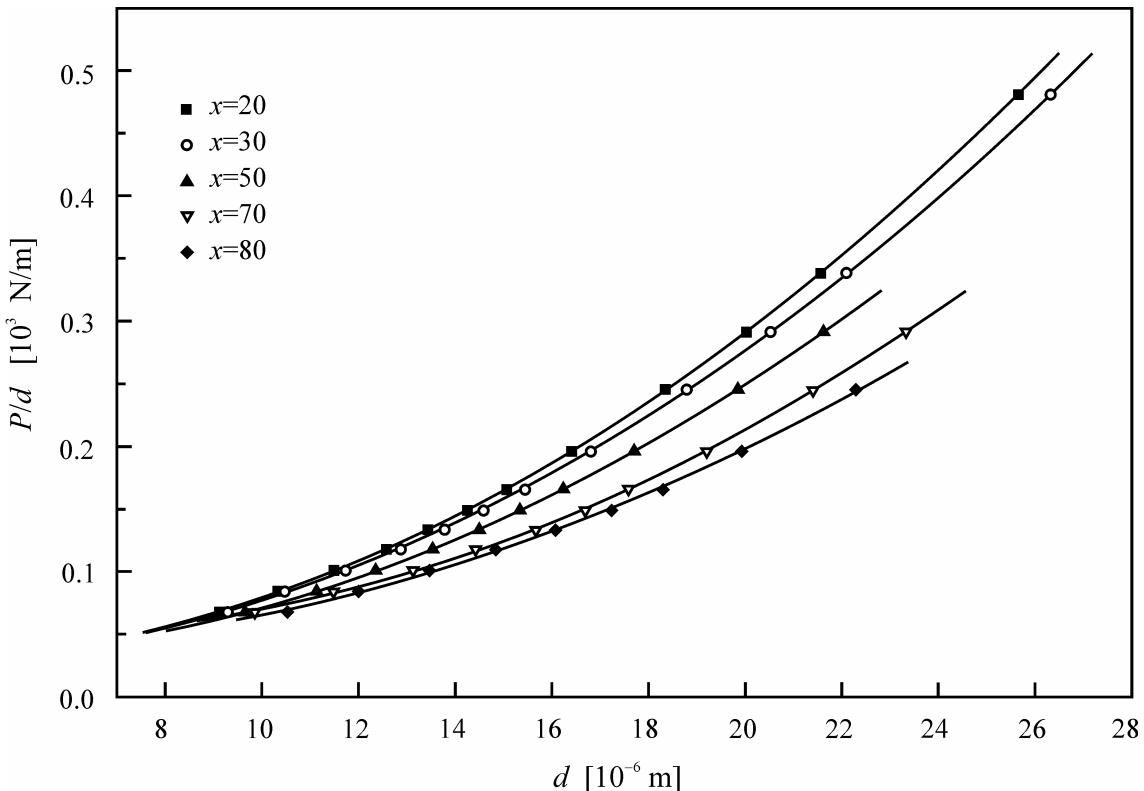
$$P = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 \quad (3.31)$$

Fizičko značenje parametara a_1 i a_2 ostaje isto kao i u jednačini izvornog PSR modela. Znači, a_1 se odnosi na doprinos površinskoj energiji ili na otpor uzorka prema elastičnoj deformaciji i na trenje između indentora i uzorka, dok je a_2 mera prave tvrdoće materijala. Parametar a_0 može biti pozitivan ili negativan u zavisnosti od dominirajućih zaostalih napona, da li su sabijajući (blizu površine) ili istegljujući (ispod površinskih slojeva) [196].

Tabela 3.8. Parametri c_0 , c_1 i c_2 iz modifikovanog PSR modela ISE za stakla u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

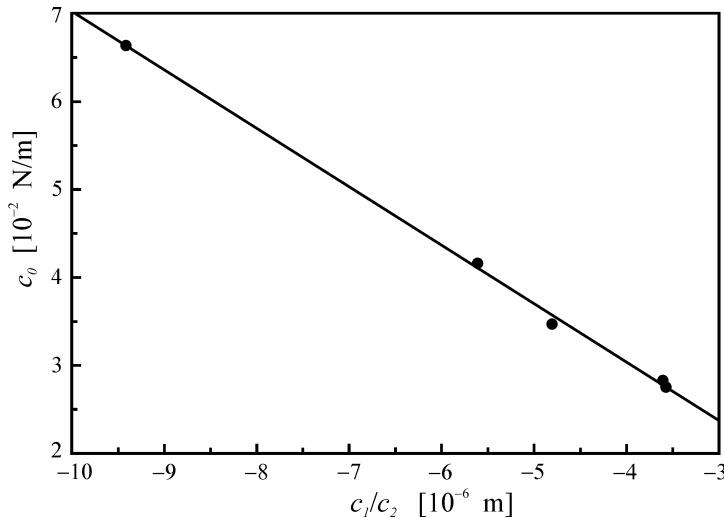
x [at.%]	c_0 [10^{-3} N]	c_1 [10^3 Nm^{-1}]	c_2 [10^8 Nm^{-2}]	$H_T = kc_2$ [GPa]	CC
20	27.54	-2.864	8.012	1.486	0.99998
30	28.22	-2.738	7.580	1.406	0.99995
50	34.71	-3.393	7.060	1.309	0.99998
70	66.36	-6.526	6.933	1.286	0.99973
80	41.60	-3.052	5.441	1.009	0.99917

Dakle, ove dve analize koje dovode do istog rezultata (jednačine (3.27) i (3.31)), tj. do pojave popravke c_0 u modelu zakona održanja energije, odnosno a_0 u modelu PSR, ukazuju na uticaj eksperimentalnih grešaka i prisustvo zaostalih površinskih naponskih stanja, kao na osnovne uzroke neadekvatnosti prethodnih modela. Treba, međutim, reći i to da su eksperimentalne greške obično male, a zaostala naponska stanja usled pripreme uzorka ograničene na veoma tanak sloj i zato mogu biti delimično, pa čak i kompletno eliminisana naknadnim poliranjem [189]. Modifikovana PSR metoda primenjena na uzorke stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ je prikazana na slici 3.22. preko zavisnosti $P=f(d)$, a rezultat primene polinomne regresione analize na eksperimentalne podatke su koeficijenti c_0 , c_1 i c_2 prikazani u tabeli 3.8. Na osnovu veličine a_2 je izračunata prava tvrdoća H_T . Negativne



Slika 3.22. P u funkciji od d u saglasnosti sa modifikovanim PSR modelom ISE za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

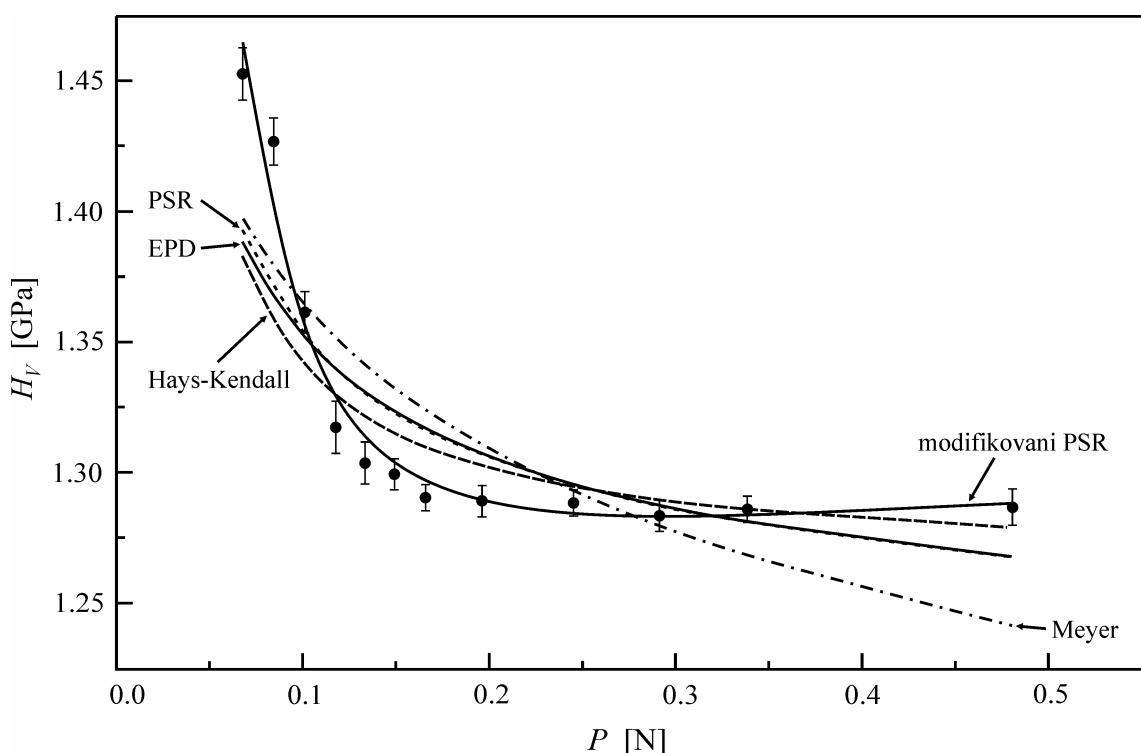
vrednosti parametra c_1 dobijene u analizi ukazuju da ni modifikovani PSR model ne nudi sasvim zadovoljavajuće objašnjenje ISE. Moguće je, međutim, da nema jedinstvenog faktora (mehanizma) koji utiče na pojavu ISE, već da je ukupna slika znatno složenija.



Slika 3.23. c_0 u funkciji od c_1/c_2 u saglasnosti sa modifikovanim PSR modelom ISE za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

3.23. je prikazana evidentna korelacija između parametara c_0 i c_1/c_2 koja govori tome u prilog i koja je i bila očekivana.

Saglasno analizi Li-ja i Bradt-a, a_1 i a_2 (odносно c_1 i c_2) se odnose na elastične i plastične osobine testiranog uzorka, respektivno. Takođe, veličina E/H (E je Youngov modul elastičnosti) je parametar materijala koji reprezentuje meru indentacionog zaostalog napona koji je rezultat neusaglašenosti plastične zone i okolne elastične matrice [197]. Analogno tome, c_1/c_2 se može tretirati kao mera zaostalog napona usled mehaničke obrade i poliranja. Na slici



Slika 3.24. Uporedni prikaz primenjenih modela analize ISE na eksperimentalne podatke mikrotvrdoće H_V u funkciji od sile opterećenja na indentor P kod uzorka stakla $(As_2Se_3)_{70}(SbSI)_{30}$.

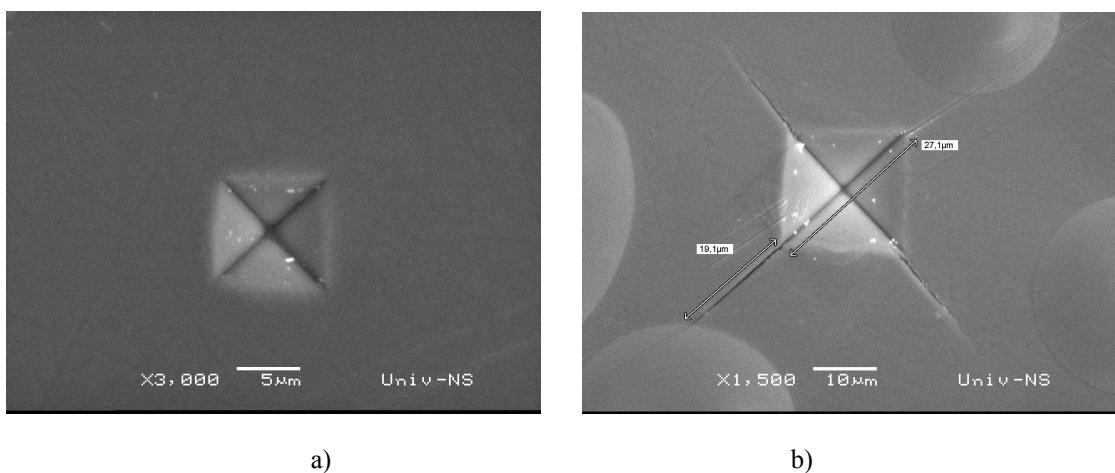
Iz svega prethodno iznetog, jasno se nameće potreba za nekom uporednom analizom. Na slici 3.24. su, pored eksperimentalno izmerenih vrednosti Vickers-ove mikrotvrdće za staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ (tačke na grafiku), date krive $H=f(P)$, koje se dobijaju zamenom ili dijagonale otiska d ili sile opterećenja P u izrazu za mikrotvrdoću (jednačina (3.5)) sa odgovarajućim izrazom koji definišu pojedini modeli (relacije (3.12), (3.16), (3.18), (3.20) i (3.27)). Zapaža se da najveće odstupanje kalkulisanih vrednosti H_V od eksperimenta ima model Meyer-a. Nešto bolji rezultat se dobija u modelu elastično/plastične deformacije i modelu “otpora proporcionalnog uzorku” i krive $H=f(P)$ za ove dve analize se praktično poklapaju. Model Hays-a i Kendall-a daje za korak približniji opis ponašanja mikrotvrdće pri promeni opterećenja. Modifikovani PSR model izuzetno dobro prati eksperimentalne tačke i najbolje oslikava pomenutu zavisnost kako u oblasti malih, tako i u oblasti većih opterećenja, gde se kao posledica indentacije pojavljuju pukotine u materijalu.

3.2.2. Žilavost loma i krtost

Pri određivanju žilavosti loma, u nedostatku informacija o Young-ovom modulu materijala, korišćena je relativno često primenjivana relacija koju su uveli Evans i Charles za radijalno/središnji tip pukotina [198]:

$$K_{lc} = 0.0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.32)$$

Izboru jednačine doprinosi i činjenica da su za primjeno odabранo opterećenje na indentor od 490 mN, pukotine kod svih ispitivanih uzoraka sistema stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, prema empirijskom kriterijumu o odnosu dužine pukotine i polovine dijagonale otiska $c/a \geq 2.5$, svrstane u grupu radijalno/središnjih. Na slici 3.25. prikazani su tipični SEM¹ snimci jednog otiska bez (a) i sa pukotinama u produžetku dijagonala (b). Ravne ivice

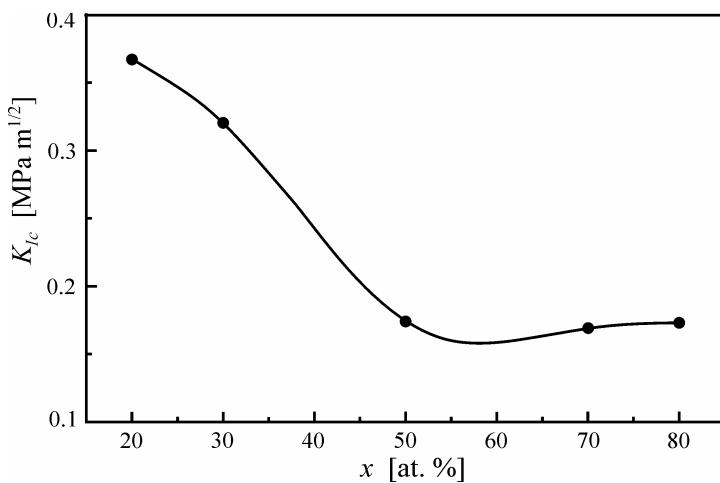


Slika 3.25. SEM snimci otiska bez (a) i sa pukotinama (b) u produžetku dijagonala na uzorku stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ [168].

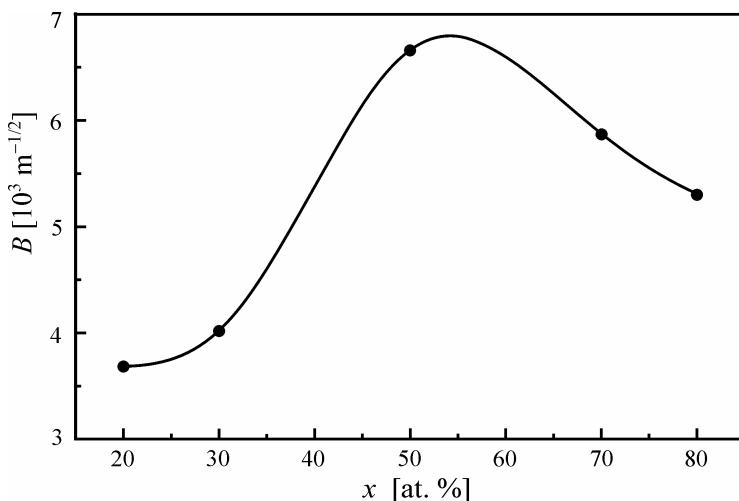
¹ SEM – skraćeno od engl. “scanning electron microscopy”.

Tabela 3.9. Žilavost loma K_{lc} i krtost B za uzorke stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

x [at.%]	K_{lc} [MPa m ^{1/2}]	B [10 ³ m ^{-1/2}]
20	0.367	3.68
30	0.320	4.02
50	0.174	6.66
70	0.169	5.87
80	0.173	5.30



Slika 3.26. Žilavost loma K_{lc} u funkciji sadržaja x (at. % SbSI) za uzorke stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.



Slika 3.27. Krtost B u funkciji sadržaja x (at. % SbSI) za uzorke stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

krtost B u zavisnosti od sastava materijala, a brojne vrednosti su navedene u tabeli 3.9. Složeniji sastavi ($x=50$ i 70 at. %) sa brojnim strukturnim jedinicama koje sadrže jedan ili drugi halkogeni element ($SbSI$, Sb_2S_3 , $AsSe$, $AsSb_3$ itd.) okarakterisani su i najvećom

površine oko otiska na slikama ukazuju da nije zapažen tzv. efekat "upadanja" (*sinking-in*) koji je uvek praćen konveksnim ivicama mikrootiska i koji je posledica elastičnog oporavka materijala nakon indentacije [199].

Rezultati žilavosti loma u funkciji sastava stakala su prikazani na slici 3.26. i u tabeli 3.9. U nauci o materijalima se uobičajeno smatra da što je tvrdi materijal,

žilavost loma je manja. Ovde se zapaža upravo suprotno i istovremeno stakla sa velikom Vickers-ovom mikrotvrdoćom ispoljavaju veliku žilavost loma. Slično ponašanje je primenjeno i kod nekih drugih sistema halkogenidnih stakala, kao na primer kod Ge-Se [153]. Porast sadržaja antimona, sumpora i joda u arsen-selenidnoj osnovi stakala smanjuje žilavost do sastava sa 50 at. % SbSI, nakon čega ostaje približno konstantna. Relativno niske vrednosti veličine K_{lc} ukazuju na sklonost materijala sa većim sadržajem antimona ka stvaranju pukotina pri mehaničkom tretmanu. Očigledna je slabija povezanost strukturne mreže u složenijim sastavima.

Tome u prilog idu i rezultati određivanja krtosti B ispitivanih stakala na osnovu relacije Lawn-a i Marshall-a [146,154] (jednačina (3.6.)). Na slici 3.27. je prikazana

krtošću, odnosno najmanjom sposobnošću deformisanja materijala bez formiranja pukotina. Tome ide u prilog činjenica da su kod ova dva materijala evidentirane i najniže vrednosti sile opterećenja na indentor P_c pri kojima tvrdoča menja ponašanje od deformaciono-dominantnog u pukotinski-dominantno (tabela 3.2.). Može se izvesti zaključak da je stakla sa većim sadržajem antimona, u stvari, najteže deformisati bez pojava pukotina pri mehaničkom tretmanu. U tom smislu, mehanički kvalitet ispitivanih materijala je na strani sastava sa manje složenom struktururom.

4. Termičke osobine stakala

4.1. Opšte termičke osobina stakala

Staklo-prelaz i njegove specifičnosti

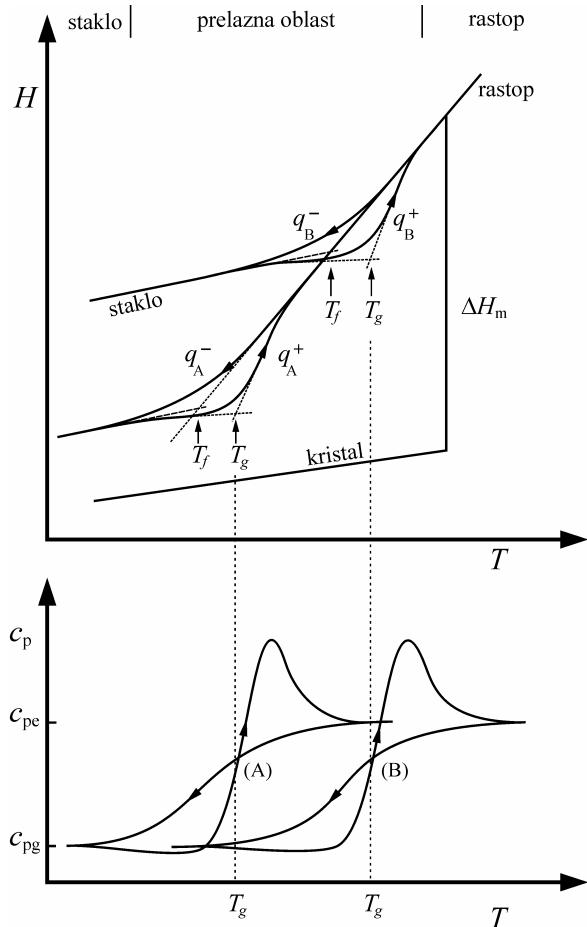
Pod termičkim osobinama stakala se podrazumevaju sve one pojave, procesi i promene koje se ispoljavaju, kao i fizičke veličine i parametri koji ih opisuju prilikom termičkog tretmana, bilo da se radi o zagrevanju ili hlađenju. Osnovna karakteristika stakala u tom smislu je postojanje posebnog faznog prelaza očvršćavanja pothlađenog rastopa prilikom njegovog hlađenja, odnosno omekšavanja stakla prilikom zagrevanja. Veličine ovih pojava na temperaturnoj skali se međusobno poklapaju, pa se ostakljavanje i omekšavanje mogu zajeničkim imenom nazvati "staklo-prelaz" (*glass-transition*). U tom smislu treba razlikovati pojam "staklo" od pojma "amorfno", jer se u konvencionalnim termodinamičkim merenjima samo kod stakala, koja se uobičajeno dobijaju kaljenjem rastopa, zapaža "staklo-prelaz" [200,201].

Radi se o specifičnom faznom prelazu za koji se vezuju karakteristične temperaturne promene kao što su infleksije i prelomi na funkcionalnim krivama mnogih fizičkih osobina, kao što su entalpija H , linearne dimenzije ℓ (zapremina), električna provodljivost σ , konfiguraciona entropija S_c ili viskoznost η , dok se skokovite izmene zapažaju kod veličina koje su proporcionalne II izvodu termodinamičkih osobina, tj. Gibbs-ove energije G : termički koeficijent linearog širenja α , specifična toplota c_p (toplinski kapacitet), izotermska stišljivost κ_T [202,1].

Staklo-prelaz se ne može u pravom smislu reći svrstati u fazne prelaze II reda jer je za takve prelaze neophodno ravnotežno postojanje obe faze na svakoj temperaturi prilikom prelaza [7]. Stakla su zamrznuti neravnotežni sistemi nastali očvršćavanjem termodinamički stabilnog pothlađenog rastopa. Procesi odgovorni za pojavu staklo-prelaza, tj. za ostakljavanje rastopa su strukturalna i termička relaksacija. Strukturalna relaksacija predstavlja pojavu kinetičkog zaustavljanja preuređivanja strukture rastopa kao posledica promena temperature ili nekih drugih termodinamičkih promenljivih, kao što su pritisak ili električno polje [203-209]. Ona se manifestuje kao vremenska zavisnost osobina kao što su, na primer, entalpija H ili specifična zapremina v koje prate brze temperaturske promene. Staklo-prelaz je temperaturska oblast u kojoj strukturalno relaksaciono vreme (vreme potrebno sistemу за

uspostavljanje novog ravnotežnog stanja) pada u opseg od nekoliko sekundi do nekoliko minuta.

Na slici 4.1. šematski je prikazana temperaturna zavisnost tipičnih makroskopskih osobina (entalpije i specifične zapremine) za vreme izobarnog hlađenja i zagrevanja koje za njim sledi, kod rastopa iz kojeg se formira staklo u oblasti staklo-prelaza [204,205,208]. Linija obeležena sa "rastop" je ravnotežna vrednost H ili v rastopa kao funkcija temperature.

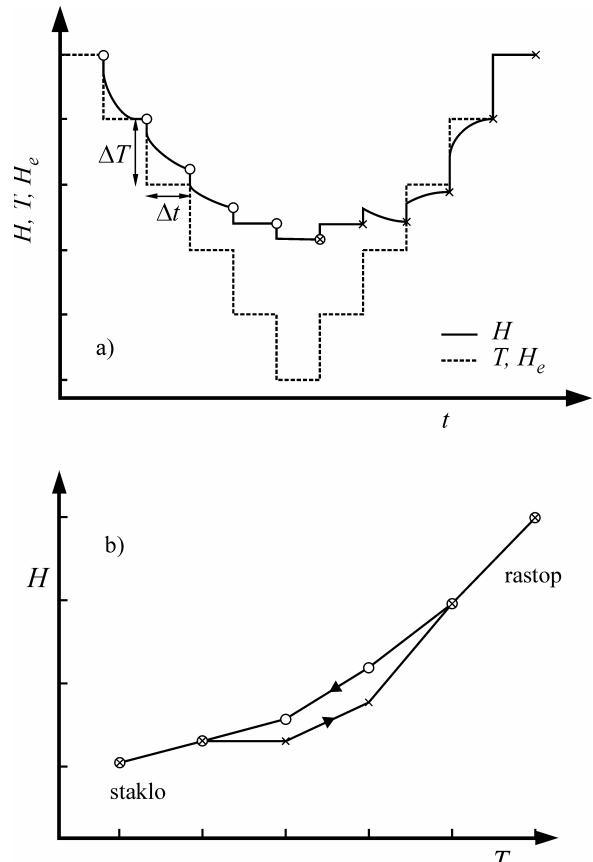


Slika 4.1. Šematski prikaz zavisnosti entalpije H i specifične toplice c_p za vreme hlađenja i naknadnog grejanja kroz oblast staklo-prelaza dvema različitim brzinama $q_B > q_A$ ($|q^-| = |q^+|$);

T_g – temperatura ostakljavanja;

T_f – fiktivna temperatura;

c_{pe} , c_{pg} – specifične toplice ravnotežnog rastopa i stakla, respektivno [1].



Slika 4.2. Šematski prikaz (a) vremenskih promena temperature T , ravnotežne entalpije H_e i eksperimentalne entalpije H , i (b) funkcije $H(T)$ za vreme stepenastog hlađenja i naknadnog grejanja u oblasti staklo-prelaza [210].

Hlađenje ili zagrevanje konačnom brzinom $q=dT/dt$ može se podeliti na niz uzastopnih temperaturskih skokova ΔT iza kojih sledi izotermno održavanje u trajanju $\Delta t=\Delta T/q$ (slika 4.2.). Pri hlađenju rastopa sistem koji ostakljava u oblasti pothlađenja se u početku nalazi u termodinamičkoj ravnoteži, tj. raspodela unutrašnje energije i entalpije po stepenima slobode uspevaju da slede brzinu hlađenja. Broj i tip prekinutih i neprekinutih veza se

menjaju i dešavaju se postepene strukturne promene. Ako brzina uspostavljanja novog ravnotežnog stanja pri beskonačno malom sniženju temperature postane manja od brzine hlađenja, dolazi do kašnjenja. Drugim rečima, eksperimentalna entalpija H (ili specifična zapremina v) počinju da odstupaju od ravnotežnih vrednosti kada struktorno relaksaciono vreme τ postane dovoljno veliko da sistem za interval vremena Δt ne uspe u potpunosti da dostigne ravnotežu. Ovo se dešava na visokotemperaturnom kraju oblasti staklo-prelaza. Pothlađeni rastop je metastabilan u poređenju sa kristalnim stanjem. Daljim hlađenjem krive $H(T)$ ili $v(T)$ slede monotonom opadajuću promenu sve do temperatura kada relaksaciono vreme τ postane u toj meri veliko da za vremenski interval Δt sistem ne ispolji merljiv stepen relaksacije. Time je određen niskotemperaturni kraj oblasti staklo-prelaza. Struktorna relaksacija se "zamrzava" i pothlađeni rastop prelazi u staklasto stanje, koje je takođe metastabilno u odnosu na pothlađeni rastop [1]. Entalpija ili specifična zapremina na temperaturama ispod donjeg kraja staklo-prelaza slede liniju obeleženu sa "staklo" (slika 4.1.).

Sa sniženjem temperature, prema tome, vreme relaksacije se povećava i u zavisnosti od brzine njene promene proces zamrzavanja počinje na različitim temperaturama. Pri bržim hlađenjima (q_B^- na slici 4.1.) očvršćavanje počinje ranije, tj. na višoj temperaturi [204,205,208,211,212]. U ovoj činjenici leži razlog za pojavu različitih strukturalnih konfiguracija kod stakala istog sastava, ali sa različitom termičkom predistorijom (različitom brzinom hlađenja rastopa i maksimalnom temperaturom sinteze).

Naknadno zagrevanje očvrslog materijala ima za posledicu da se funkcije $H(T)$, odnosno $v(T)$, spajaju sa linijom za ravnotežni rastop na gornjem kraju fazne transformacije, ali sa karakterističnim sigmoidalnim oblikom koji ne sledi krivu hlađenja, čak ni kada se hlađenje i zagrevanje izvode istom brzinom ($|q^-| = |q^+|$). Ovaj histerezis između krivih hlađenja rastopa i grejanja stakla je posledica činjenice da, bez obzira na to da li se sistem hladi ili zagreva, on uvek pokušava da dostigne u toku vremena isto ravnotežno stanje na bilo kojoj dатој temperaturi. Ovaj histerezis nije jedinstven za strukturu relaksaciju i staklo-prelaz, ali je očekivan za sve hemijske i fizičke procese čije ravnotežno stanje, kao i brzina dostizanja ravnoteže, zavise od temperature [203].

Predloženo je da temperatura na kojoj se struktura rastopa zamrzava ima naziv "fiktivna temperatura ostakljavanja" T_f (temperatura Tool-a) [213], a Davies i Jones [214] pod njom podrazumevaju parametar unutrašnjeg poretka. Nalazi se u preseku ekstrapolisane ravnotežne vrednosti entalpije rastopa i temperaturne zavisnosti entalpije stakla.

Sa druge strane, poznata je činjenica da je entalpija funkcija i temperature i vremena $H(T,t)$ i da važi:

$$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_t + \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_T \left(\frac{\partial t}{\partial T} \right) \quad (4.1)$$

gde je $(dH/dT)=C_p$ – ukupan zapaženi toplotni kapacitet; $(\partial H/\partial T)_t=C_{pg}$ – toplotni kapacitet zapažen pri nagloj, trenutnoj promeni temperature¹, koji odgovara toplotnom kapacitetu stakla. Veličina $(\partial H/\partial t)_T$ je predstavljena sumom pojedinačnih izoternih promena entalpije po svim intervalima vremena u toku ostakljavanja:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_T = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H_i}{\partial t} \right)_T = - \sum_{i=1}^n \frac{H_i - H_{ei}}{\tau_i} \quad (4.2)$$

gde je τ_i – relaksaciono vreme u i -tom intervalu vremena koje je funkcija temperature i strukture, a H_i i H_{ei} – zapažena i ravnotežna entalpija u i -tom vremenskom intervalu, respektivno. Od niza relacija koje opisuju ponašanje relaksacionog vremena i koje se mogu prikazati u generalizovanom obliku preko:

$$\ln \tau = F(T) + G(S) + const. \quad (4.3)$$

gde su $F(T)$ i $G(S)$ doprinosi temperature i strukture, respektivno, često se koristi Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) jednačina [213,215,216]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{x\Delta h^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right) \quad (4.4)$$

gde su τ_0 i R – predeksponecijalni množitelj i univerzalna gasna konstanta, respektivno; x – predstavlja strukturni faktor ili tzv. “parametar nelinearnosti” ($0 \leq x \leq 1$), koji opisuje relativni efekat temperaturnih i strukturnih promena na brzinu relaksacije ($(1-x)$ je strukturni relaksacioni deo i u stanju rastopa iznosi $x=1$); Δh^* – je aktivaciona energija (ili aktivaciona entalpija) strukturne relaksacije, a T_f – fiktivna temperatura sa složenom temperaturnom zavisnošću. Iz gore navedenog proizilazi [212]:

$$C_p = C_{pg} \mp \frac{1}{|q|} \sum_{i=1}^n \frac{H_i - H_{ei}}{\tau_i} \quad \Rightarrow \quad C_p - C_{pg} = \mp \frac{\Delta H_{T_g}}{|q|\tau} \quad (4.5)$$

(znak “–” se odnosi na zagrevanje, a znak “+” na hlađenje; q je pozitivno). U prvoj aproksimaciji se može zanemariti zavisnost $(C_p - C_{pg})$ i ΔH_{T_g} od brzine promene temperature q (što se zapaža i sa slike 4.1.). Pod uslovom da je relaksacija blizu ravnoteže ($1/T_f \approx 1/T$), odnosno na malom, ali konstantnom rastojanju od ravnoteže ($1/T_f \approx 1/T + const.$) u oblasti staklo-prelaza [210], i da je proizvod $q\tau=const.$ [211,217], može se uspostaviti veza između sledećih parametara:

¹ U svakom intervalu vremena dt temperatura prvo trenutno opadne za dT i zatim se održava do kraja intervala, kao što je predstavljeno na slici 4.2.a).

$$\frac{d \ln \tau}{d(1/T_f)} = \frac{\Delta h^*}{R} \quad \frac{d \ln |q^-|}{d(1/T_f)} = -\frac{\Delta h^*}{R} \quad (4.6)$$

Poznavanje temperatura T_f omogućava određivanje veličine aktivacione energije (entalpije) relaksacije Δh^* . Fiktivne temperature se mogu izračunati preko tzv. konstrukcije "jednakih površina" [216]. Konačno, za datu vrednost brzine hlađenja (q^-) i za slučaj da se naknadno grejanje odvija jednakom brzinom ($|q^+|=|q^-|$), vrednost temperature ostakljavanja T_g i vrednost fiktivne temperature T_f se mogu izjednačiti, tako da približno važi:

$$\frac{d \ln |q|}{d(1/T_g)} \approx -\frac{\Delta h^*}{R} \quad (4.7)$$

Aktivaciona entalpija Δh^* u gornjem izrazu se eksperimentalno ne može jasno razlikovati od aktivacione entalpije viskoznog toka Δh_η^* dobijene na osnovu temperaturne zavisnosti viskoznosti rastopa koji ostakljava preko [204,205,212]:

$$\frac{d \ln \eta}{d(1/T)} = \frac{\Delta h_\eta^*}{R} \quad (4.8)$$

Ove zavisnosti su potvrđene u nizu eksperimentalnih rezultata u kojima je iz nagiba pravolinjske zavisnosti $\ln |q| = f(1/T_g)$ određena odgovarajuća energija aktivacije. Strukturna relaksacija rastopa koji ostakljava ima značajan uticaj, ne samo na veličinu temperature ostakljavanja nego i na druge karakteristike materijala, kao što su gustina ρ , molarna zapremina V_m ili molekularna refrakcija n .

Temperatura koja reprezentuje oblast ostakljavanja, tj. omekšavanja može biti definisana kao temperatura na kojoj srednje relaksaciono vreme u ravnotežnom rastopu iznosi blizu 100 s [218] ili temperatura na kojoj ravnotežni rastop ima viskoznost 10^{12} Pas (tačnije, od 10^{11} – 10^{13} Pas) [1,32,27]. Međutim, prema Alba-i i saradnicima ova vrednost za viskoznost nije univerzalna; staklo-prelaz nije izoviskozni fenomen i neki rastopi imaju viskoznosti na temperaturi T_g manje od 10^{10} Pas [219]. Osim ove temperature, u literaturi se mogu naći podaci i za neke druge karakteristične temperature oblasti staklo-prelaza: T_h – temperatura iščezavanja krtosti ($\eta=10^{13.6}$ – 10^{16} Pas) [27]; T_ω – temperatura početka deformisanja materijala usled sopstvene težine, ili tzv. dilatometarska temperatura omekšavanja (nekad se obeležava sa T_s – *softening temperature*) i karakteriše je viskoznost u intervalu $10^{9.6}$ – 10^{11} Pas, a predstavlja maksimum na dilatometarskoj krivoj¹; T_E – temperatura Littleton-a ili temperatura fluidnosti ($\eta=10^{6.6}$ Pas) na kojoj iščezava sposobnost ka povratnim deformacijama.

¹ Često se određuje i u preseku ekstrapolisanog dela dilatometrijske krive karakterističnog za viskozoplastičnu oblast i tangente povučene kroz tačku maksimuma date krive, kao onset temperatura.

Temperatura ostakljavanja

Temperatura ostakljavanja T_g je, dakle, osnovni parametar faznog prelaza ostakljavanja rastopa, odnosno omekšavanja stakla. Ona predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturalna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu [220]. Zato je logična veza ovog parametra sa jačinom kohezionih sila između elemenata građe stakla. Poslednjih decenija od strane različitih autora pojavio se niz pokušaja da se poveže veličina T_g sa nekim parametrima koji strogo zavise od jačine povezanosti strukturne mreže, kao što su srednji koordinacioni broj [221], entalpija atomizacije [222], ukupna srednja energija veze [223] ili procep pokretljivosti, odnosno širina optički zabranjene zone [221]. Za niz kovalentnih stakala, uključujući organske i neorganske polimere, Tanaka [224] je, polazeći od prepostavke da viskoznost rastopa ima temperaturnu zavisnost Arrhenius-ovog tipa:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{kT}\right) \quad (4.9)$$

gde je $\eta_0 \approx 10^{-1} - 10^{-6}$ Pa s konstanta, k – Boltzmann-ova konstanta, E_η – energija aktivacije potrebna za pokretanje atoma [225,226], i da je $\eta(T_g) \approx 10^{12}$ Pa s, predložio empirijsku relaciju:

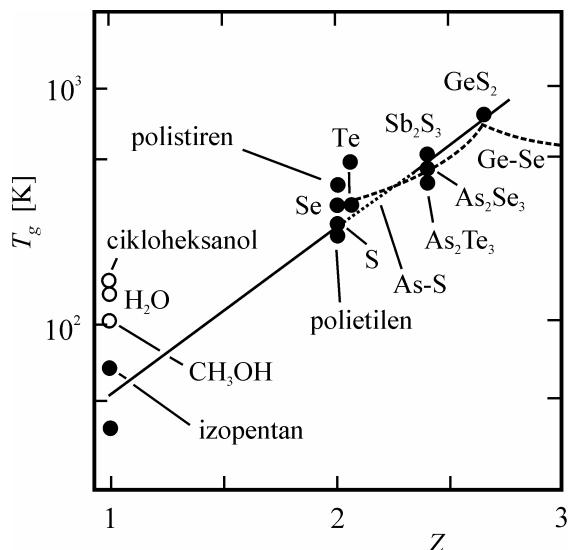
$$\ln T_g \approx 1.6Z + 2.3 \quad (4.10)$$

gde je Z – srednji koordinacioni broj¹ ($1 \leq Z \leq 2.7$) za svaki atom u sastavu materijala. Na slici 4.3. je prikazan primer ove zavisnosti za niz različitih materijala koji formiraju stakla.

Sa druge strane, Gibbs i DiMarzio su pokazali da se za sisteme stakala sa nekim oblikom lančane strukture temperatura ostakljavanja može predstaviti sledećom funkcijom [228-230]:

$$T_g = \frac{T_0}{1-\alpha X} \quad (4.11)$$

gde je T_0 – temperatura ostakljavanja



Slika 4.3. Zavisnost temperature ostakljavanja od srednjeg koordinacionog broja sastavnih atoma Z za razne materijale [224].

¹ Srednji koordinacioni broj se izračunava preko relacije $Z = \sum_{i=1}^n x_i Z_i$ u kojoj je x_i – atomsko učešće pojedinačnog elementa u sastavu, a Z_i – njegova valenca ili koordinacioni broj. Generalno je prihvaćeno da koordinacioni broj kovalentno povezanih atoma Z_i u staklima zadovoljava pravilo Mott-a ($8-N$), gde je N – broj elektrona u spoljašnjoj elektronskoj ljusci datog atoma [227].

polaznog polimernog lanca halkogenog elementa u sastavu, X – gustina poprečnog (unakrsnog – *cross-linking*) povezivanja, a α – konstanta. Razvijajući ovaj model, Sreeram i saradnici su modifikovali relaciju Gibbs-DiMarzio-a tako što su redefinisali parametar X i zamenili ga srednjim koordinacionim brojem umanjenim za koordinacioni broj atoma koji sačinjavaju polazni lanac [231]:

$$T_g = \frac{T_0}{1 - \beta(Z - 2)} \quad (4.12)$$

gde je β – parametar sistema ($0.55 < \beta < 0.75$), povezan eventualno sa razmenom veza, koja je odgovorna za strukturnu relaksaciju [232]. Za sisteme koji se sastoje od n atoma čije su valence Z_i i među kojima ima k vrsta halkogenih elemenata (sa valencama $Z_k=2$), koji mogu samostalno da grade lančanu strukturu, parametar β se može izračunati preko izraza [233]:

$$\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^{n-k} (Z_i - Z_k) \left(\frac{Z_i}{2} \right) \quad (4.13)$$

Sumiranje u gornjem izrazu se vrši samo za one atome koji se ne uređuju lančano, tj. čiji se koordinacioni broj razlikuje od 2. Izračunavanje parametra β za određeni sistem materijala omogućava nalaženje korelacije između T_g i Z , tj. predviđanje veličine temperature ostakljavanja za halkogenidna stakla, posebno za ona sa manjim srednjim koordinacionim brojevima [234]. Pokazano je da je model primenljiv na računanje temperature T_g kod stakala višekomponentnih sistema Ge–Sb–Se(Te) i Ge–Sb–As–Se–Te.

Međutim, nedostatak ovih prilaza je da (i) Gibbs-DiMarzio ne prave razliku između atoma sa istim koordinacionim brojem¹ i (ii) da relacija predviđa porast T_g sa porastom Z i za srednje koordinacione brojeve iznad, recimo, 2.6–2.8, a u eksperimentima je zapaženo opadanje temperature ostakljavanja, ili se zapaža tzv. "hemski prag" (*chemical threshold*). Postojanje hemskog praga ima uporište u teorijskom modelu hemski uređene kovalentne mreže (*chemically ordered covalent network – COCN*) [235,236], koji uzima da se struktura stakla sastoji od poprečno povezanih strukturnih jedinica stabilnih hemskih jedinjenja sa mogućim viškom elemenata dispergovanih između ovih jedinica. U ovom modelu hemski prag odgovara sastavima koji mogu biti formirani samo sa heteronuklearnim vezama i za njega su vezane karakteristične promene osim temperature T_g i niza drugih fizičkih veličina, kao što su mikrotvrdoća ili moduli elastičnosti, na primer [231,234,237,238].

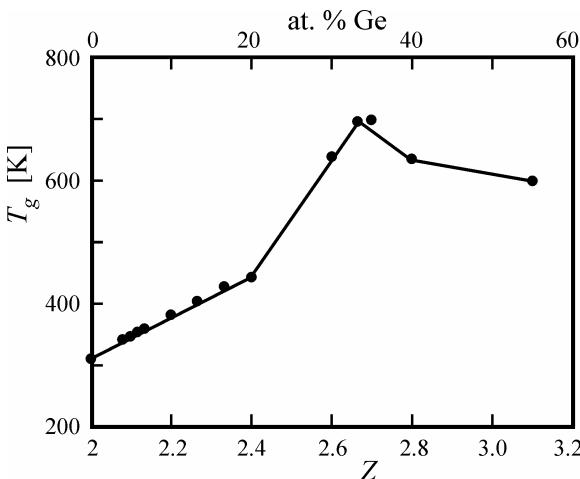
Osim ovog pristupa, postoje i topološki modeli Phillips-a i Thorpe-a [239-243] i Tanaka-e [244,245], koji predviđaju postojanje karakterističnog ponašanja gore pomenutih parametara za srednje koordinacione brojeve $Z=2.4$ i $Z=2.67$. Reč je o tzv. "topološkim pragovima" (*topological thresholds*) i u slučaju da je $Z=2.4$ prema teoriji ograničenja (*constraint theory*) Phillips-a i Thorpe-a mreža stakla se menja od elastične (*floppy*) ili podograničene (*underconstrained*) ka krutoj (*rigid*), tj. prekoordinisanoj, odnosno nadogra-

¹ S, Se i Te imaju isti koordinacioni broj (2), ali u staklima ispoljavaju različitu jačinu veze sa nehalkogenim elementima što utiče na temperaturu ostakljavanja T_g .

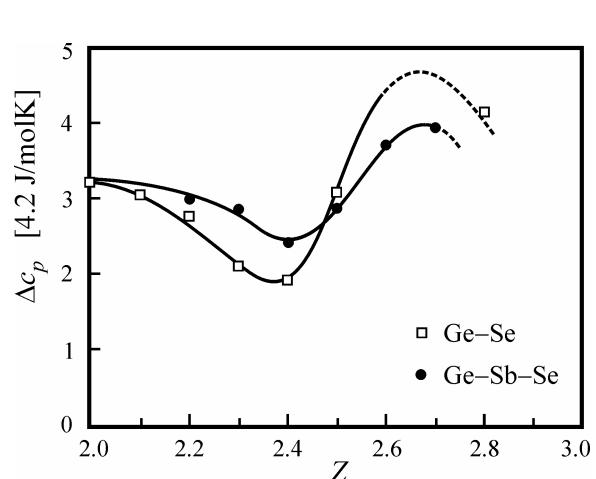
ničenoj (*overconstrained*) strukturi. Pri $Z=2.67$ dešava se prelaz od dvodimenzionalne ka trodimenzionalnoj mreži. Za razliku od topoloških modela, model hemijskog praga sugerira mogućnost postojanja prelaznog ponašanja bilo gde između $Z=2.4$ i $Z=2.7$, zavisno od grupe konstitutivnih elemenata [246]. Iako je za mnoge sisteme halkogenidnih stakala postojanje hemijskog praga pokazalo dobre rezultate u interpretaciji eksperimentalnih podataka, često se i hemijski i strukturni (topološki) prag odnose na istu vrednost srednjeg koordinacionog broja materijala [247]. Na slici 4.4. prikazan je primer pomenutih promena u funkcionalnoj zavisnosti temperature ostakljavanja $T_g(Z)$ za binarni sistem Ge–Se [248,249], a na slici 4.5. funkcije $\Delta C_p(Z)$ za binarni Ge–Se i ternarni Ge–Sb–Se sistem [202].

Osim sa srednjim koordinacionim brojem, uočena je veza temperature ostakljavanja i sa nekim drugim parametrima. DeNeufville i Rockstad [221] su ukazali na postojanje linearne zavisnosti između T_g i širine optički zabranjene zone, čiji nagib je funkcija srednjeg koordinacionog broja, a Lasocka [222] je povezala veličinu T_g sa srednjom entalpijom atomizacije. Međutim, ovi modeli ne predviđaju pojavu hemijskog praga pri kojem broj heteronuklearnih veza u poređenju sa homonuklearnim pokazuje maksimum [220].

Ne treba izgubiti iz vida ni činjenicu da veličina temperature ostakljavanja T_g nije samo svojstvo materijala, već zavisi od mnogih parametara. Kao prvo, izbor eksperimentalne metode utiče na izmerenu vrednost. Kalorimetrijska, mehanička ili električna i dielektrična merenja na istim uzorcima daju različite rezultate. Zatim, brzina grejanja stakla [250-252], brzina hlađenja rastopa [252,216], fizičko stareњe materijala praćeno opadanjem entalpijskog sadržaja [251,253,254] takođe opredeljuju T_g . Veće brzine grejanja ili hlađenja, kao i duži periodi stareњa znače i više vrednosti temperature ostakljavanja. Osim pomenutog, i različite vrste stresova, kao što je izloženost spoljašnjim fizičkim uticajima (odgrevanje, osvetljavanje [255,256], ...), može uticati na kinetiku stareњa, pa tako i na temperaturu T_g . Kada se uzme u obzir i termička predistorija materijala, broj činilaca koji opredeljuju T_g je još veći i jasno je zašto se u literaturi često nailazi na različite rezultate.



Slika 4.4. Zavisnost temperature ostakljavanja T_g od srednjeg koordinacionog broja Z za stakla sistema Ge–Se [248,249].



Slika 4.5. Zavisnost skoka specifične toplice ΔC_p na T_g od srednjeg koordinacionog broja Z za stakla sistema Ge–Se i Ge–Sb–Se [202].

Viskoznost

Iz gore navedenog za proces staklo-prelaza, zapaža se da je veličina koja se najčešće spominje pri definisanju temperature T_g – viskoznost. Poznato je da se kod rastopa koji ostakljavaju ona menja čak i do 15 redova veličine između rastopa i staklastog stanja. Da bi objasnili ovu izuzetnu promenu veličine η u oblasti ostakljavanja, razvijeno je niz teorija koje se baziraju na mikroskopskim modelima, kao što su model “slobodne zapremine” [257-260], model “kooperativnog preuređivanja” grupa molekula [261,262], ili drugi modeli koji opisuju procese na molekularnom nivou [263-267]. S tim u vezi brojni su bili pokušaji da se definiše funkcionalna zavisnost između viskoznosti i temperature zasnovani na izvesnim teorijskim prepostavkama ili čisto empirijski [3]. Među prvim takvim uspešnim pokušajima je model Frenkel-a [268] i Andrade-a [269], koji polazi od sličnosti stanja rastopa i čvrstog stanja i koji ima oblik Arrhenius-ove zavisnosti (jednačina (4.9)). Ovakav tip zavisnosti veoma dobro opisuje promenu viskoznosti u širokom temperaturnom intervalu, ali samo za neasocirane rastope sa česticama sfernog oblika, većom koncentracijom neusmerenih hemijskih veza i čija se struktura ne menja sa vremenom, tj. na višim temperaturama. Kako se struktura realnih rastopa svakako menja sa promenom temperature, razvijani su i drugi oblici funkcije $\eta(T)$. Među njima treba istaći, na primer, jednačinu Waterton-a [270]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{b}{T} \exp\frac{a}{T}\right), \quad (4.14)$$

Cornelissen-a [271]:

$$\eta = \eta_0 \exp\frac{B}{T^\alpha}, \quad (4.15)$$

Jenckel-a [272]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\frac{D}{T}\right), \quad (4.16)$$

odnosno, Vogel-Fulcher-Tammann-a [273-275]:

$$\eta = \eta_0 \exp\frac{B}{T - T_0}. \quad (4.17)$$

Koeficijenti koji ulaze u gore pomenute izraze eksperimentalno se određuju. Williams-Landel-Ferry-a [276,226] su izveli empirijsku jednačinu koja važi za mnoge neorganske supstance i organske polimere u temperaturnom opsegu (T_g , T_g+100 K):

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = -a_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + a_2} \quad (4.18)$$

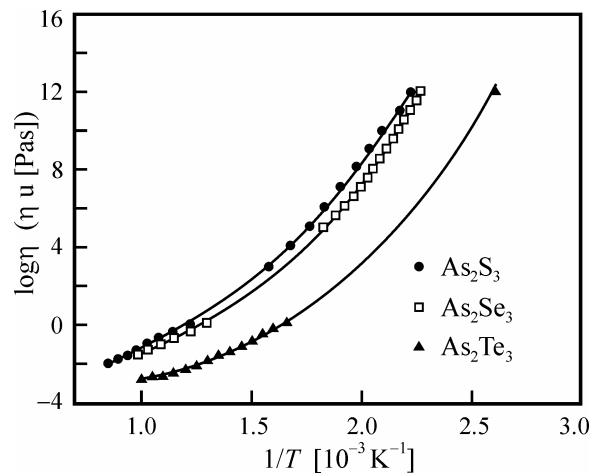
(a_1 i a_2 su konstante, a η_g je viskoznost na T_g). Ova jednačina polazi i praktično je ekvivalentna takođe široko primenjivanoj jednačini Vogel-Fulcher-Tammanna. Viskoza viskoznost rastopa koji ostakljavaju može se objasniti prirodnom sila koje deluju između atoma. Pri ostalim jednakim uslovima, ukoliko su sile interakcije između atoma (jona, molekula) jače, viskoznost je veća. Kod rastopa sa izraženim usmerenim međuatomskim vezama, prelaz atoma iz jednog u drugi položaj je veoma otežan i takvi rastopi imaju veliku viskoznost i shodno tome i visoku sklonost ka formiranju staklaste strukture. Veličina energije aktivacije viskoznog toka E_η (jednačina (4.9)) je kod njih velika i ima složenu temperaturnu zavisnost [3]. Na slici 4.6. je primer temperaturne zavisnosti $\log \eta$ za neke binarne halkogenide arsena [277].

Specifična toplota

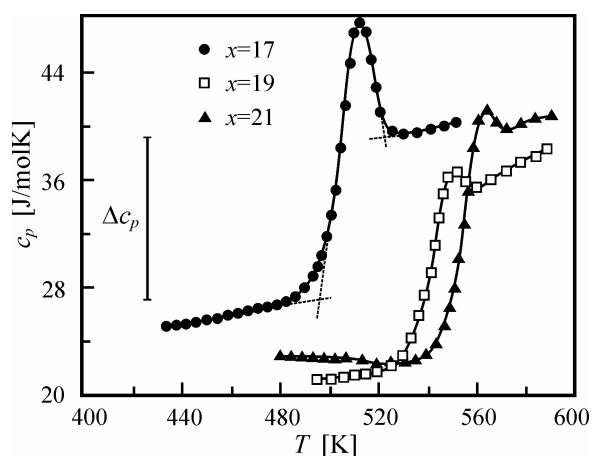
U temperaturnom intervalu ostakljavanja (staklo-prelaza), kao što je već rečeno, specifična toplota (topljeni kapacitet) trpi skokovitu promenu (slika 4.1.) koja ima oblik histerezisne petlje. Krive A i B odgovaraju različitim brzinama promene temperature što za posledicu ima pomeranje temperature ostakljavanja T_g na temperaturnoj skali. Ona se u datom slučaju nalazi na mestu infleksione tačke na krivoj zagrevanja ili, još češće, na mestu preseka ekstrapolisanih delova krive $c_p(T)$ pri grejanju pre i nakon skoka [210]. Zapažene skokovite promene specifične toplote pri zagrevanju i prelaska stakla u rastop mogu se povezati sa pojavom vakancija što povećava toplotni sadržaj sistema. Zato se c_p rastopa može predstaviti u vidu sume dva člana. Prvi predstavlja doprinos od staklastog stanja i u vezi je sa fononskim spektrom elastičnih čvrstih tela (c_{pg}), a drugi član je doprinos formiranja vakancija, odnosno mikropraznina prilikom omekšavanja (Δc_p) [1]:

$$c_p = c_{pg} + \Delta c_p \quad (4.19)$$

Na slici 4.7. je prikazan primer karakterističnog skoka specifične topline za neka halkogenidna stakla iz sistema $Pb_{20}Ge_xSe_{80-x}$ [278]. Endotermni pikovi su vezani za entalpijske relaksacione procese, koji zavise od mehaničkih i termičkih uslova za vreme sinteze i skladištenja. Kada



Slika 4.6. Zavisnost $\log \eta = f(1/T)$ kod nekih halkogenida arsena [277].



Slika 4.7. Zavisnost $c_p(T)$ u okolini temperature staklo-prelaza T_g za stakla tipa $Pb_{20}Ge_xSe_{80-x}$ [278].

je staklo duže izloženo odgrevanju (ili procesu fizičkog starenja), relaksacioni efekat, tj. entalpijski maksimum je veći, a potpuno izostaje ako se zagrevanje stakla u intervalu staklo-prelaza vrši neposredno nakon prethodnog hlađenja stakla sa temperaturom nešto iznad T_g (slika 4.8.[279]).

Osim toga, skok specifične toplove se može odnositi i na dodatne konfiguracione stepene slobode kretanja atoma. Višak specifične toplove iznad temperature T_g može biti pripisan činjenici da je struktura pothlađenog rastopa slična onoj u staklu. Saglasno Jackle-u [280], Δc_p se može tumačiti ili kao rezultat uređivanja strukture ili jednostavno kao redukcija potencijalne energije. Međutim, redukcija potencijalne energije ima za posledicu povećanje aktivacione energije procesa kristalizacije.

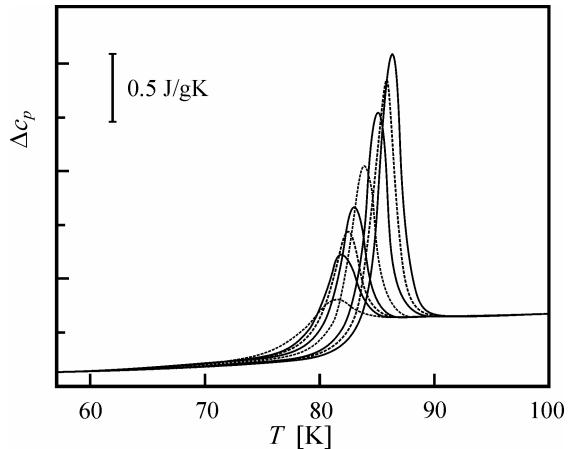
U pokušaju da povežu relaksacione aspekte staklo-prelaza i entropiju, Adam i Gibbs su uočili korelaciju između malih vrednosti Δc_p i Arrhenius-ovog oblika temperaturnog ponašanja viskoznosti [261]. Predložili su relaciju za temperaturno opisivanje viskoznosti oblika:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{TS_c} \quad (4.20)$$

gde su η_0 i B – konstante, a konfiguraciona entropija je data izrazom:

$$S_c = \int_{T_K}^T \Delta c_p d \ln T \quad (4.21)$$

gde je T_K – tzv. Kauzmann-ova temperatura, idealna temperatura ostakljavanja. Ako je u poslednjoj jednačini promena Δc_p mala, veličina S_c postaje praktično nezavisna od temperature i viskoznost dobija Arrhenius-ov oblik zavisnosti. Za velike vrednosti skoka specifične toplove, doprinos temperaturno-zavisne konfiguracione entropije u jednačini (4.20) uzrokuje ne-Arrhenius-ov oblik $\eta(T)$. Na bazi njihovih istraživanja, Angell [281] je klasifikovao rastope koji ostakljavaju u dve ekstremne grupe u kinetičkom smislu: “jaki” (*strong*) i “lomljivi” ili “slabi” (*fragile*) na osnovu zavisnosti viskoznosti rastopa koji ostakljavaju $\eta(T)$. Prvi pokazuju Arrhenius-ovski oblik funkcije $\eta(T)$. Kinetički jaka stakla pružaju otpor promenama i trpe manje konfiguracione transformacije prilikom prelaza u stanje rastopa [282]. Jedna od osnovnih odlika jakih rastopa je njihova građa nalik stehiometrijskoj ili maksimalna hemijska uređenost sa najmanjim brojem veza između



Slika 4.8. Zavisnost $c_p(T)$ u okolini temperature ostakljavanja T_g za različite periode fizičkog starenja [279].

sličnih atoma. Kinetički slabi rastopi koji ostakljavaju pokazuju velike konfiguracione promene i ne-Arrhenius-ovski oblik zavisnosti $\eta(T)$ (već, recimo, opisan jednačinom Vogel-Fulcher-Tammanna-a (4.17)).

Kao mera za “lomljivost” (“slabost”) stakala, odnosno rastopa od kojih nastaju, uveden je indeks m koji karakteriše kinetičke aspekte ovog koncepta [283]:

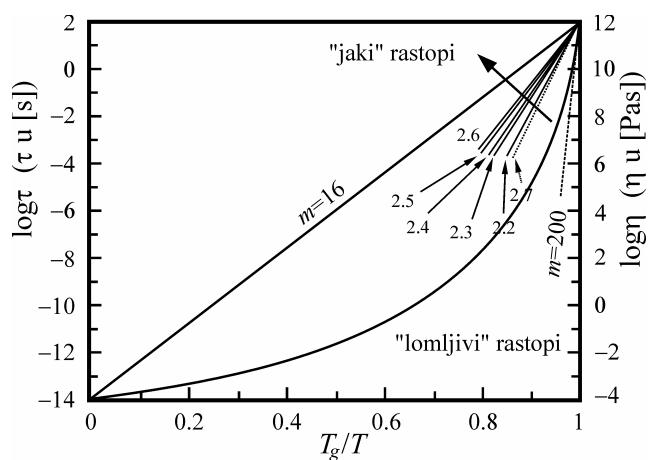
$$m = \frac{d(\log\tau)}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g} \quad (4.22)$$

Dalje, uz uzimanje u obzir Tool-Narayanaswamy-Moynihan relacije za vreme relaksacije τ (jednačina 4.4) i prepostavke da se veličina fiktivne temperature T_f u prvoj aproksimaciji može poistovetiti sa temperaturom ostakljavanja T_g ¹, dobija se veza između indeksa lomljivosti i energije aktivacije Δh^* :

$$m = \frac{\Delta h^*}{RT_g \ln 10} \quad (4.23)$$

Vrednost indeksa lomljivosti m za jake rastope koji ostakljavaju dostiže maksimalno $m \approx 16$ [284], dok za slabe rastope ide čak i do $m \approx 200$ [285]. Na slici 4.9. je primer zavisnosti $\log\tau$ (odносно $\log\eta$) od redukovane temperature T_g/T za ternarni halkogenidni sistem Ge–Sb–Se [202]. Linija koja spaja donji levi ($T_g/T=0$, $\tau=10^{-14}$ s i $\eta=10^{-4}$ Pas) i gornji desni kraj ($T_g/T=1$, $\tau=10^2$ s i $\eta=10^{12}$ Pas) grafika ima nagib $m=16$ i reprezentuje Arrhenius-ovo ponašanje tipično za jake rastope. Krive sa desne strane ove prave karakterišu se povećanjem “lomljivosti”.

Sa druge strane, u saglasnosti sa teorijom Gibbs-a [286], moguće je veličinu m povezati sa veličinom potencijalne barijere koju molekuli treba da prođu da bi dostigli energetski minimum, pri čemu treba uzeti u obzir i broj tih minimuma u toku relaksacionog procesa, koji varira od jednog do drugog materijala. U termodinamičkom smislu, veličina promene specifične toplote na temperaturi T_g je proporcionalna broju tih minimuma [285,287]. Iz tog razloga vrednost indeksa lomljivosti m karakteriše



Slika 4.9. Zavisnost $\log\tau$ ($\log\eta$) od T_g/T za sistem stakala Ge–Sb–Se [202].

¹ Pogledati relacije (4.6) i (4.7).

riše kinetički aspekt, dok veličina Δc_p karakteriše termodinamički aspekt pomenute klasifikacije. Termodinamički jake rastope karakteriše mala promena specifične topote u okolini temperature T_g , tj. za vreme prelaza rastop \leftrightarrow staklo (male vrednosti $\Delta c_p < 0.3 \text{ J/gK}$, mala gustina energetskih minimuma i mala visina prosečne potencijalne barijere) [281]. Primer su stehiometrijska halkogenidna stakla As_2Se_3 i $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ [278,288]. Za razliku od njih, termodinamički slabi ostakljavajući rastopi pokazuju velike promene $\Delta c_p \geq 0.3 \text{ J/gK}$ i oni su daleko od njihove termodinamičke ravnoteže. Ovako velike vrednosti se objašnjavaju pojavom dopunskih translatornih i/ili rotacionih modova prilikom prekida hemijskih veza strukturne mreže. Zato se struktura slabih, lomljivih stakala brzo razara sa povišenjem temperature blizu ili iznad T_g . Može se reći da termini "jaki" i "slabi" ("lomljivi") opisuju stabilnost srednjedometnog uređenja u rastopu sa porastom temperature [202,262].

I konačno, koncept ovakve klasifikacije daje četiri mogućnosti kombinovanja termodinamičkih i kinetičkih aspekata, tako se razlikuju rastopi termodinamički i kinetički jaki, termodinamički lomljivi i kinetički jaki, termodinamički jaki i kinetički lomljivi i termodinamički i kinetički lomljivi [285].

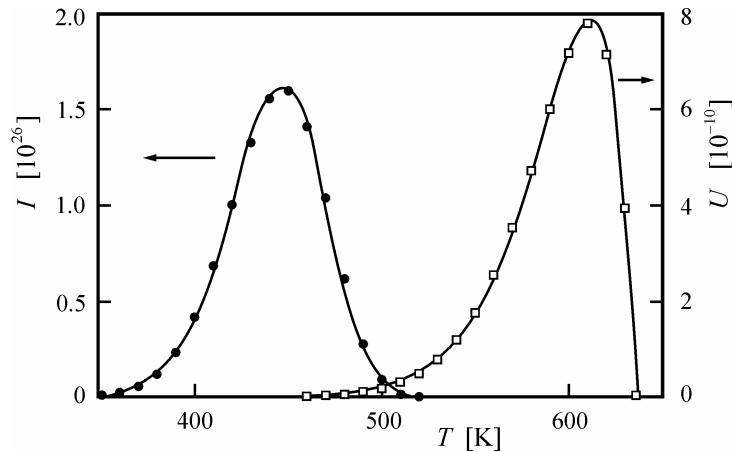
Ostakljavanje

Ponašanje viskoznosti u oblasti staklo-prelaza igra značajnu ulogu u procesima očvršćavanja bez kristalizacije. Naime, formiranje staklastog stanja se, u većini slučajeva, svodi na problem izbegavanja kristalizacije pri hlađenju rastopa. Kristalizacija u režimu pothlađenja može biti prinudna (stimulisana) i/ili spontana i kao osnovne faktore koji utiču na njenu pojavu, Tammann [289-291] je izdvojio:

- brzinu formiranja kristalnih klica (centara), u jedinici zapremine rastopa, I .
- linearnu brzinu kristalizacije, U .

Što se tiče brzine formiranja kristalnih klica, radi se o stacionarnom ili nestacionarnom procesu homogene nukleacije koja nastaje na račun termičkih fluktuacija. Postoji i proces heterogenog stvaranja centara kristalizacije koji je posledica nekontrolisanog prisustva nečistoća i odvija se uglavnom na površini ili na mestima kontakta rastopa sa zidovima suda u kojem se rastop pothlađuje [1]. Na slici 4.10. su prikazani primeri krivih brzine nukleacije I i brzine rasta kristala U u funkciji porasta pothlađenja, tj. u funkciji sniženja temperature za jedan halkogenidni materijal [292]. Neposredno ispod temperature likvidusa postoji metastabilna oblast u kojoj se kristalne klice praktično ne formiraju, dok je rast kristala praktično moguć zbog prisutnih primesa i nečistoća. Tek kada se dostigne izvesno pothlađenje, moguće je spontano formiranje centara kristalizacije. Krive brzine rasta klica U i brzine njihovog formiranja I ispoljavaju po jedan izraženi maksimum, koji se, u principu, ne poklapaju. Što je manje prekrivanje ovih zavisnosti i što su na temperaturnoj skali pothlađenja pomenuti maksimumi udaljeniji međusobno, veća je verovatnoća da će rastop preći u čvrsto stanje bez uređivanja unutrašnje strukture, tj. formiranja kristalne faze. Brojni eksperimenti su pokazali da za zaustavljanje procesa i/ili sprečavanje kristalizacije u

pothlađenom rastopu veliku ulogu ima ograničavanje pokretljivosti strukturnih jedinica, što je moguće jedino u uslovima ekstremnog porasta viskoznosti rastopa (slika 4.6.). Sa druge strane, kristalizacija se može izbeći ili brzim hlađenjem rastopa ili, čak i pri sporom hlađenju, egzistencijom izvesnog nesklada u prisutnim hemijskim vezama. U ovom drugom slučaju, raznolikost veza i strukturnih jedinica i konkurenca u rastu istih sprečava formiranje kristalnih centara, a takođe i rast kristala. Najjednostavniji primer ovakvog uticaja na procese ostakljavanja je uloga poprečnog povezivanja (*cross-linking*), odnosno umrežavanja arsenovih atoma u smanjenju termičke kristalizacije selena [293].



Slika 4.10. Zavisnost brzine nukleacije I i brzine rasta kristala U na skali pothlađenja za slučaj ostakljavajućeg rastopa $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--SbI}_3$ [292].

U pogledu sprečavanja kristalizacije brzim hlađenjem, treba reći da kraće vreme boravka rastopa između temperatura likvidusa i ostakljavanja vodi većoj verovatnoći izbegavanja kristalizacije. Ova činjenica je dobro proučena kod ostakljavanja u sistemima eutektičkog tipa [294]. Teorijski gledano, morala bi postojati mogućnost da se u staklasto stanje mogu prevesti ne samo rastopi koji ostakljavaju, već i sve druge tečnosti, i to ekstremno brzim pothlađivanjem. Kritične brzine hlađenja, tj. minimalne brzine snižavanja temperature pri kojima je još moguće formiranje stakla, naravno, teže manjim vrednostima ako rastop sadrži veću količinu materijala sklonih ostakljavanju. Sargeant i Roy [295] su, na primer, predložili poluempirijski izraz za približnu procenu kritične brzine hlađenja na osnovu temperature topljenja T_m i viskoznosti η (odносно, vremena relaksacije τ):

$$q_k = \frac{cRT_m^2}{\eta V} \quad (4.24)$$

Drugi način je preko temperature topljenja T_m , temperature T_N (na dijagramu TTT – vreme-temperatura-transformacija – istureni deo krive) i vremena t_N (najkraće vreme u toku kojeg iskristališe 10^{-6} zapreminske deo rastopa) [1,296]:

$$q_k = \frac{T_m - T_N}{t_N} \quad (4.25)$$

Veličina q može varirati u širokom intervalu vrednosti, tako da za tipične ostakljavajuće materijale iznose reda 10^{-8} K/s, dok za elementarna metalna stakla dostižu čak 10^9 K/s [1]. Međutim, podaci izuzetno zavise od metodike proračuna i od autora do autora se dosta razlikuju.

Kristalizacija u staklima

Za bolje razumevanje procesa ostakljavanja svakako je od najvećeg značaja analiza procesa tzv. hladne kristalizacije ili devitrifikacije. Ona se dešava pri temperaturama iznad temperaturne ostakljavanja i podrazumeva procese nukleacije (formiranja kristalnih centara) i rasta kristala, bilo u izotermском ili dinamičком termičkom režimu (pri zagrevanju). Proučavanje kristalizacije u staklima podrazumeva određivanje karakterističnih temperatura, entalpija i odgovarajućih aktivacionih energija pomenute transformacije [297,298]. Za takve analize najpogodnije su termoanalitičke metode, kao što su diferencijalna termička analiza (DTA), a posebno diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), široko korišćena metoda poslednjih decenija koja se bazira na merenju toplotnog fluksa koji materijal apsorbuje ili emituje u poređenju sa referentnim standardom.

Istraživanje kinetike procesa kristalizacije se bazira prvenstveno na klasičnom teorijskom modelu koji su dali Johnson, Mehl i Avrami [299-302]. Taj model opisuje širok spektar izoternih transformacija čvrste faze i definiše zapreminske deo χ koji je pretrpeo transformaciju (recimo, kristalizaciju) kao funkciju vremena t preko relacije:

$$\chi(t) = 1 - \exp(-(Kt)^n) \quad (4.26)$$

gde je n – kinetički (Avrami-jev) eksponent koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti rasta kristala i reflektuje frekvenciju nukleacije i/ili morfologiju rasta kristala [303]. Često se analitički definiše kao $n=a+mp$, gde je a – parametar vezan za procese nukleacije (varira između $a=0$ za konstantan broj kristalnih klica i $a=1$ za konstantnu brzinu nukleacije), a p – parametar vezan za mehanizam kristalizacije ($p=0.5$ i $p=1$ za difuzno-kontrolisane ili procese na granici sredina, respektivno). Veličina K je konstanta brzine reakcije (*reaction rate constant*) i ima Arrhenius-ov oblik zavisnosti od temperature:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.27)$$

gde je K_0 – frekventni faktor (ukazuje na broj pokušaja da se pređe energijska barijera), a E – ukupna efektivna aktivaciona energija (*overall effective activation energy*) procesa fazne transformacije. U heterogenim reakcijama, kao što je kristalizacija, aktivaciona energija je, u stvari, zbir više aktivacionih energija vezanih za nukleaciju (E_N) i rast kristalnih klica (E_G) [304]. Izražena je opštom relacijom [303]:

$$E = \frac{E_N + mE_G}{n} \quad (4.28)$$

Poslednjih decenija je pokazano [305] da ovaj model, uz odgovarajuća ograničenja, može dati sasvim zadovoljavajuće rezultate i ako se primeni u neizotermnim eksperimentima, tj. u uslovima ravnomernog zagrevanja materijala brzinom β , pri čemu temperatura uzorka raste prema:

$$T = T_0 + \beta t \quad (4.29)$$

gde je T_0 početna temperatura. U realizaciji relacija za analizu mehanizama kristalizacije u uslovima kontinualnog zagrevanja uzeto je da brzina reakcije ne zavisi od termalne istorije uzorka i da se može izraziti kao proizvod dve odvojene funkcije, funkcije apsolutne temperature i funkcije transformisane frakcije:

$$\frac{d\chi}{dt} = Kf(\chi) = K_0 f(\chi) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Uzimajući da je brzina grejanja $\beta = dT/dt$, jednačina (4.30) se integrali metodom odvajanja promenljivih, pri čemu se dobija:

$$g(\chi) = \int_0^\chi \frac{d\chi'}{f(\chi')} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right) dT' \quad (4.31)$$

Tabela 4.1. Kinetičke jednačine različitih procesa reakcija kristalizacije [306]

jednačina	$f(\chi)$	$g(\chi)$	proces kontrolisanja brzine	simbol
Tamman	$(2\chi)^{-1}$	χ^2	jednodimenzionalna difuzija	D ₁
Valensi	$[-\ln(1-\chi)]^{-1}$	$(1-\chi)\ln(1-\chi)+\chi$	dvodimenzionalna difuzija, cilindrična simetrija	D ₂
Jander	$(3/2)(1-\chi)^{1/3}[(1-\chi)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[1-(1-\chi)^{1/3}]^2$	trodimenzionalna difuzija, sferna simetrija	D ₃
Ginstling-Brownstein	$(3/2)[(1-\chi)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-(2/3)\chi - (1-\chi)^{2/3}$	trodimenzionalna difuzija, sferna simetrija	D ₄
Johnson-Mehl-Avrami	$n(1-\chi)[-ln(1-\chi)]^{(n-1)/n}$	$[-\ln(1-\chi)]^{1/n}$	Slučajna nukleacija	A _n
Mampel-ov unimolekularni zakon	$1-\chi$	$-\ln(1-\chi)$	Slučajna nukleacija, jedna klica na svaku česticu	F ₁
JMA ($n=2$)	$2(1-\chi)[-ln(1-\chi)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\chi)]^{1/2}$	Slučajna nukleacija; Avrami-jeva jednačina I	A ₂
JMA ($n=3$)	$3(1-\chi)[-ln(1-\chi)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\chi)]^{1/3}$	Slučajna nukleacija; Avrami-jeva jednačina II	A ₃
	$2(1-\chi)^{1/2}$	$1-(1-\chi)^{1/2}$	Reakcija na granici faza, cilindrična simetrija	R ₂
sažimajuće sfere	$3(1-\chi)^{2/3}$	$1-(1-\chi)^{1/3}$	Reakcija na granici faza, sferna simetrija	R ₃

Problem analize reakcija kristalizacije se sad svodi na izbor prave kinetičke jednačine koja opisuje kristalizacioni proces. Nekoliko takvih jednačina za različite situacije i slučajeve je navedeno u Tabeli 4.1. Korektni mehanizam reakcije se dobija izražavanjem logaritamskog oblika raznih kinetičkih jednačina (funkcija transformisane frakcije $g(\chi)$) u zavisnosti od $1/T$ i izborom one funkcije koja daje grafik najpribližniji pravoj liniji [306]. Najbolje rezultate u većini slučajeva analize kristalizacije u halkogenidnim staklima pri zagrevanju konstantnom brzinom daju procesi obeleženi sa F_1 ili sa A_2 i A_3 , dok su druge jednačine uglavnom odbačene.

Kinetička analiza reakcije kristalizacije znači određivanje njene ukupne energije aktivacije E , kao i konstante brzine reakcije K . Ako se uzme da i brzina rasta kristala i frekvencija svaranja kristalizacionih centara imaju Arrhenius-ovu temperaturnu zavisnost u nekom užem temperaturnom intervalu (a to je praktično uvek zadovoljeno u eksperimentima termičke analize) u kojem se simultano odvijaju ta dva procesa, ukupna efektivna aktivaciona energija kristalizacije E je sačinjena od doprinosu energije aktivacije procesa nukleacije E_N i energije aktivacije rasta kristala E_G [303,307].

Sa druge strane, vrlo je česta pojava da se nukleacija dešava u vrlo uzanom temperaturnom intervalu, i pri dovoljno velikim brzinama grejanja skoro da se može tvrditi da se nukleacija praktično ne dešava za vreme neizoternog eksperimenta. Prema nekim autorima [308], kada se staklo zagreva u DSC peći, brzina formiranja kristalnih klica dostiže svoj maksimum nešto iznad temperature omekšavanja i onda brzo pada sa daljim porastom temperature. Istovremeno, brzina kristalnog rasta dostiže maksimum na temperaturama znatno višim od temperature maksimuma brzine nukleacije. Drugim rečima, temperaturni intervali u kojima su značajne brzine nukleacije, odnosno rasta kristala, jasno su razdvojeni. Kada se staklo greje konstantnom brzinom, kristalne klice se formiraju samo na nižim temperaturama ili čak i ne dolazi do značajnijeg povećanja njihovog broja, a kristali rastu po veličini na višim temperaturama i to bez prisutne nukleacije [309,310]. Prepostavka da nukleacija ne utiče na ukupne efekte kristalizacije, tj. da je aktivaciona energija formiranja kristalnih klica zanemarljiva u celom ispitivanom temperaturnom intervalu, što je pokazano u nizu članaka [310-315], vodi zaključku da se ukupna aktivaciona energija E svodi na doprinos samo energije aktivacije kristalnog rasta i ona je data izrazom:

$$E \approx \frac{m}{n} E_G \quad (4.32)$$

Veličina n uzima vrednosti 1, 2, 3 ili 4 u zavisnosti od mehanizma kristalizacije [313]: $n=1$ predstavlja površinsku nukleaciju, jednodimenzionalni rast od površine ka unutrašnjosti; $n=2$, zapreminska nukleacija, jednodimenzionalni rast; $n=3$, zapreminska nukleacija, dvodimenzionalni rast; $n=4$, zapreminska nukleacija, trodimenzionalni rast. Takođe, i veličina m u slučaju difuzno-kontrolisanog rasta kristala, kada brzina rasta ne zavisi od vremena, uzima celobrojne vrednosti: 1, 2, odnosno 3 za slučaj jedno-, dvo- i trodimenzionalnog rasta kristala, respektivno [307]. U slučaju da brzina rasta opada sa $t^{-1/2}$, koeficijent m ima vrednosti $1/2$, 1 ili $3/2$ u procesima jedno-, dvo-, odnosno

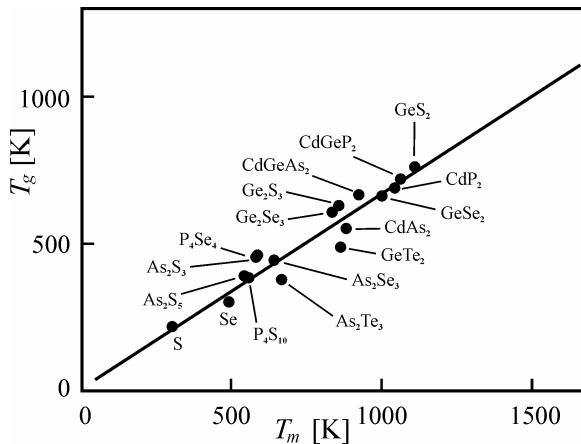
trodimenzionalnog rasta kristala, respektivno. Sa druge strane, kada staklo prethodno ne sadrži kristalne klice, tj. kada se one formiraju pretežno u toku termoanalitičkog eksperimenta pri zagrevanju konstantnom brzinom, veličina n je jednaka $m+1$. Ukoliko amorfni materijal i pre eksperimenta već sadrži dovoljno veliki broj centara kristalizacije, odnosno kada se njihov broj ne uvećava u značajnoj meri za vreme procesa rasta kristala, imamo slučaj označen kao “site saturation”, i tada je $n=m$ [316]. Pored ova dva slučaja, mogu se razlikovati još dva, u praksi veoma česta, kada parametar n ne uzima celobrojnu vrednost: (i) kada je brzina nukleacije opadajuća funkcija vremena, $m < n < m+1$; (ii) kada brzina nukleacije raste, $n > m+1$ [317].

Tendencija ka ostakljavanju i termička stabilnost

Pored određivanja kritične brzine hlađenja i veličina vezanih za kristalizaciju, bilo je niz pokušaja da se na neki način eksplicitno izrazi tendencija ka formiranju staklastog stanja. Neki od njih se odnose na povezivanje osobine sposobnosti formiranja staklastog stanja sa prirodom hemijskih veza koje uslovjavaju pojavu strukturalnih grupa u visokoviskoznim pothlađenim rastopima. Iako su eventualno ograničeni na pojedine grupe jedinjenja, značaj ovih pokušaja za razvoj teorije o tendenciji ka ostakljavanju nije zanemarljiv. Dietzel, na primer, uvodi za oksidna stakla tzv. koncepciju “jačine polja” [318] u kojoj definiše parametar koji predstavlja odnos nanelektrisanja katjona i dužine veze. Za tipične materijale koji ostakljavaju vrednost ovog parametra iznosi od 1–2. Smekal [319] je nadogradio ovu koncepciju “jačine polja” i uzeo je u obzir i pojave polarizacije i deformacije jona u staklu tako da prisustvo mešovitih veza u materijalu smatra karakterističnim za stakla. Stanworth [320] je svoju ideju o afinitetu ka ostakljavanju bazirao na razlici u elektronegativnosti prisutnih komponenti, a Sun [321] uzima u razmatranje energiju veze pri određivanju tendencije ka formiranju staklastog stanja kod oksidnih stakala. Konačno, Winter [322] je definisala kriterijum da kod tipičnih ostakljavajućih materijala broj p -elektrona u spoljašnjoj elektronskoj ljusci (u atomskom stanju) varira u intervalu od 2–4. Savremenije teorije uzimaju u obzir i ulogu nepodeljenih parova p -elektrona u skupu strukturalnih konfiguracija stakla [1].

Iz navedenog se zaključuje da za pojavu staklaste faze najviše odgovaraju strukturalni motivi koji predstavljaju oblasti kratkodometne uređenosti sa malim koordinacionim brojem (3 ili 4). Najizraženiju sklonost ka formiranju strukture stakla imaju jedinjenja sa usmerenim hemijskim vezama u oblastima kratkodometne uređenosti, odnosno sa povećanom kovalentnošću veza. Postojanje velike asimetrije molekularnih grupa omogućava formiranje stakla čak i kod organskih tečnosti (rastopa) u kojima postoje Van der Waals-ove interakcije [323], pa čak i kod vode u prisustvu vodonične veze [324] pri dovoljno velikim brzinama hlađenja.

Sa druge strane, pojedini autori su pokušali da povežu tendenciju ka ostakljavanju sa temperaturom ostakljavanja T_g , karakterističnom tačkom na temperaturnim funkcijama nekih fizičkih veličina u intervalu ostakljavanja, odnosno omekšavanja. Kauzmann [325] je,



Slika 4.11. Korelacija između temperature stakloprelaza T_g i temperature topljenja T_m [1].

($T_g/T_m < 2/3$) jasno ukazuje na smanjenje sklonosti ka formirajućem neuređenom strukturalnom prelazu u posmatranim sistemima, što je i potvrđeno kod niza metalnih stakala [327,328]. Koristeći koncept slobodnih zapremina, Gutzow je dobio opštu relaciju za sisteme koji ostakljavaju [329,330]:

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{2}{3} + F \quad (4.34)$$

gde je F – parametar koji je funkcija zamrznute viskoznosti i uzima vrednosti od 0.1–0.2. James i Zanotto [331,332] su ustanovili relaciju između tipa kristalizacije i odnosa T_g/T_m . U staklima sa $T_g/T_m < 0.58$ javlja se kristalizacija po celoj zapremini uzorka, po balku (*bulk*), dok za vrednosti $T_g/T_m > 0.58$ tipična je pojava površinske kristalizacije.

Temperatura ostakljavanja T_g , kao i druge temperature karakteristične za pojedine fazne transformacije koje se dešavaju u staklima prilikom zagrevanja, osim za procenu tendencije ka ostakljivanju, mogu poslužiti i za procenu termičke stabilnosti. Razlika između onset temperature kristalizacije T_{ons} ¹ i temperature T_g je značajan pokazatelj termičke stabilnosti i velike sposobnosti ostakljavanja [333]. Što je veća vrednost $\Delta T = T_{ons} - T_g$, odnosno što je proces kristalizacije udaljeniji na temperaturnoj skali od procesa omekšavanja stakla, a istovremeno manja razlika $T_m - T_{ons}$, veća je i termička stabilnost. Drugi kriterijum koji se zasniva na temperaturnim razlikama i objedinjuje prethodne stavove je relacija Hrubby-ja [334]:

$$Hr = \frac{T_{ons} - T_g}{T_m - T_p} \quad (4.35)$$

na primer, definisao empirijsko pravilo za tipične jednokomponentne ostakljavajuće rastope pri normalnim brzinama hlađenja (10^{-2} – 10^1 K/s):

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3} \quad (4.33)$$

gde je T_m – temperatura topljenja. Ovo pravilo je potvrđeno kod brojnih jedinjenja (slika 4.11) i generalizovano za višekomponentne sisteme zamenom T_m sa temperaturom likvidusa T_l [326]. Odstupanje ka manjim vrednostima pomenutog odnosa

¹ Onset temperatura kristalizacije se dobija u preseku ekstrapolisanih delova DSC ili DTA krive pre i nakon početka kristalizacije.

gde je T_p – temperatura maksimuma egzoternog efekta kristalizacije¹. Veće vrednosti parametra Hr ukazuju na veću usporenost procesa formiranja kristalnih klica i kristalizacije, a time i na veću stabilnost i sklonost ka ostakljavanju. Na osnovu Hrubby-jeve relacije, Saad i Poulain [335] su definisali još dva pokazatelja stabilnosti:

$$H' = \frac{T_{ons} - T_g}{T_g} \quad (4.36)$$

$$S = \frac{(T_p - T_{ons})(T_{ons} - T_g)}{T_g} \quad (4.37)$$

Neki autori [336,337] su pokušali uspostaviti vezu između aktivacione energije kristalizacije E i termičke stabilnosti, međutim ovakav kriterijum nije pokazao najbolje rezultate. Zato su Surinach [338] i Hu [339] uveli kriterijume za određivanje stabilnosti stakala koji su zasnovani na vrednosti konstante brzine reakcije kristalizacije na temperaturi ostakljavanja $K(T_g)$ i na temperaturi maksimuma egzoternog efekta kristalizacije $K(T_p)$, respektivno:

$$K(T_g) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right) \quad (4.38)$$

$$K(T_p) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (4.39)$$

Manje veličine ovih parametara znače i manju sklonost ka devitrifikaciji, odnosno veću termičku stabilnost pri grejanju. Kasnije su, međutim, uočeni izvesni nedostaci ovih kriterijuma, jer su veličine $K(T_g)$ i $K(T_p)$ zavisne od brzine grejanja i nisu uvek u saglasnosti sa drugim, gore pomenutim kriterijumima. Zato je izvršena modifikacija ovih relacija uvođenjem Hruby-jevog parametra kao faktora stabilnosti u izraz za konstantu brzine reakcije [340]:

$$K_r(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Hr E}{RT}\right) \quad (4.40)$$

Manje vrednosti veličine K_r znače i veću termičku stabilnost stakala. Velika prednost ovog kriterijuma je mogućnost određivanja stabilnosti materijala u nekom odabranom temperaturnom opsegu umesto na određenoj temperaturi, T_g ili T_p . Sve ovo ukazuje na nemogućnost izdvajanja nekog posebnog kriterijuma za ocenu termičke stabilnosti, odnosno tendencije ka formiranju staklastog stanja, koji bi se odnosio na veći broj raznovrsnih materijala. Pokazalo se da je svrshishodnije uzeti u obzir više faktora istovremeno, koji bi upoređivanjem tačnije ukazali na veličinu stabilnosti i na moguću sklonost ka devitrifikaciji.

¹ U relaciji Hrubby-ja se ponekad u imeniku umesto temperature maksimalne brzine kristalizacije, odnosno maksimuma egzoternog efekta T_p , pojavljuje onset temperature kristalizacije T_{ons} .

Termičko širenje

Termičko širenje čvrstih tela je posledica anharmoničnosti u oscilacijama atoma (ili molekula) koji ga čine. Ono predstavlja jednu kompleksnu osobinu povezanu sa veličinom i distribucijom sila koje deluju na sistem i reflektuje sve promene u toj distribuciji pri povećanju amplituda termičkih oscilacija. Izraz koji aproksimativno opisuje potencijalnu energiju atoma u polju dejstva elastičnih sila drugog, susednog atoma [1] (pri međuatomskom rastojanju x):

$$U(x) = bx^2 - cx^3 \quad (4.41)$$

sadrži član (b) koji opisuje elastičnu komponentu povratne sile, koja je odgovorna za harmonijske oscilacije, kao i koeficijent c , koji predstavlja meru anharmoničnosti i uslovljava širenje. Procena tog širenja pri porastu temperature je izražena preko termičkog koeficijenta linearog širenja, koji se u opštem obliku može izraziti preko izvoda međuatomske potencijalne energije [341]:

$$\alpha = \frac{kU'''}{2x_o(U'')^2} \quad (4.42)$$

gde je k – Boltzmann-ova konstanta. Iz ove relacije proizilazi da je veličina α proporcionalna koeficijentima c i b :

$$\alpha \sim \frac{dx}{dT} = \frac{3kc}{4b^2} \quad (4.43)$$

Može se primetiti da slabljenje povezanosti strukture čvrstog tela, pa u tom smislu i stakla, kao i slabljenje elastičnih sila ima za posledicu sniženje vrednosti konstante b i povećanje konstante anharmoničnosti c , što dovodi do povećanja koeficijenta α . Velike varijacije u energiji veze $U(x)$ pri malim izmenama međuatomskog rastojanja x karakteristične su za izrazite homeopolarne veze, kao što je kovalentna veza i predstavljaju uzrok visokim vrednostima II izvoda potencijalne energije, $U''(x)$. Postaje očigledno (iz relacije (4.42)) da komponenta koeficijenta termičkog širenja koja se odnosi na širenje samih oblasti kratkodometnog uređenja kod, recimo, halkogenidnih stakala, u kojima dominiraju kovalentne usmerene veze, malo utiče na ukupne efekte širenja. Drugim rečima, promene u dužinama veza unutar strukturalnih jedinica daju mali doprinos koeficijentu α . Nasuprot tome, energija slabih međumolekulskih (Van der Waals-ovih) sila koje povezuju strukturalne jedinice u trodimenzionalnu mrežu malo se menja sa promenom rastojanja (kao $1/x^6$) i to ima za posledicu male vrednosti $U''(x)$, odnosno veliki doprinos ukupnoj vrednosti koeficijenta α [342].

Termička ekspanzija stakala je, dakle, prvenstveno povezana sa njihovim sastavom, termičkom istorijom i unutrašnjom strukturalom, zbog njene osetljivosti na broj i veličinu sastavnih strukturalnih jedinica. Zato su najniže vrednosti koeficijenata termičkog širenja

svojstvene staklima sa najjače povezanom trodimenzionalnom strukturnom matricom. Materijali u kojima se oblasti kratkodometne uređenosti povezuju u dvodimenzionalne, slojevite strukture poseduju nešto više vrednosti veličine α , dok su najvećim vrednostima ovog parametra okarakterisana stakla kod kojih se atomi ili molekuli povezuju u lance ili prstenove. Dodavanje modifikatora u sastav materijala koji ostakljavaju može dodatno uticati na povećanje koncentracije prekinutih veza u strukturnom skeletu stakala, što ima za posledicu rast veličine koeficijenta širenja.

Termički koeficijent linearne širenja stakala povezan je sa termičkim koeficijentom zapreminskog širenja preko proste relacije $\beta \approx 3\alpha$ [32,343], jer je jedna od osnovnih karakteristika neuređenih struktura upravo izotropnost fizičkih svojstava. Obe veličine se određuju na osnovu merenja relativne promene linearnih dimenzija $\Delta\ell$ (ili zapremine ΔV) pri porastu temperature za ΔT :

$$\alpha = \frac{1}{\ell_o} \frac{\Delta\ell}{\Delta T} \quad \beta = \frac{1}{V_o} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4.44)$$

gde ℓ_o i V_o – predstavljaju početne vrednosti merenih veličina. Ako se uporede veličine termičkih koeficijenata širenja stakala i kristala istog sastava (ukoliko nije posebno anizotropan), vrlo često se uočava da se oni zanemarljivo malo razlikuju ($\alpha_g \approx \alpha_{kr}$). U čvrstoj fazi se i kod stakla i kod odgovarajuće kristalne strukture amplitude anharmonijskih oscilacija postepeno povećavaju sa porastom temperature. Nasuprot tome, u temperaturnoj oblasti omekšavanja stakala, odnosno topljenja kristala zapažaju se velike razlike u ponašanju [1]. Dok kod kristala, usled potpune uređenosti strukturne mreže, do istovremenog kidanja hemijskih veza i naglog povećanja zapremine dolazi pri tačno definisanoj temperaturi topljenja T_m , kod stakala to nije slučaj. Neuređenost strukturne mreže i nepostojanost hemijskog povezivanja u pogledu dužine veza i prostorne usmerenosti imaju za posledicu postepeno povećanje zapremine stakla u oblasti omekšavanja, tj. stakloprelaza i karakterističnu skokovitu promenu koeficijenta termičkog širenja (slično promeni specifične topote na temperaturi T_g).

Ovakvo ponašanje koeficijenta α se može tumačiti, na primer, odmrzavanjem konfiguracionih stepeni slobode strukturne mreže stakla. Naime, pri omekšavanju se strukturna mreža u celini održava. Na određeni način, pri održanju koordinacionog broja i srednjih međučestičnih rastojanja i dinamika toplotnog kretanja u čvrstom staklu i njegovom rastopu treba da je, u principu, približno ista. Međutim, iznad temperature ostakljavanja T_g se pojavljuju doprinosi koji su uzrok skokovite promene veličina α (odnosno β) i c_p i koji su na određeni način povezani sa pokretljivošću mreže stakla [344]. Zato se koeficijent termičkog širenja rastopa koji formira staklo β_ℓ , u prvoj aproksimaciji, može predstaviti preko zbiru dva člana: koeficijenta termičkog širenja stakla β_g i njegove promene na temperaturi T_g , $\Delta\beta$:

$$\beta_\ell = \beta_g + \Delta\beta \quad (4.45)$$

U odmrzavanju konfiguracionih stepeni slobode leži i uzrok realizacije različitih konfiguracija koje nastaju pri malom pomeranju atoma ili strukturalnih grupa, tj. pri lokalnim netranslacionim kretanjima u procesu ostakljavanja, odnosno omekšavanja.

Sa druge strane, saglasno teoriji slobodne zapremine¹ [226,3] na temperaturi T_g pri zagrevanju stakla dolazi do odmrzavanja procesa formiranja i migracije fluktuacionih mikropraznina, odnosno do oslobađanja fluktuacionih lokalnih deformacija mreže stakla (izmene dužina hemijskih veza i valentnih uglova). Iz tog razloga se veličina $\Delta\beta$ može izjednačiti sa termičkim koeficijentom širenja slobodne zapremine uz pretpostavku da se formiranje i popunjavanje mikropraznina vrši na račun lokalnih širenja i sažimanja mreže stakla [3]. Prema Coenen-u [345], ovo povećanje slobodne zapremine u temperaturnoj oblasti omekšavanja, tj. iznad T_g , nalazi uzrok u prekidima međuatomskih hemijskih veza, prelazima atoma u međučvorje i u povećanju sadržaja vakantnih pozicija, što utiče na povećanje unutrašnje energije sistema.

Prema istoj teoriji, pomenuta promena termičkog koeficijenta širenja stakala $\Delta\beta$ na temperaturi T_g predstavlja funkciju samo fluktuacione slobodne zapremine na toj temperaturi, f_g [3]:

$$\Delta\beta = \frac{1}{T_g} \frac{f_g}{1-f_g} \ln \frac{1}{f_g} \quad (4.46)$$

i kako je $f_g \ll 1$, važi sledeća relacija:

$$\Delta\beta \approx \frac{f_g}{T_g} \ln \frac{1}{f_g} \quad (4.47)$$

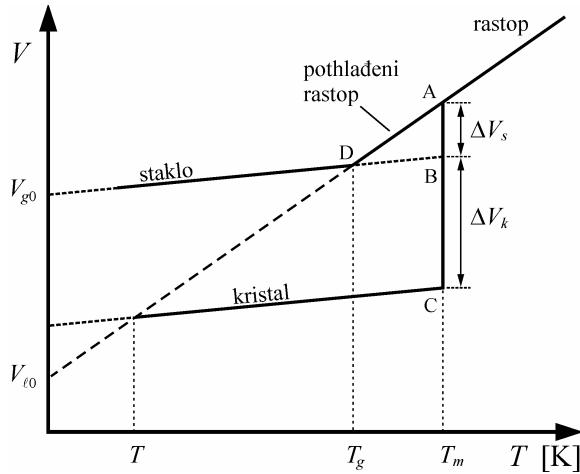
Iako je sadržaj vakancija značajan parametar koji utiče na osobine staklastih materijala, ne treba ga razmatrati izvan konteksta saznanja o strukturi.

U okviru ovog modela se nalaze objašnjenja i za neka približna empirijska pravila uočena kod staklastih materijala i koja povezuju termički koeficijent širenja stakla β_g , odnosno njegovu promenu $\Delta\beta$, sa temperaturom ostakljavanja T_g . Na osnovu brojnih eksperimenata, Simha i Boyer [346] su predložili relaciju:

$$\Delta\beta T_g \equiv const. \quad (4.48)$$

gde je $\Delta\beta = \beta_\ell - \beta_g$ razlika u koeficijentima zapreminskega širenja iznad i ispod T_g . Ovaj proizvod se lakše može razumeti ako se posmatra promena specifične zapremine stakla u oblasti rastopa, pothlađenog rastopa i čvrste faze (slika 4.12). Ako se podje od same definicije koeficijenta širenja, lako je pokazati da važi [347]:

¹ Prema toj teoriji pojам "slobodna zapremina" (ili tačnije "fluktuaciona slobodna zapremina") označava onu zapreminu unutar koje se težišta čestica tela pomeraju iz svojih položaja ravnoteže usled topotognog kretanja.



Slika 4.12. Temperaturna zavisnost specifične zapremine materijala koji ostakljava [3].
 ΔV_s , ΔV_k – promene zapremine pri izotermitskim prelazima rastop-staklo (AB) i staklo-kristal (BC), respektivno.

$$\Delta\beta T_g = \frac{V_{g0} - V_{\ell0}}{V(T_g)} \quad (4.49)$$

pri čemu su V_{g0} i $V_{\ell0}$ – specifične zapremine stakla i rastopa na 0 K, respektivno, a $V(T_g)$ na temperaturi ostakljavanja T_g . Izraz predstavlja relativnu razliku u promeni zapremine stakla i rastopa prilikom njihovog hlađenja od temperature T_g do apsolutne nule.

Osim toga, ista slika omogućava da se izrazi relativna razlika između promene u zapremini rastopa i stakla pri zagrevanju od T_g do temperature topljenja T_m kristalne strukture istog sastava preko relacije:

$$\Delta\beta (T_m - T_g) = \frac{V_{\ell}(T_m) - V_g(T_m)}{V(T_g)} = \frac{\Delta V_s}{V(T_g)} \quad (4.50)$$

a $V_{\ell}(T_m)$ i $V_g(T_m)$ – predstavljaju specifične zapremine rastopa i stakla na temperaturi topljenja T_m . Zapaženo je [348], na osnovu brojnih razmatranja, da je desna strana jednačine približno konstantna veličina za stakla različitog hemijskog sastava i tada važi sledeće:

$$\Delta\beta T_g \left(\frac{T_m}{T_g} - 1 \right) \cong \text{const.} \quad (4.51)$$

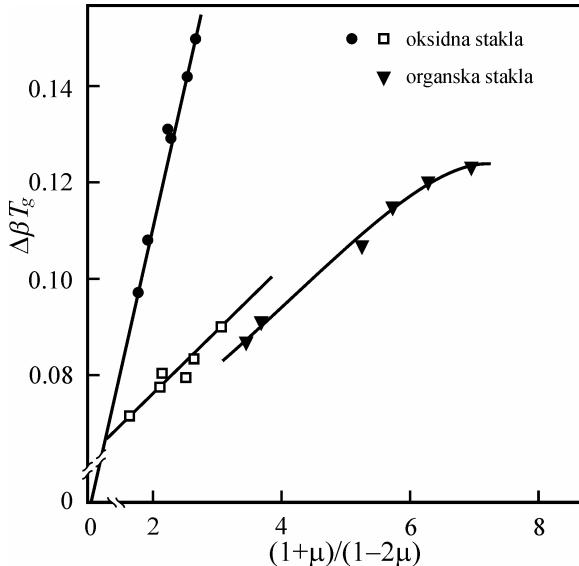
Pošto je, prema Kauzmann-ovom pravilu [325], odnos $T_g / T_m \cong 2/3 = \text{const.}$ (jednačina (4.33)), zaključuje se da je i proizvod $\Delta\beta T_g$ konstanta, kao što su predložili Simha i Boyer. Kako je $\Delta\beta T_g$ funkcija veličine fluktuatione slobodne zapremine f_g na temperaturi ostakljavanja, proizilazi da se i ovaj parametar može uzeti da je približno nepromenljiv.

Pored toga, niz autora [347-349] je ukazao na činjenicu da su proizvodi $\Delta\beta T_g$ i $\beta_g T_g$, u stvari, funkcije samo Poisson-ovog koeficijenta μ :

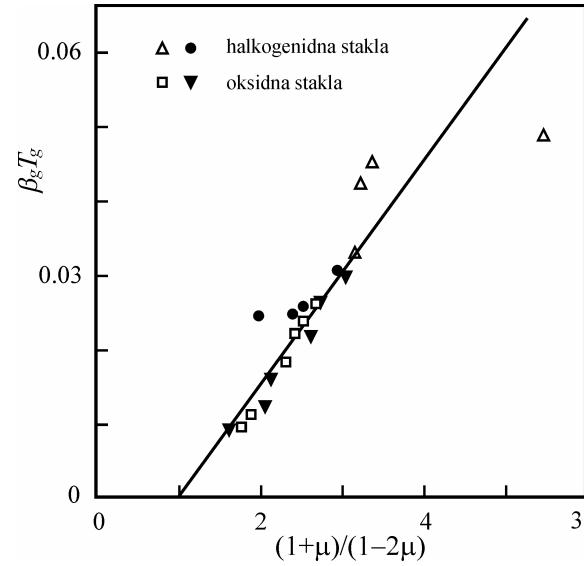
$$\Delta\beta T_g = a_1 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + a_2 \quad (4.52)$$

$$\beta_g T_g = b_1 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + b_2 \quad (4.53)$$

gde su a_1 , a_2 , b_1 i b_2 empirijske konstante koje zavise od vrste stakala, mada se oblik ovih zavisnosti može razlikovati od autora do autora. Na slikama 4.13. i 4.14. su ilustrovane ove međuzavisnosti za neka oksidna i halkogenidna stakla.



Slika 4.13. Zavisnost $\Delta\beta T_g$ od Poisson-ovog koeficijenta μ za neka neorganska i organska stakla [3].



Slika 4.14. Zavisnost $\beta_g T_g$ od Poisson-ovog koeficijenta μ za neka oksidna i halogenidna stakla [3].

Konačno, kada se relacija za koeficijent termičkog širenja rastopa transformiše u nešto drugačiji oblik:

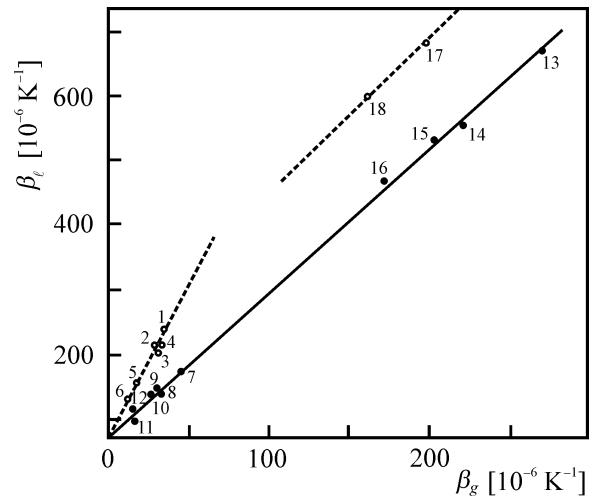
$$\beta_\ell = \beta_g + \Delta\beta = \beta_g \left(1 + \frac{\Delta\beta T_g}{\beta_g T_g} \right) \quad (4.54)$$

uz uzimanje u obzir prethodnih utvrđenih činjenica da su proizvodi $\Delta\beta T_g$ i $\beta_g T_g$ funkcije samo Poisson-ovog koeficijenta μ (relacije (4.52) i (4.53)), sledi da je i odnos termičkih koeficijenata zapreminskog širenja rastopa i odgovarajućeg stakla funkcija samo parametra μ [350]:

$$\frac{\beta_\ell}{\beta_g} = \Phi(\mu) \quad (4.55)$$

Za stakla koja pripadaju istoj klasi materijala i za koja je Poisson-ov koeficijent približno konstantna veličina, a nju određuje prevashodno tip strukture i priroda elementarnih komponenti koje sačinjavaju staklo, može se očekivati linearna korelacija između termičkih koeficijenata β_ℓ i β_g , što je i pokazano na slici 4.15. za neka neorganska i organska stakla. Na osnovu analogije sa procesom topljenja kristala, prepostavlja se da se linearna međuzavisnost veličina β_ℓ i β_g može očekivati kod onih stakala, kod kojih "polazna mreža" u rastopu ima istu strukturu kao i realna mreža stakla do omekšavanja [351].

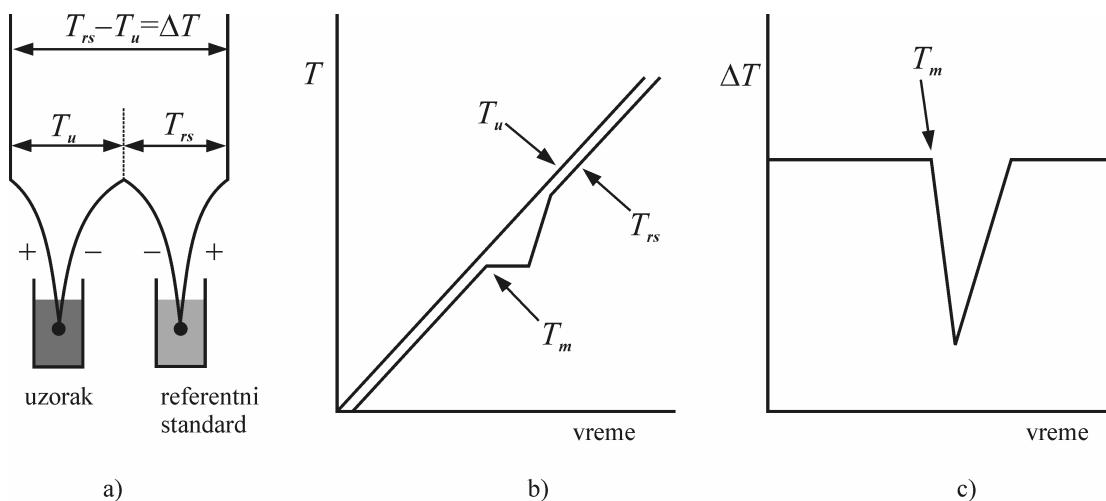
Poznavanje bar nekih od ovde nabrojanih termičkih osobina je od neprocenjivog značaja za izučavanje i upotpunjavanje celokupne slike o staklima kao materijalima sa neuređenom unutrašnjom strukturom. Tu se, pre svega, misli na saznanja vezana za uslove i osobnosti procesa ostakljavanja, a zatim i na procese omekšavanja stakala i potonje kristalizacije. Ispitivanja termičkih osobina daju informaciju o stabilnosti stakala prema termičkim stresovima i u odnosu na procese devitrifikacije i time opredeljuju njihove potencijale u pogledu primene. Na taj način usmeravaju dalja istraživanja ka nalaženju kvalitetnijih i termički fleksibilnijih materijala. Upravo je to bio razlog da se i sistem stakala, koji je bio predmet ovog rada, analiziraju i sa ovog aspekta. Rezultati koji su zapaženi, dati su u delu teksta koji sledi.



Slika 4.15. Korelacija između termičkih koeficijenata zapreminskog širenja rastopa β_e i odgovarajućeg stakla β_g za neka neorganska (1–12) i organska stakla (13–16) [345].

4.2. Derivatografska analiza ispitivanih stakala

Derivatografska eksperimentalna analiza materijala obuhvata simultano izvođenje diferencijalne termičke analize (DTA), termogravimetrijske analize (TG) i derivacione termogravimetrijske analize (DTG). Diferencijalna termička analiza je tehnika čiji se principi mogu najlakše objasniti pomoću primera na slici 4.16. U dve posude unutar peći uređaja nalaze se uzorak koji se ispituje i referentna termički inertna supstanca, a u neposrednom kontaktu sa njima su dva termoelementa (slika pod a)).



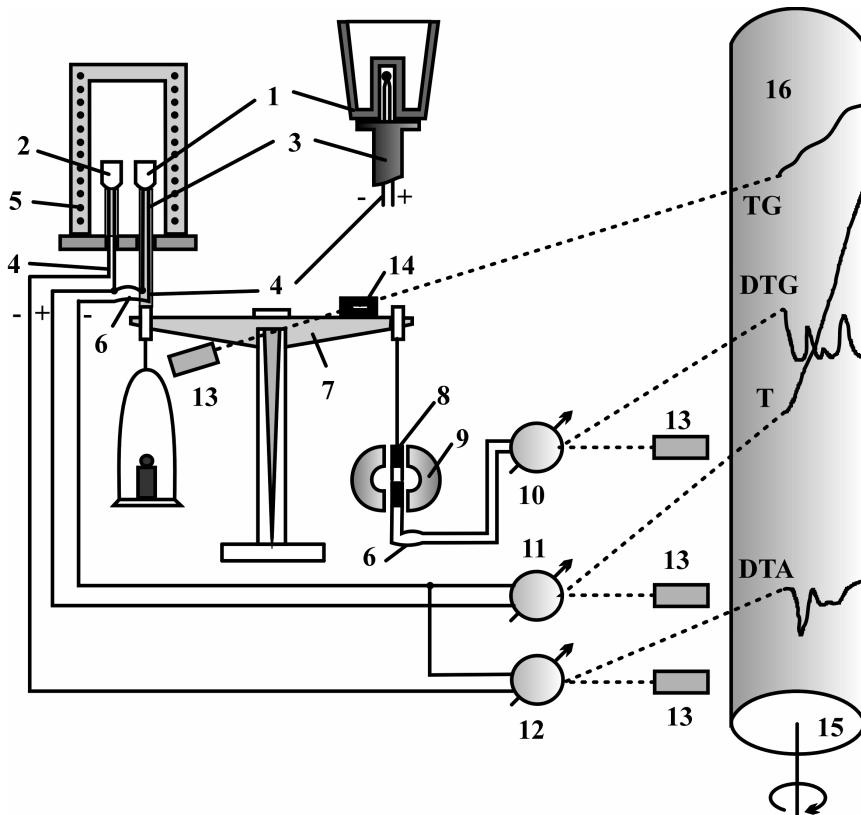
Slika 4.16. Šematski prikaz principa diferencijalne termičke analize

Način na koji su spojeni termoelementi omogućava merenje razlike u temperaturi između uzorka i inertnog materijala prilikom kontinualnog grejanja konstantnom brzinom. Temperaturne razlike su posledica entalpijskih efekata (endotermnih i egzoternih) usled raznih faznih transformacija i reakcija koje se odvijaju pri porastu temperature u uzorku, a koje izostaju u referentnom inertnom standardu. Kod materijala sa neuređenom strukturom prvo se javlja endoefekat omešavanja, zatim dolazi do kristalizacionih procesa postojećih strukturnih elemenata praćenih oslobođanjem toplice i, na kraju, dotopljenja i dekompozicije, odnosno razlaganja materijala. Na slici 4.16.b) je prikazan porast temperature u referentnom standardu, gde nema odstupanja od prave linije i u ispitivanom uzorku gde u tokutopljenja temperatura stagnira, a nakon završetka tog procesa se ponovo vraća na uzlaznu pravolinijsku zavisnost. Na slici 4.16.c) je grafički prikaz razlike temperatura ΔT u tokutopljenja uzorka, a površina A ispod endoternog maksimuma odgovara entalpiji topljenja $\Delta H = KA = K \int \Delta T dt$. Konstanta K uzima u obzir mnoge uticaje, uključujući termičke osobine uzorka i menja se sa temperaturom. Treba naglasiti da termoparovi ne moraju biti uvek u neposrednom kontaktu sa materijalom, već mogu biti postavljeni i ispod posudasa ispitivanim uzorkom, čime se lakše definiše promena $K(T)$, koja omogućava dobijanje tačnijih kvantitativnih podataka.

Termogravimetrijska (TG) analiza je praćenje promene mase uzorka prilikom zagrevanja do kojih dolazi kada se sastavne komponente razgrađuju i napuštaju materijal prelazeći u gasovitu fazu. Razni procesi mogu uticati na promenu mase, kao što su: adsorpcija, apsorpcija, desorpcija, dehidratacija, sublimacija, reakcije čvrsto-čvrsto, reakcije čvrsto-gasovito, oksidacija, itd. Na taj način je moguće kvantitativnom analizom procesa dekompozicije, barem približno, proceniti procentualno učešće pojedinačnih komponenti.

Derivaciona termogravimetrijska (DTG) analiza je, praktično, prikaz I izvoda termogravimetrijskih podataka u funkciji vremena, ili temperature i zbog veće osetljivosti na promene mese uzorka omogućava da se bolje uoče i razgraniče pojedini procesi.

Uredaj koji obuhvata sve nabrojane tehnike termičke analize je derivatograf koji beleži entalpijske i masene promene, tj. DTA, TG i DTG krive istovremeno. Na staklima iz sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ merenja su vršena na derivatografu Paulik-Paulik-Erdey (MOM Budapest), čiji je šematski prikaz na slici 4.17. Osnovni delovi su: peć, vaga i programator, komora sa držaćem uzorka, sistem galvanometara za registraciju i kamera sa fotoosetljivim papirom za snimanje podataka. Greška koja se pravi ovakvom vrstom uređaja ne prevaziđa 5 %. Uzorci za ova snimanja su bili u obliku praha, mase od po 100 mg i smešteni u prethodno očišćene, isprane i osušene keramičke tiglove. Brzina grejanja od sobne temperature do 1270 K je iznosila 10 K/min. Analiza je vršena u statičkoj atmosferi vazduha, a kao inertna supstanca korišćen je prah Al_2O_3 , u kome se u celom ispitivanom intervalu ne dešavaju nikakve entalpijske promene.



Slika 4.17. Šematski prikaz derivatografa Paulik-Paulik-Erdey (MOM)

1 – tigl sa uzorkom, 2 – tigl za inertnu supstancu, 3 – keramički držač, 4 – termoelementi, 5 – peć, 6 – tanke provodne niti, 7 – analitičke terazije, 8 – kalem za DTG, 9 – stalni magnet, 10, 11, 12 – galvanometri za DTG, T, DTA, 13 – sijalice sa kondenzorskim (sabirnim) sočivom, 14 – pukotina TG optike, 15 – cilindar za fotoregistraciju, 16 – fotopapir.

Na slikama 4.18.–4.22. prikazani su kompletni snimci – derivatogrami ispitivanih stakala tipa $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ ($x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %), a u tabelama 4.2.–4.6. je dat prepostavljeni mehanizam dekompozicije. U analizi izdvajanja fragmenata pri zagrevanju materijala korišćeni su rezultati ispitivanja dobijeni metodom visokotemperaturne rendgenske difrakcije.

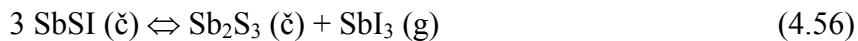
Prvo što se zajedničko uočava na snimcima je nemogućnost određivanja temperature ostakljavanja T_g i temperature kristalizacije pojedinih strukturnih jedinica. Krive DTA ne pokazuju uobičajena odstupanja od bazne linije (endo- i egzotermni maksimum) na mestima ovih faznih promena, a ispod 500 K (što je utvrđeno na osnovu rendgenske analize). Očigledno su entalpijski efekti pri odabranoj brzini grejanja relativno mali da bi se mogli registrovati u još uvek čvrstoj fazi ispitivanih materijala. Sa druge strane, temperatura početka dekompozicije T_d stakala je jasno definisana na osnovu mesta na DTG krivoj gde počinje da odstupa od horizontale.

U uzorku stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$ dekompozicija se odvija u toku samo jednog procesa, i to između 570 K i 800 K (slika 4.18.). Nije moguće razgraničiti pojedine faze i fragmente procesa razlaganja, jer termogravimetrijska kriva zavisnosti mase uzorka od

porasta temperature nema karakteristične prelomne tačke. Snimci difrakcije X-zraka ukazuju jedino na sigurno prisustvo triselenida arsena i antimona, As_2Se_3 i Sb_2Se_3 , kao strukturnih jedinica u rešetki stakla, dok se ostali elementi (sumpor i jod), verovatno zbog malog sadržaja ne mogu povezati sa nekim posebnim elementima grade. Zato se dekompozicija pripisuje kidanju veza u pomenutim strukturnim elementima i isparavanju svih elemenata osim antimona. Maseni procenat ostatka (tabela 4.2.) nakon derivatografske analize (9 %) nedvosmisleno ukazuje na Sb u elementarnom stanju (10.1 %).

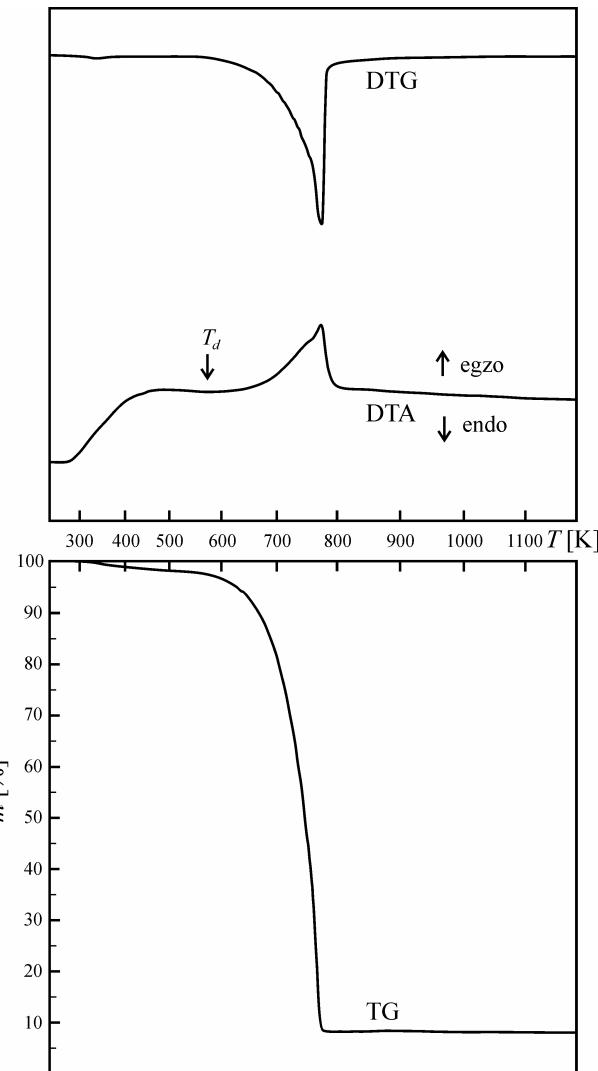
Staklo sa 30 at. % SbSI karakterišu dva temperaturna intervala dekompozicije (slika 4.19.). Na početku razlaganja (570–790 K) kidaju se veze u selenidu arsena AsSe, a takođe i celokupna količina joda (čije strukturne jedinice nisu registrovane u difrakciji X-zraka) napušta uzorak. U drugoj fazi (790–830 K) odlazi selen iz sastava antimonovog molekula Sb_2Se_3 i celokupna količina sumpora. Na osnovu mase ostatka, utvrđeno je da je antimon delimično oksidovan i to u obliku Sb_2O_4 (tabela 4.3.) Odsustvo molekula sa sumporom ili jodom u sastavu može naći razlog, kao i kod prethodnog uzorka, u nedovoljnoj količini ovih elemenata da se na adekvatan način povežu sa antimonom ili arsenom.

Sastav na sredini proučavanog sistema, sa $x=50$ at. % (slika 4.20.), pokazuje sličan proces dekompozicije, koja se odvija takođe u dve faze. U oblasti od 570–800 K jod, koji ovde delimično ulazi u sastav molekula antimon sulfojodida SbSI, prvi napušta ispitivani materijal. Kidanje veza u SbSI praćeno je formiranjem sulfida antimona, što je ranije utvrđeno u ispitivanjima na monokristalima [352,353]:

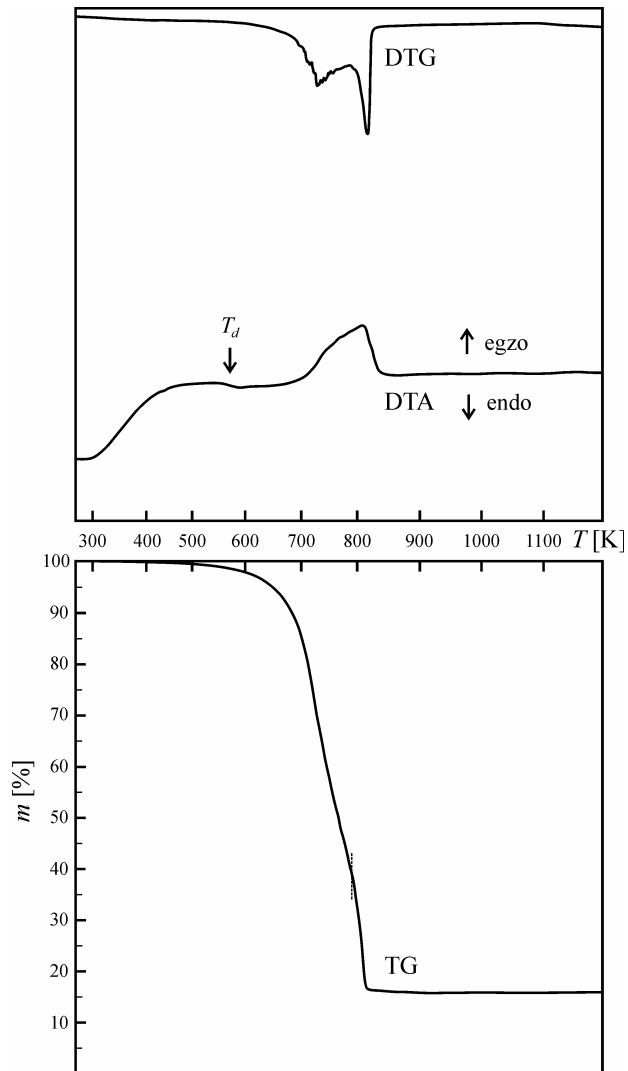


(č – čvrsto, g – gas). U temperaturnoj oblasti izdvajanja joda na difraktogramima se zapaža pojačanje difrakcionih maksimuma koji odgovaraju Sb_2S_3 , što potvrđuje odvijanje gornje reakcije. Ova reakcija relativno lakog izdvajanja joda bi mogla objasniti i uzrok činjenice da u rendgenskoj difrakciji na povišenim temperaturama nisu registrovane strukturne jedinice SbI_3 , već samo molekuli SbSI i Sb_2S_3 . Pored joda, ceo sadržaj arsena i selena u strukturnim jedinicama AsSe se razlaže i takođe izdvaja preko gasovite faze. Preostali sadržaj Se, koji nije ušao u sastav molekula AsSe, kao i sumpor iz Sb_2S_3 poslednji napuštaju uzorak stakla, u oblasti iznad 800 K. Derivatografski ostatak (23 %) ukazuje na odsustvo oksida i na postojanje samo elementarnog antimona ($m_{\text{calc}}(\text{Sb})=23.8\%$ - tabela 4.4.).

Uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ (slika 4.21.) karakteriše termička dekompozicija koja se odvija u najmanje tri koraka. U intervalu od 530–610 K prema količini gubitka mase i prepostavci da se jod prvi izdvaja, procenjeno je da je oko polovine njegove ukupne količine, svakako iz prisutnih strukturnih elemenata grade SbSI, prešlo u gasovitu fazu (16.7 %). Zatim, u oblasti od 610–750 K, sledi razlaganje monoselenida arsena AsSe, paralelno sa nastavkom izdvajanja preostalog joda. Na kraju, iznad 750 K, Se koji nije bio u sastavu AsSe, kao i sumpor iz Sb_2S_3 , zajedno isparavaju i kao ostatak se javlja elementarni Sb, čime je potvrđena činjenica da je u uslovima derivatografskih analiza oksidacija na izvestan način otežana (tabela 4.5.).

Slika 4.18. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$.Tabela 4.2. TG i DTG analiza uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$.

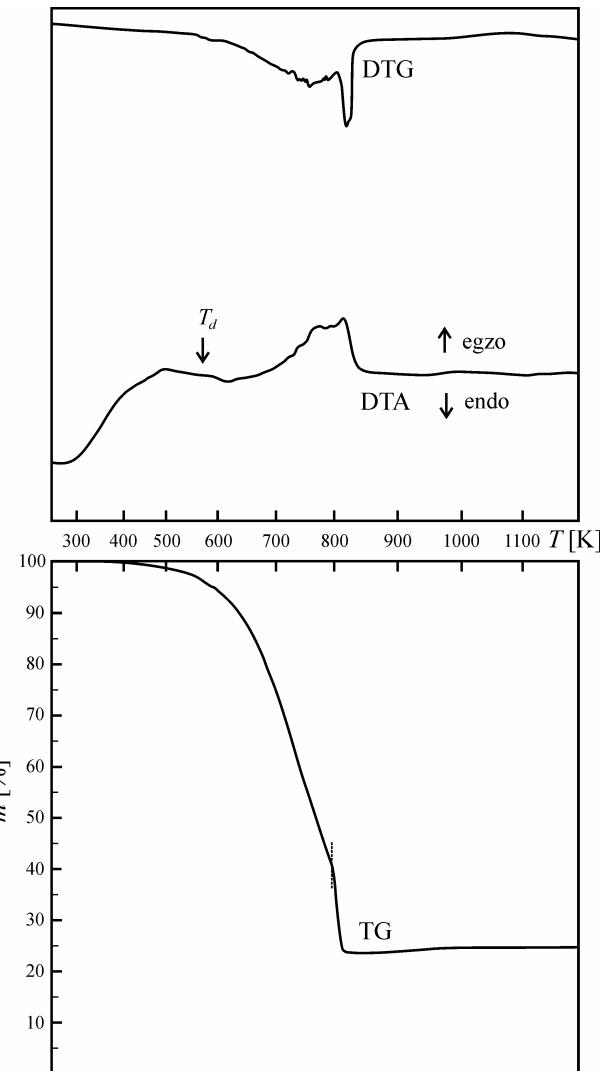
interval temperatura ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
		ukupno	izdvjeni fragmenti
570–800 K	91	89.9	As_2Se_3 Se iz Sb_2Se_3 celokupan S i I ostatak As
ukupno	91	89.9	
ostatak	9	10.1	Sb



Slika 4.19. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.

Tabela 4.3. TG i DTG analiza uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.

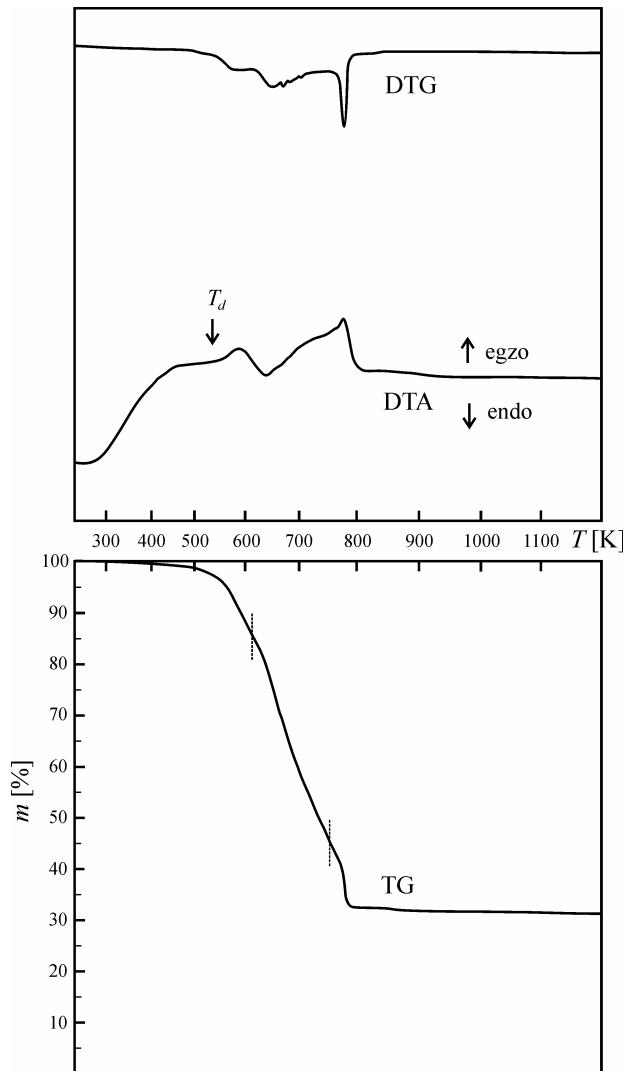
interval temperatura ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
		ukupno	izdvojeni fragmenti
570–790 K	63	66.8	celokupan AsSe
			celokupan I
			ostatak As
790–830 K	20	16.7	Se iz Sb_2Se_3
			celokupan S
			-8O (delimična oksidacija)
			-1.6
ukupno	83	83.5	
ostatak	17	16.5	$\text{Sb} + \text{Sb}_2\text{O}_4$



Slika 4.20. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.

Tabela 4.4. TG i DTG analiza uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.

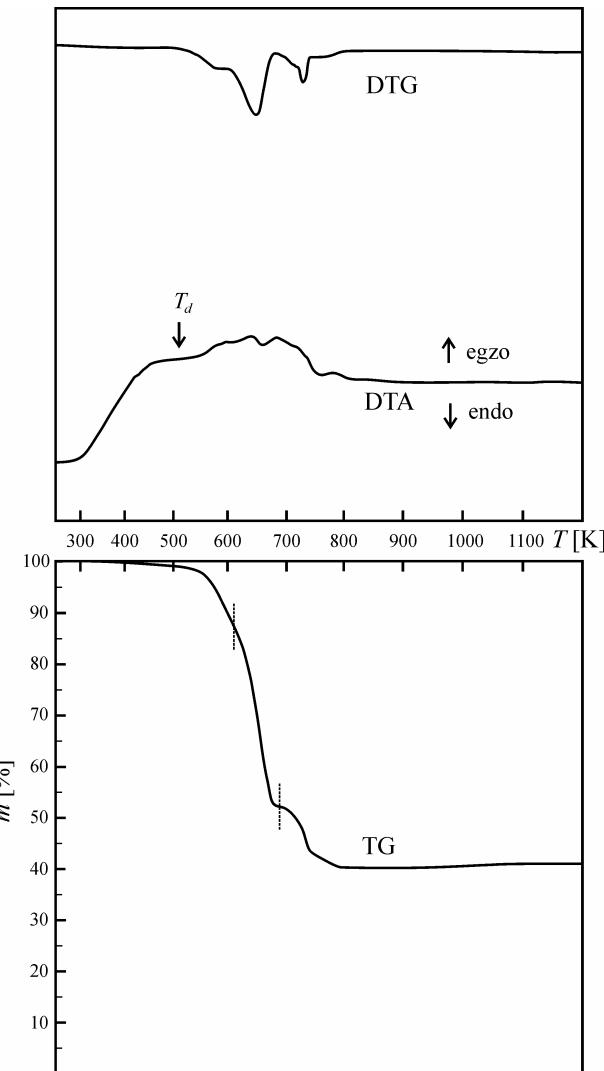
interval temperatura ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]		
		ukupno	izdvjeni fragmenti	
570–800 K	59	60.7	celokupan AsSe	36
			celokupan I	24.7
800–830 K	18	15.5	ostatak Se	9.2
			S iz Sb_2S_3	6.3
ukupno	77	76.2		
ostatak	23	23.8		Sb



Slika 4.21. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

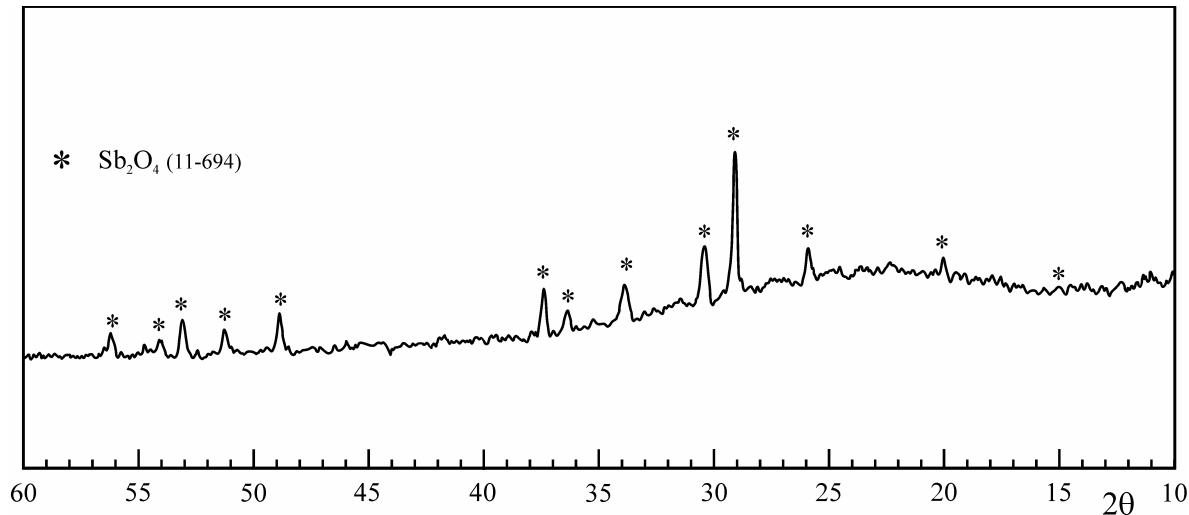
Tabela 4.5. TG i DTG analiza uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

interval temperatura ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]		
		ukupno	izdvojeni fragmenti	
530–610 K	15	16.7	$\frac{1}{2}$ količine I	16.7
610–750 K	40	37.5	ostatak I celokupan AsSe	16.7 20.8
750–800 K	13	13.7	ostatak Se S iz Sb_2S_3	5.3 8.4
ukupno	68	67.9		
ostatak	32	33.1		Sb

Slika 4.22. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.Tabela 4.6. TG i DTG analiza uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

interval temperatura ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]		
		ukupno	izdvjeni fragmenti	
510–610 K	12	12.5	$\frac{1}{3}$ količine I	12.5
610–690 K	36	38.6	ostatak I celokupan AsSe	25 13.6
690–800 K	12	9.5	As iz AsSb_3 ostatak Se S iz Sb_2S_3 –24O (delimična oksidacija)	0.8 3.5 9.5 –4.3
ukupno	60	60.6		
ostatak	40	39.4		$\text{Sb} + \text{Sb}_2\text{O}_4$

Konačno, staklo sa $x=80$ at. % (slika 4.22.) ispoljava vrlo sličnu dekompoziciju kao i njemu po sastavu blisko sa $x=70$ at. %. Razlike su u količinama izdvojenog joda u prvoj fazi (od 510–610 K) koji je sastavni deo antimon sulfojodida, kao i u pojavi nove strukturne jedinice AsSb_3 (potvrđena u difrakciji X-zraka) iz koje se izdvaja arsen u intervalu od 610–690 K. U poslednjoj fazi se, kao i kod stakla sa $x=30$ at. % SbSI, uočava delimična oksidacija antimona (slika 4.23.), koja je potvrđena u rendgenskoj difrakciji ostatka materijala nakon derivatografskog ispitivanja. Praktično skoro polovina prisutnog Sb stupa u reakciju oksidacije formirajući Sb_2O_4 (tabela 4.6.).



Slika 4.23. Snimak rendgenske difrakcije na ostaku materijala nakon derivatografskog eksperimenta

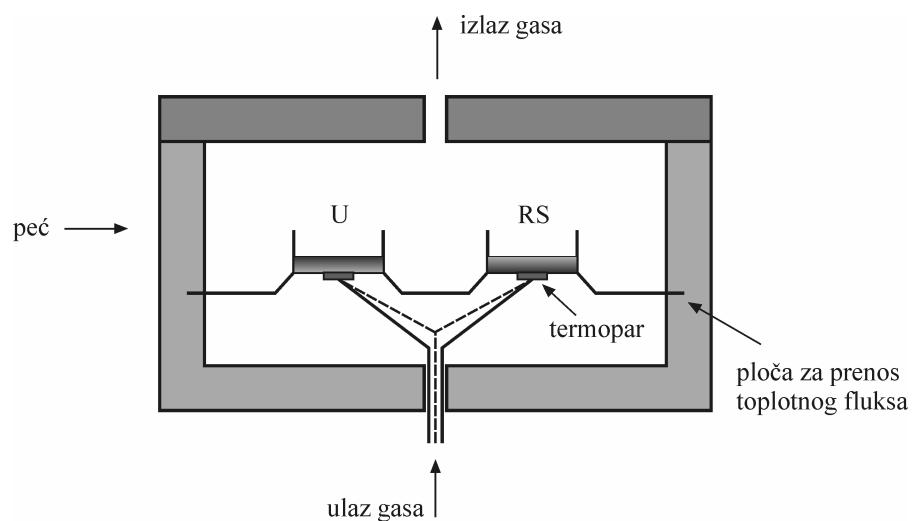
Paralelna analiza derivatografskih snimaka svih ispitivanih sastava navodi na sledeće zaključke:

- Temperaturni intervali dekompozicionih procesa se neznatno razlikuju. Kod materijala sa većim učešćem antimona, sumpora i joda, koji imaju strukturno složeniju mrežu, termičko razlaganje počinje na nešto nižim temperaturama (530 K i 510 K), a takođe se i završava nešto ranije (oko 800 K).
- Izdvajanje joda u prvoj fazi je karakteristično za sve materijale, a na kraju procesa je raspad selenida i sulfida antimona, odnosno izdvajanje halkogenih elemenata. Složeniji sastavi nose i nešto složeniju sliku entalpijskih endo- i egzotermnih efekata. Međutim, praktično ih je nemoguće pripisati pojedinačnim procesima kristalizacije ili razlaganja, zato što se hemijske reakcije i fazne transformacije u ovakvim višekomponentnim materijalima uvek uporedno odvijaju i istovremeno daju veći ili manji doprinos na krivama DTA.
- Oksidacioni procesi u derivatografskim ispitivanjima su samo delimično potvrđeni kod ovog sistema stakala, a pretpostavka je da bi eventualna duža izloženost dekomponovanog materijala atmosferi vazduha na povišenoj temperaturi svakako sa većim stepenom verovatnoće dovela do potpune oksidacije celokupne količine antimona.

4.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je eksperimentalna tehnika izučavanja termičkih osobina materijala veoma slična diferencijalnoj termičkoj analizi. Razlika se ispoljava u tome da, umesto razlike u temperaturi u uzorku i inertnoj supstanci, na izlazu daje signal proporcionalan topotnom fluksu koji apsorbuje ili emituje uzorak u poređenju sa referentnim materijalom. Na slici 4.24. je šematski prikazana merna čelija DSC uređaja. Unutar peći se nalazi ploča za prenos topote na kojoj se nalaze dve male posudice velike topotne provodljivosti (Al, Pt, Au, ...), hermetički zatvorene ili pak u kontaktu sa okolnom atmosferom. U njima su male količine sprašenog uzorka (U) i inertnog referentnog materijala (RS) u kojem se za vreme eksperimenta ne dešavaju nikakve transformacije praćene promenama u apsorpciji topote. Sistem termoparova registruje svaki egzo- ili endoefekat, što se beleži u vidu energije apsorbovane u jedinici vremena u ispitivanoj supstanci u odnosu na standard. Uvođenje gasova (vazduha, azota, kiseonika ili nekog inertnog gasa) omogućava da se produkti dekompozicije odvode iz komore peći i da se utiče na bolju razmenu topote između peći i uzorka, pa samim tim i na veličinu efekata kod nekih reakcija. Eksperimenti se takođe mogu izvoditi i u vakuumu ili pod visokim pritiskom.

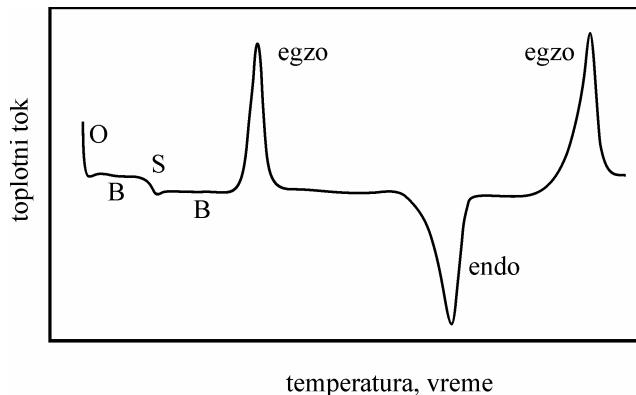
Dakle, svaka fazna transformacija ili reakcija u uzorku koja se dešava pri dovođenju topote praćena povećanom apsorpcijom ili pak oslobađanjem topote registruje se i prikazuje na DSC krivoj topotnog toka (fluksa) u funkciji vremena ili temperature u zavisnosti od toga da li se eksperiment obavlja u izotermskim uslovima ili dinamičkom režimu rada (zagrevanje ili hlađenje). Svako odstupanje od bazne (nulte) linije predstavlja entalpijski maksimum, a površina ispod njega je mera entalpijskog efekta (egzo- ili endoternognog). Na slici 4.25. je prikaz jedne DSC krive, na kojoj se zapaža nekoliko efekata. Početak krive (O) se obično odnosi na neusaglašenost topotnih kapaciteta između posudica



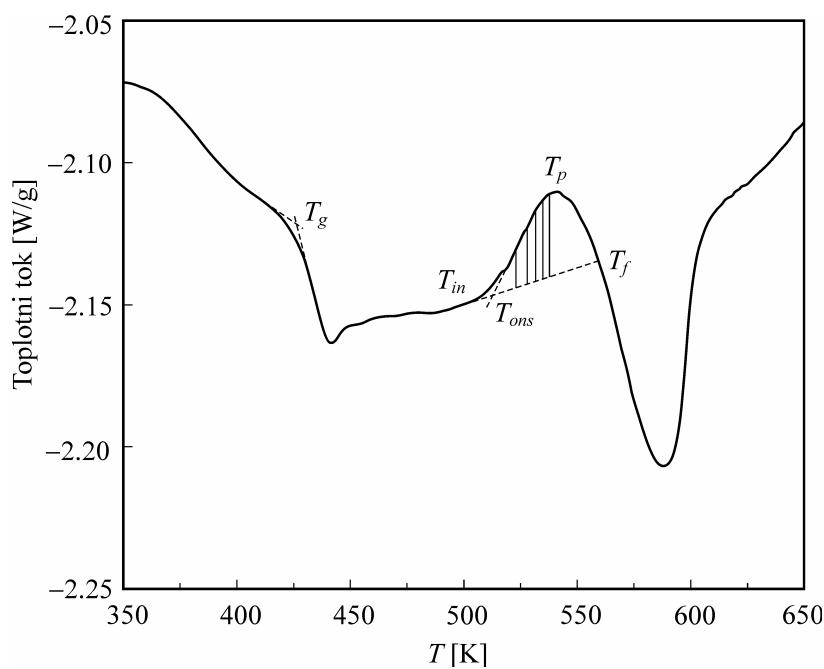
Slika 4.24. Šematski prikaz merne čelije uređaja za diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju

i njihovih sadržaja. Oznaka B se odnosi na baznu liniju, a S predstavlja efekat omekšavanja karakterističan za neuredene sisteme i ne mora uvek biti praćen entalpijskom promenom, već samo promenom u specifičnoj topotri materijala. U opštem slučaju, endoter-mni efekti se ispoljavaju kod: prelaza čvrsto-čvrsto, topljenja, isparavanja, sublimacije, desorpcije, dekompozicije ili reakcija čvrsto-čvrsto, čvrsto-tečno i čvrsto-gas, dok su egzotermni efekti svojstveni: takođe transformacijama čvrsto-čvrsto, dekompoziciji i reakcijama čvrsto-čvrsto, čvrsto-tečno i čvrsto-gas, ali i kristalizaciji, adsorpciji, polimerizaciji, katalitičkim reakcijama, itd. Pikovi (maksimumi) na DSC krivoj su prvenstveno okarakterisani:

- položajem (početak, kraj, ekstrapolisana onset i temperatura vrha);
- veličinom (proporcionalna količini uzorka i energiji reakcije);
- oblikom (u vezi sa kinetikom reakcije).



Slika 4.25. Tipična DSC kriva



Slika 4.26. Primer DSC krive topotnog toka u funkciji temperature za staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ pri brzini grejanja $\beta=10 \text{ K/min}$.

T_g – temperatura ostakljavanja; T_{ons} – onset temperatura kristalizacije; T_p – temperatura pri maksimalnoj brzini kristalizacije; T_{in} , T_f – temperature početka i završetka kristalizacije, respektivno.

U slučaju ispitivanja stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ korišćen je DSC uređaj Perkin-Elmer Pyris 6. Uzorci praha, mase 4–10 mg, zatvarani su u standardne aluminijumske posudice i termički tretirani pri brzinama grejanja od 2, 5, 10, 20 i 50 K/min od sobne do temperature od 690 K u dinamičkoj atmosferi N_2 , koja služi da odstrani iz uređaja korozivne gasove oslobođene u reakcijama u materijalu. Kao referenca korišćena je prazna aluminijumska posudica. Temperature su merene sa tačnošću ± 0.1 K. Temperatura ostakljavanja T_g je određena na preseku ekstrapolisanih linearnih delova DSC krive, karakterističnih za ovu promenu (primer na slici 4.25). Povećanje specifične topote pri omekšavanju je izračunato preko:

$$\Delta c_p = \frac{\Delta_s}{m \beta} \quad (4.57)$$

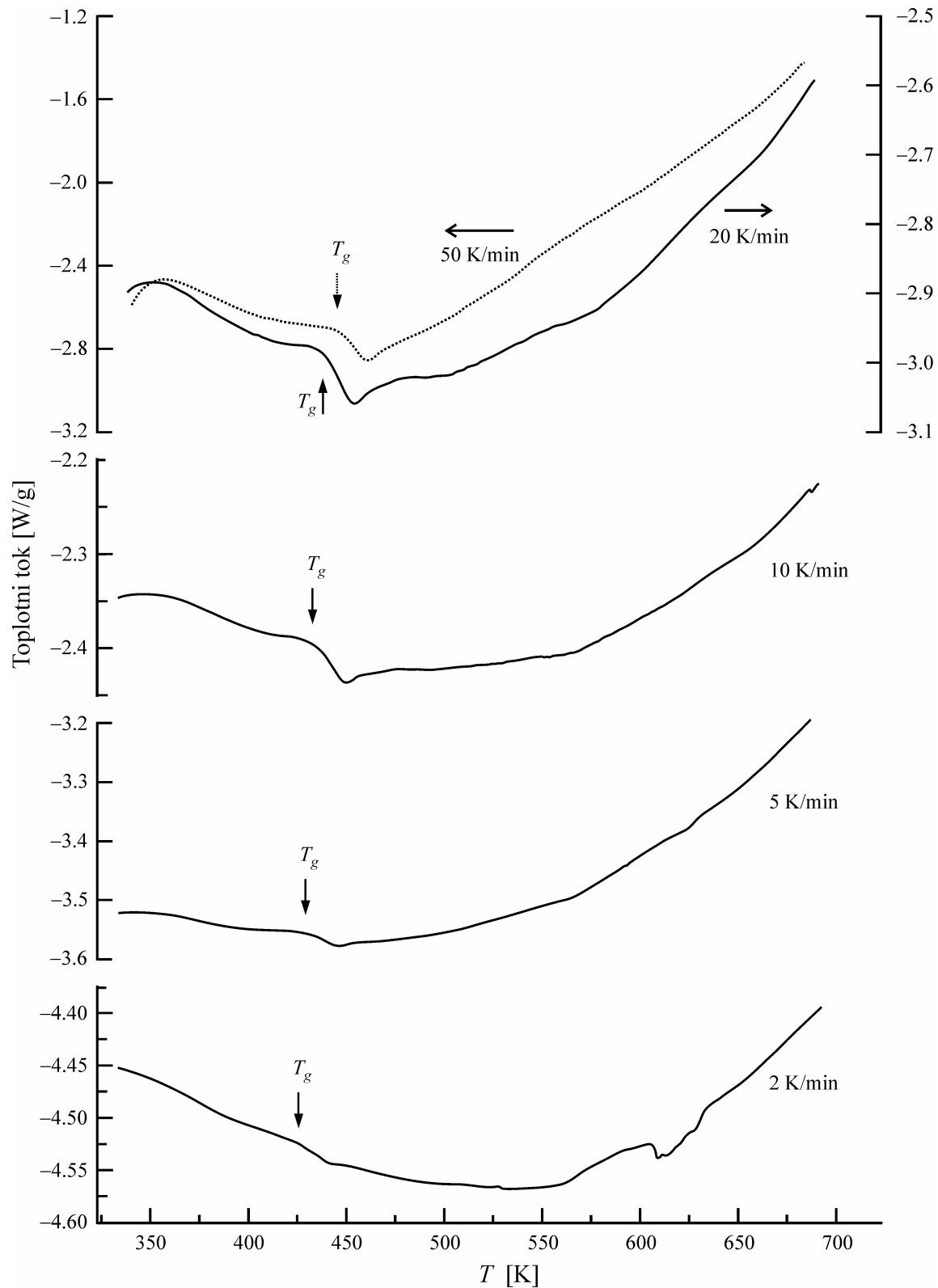
gde je Δ_s – promena toplotnog toka, m masa uzorka, a β brzina grejanja. Sa DSC krive su takođe određene onset kristalizaciona temperatura T_{ons} (ekstrapolacijom, slično temperaturi T_g) i temperatura pika egzoternog maksimuma kristalizacije T_p (temperatura koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije) (slika 4.26.). Očitane temperature su neophodne za analizu procesa omekšavanja, kristalizacije i za procenu termičke stabilnosti.

Pored toga, za potrebe proračuna kinetičkih parametara kristalizacije, određivane su vrednosti kristalisane frakcije χ na pojedinim temperaturama u toku procesa pomenute fazne transformacije. Ova veličina je data preko relacije $\chi = A_T / A$, gde je A_T površina ispod egzoternog maksimuma na DSC krivoj između temperature početka kristalizacije T_{in} i temperature T , dok je A ukupna površina ispod maksimuma između početne i temperature završetka procesa kristalizacije T_f (primer na slici 4.26.). Osim toga, za svaku brzinu grejanja određena je i maksimalna brzina kristalizacije (koja odgovara piku egzoternog maksimuma) $(d\chi / dt)_p \equiv \dot{\chi}_p$.

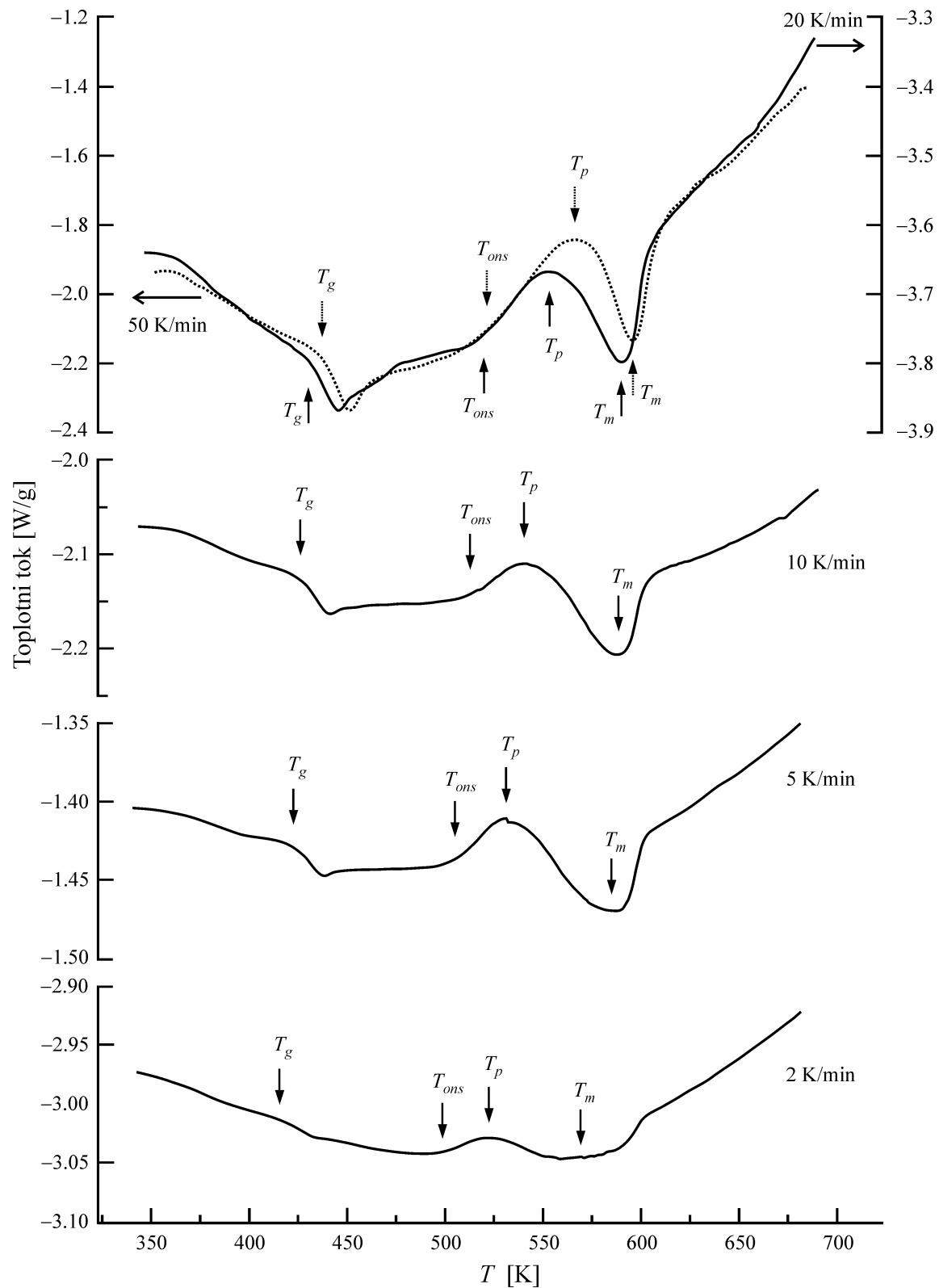
4.3.1. Rezultati snimanja DSC krivih

Na slikama 4.27.–4.31. prikazane su sve snimljene DSC krive zavisnosti normiranog toplotnog toka u funkciji porasta temperature za sva stakla ispitivanog sistema i za sve primenjene brzine grejanja. Prvi maksimum se odnosi na proces omekšavanja, koji je najčešće praćen endoternim efektom usled prisutne relaksacije materijala. Drugi maksimum predstavlja egzoternu reakciju kristalizacije. Kristalizacioni maksimumi nisu sasvim simetrični, a pošto odmah iza njih sledi endoternna entalpijska promena topljenja, oni nisu precizno definisani na temperaturnoj osi. Samim tim u nekim slučajevima je teško definisati i onset temperature topljenja kristalnih faza formiranih u prethodnom procesu.

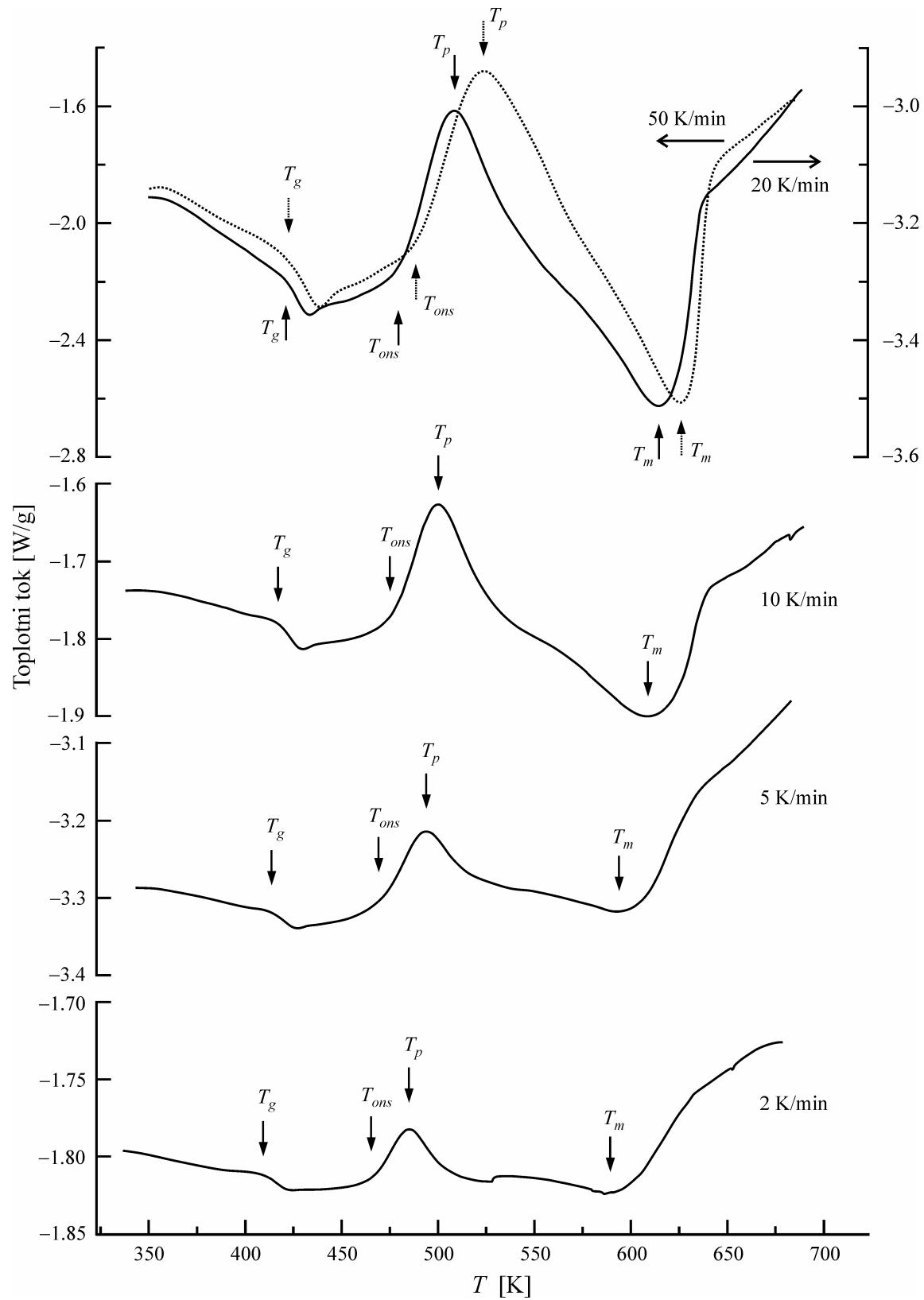
Prvo što se uočava je da se kod stakla sa $x=20$ at. % (slika 4.27.) ne zapažaju efekti kristalizacije i vrlo slabo topljenja materijala. Pri odabranim uslovima eksperimenta (brzine grejanja i količina uzorka) efekti su relativno slabi da bi mogli biti detektovani. Iz tog razloga su u analizama kinetike procesa kristalizacije izostali rezultati za uzorak sa najmanje



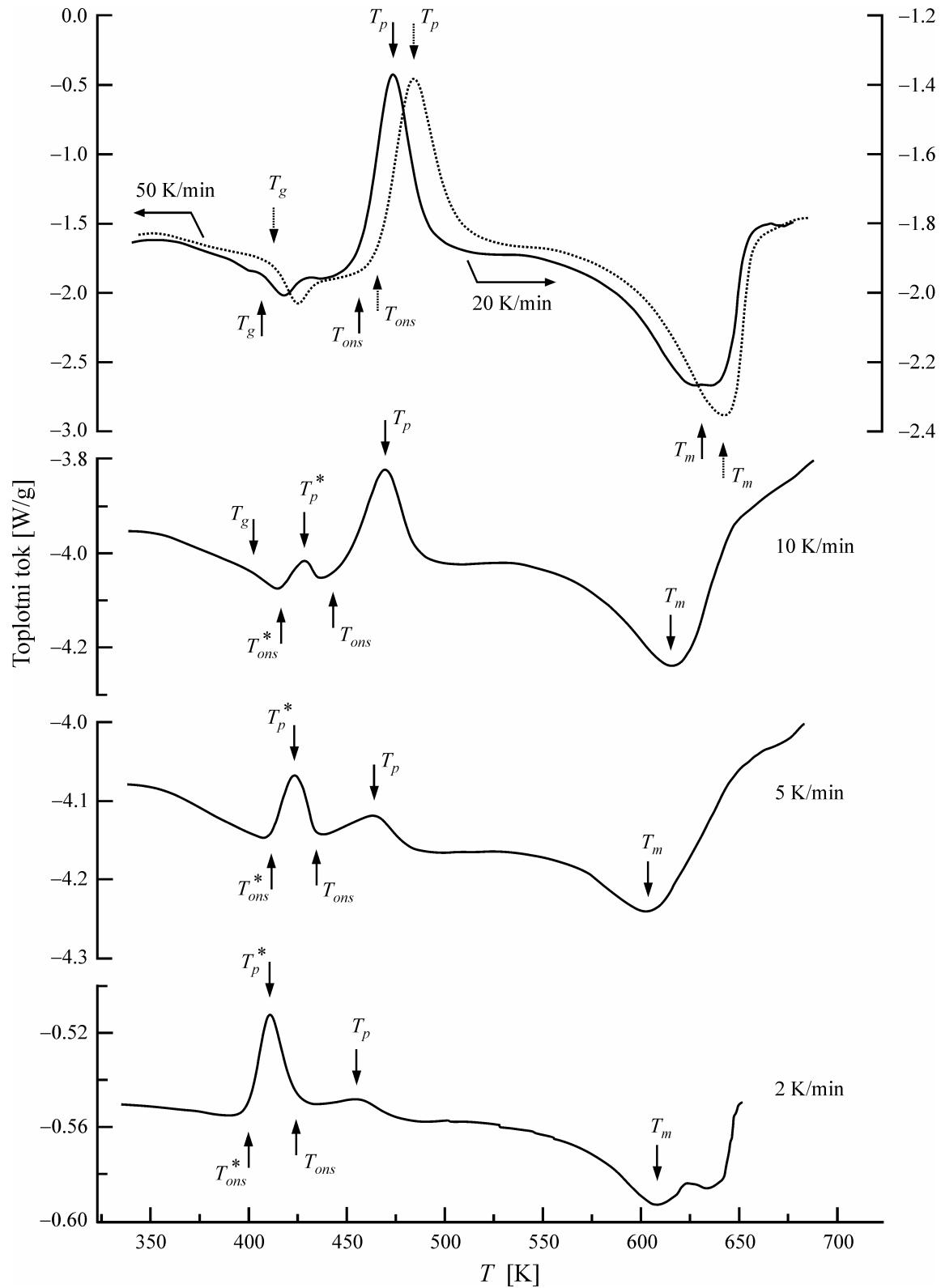
Slika 4.27. Normirane DSC krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$ snimljene pri različim brzinama grejanja.



Slika 4.28. Normirane DSC krive uzoraka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ snimljene pri različim brzinama grejanja.

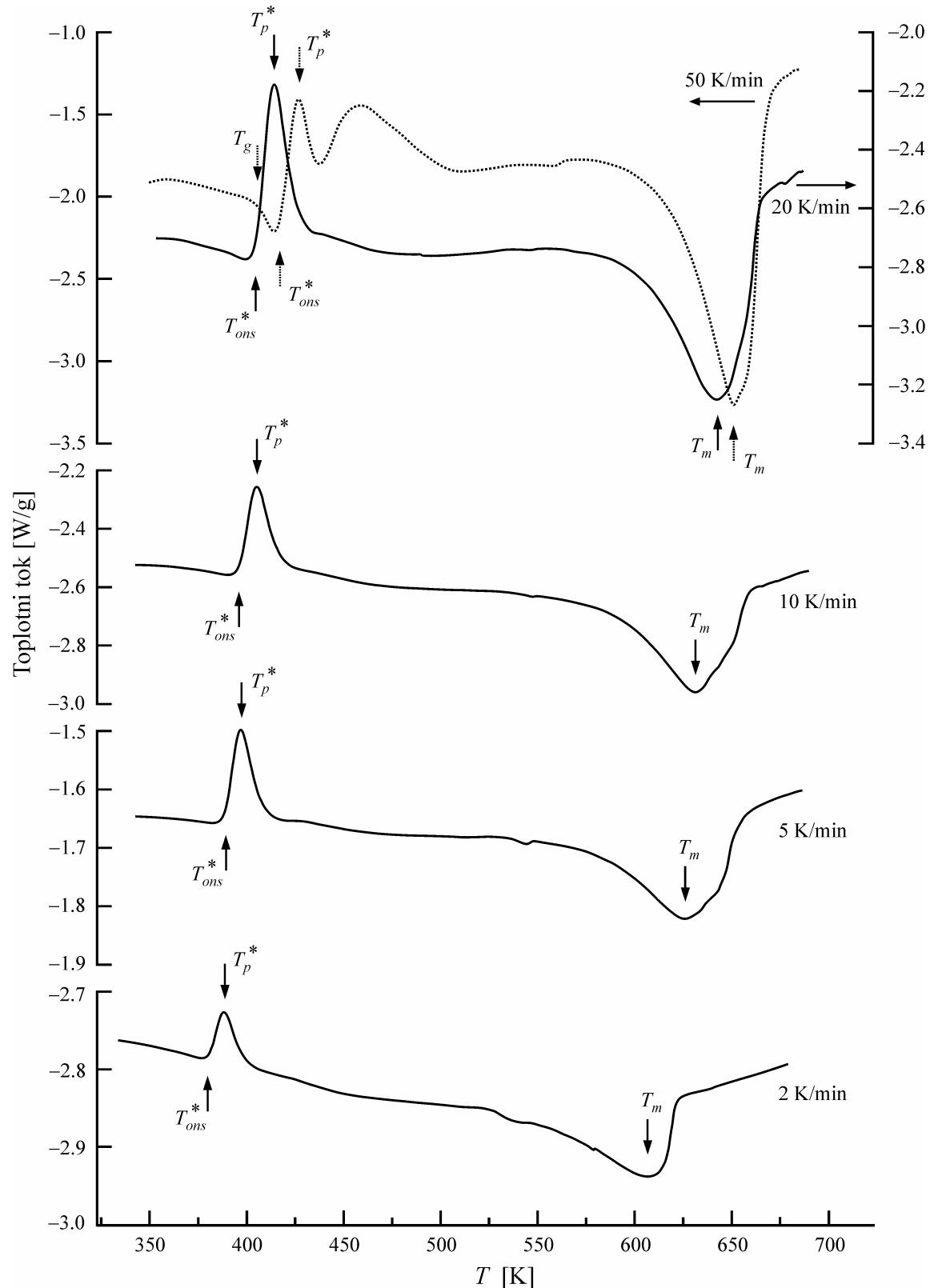


Slika 4.29. Normirane DSC krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ snimljene pri različim brzinama grejanja.



Slika 4.30. Normirane DSC krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ snimljene pri različim brzinama grejanja.

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.



Slika 4.31. Normirane DSC krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$ snimljene pri različitim brzinama grejanja.

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

antimona, sumpora i joda. Sa snimaka su određene samo temperature ostakljavanja T_g , što je omogućilo analizu predkristalizacionih procesa kod pomenutog stakla.

Na snimcima svih ispitivanih stakala se zapaža pomeranje efekata na temperaturnoj skali ka višim temperaturama sa porastom brzine skeniranja. U tabeli 4.7. date su vrednosti temperature ostakljavanja T_g i temperatura karakterističnih za kristalizacione procese, T_{ons} i T_p za sve primenjene brzine zagrevanja, kao i onset temperature topljenja prethodno

Tabela 4.7. Rezultati DSC snimanja na staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

T_g – temperatura ostakljavanja; T_{ons} – onset temperatura kristalizacije; T_p – temperatura maksimuma brzine kristalizacije; T_m – onset temperatura topljenja; H_{kr} – entalpija kristalizacije; H_m – entalpija topljenja.

x [at. %]	β [K/min]	T_g [K]	T_{ons} [K]	T_p [K]	T_m^{ons} [K]	T_m [K]	H_{kr} [J/g]	H_m [J/g]
30	2	415.6	498.9	522.2	543.1	569.1	—	—
	5	422.6	505	531.2	555.7	584.8	9.5	—
	10	426.0	512.5	540.8	562.9	588.5	6.5	12.4
	20	430.4	518.2	553.2	572.9	590.2	7.6	7.8
	50	437.4	521.2	566	582.3	595.9	7.6	5.4
50	2	409.3	465.1	484.9	537.1	589.1	30	61.3
	5	413.6	469.1	493.9	543.1	593.7	40.3	59.4
	10	416.9	475.1	500.2	553.9	608.8	37	45.0
	20	421.3	479.5	508.6	567.1	614.6	40.5	37.4
	50	422.4	488.5	523.5	578.1	625.9	38.5	30.7
70	2	—	424.3	455.1	563.1	608.1	3.4	80.0
	5	—	434.4	464.1	557.9	603.6	9.9	101.4
	10	402.6	443.1	469.5	566.9	615.2	30.1	89.1
	20	406.7	456.3	473.7	579.5	631.1	36.7	72.1
	50	412.6	465.6	484.4	591.5	641.9	41.6	68.0
70*	2		400.1	411			18.1	
	5		411.6	423.6			12.8	
	10		416.5	428.5			2.8	
	20		—	—			—	
	50		—	—			—	
80*	2	—	380.6	388.5	542.3	606.8	22.8	111
	5	—	389.1	397.4	572.8	625.9	23.7	102.7
	10	—	396.2	405.2	585.1	631.2	24.2	96.7
	20	—	404.3	414.3	603.1	642.8	23.3	91.5
	50	405.4	417.3	427.1	618	650.9	7.7	81.7

* Ako postoje dva kristalizaciona entalpijska egzotermna maksimuma, podaci se odnose na niskotemperaturski.

Znak “—” predstavlja nemogućnost određivanja odgovarajuće veličine sa date krive. Prazna polja u tabeli sadrže iste podatke kao i odgovarajuća polja u prethodnoj vrsti, koja se odnosi na isti sastav.

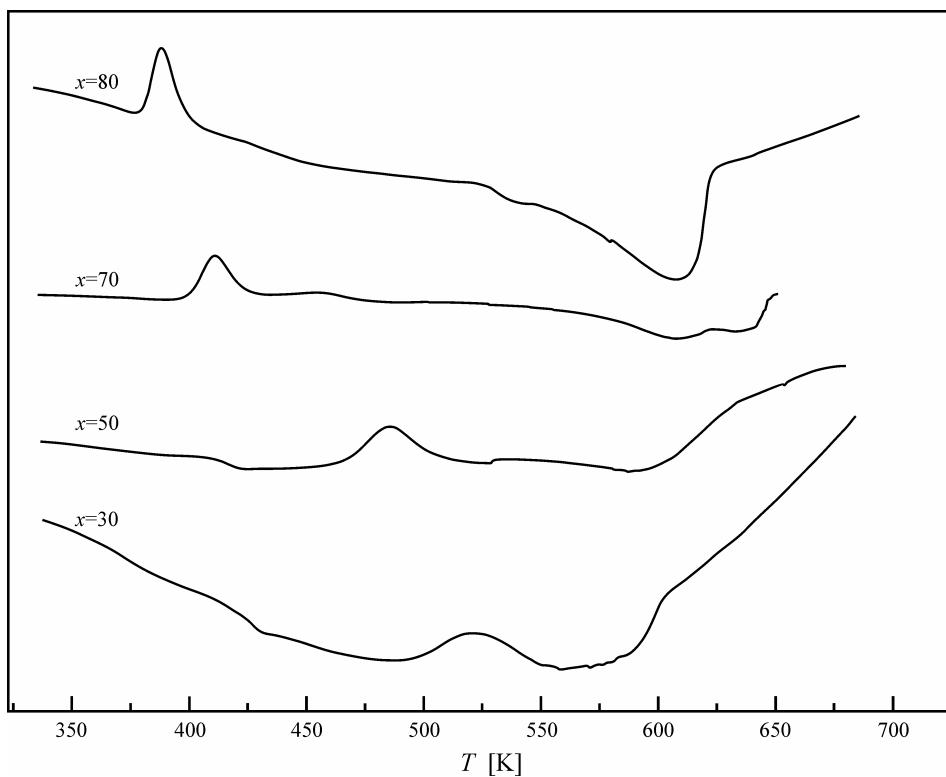
kristalizanih frakcija. Rezultati su iskorišćeni za određivanje energija aktivacije odgovarajućih procesa i za procenu termičke stabilnosti materijala. Pored toga, u tabelama su date i vrednosti entalpija, energija oslobođenih u egzotermnim procesima kristalizacije i energija apsorbovanih u endotermnim procesima topljenja. Izostaju samo podaci za sastav sa $x=20$ at. %, koji ne ispoljava efekte kristalizacije bez obzira na brzinu grejanja u eksperimentu.

Na slikama 4.32.–4.36. su date DSC krive samo za uzorke kod kojih je registrovana kristalizacija ($x=30$ – 80 at. %) i to za pojedine brzine zagrevanja. Evidentna je tendencija da se oblast omekšavanja i oblast kristalizacije pomeraju ka nižim temperaturama sa usložnjavanjem stakala, tj. sa porastom sadržaja Sb, S i I. Kod stakala sa 70 i 80 at. % je pri nekim brzinama grejanja praktično nemoguće razdvojiti proces omekšavanja od kristalizacije zato što u toj oblasti već počinje stvaranje i rast kristala antimon sulfojodida, što je pokazano u rendgenskoj difrakcionoj analizi na povišenim temperaturama.

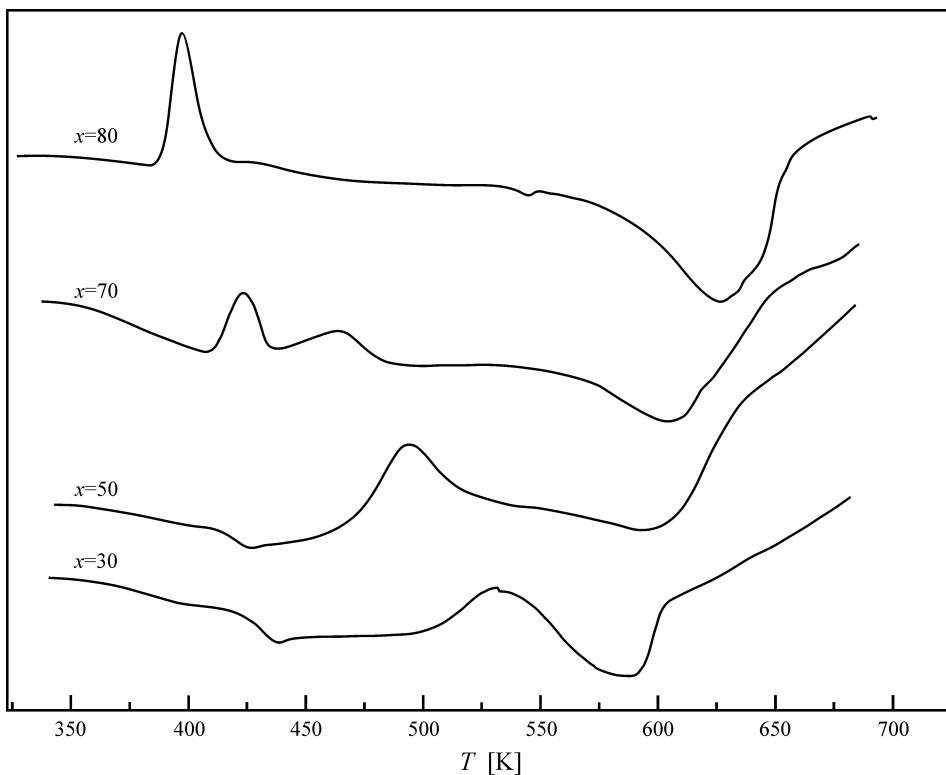
U oba materijala se uočavaju dva razdvojena procesa kristalizacije i utvrđeno je da se prvo stvaraju i rastu kristalni centri SbSI, a tek zatim i ostalih strukturnih jedinica, kao što su sulfid antimona Sb_2S_3 ili selenid arsena AsSe, na primer. Efekti kristalizacije nisu isti pri svim brzinama grejanja, što je uobičajena osobina eksperimentalnih tehnika ispitivanja termičkih svojstava. Kod uzorka sa $x=70$ at. % efekat kristalizacije na nižim temperaturama postepeno slabi sa povećanjem brzine grejanja, efekat koji sledi iza njega postepeno biva izraženiji, da bi se pri 50 K/min stopili u jedan efekat. U materijalu sa $x=80$ at. % slika je nešto drugačija. I kristalizacija koja sledi odmah iza omekšavanja i kristalizacija nakon nje se istovremeno pojačavaju, s tim da se potonja registruje tek pri višim brzinama grejanja.

Na slikama 4.27. i 4.28. se vidi da su za stakla sa $x=30$ i 50 at. % efekti kristalizacije objedinjeni u jedan entalpijski egzotermni maksimum i da takođe pokazuju uobičajeno pojačanje sa povećanjem brzine grejanja. Nasuprot procesu kristalizacije, topljenje novonastalih kristalnih faza za vreme izvođenja eksperimenta sa povećanjem sadržaja SbSI ima tendenciju pomeranja u oblast viših temperatura, naročito kad se radi o temperaturama maksima entalpijskog efekta topljenja T_m . Treba, međutim, naglasiti da ne treba očekivati neki poseban trend u pogledu zavisnosti ovih temperatura u funkciji sadržaja jer je topljenje blisko povezano sa strukturon i sveukupnošću kristalnih formi koje se svakako menjaju idući sa jednog do drugog kraja posmatranog sistema stakala.

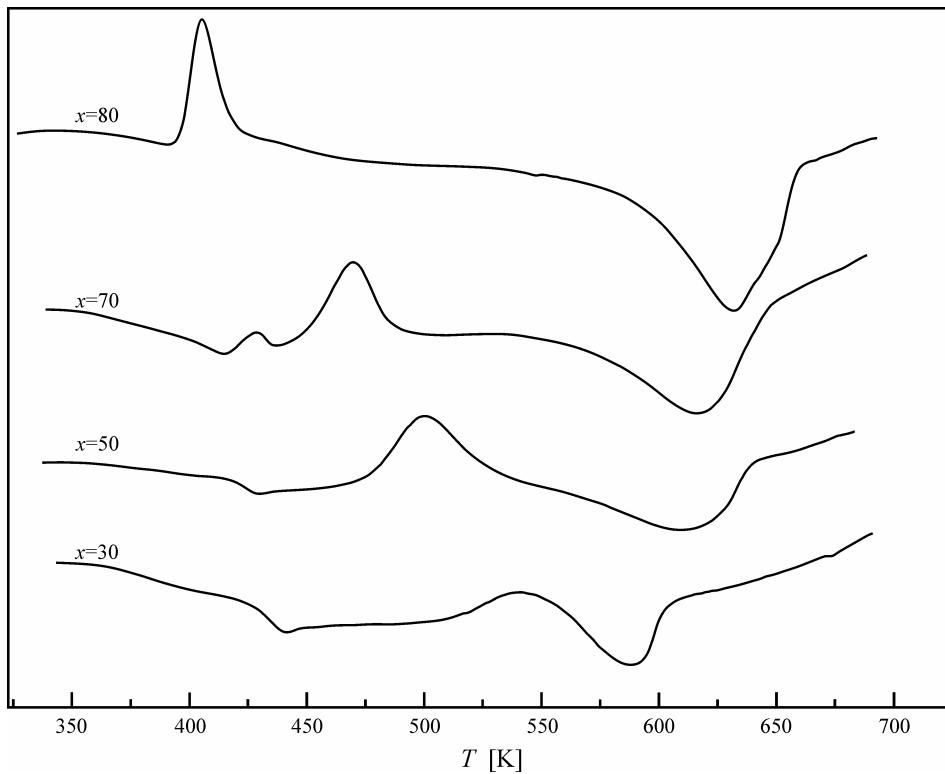
Što se entalpija vezanih za kristalizaciju ili topljenje tiče, posebna zavisnost od sastava se ne može istaći, dok se eventualno manji uticaj povećanja brzine skeniranja zapaža u vidu smanjenja ukupne energije oslobođene ili apsorbovane za vreme datog procesa.



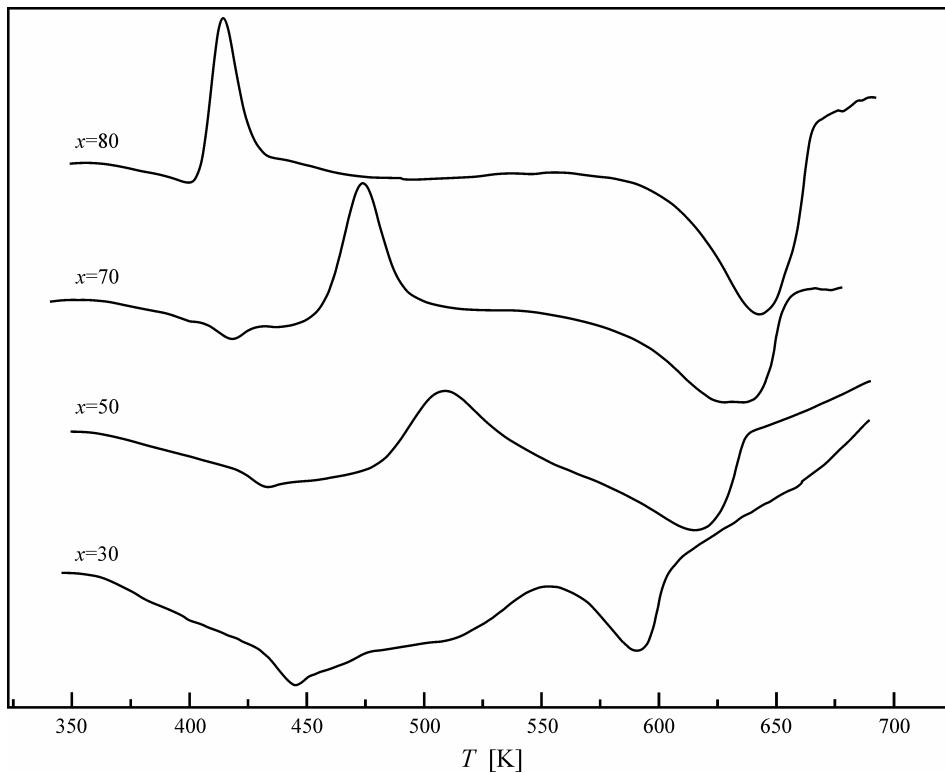
Slika 4.32. Normirane DSC krive uzoraka stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljene pri brzini grejanja od 2 K/min.



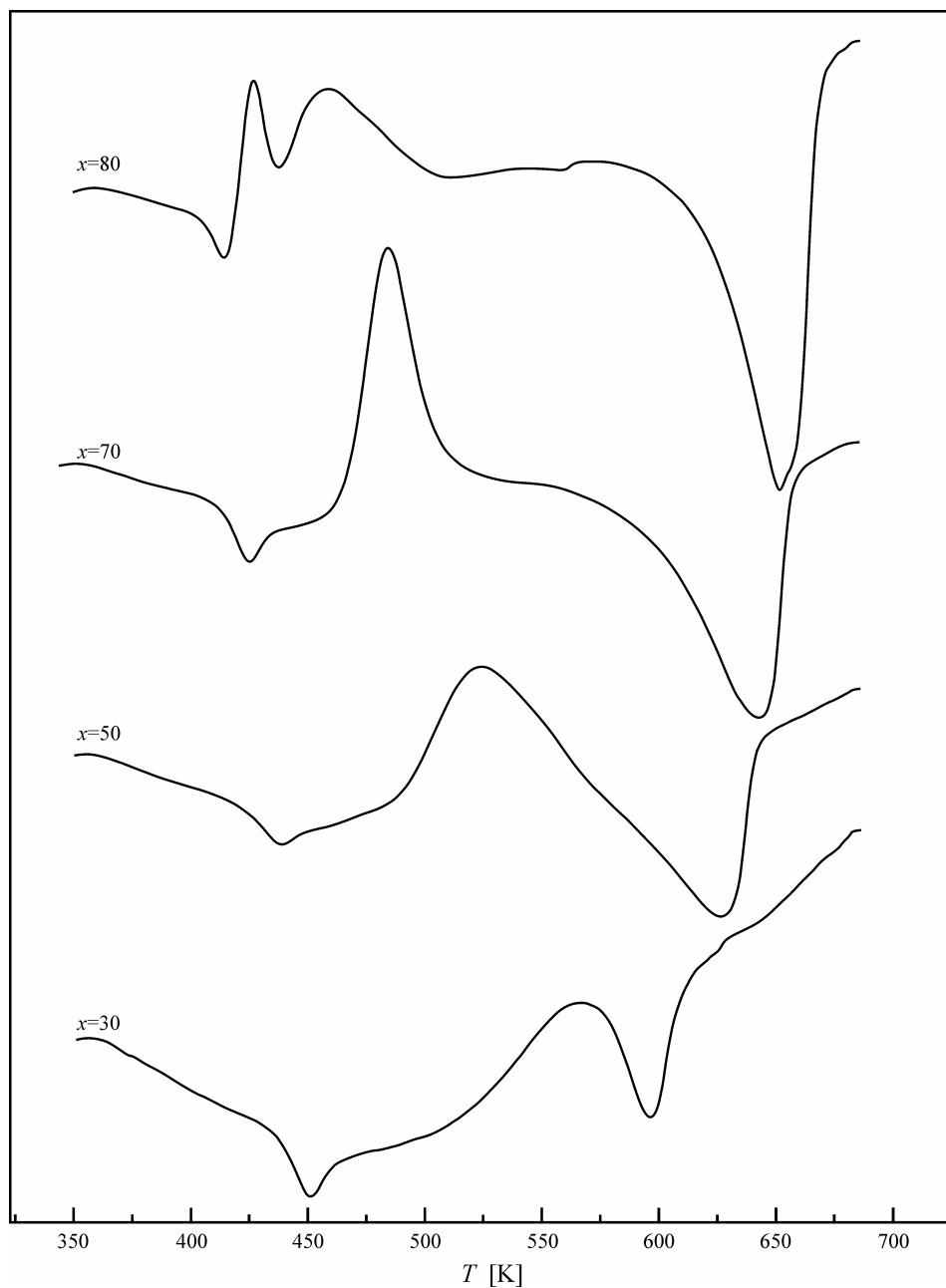
Slika 4.33. Normirane DSC krive uzoraka stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljene pri brzini grejanja od 5 K/min.



Slika 4.34. Normirane DSC krive uzoraka stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljene pri brzini grejanja od 10 K/min.



Slika 4.35. Normirane DSC krive uzoraka stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljene pri brzini grejanja od 20 K/min.



Slika 4.36. Normirane DSC krive uzoraka stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ snimljene pri brzini grejanja od 50 K/min.

4.3.2. Kinetika kristalizacionih procesa

Analiza kristalizacionih procesa izazvanih zagrevanjem uzoraka stakala u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ izvršena je kod svih materijala, osim kod sastava sa najmanje SbSI ($x=20$ at. %) kod kojeg oni nisu registrovani u DSC eksperimentima. Kod sastava sa 70 i 80 at. % antimon sulfojodida su zapažena dva efekta kristalizacije. Zato je analiza kod uzorka $x=70$ at. % izvršena za oba procesa, dok je kod stakla sa $x=80$ at. % drugi efekat (na nešto višim temperaturama) prilično slab i za ovaj materijal je proučena samo kristalizacija koja sledi neposredno iza omekšavanja.

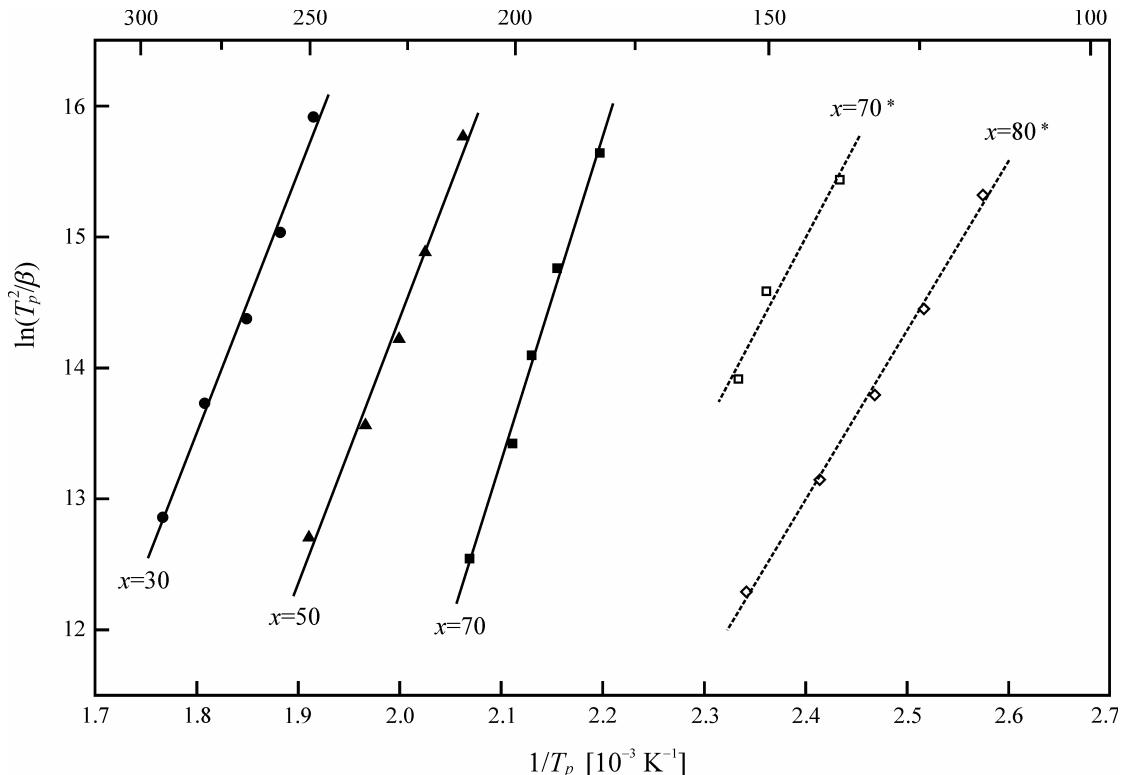
Za staklaste materijale u obliku balka, kao što je slučaj sa proučavanim sistemom, i koji su podvrgnuti kontinualnom grejanju u eksperimentima termičke analize, uobičajeno je da se uzme u obzir teorija transformacione kinetike za heterogenu nukleaciju, slučaj kada se zanemaruje uticaj formiranja kristalnih klica na proces rasta samog kristala. Smatra se da je broj kristalnih centara praktično nepromenljiv u toku DSC eksperimenata i ukupna energija aktivacije procesa kristalizacije E se odnosi na energiju aktivacije rasta kristala (mE_G/n) – slučaj u literaturi opisan kao “site saturation” [316].

Model Kissinger-a i Mahadevan

Mnogi autori su se bavili razvojem metoda za proračun kinetičkih parametara koji opisuju fazne transformacije kristalizacije u koje najčešće ubrajamo upravo energiju aktivacije procesa, Avrami-jev eksponent n , odnosno dimenzionalnost rasta kristala m i frekventni faktor K_0 , tj. predeksponencijalni množitelj konstante brzine reakcije. U skladu sa analizom kristalizacionih procesa u neizotermnim uslovima koju je razvio Kissinger [354,355], brzina kristalizacije $\dot{\chi}$ dostiže svoj maksimum na temperaturi maksima T_p entalpijske promene na krivoj DSC koja prati pomenuti proces. To znači da je drugi izvod ove veličine po vremenu na temperaturi T_p jednak nuli ($\ddot{\chi} = 0$). Iz tog uslova i uz neke aproksimacije, kao što je prepostavka da je energija aktivacije E mnogo veća od proizvoda RT , i da je polazna temperatura u termičkoj analizi T_0 znatno niža od temperatura na kojima se dešava kristalizacija, izvedena je relacija koja na zadovoljavajući način i za širok opseg brzina grejanja β ($\leq 100\text{K}/\text{min}$) opisuje kinetičke parametre i to ne samo u slučaju homogenih, već i heterogenih reakcija kristalizacije:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{RK_0}\right) + \frac{E}{RT_p} \quad (4.58)$$

gde je E – energija aktivacije koja se odnosi praktično samo na proces rasta kristalnih centara, K_0 – frekventni faktor, predeksponencijalni množitelj u Arrhenius-ovoj temperaturnoj zavisnosti konstante brzine reakcije (jednačina (4.27)). Linearna zavisnost između $\ln(T_p^2/\beta)$ i $1/T_p$ omogućava da se iz njenog nagiba odredi energija aktivacije E ,



Slika 4.37. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T_p^2 / \beta)$ od $1/T_p$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno metodi Kissinger-a (jednačina (4.58)).

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Tabela 4.8. Energije aktivacije kristalizacije E stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ prema metodama Kissinger-a i Mahadevan; K_0 – frekventni faktor.

x [at. %]	analiza Kissinger-a (jed. (4.58))		analiza Mahadevan (jed. (4.59))
	E [kJ/mol]	K_0 [s^{-1}]	E [kJ/mol]
30	166 ± 9	$9.93 \cdot 10^{13}$	175 ± 9
50	169 ± 11	$4.38 \cdot 10^{15}$	177 ± 11
70	206 ± 10	$1.59 \cdot 10^{21}$	214 ± 10
70 *	122 ± 21	$7.88 \cdot 10^{12}$	129 ± 21
80 *	108 ± 4	$8.83 \cdot 10^{11}$	114 ± 4

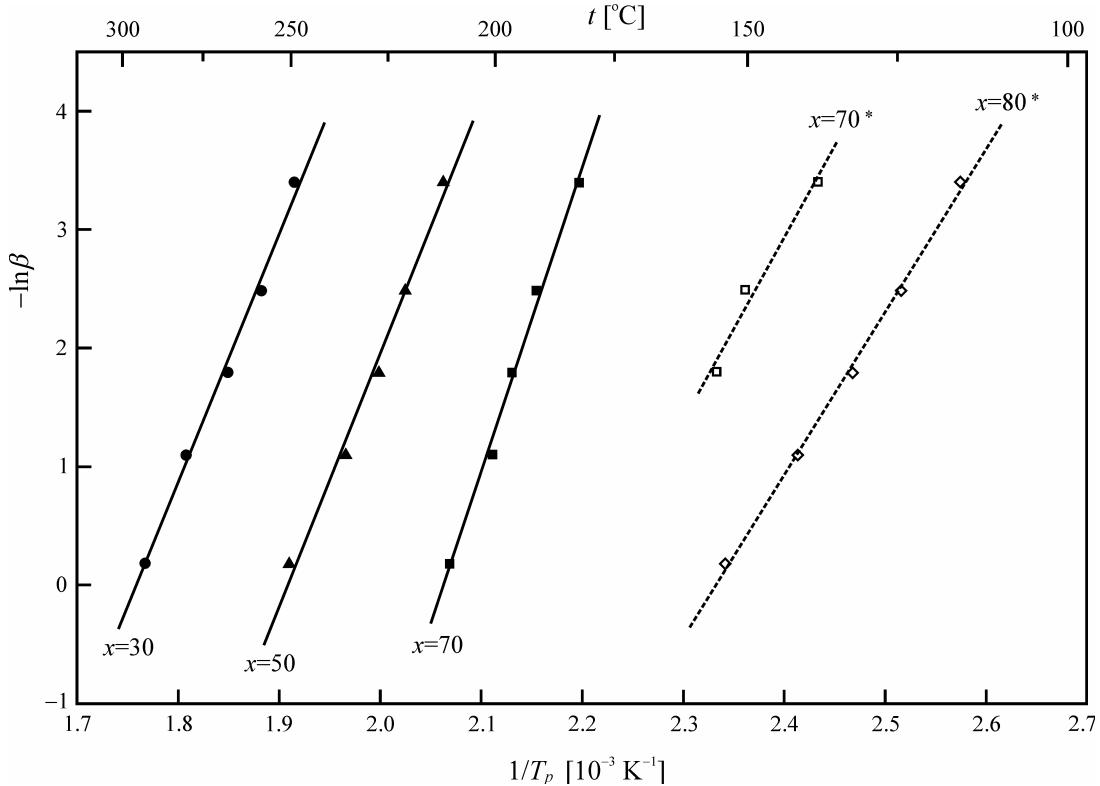
* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

dok presek sa ordinatnom osom daje predeksponencijalni frekventni faktor K_0 . Vrednosti temperatura entalpijskog maksimuma kristalizacije T_p za pojedine brzine zagrevanja su date u tabeli 4.7., a na slici 4.37. je prikazana pomenuta funkcija. U tabeli 4.8 su prikazane izračunate vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije E i frekventnog faktora K_0 .

Mahadevan i saradnici [313,303,356] su uveli još jednu aproksimaciju, a to je da se veličina $\ln T_p^2$ znatno sporije menja u poređenju sa $\ln \beta$ i zato je moguće pisati:

$$\ln \beta = -\frac{E}{RT_p} + \text{const.} \quad (4.59)$$

Fitovane pravolinijske zavisnosti ovog oblika su prikazane na slici 4.38., a odgovarajuće aktivacione energije E su u tabeli 4.8.



Slika 4.38. Eksperimentalna zavisnost $-\ln \beta$ od $1/T_p$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno metodi Mahadevan (jednačina (4.59)).

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Model Augis-a i Bennett-a

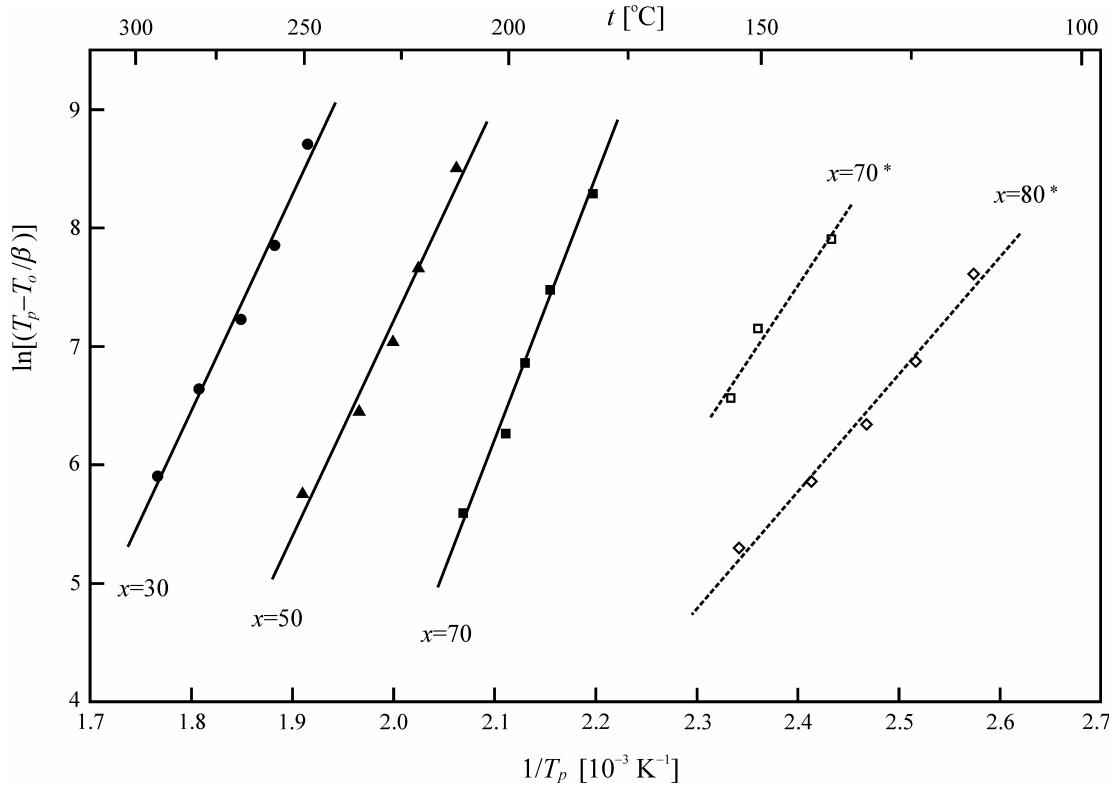
Aktivaciona energija za proces kristalizacije takođe je određena preko modela koji su razvili Augis i Bennett [357]. Na osnovu sličnih aproksimacija, došli su do sledećeg izraza:

$$\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p} \quad (4.60)$$

gde je T_0 – početna temperatura u DSC eksperimentu. Funkcija $\ln(T_p - T_0 / \beta) = f(1/T_p)$ je prava linija, čiji nagib daje vrednost E/R . Kako je $T_p \gg T_0$ (termički tretman počinje na temperaturama gde su nukleacija i rast kristala zanemarljivi [303]), prethodna relacija može biti aproksimirana sa:

$$\ln\left(\frac{T_p}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p} \quad (4.61)$$

i nagib ove pojednostavljene funkcije takođe omogućava izračunavanje veličine E . Ove grafičke zavisnosti za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ su date na slikama 4.39. i 4.40., respektivno, a izračunati parametri u Tabeli 4.9.



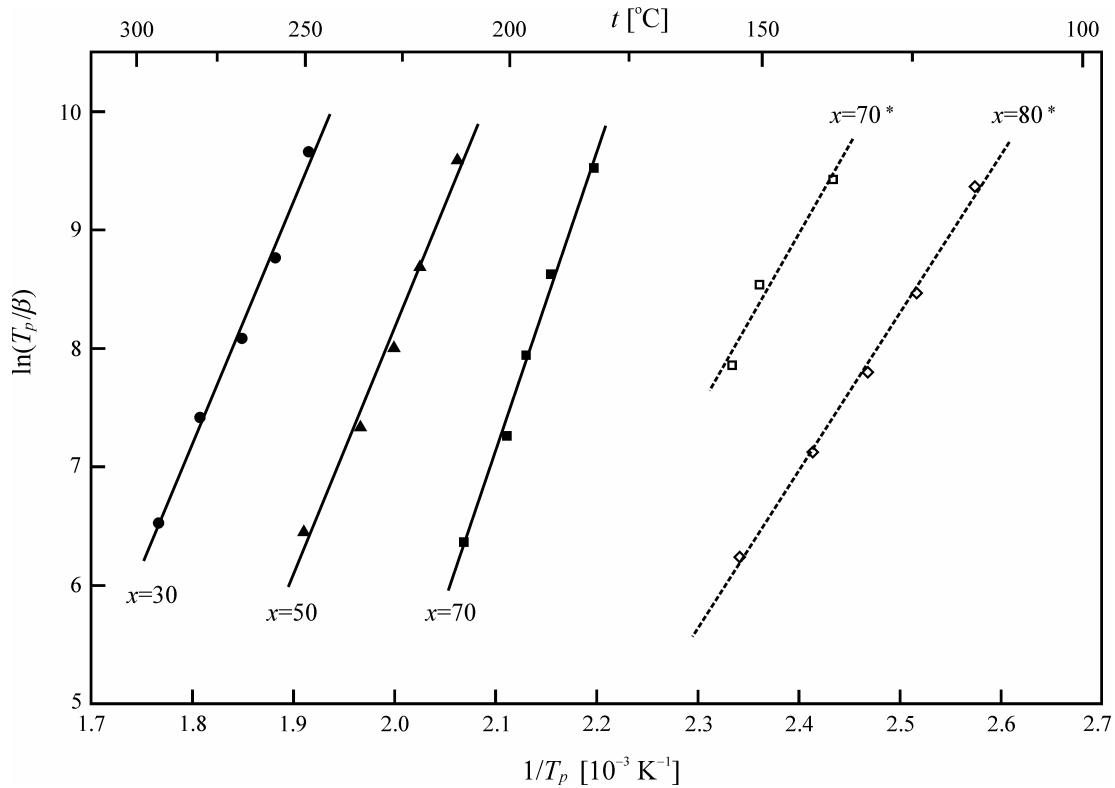
Slika 4.39. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T_p - T_o / \beta)$ od $1/T_p$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno metodi Augis-a i Bennett-a (jednačina (4.60)).

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Tabela 4.9. Energije aktivacije kristalizacije E stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ prema metodi Augis-a i Bennett-a. K_0 – frekventni faktor.

x [at. %]	analiza Augis-Bennett-a (jed. (4.60))		analiza Augis-Bennett-a (jed. (4.61))	
	E [kJ/mol]	K_0 [s^{-1}]	E [kJ/mol]	K_0 [s^{-1}]
30	152 ± 10	$2.91 \cdot 10^{11}$	170 ± 9	$7.38 \cdot 10^{12}$
50	151 ± 13	$4.17 \cdot 10^{12}$	173 ± 11	$3.08 \cdot 10^{14}$
70	181 ± 10	$1.42 \cdot 10^{17}$	210 ± 10	$8.17 \cdot 10^{19}$
70*	107 ± 20	$1.46 \cdot 10^{10}$	125 ± 21	$6.14 \cdot 10^{11}$
80*	82 ± 5	$6.5 \cdot 10^6$	111 ± 4	$7.56 \cdot 10^{10}$

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.



Slika 4.40. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T_p / \beta)$ od $1/T_p$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno metodi Augis-a i Bennett-a (jednačina (4.61)).

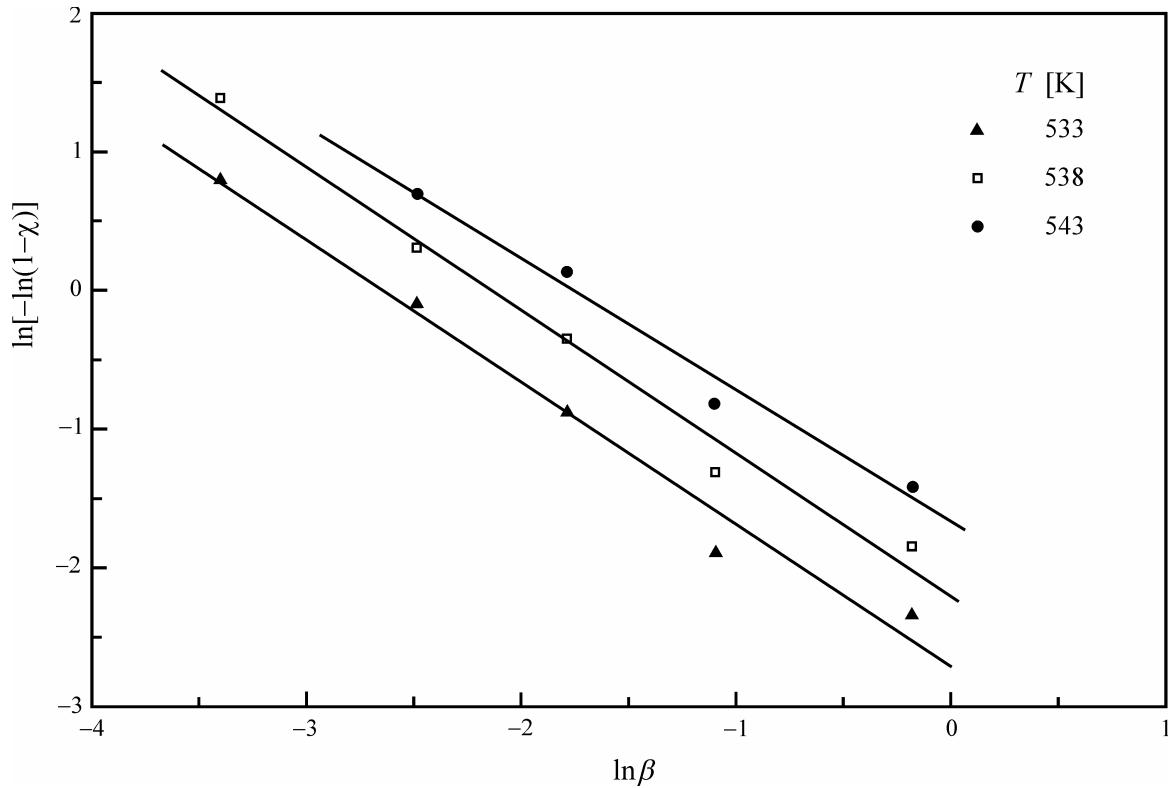
* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Model Matusita-e i Sakka-e

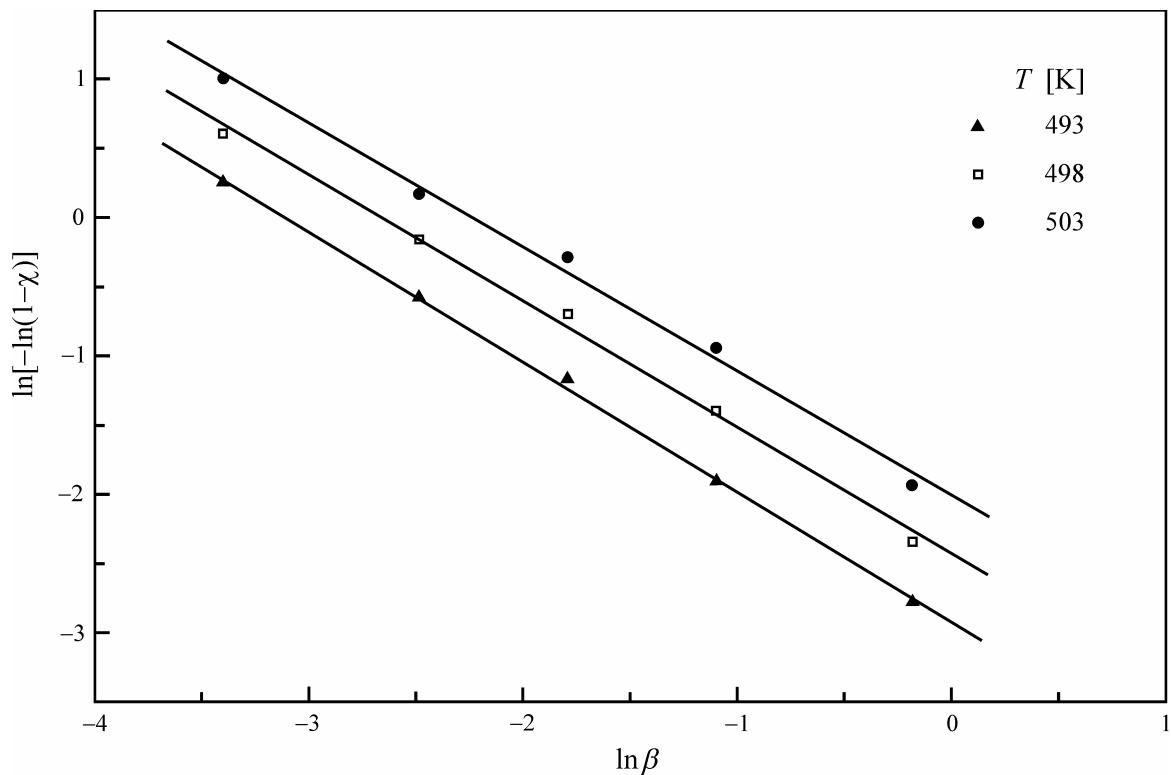
U drugu grupu metoda za analizu kinetičkih parametara procesa kristalizacije do koje dolazi u staklima prilikom njihovog zagrevanja spadaju postupci koji uzimaju u obzir i oblik egzoternog maksimuma, a ne samo njegov položaj na temperaturnoj osi. Matusita i saradnici [308,310,314] su, na primer, uzeli u razmatranje umesto jedne temperature, koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije, T_p , nekoliko temperatura T koje odgovaraju različitom stepenu kristaličnosti materijala χ . Jednačina koja povezuje karakteristične parametre kristalizacije (tzv. Matusita-Sakka relacija) ima oblik:

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE}{RT} + \text{const.} \quad (4.62)$$

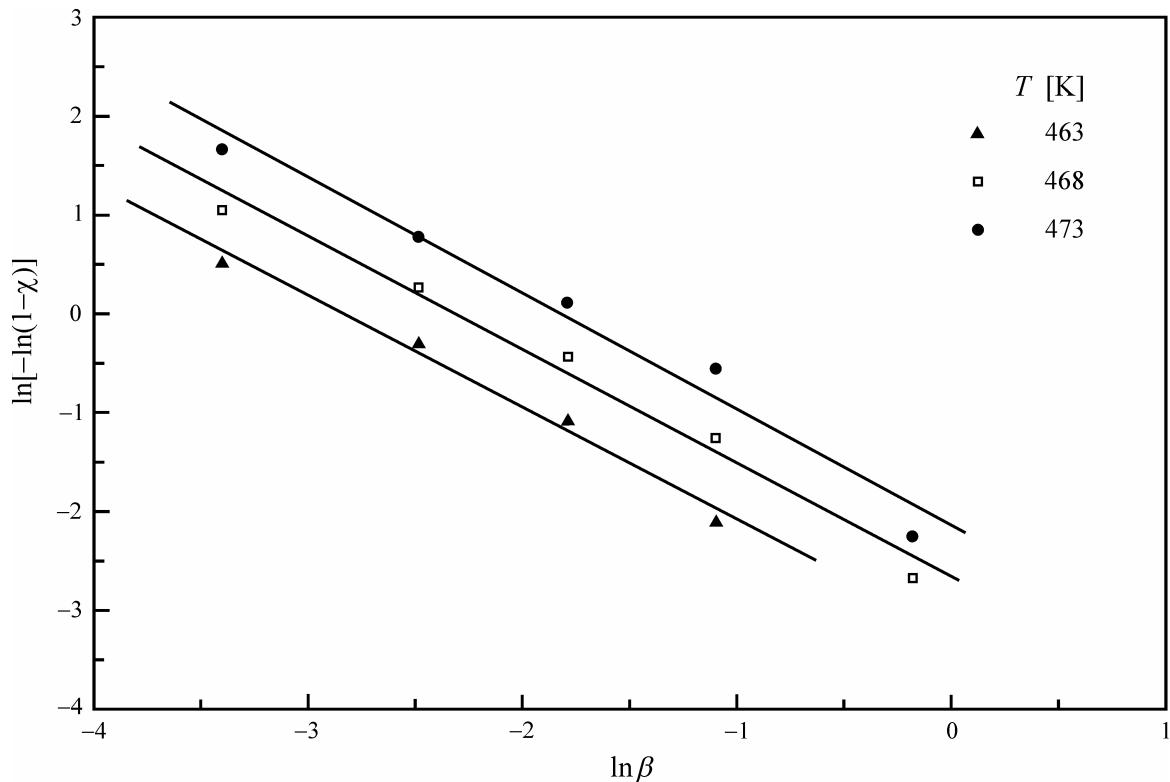
Polazeći od ovog izraza, Ozawa [315,358] je predložio izračunavanje reda reakcije n preko nagiba linearne zavisnosti $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln \beta)$. Za analizu ponašanja stakala koja su predmet ovog rada odabrane su po tri temperature (za svaki sastav su obeležene na odgovarajućim slikama), i to tako da pripadaju oblasti u kojoj dolazi do kristalizacije pri svim primjenjenim brzinama grejanja. Na ovim temperaturama je praćena promena kristalne frakcije sa promenom brzine grejanja i rezultati su dati na slikama 4.41.–4.44.



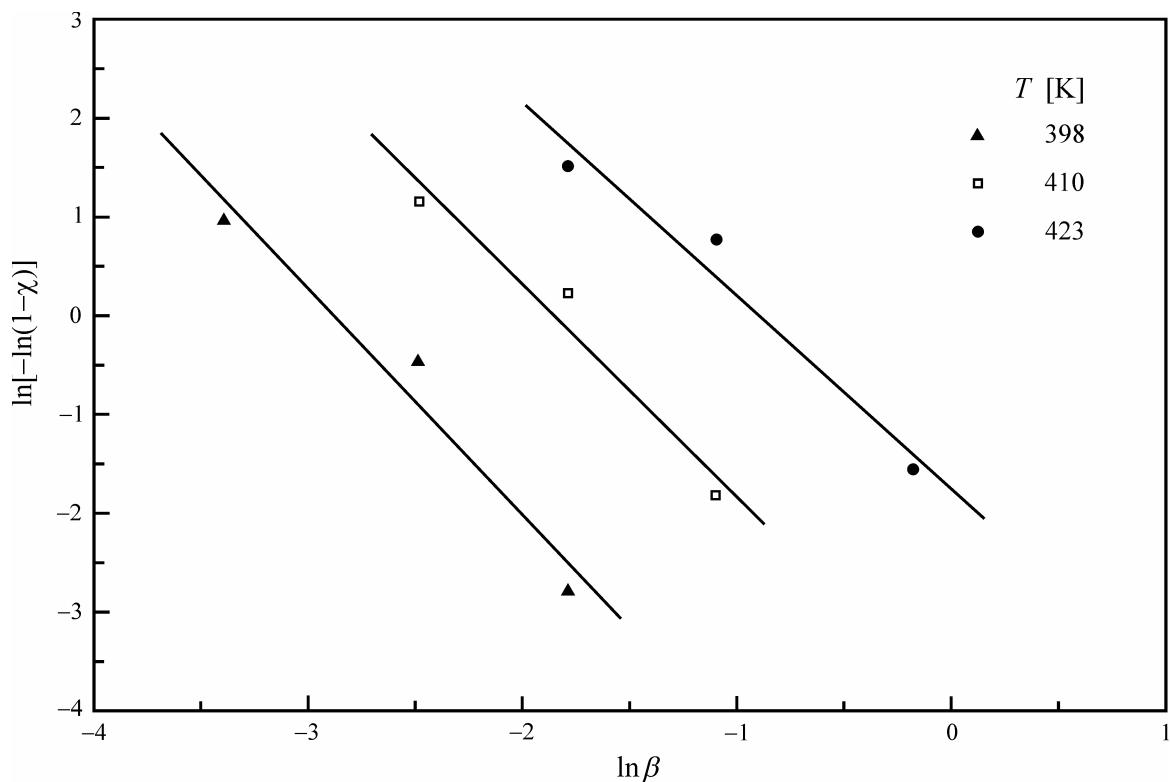
Slika 4.41. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $\ln \beta$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.42. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $\ln \beta$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.43. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $\ln \beta$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.44. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $\ln \beta$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).

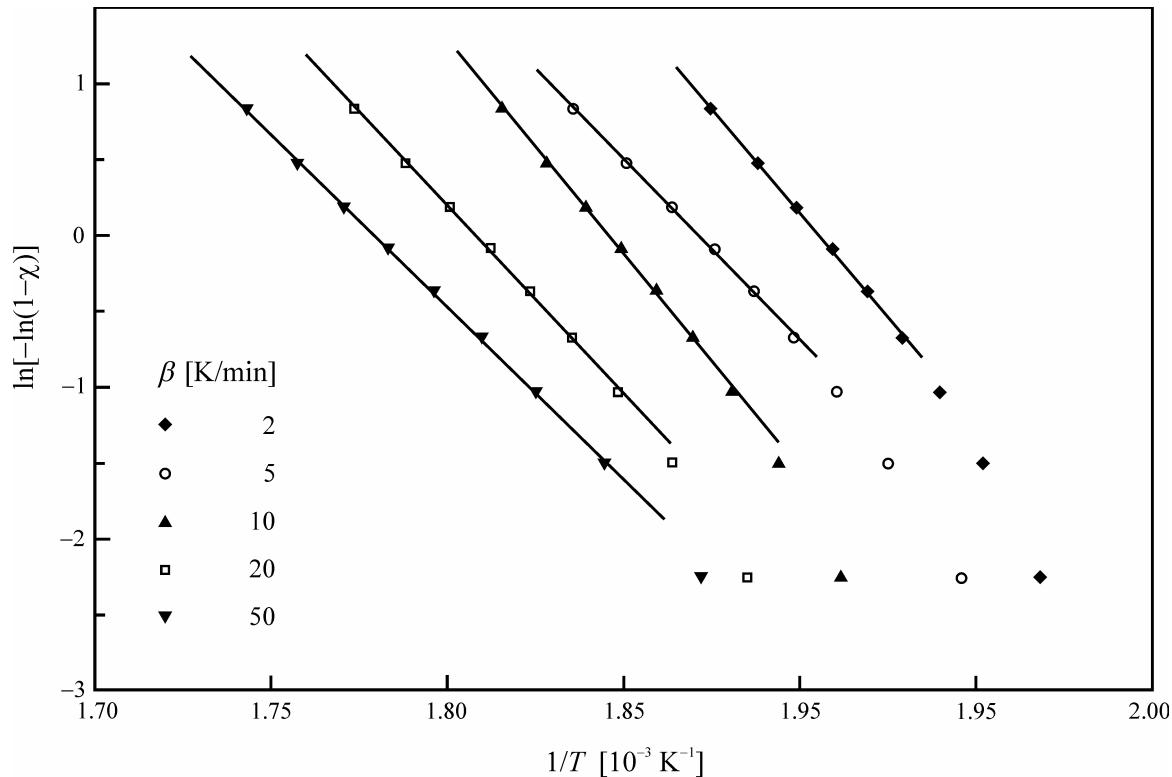
Prethodna relacija se može iskoristiti i za nalaženje veličine mE , odnosno mE/n . Naime, ako se za odabranu brzinu grejanja predstavi funkcija $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$, nagib ove linearne zavisnosti daje $-1.052(mE/R)$ (metoda Šatave [359]; slike 4.45.–4.48.). Sa druge strane, modifikovana metoda Ozawe-Chena [358,360] koristi gornju relaciju za prikaz funkcije $\ln \beta = f(1/T)$ pri odabranom procentu kristaličnosti (recimo, 30, 50 i 70 % kod svih uzoraka) i nagib omogućava određivanje veličine mE/n (slike 4.49.–4.52.). Kalkulisani parametri su dati u tabeli 4.10. U istoj tabeli su date vrednosti reda reakcije (n) izračunate, umesto preko nagiba linearne funkcije $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln \beta)$, na osnovu količnika veličina mE i mE/n .

Tabela 4.10. Energije aktivacije kristalizacije E stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ prema metodi Matusita-e i Sakka-e (jednačina (4.62)).
 n – red reakcije, eksponent Avrami-ja.

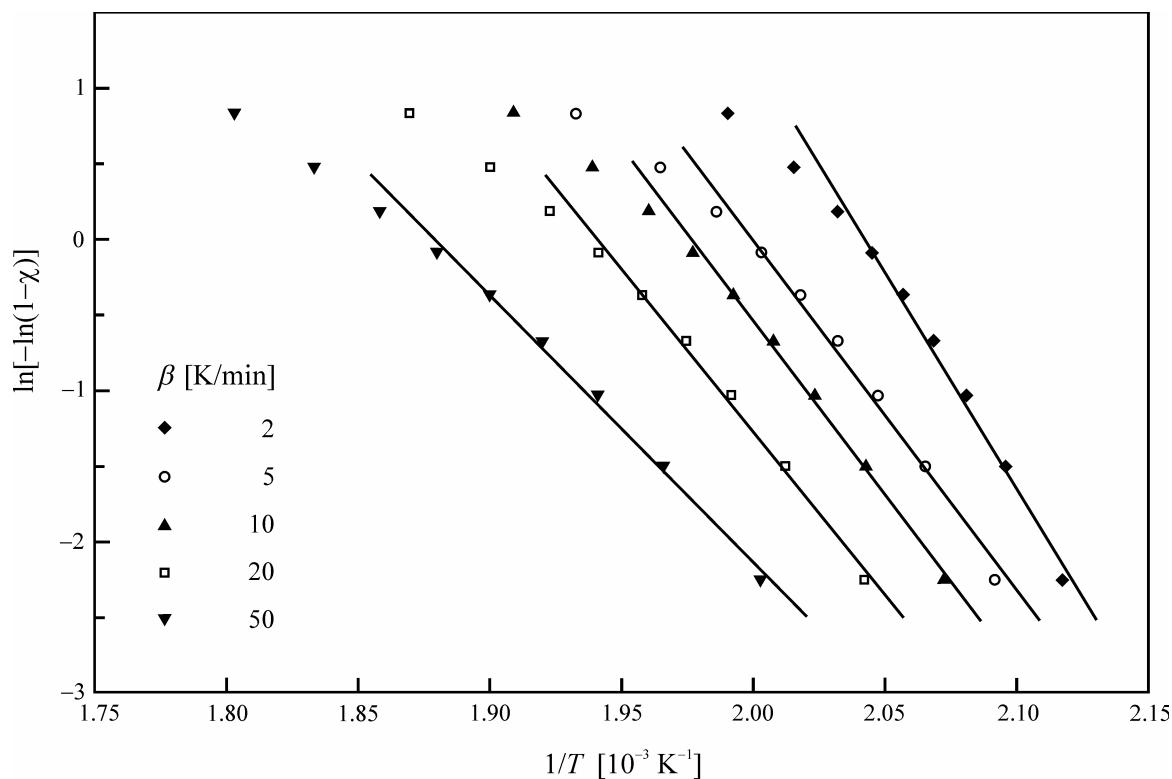
x [at. %]	mE [kJ/mol]	mE/n [kJ/mol]	n	n^a
30	201 ± 19	201 ± 10	1.00 ± 0.05	1.00
50	180 ± 31	164 ± 17	0.92 ± 0.03	1.09
70	231 ± 11	181 ± 6	1.15 ± 0.03	1.27
80 *	354 ± 30	113 ± 2	2.12 ± 0.20	3.13

^a Red reakcije (Avrami-jev broj) izračunat na osnovu količnika mE i mE/n .

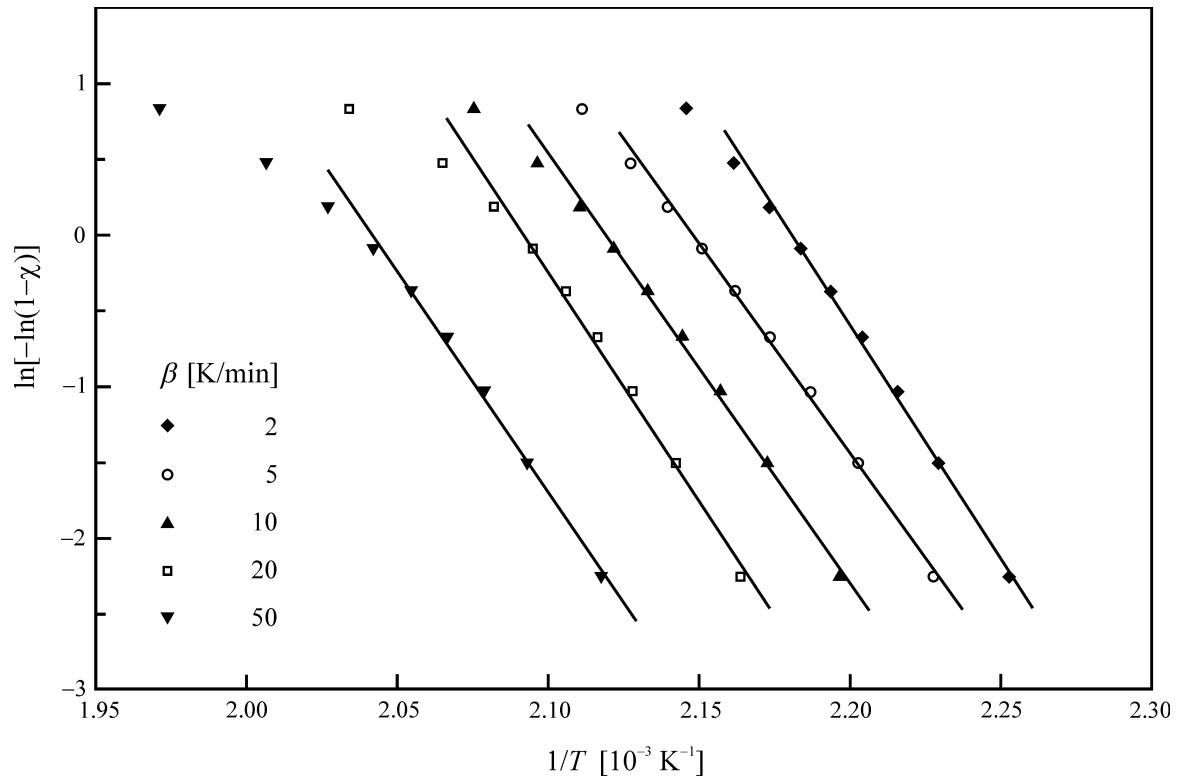
* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.



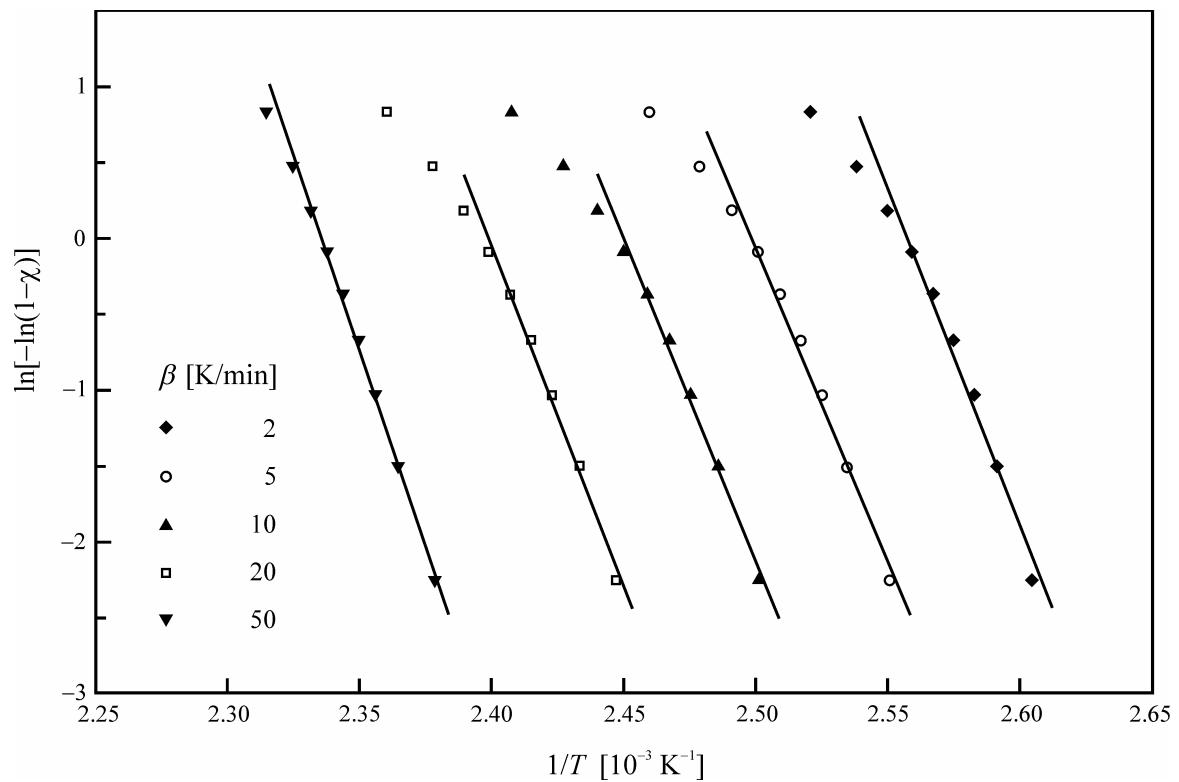
Slika 4.45. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



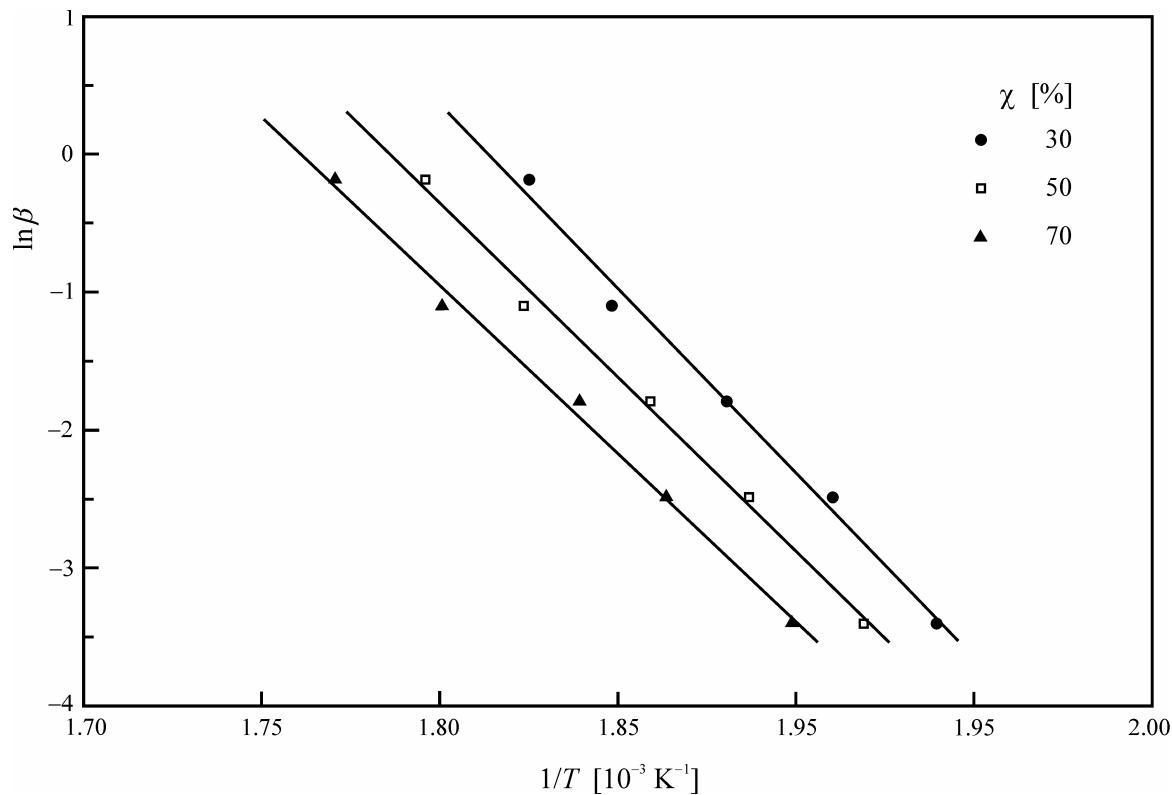
Slika 4.46. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



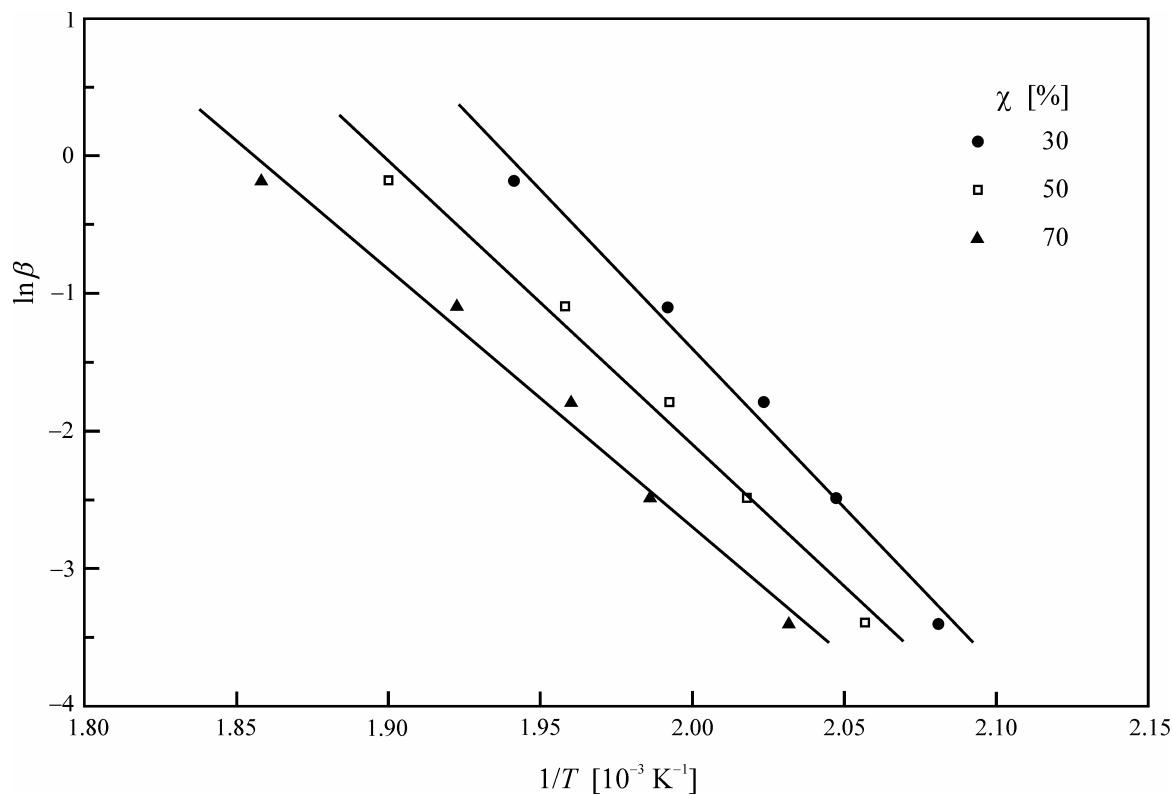
Slika 4.47. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



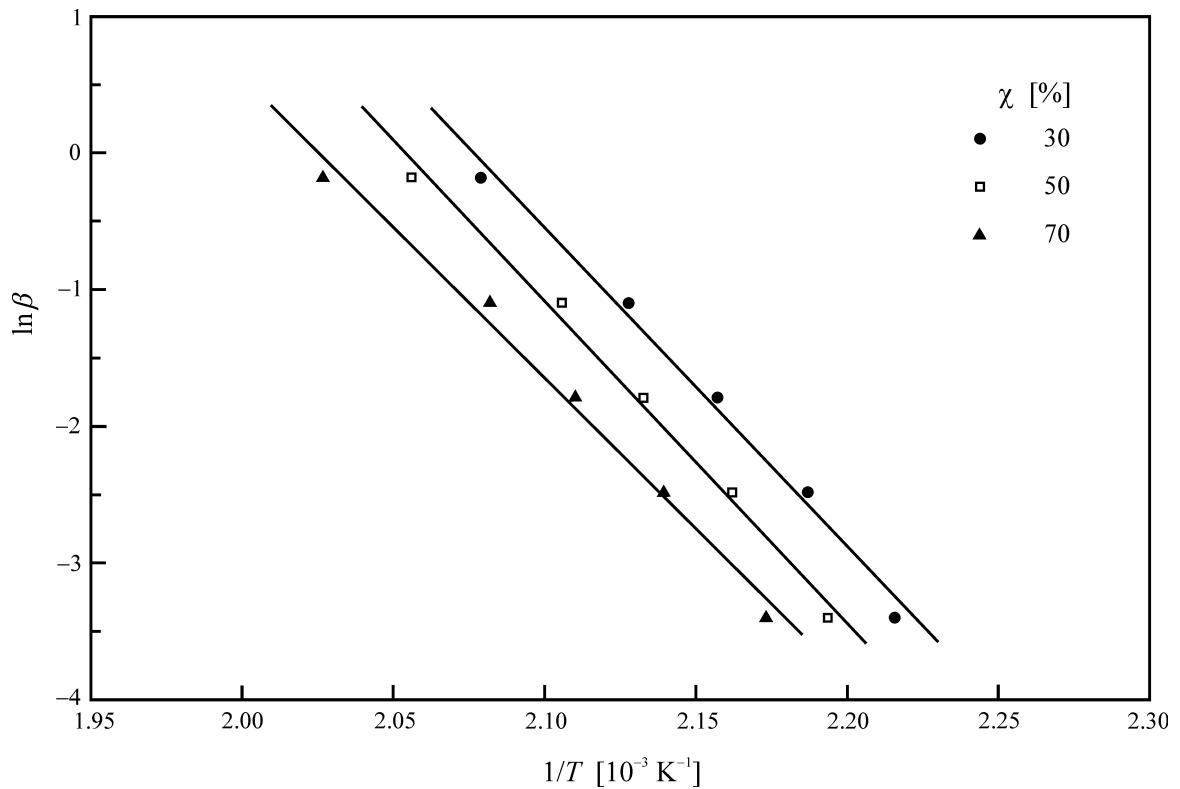
Slika 4.48. Eksperimentalna zavisnost $\ln[-\ln(1-\chi)]$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



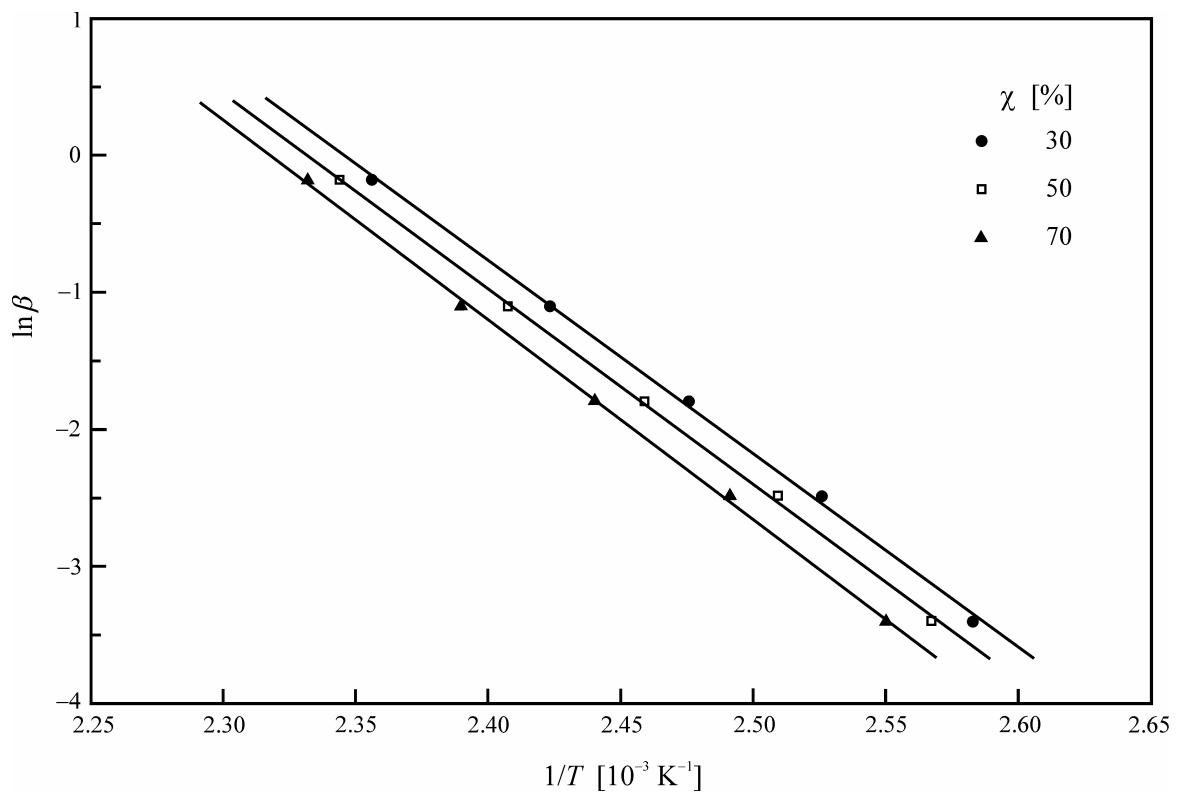
Slika 4.49. Eksperimentalna zavisnost $\ln \beta$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.50. Eksperimentalna zavisnost $\ln \beta$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.51. Eksperimentalna zavisnost $\ln \beta$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).



Slika 4.52. Eksperimentalna zavisnost $\ln \beta$ od $1/T$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$ saglasno metodi Matusita-e i Sakka-e-a (jednačina (4.62)).

Model Gao-a i Wang-a

Sledeći model je analiza koju su razvili Gao i Wang [361,362] i zasniva se na nalaženju brzine kristalizacije kao prvog izvoda veličine χ po vremenu i njene maksimalne vrednosti, tj. izjednačavanjem kristalisane frakcije sa nulom ($\dot{\chi} = 0$). U ovoj metodi se koriste veličine vezane za vrh egzoternog maksimuma kristalizacije i uz uslov da je $E \gg RT$, Gao i Wang su definisali sledeće relacije:

$$\frac{\beta E}{K_p R T_p^2} = 1 \quad (4.63)$$

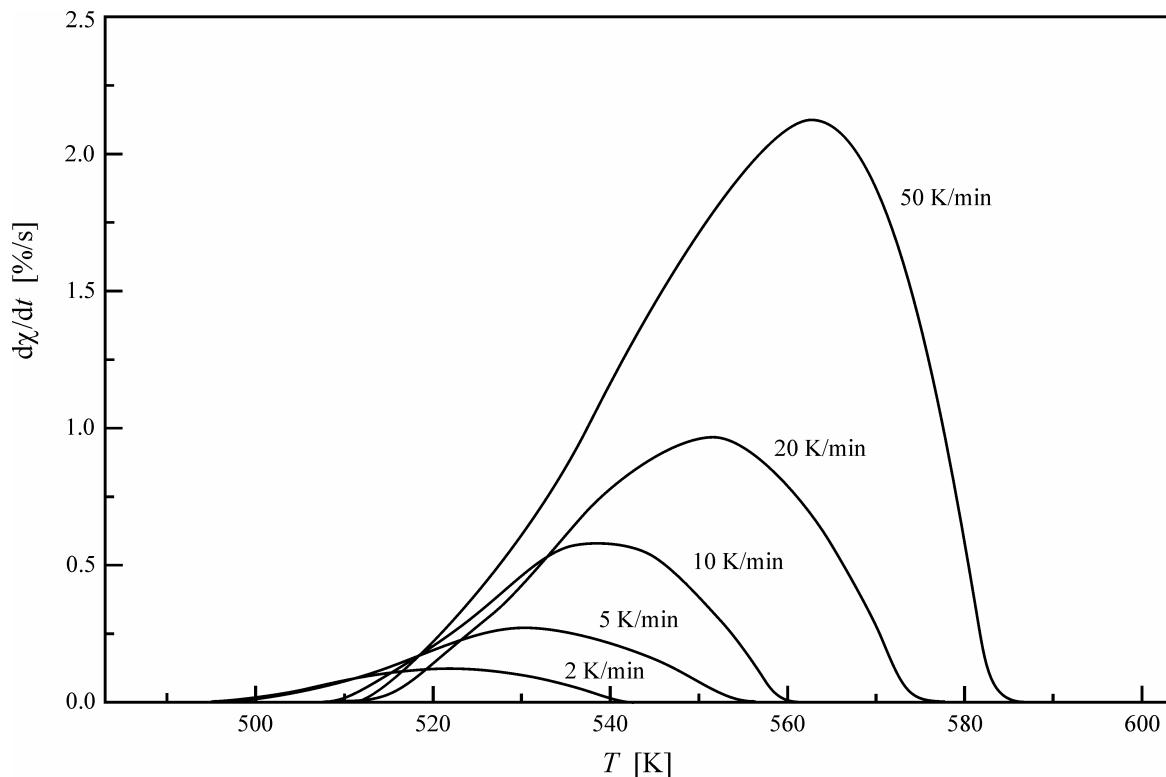
$$\dot{\chi}_p = 0.37nK_p \quad (4.64)$$

$$\ln \dot{\chi}_p = \ln(0.37nK_0) - \frac{E}{R T_p} \quad (4.65)$$

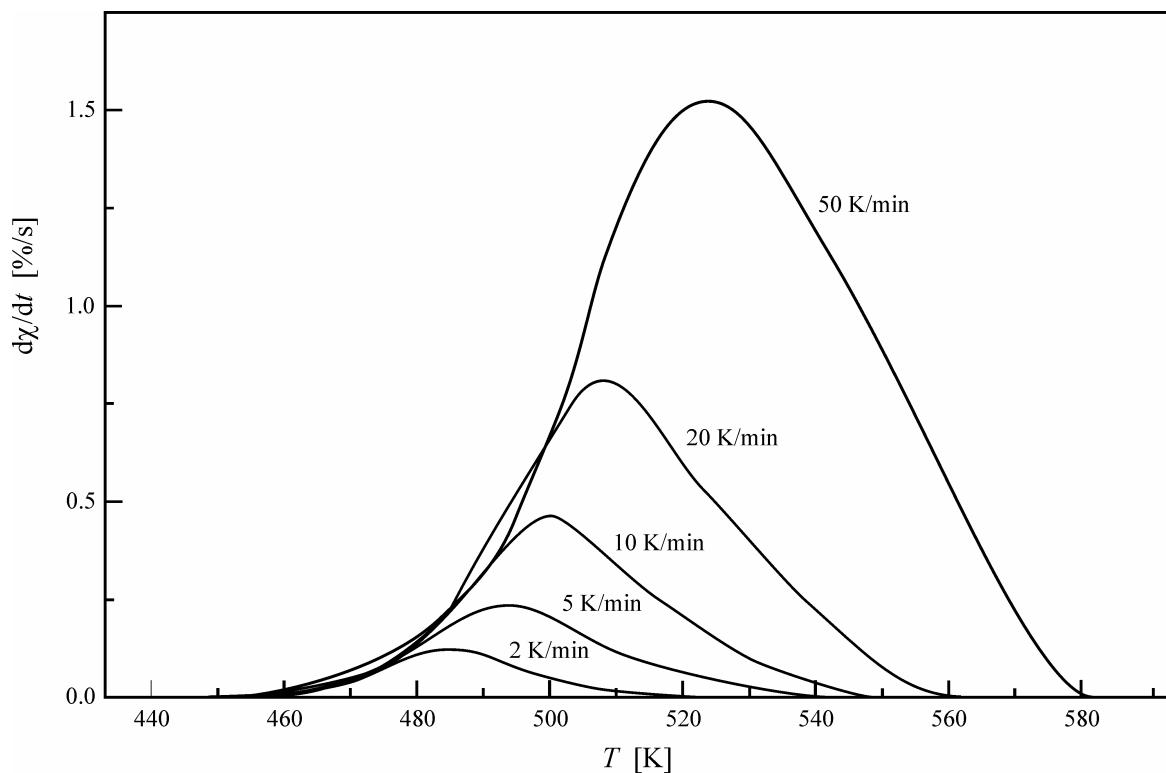
Na slikama 4.53.–4.56. su uporedo prikazane eksperimentalno određene brzine kristalizacije $\dot{\chi}$ za uzorce stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ u funkciji temperature za sve primenjene brzine grejanja β , a njihove maksimalne vrednosti $\dot{\chi}_p$ kao i kristalisane frakcije na temperaturi T_p su date u tabeli 4.11. Kada su poznate veličine $\dot{\chi}$, tada se iz nagiba funkcije predstavljene jednačinom (4.65) i preseka sa ordinatom (slika 4.57.) mogu izračunati vrednosti energije aktivacije kristalizacije E i frekventni faktor K_0 . Konačno, relacije (4.63) i (4.64) omogućavaju određivanje reda reakcije kristalizacije n (Avrami-jev indeks) za svaku brzinu grejanja:

$$n = \frac{\dot{\chi}_p R T_p^2}{0.37 \beta E} \quad (4.66)$$

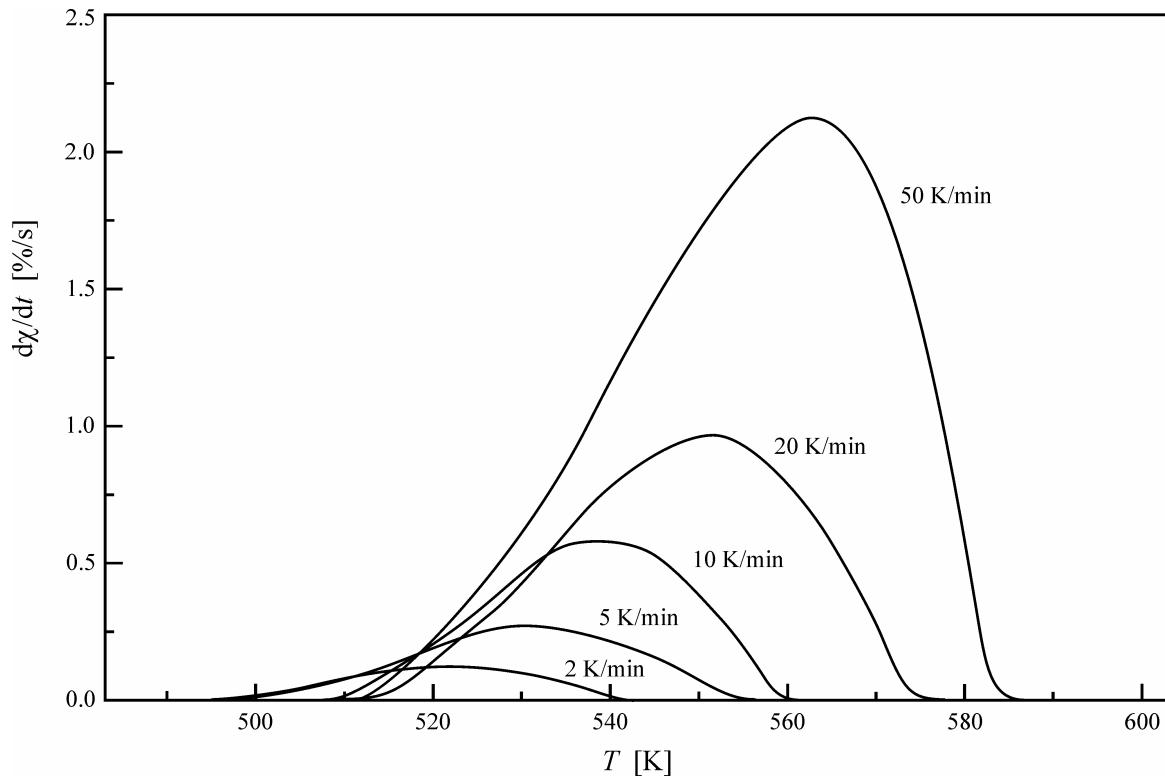
Njegove vrednosti pri svim brzinama grejanja su takođe u istoj tabeli. Pored toga, u dve kolone su date i vrednosti konstante brzine reakcije K_p na temperaturama maksimuma brzine kristalizacije dobijene u metodi Gao-a i Wang-a i Kissinger-a. Ovaj parametar je mera tendencije ka devitrifikaciji materijala pri grejanju. Manje vrednosti na izabranim temperaturama ukazuju na veću termičku stabilnost stakala [338,339]. Može se zapaziti praktično poklapanje vrednosti dobijenih u ove dve metode. Poređenje sa rezultatima sličnih, ali jednostavnijih sistema materijala, kao što je Sb-As-Se [117,363,364] ili Ge-Sb-Se [365], navodi na zaključak o uporedljivoj stabilnosti. Međutim, tek primena drugih, "osetljivijih" merila, odnosno kriterijuma za tendenciju ka devitrifikaciji (kao što je $K_r(T_g)$ i $K_r(T_p)$ [364]), može dati potpuniju informaciju o stabilnosti.



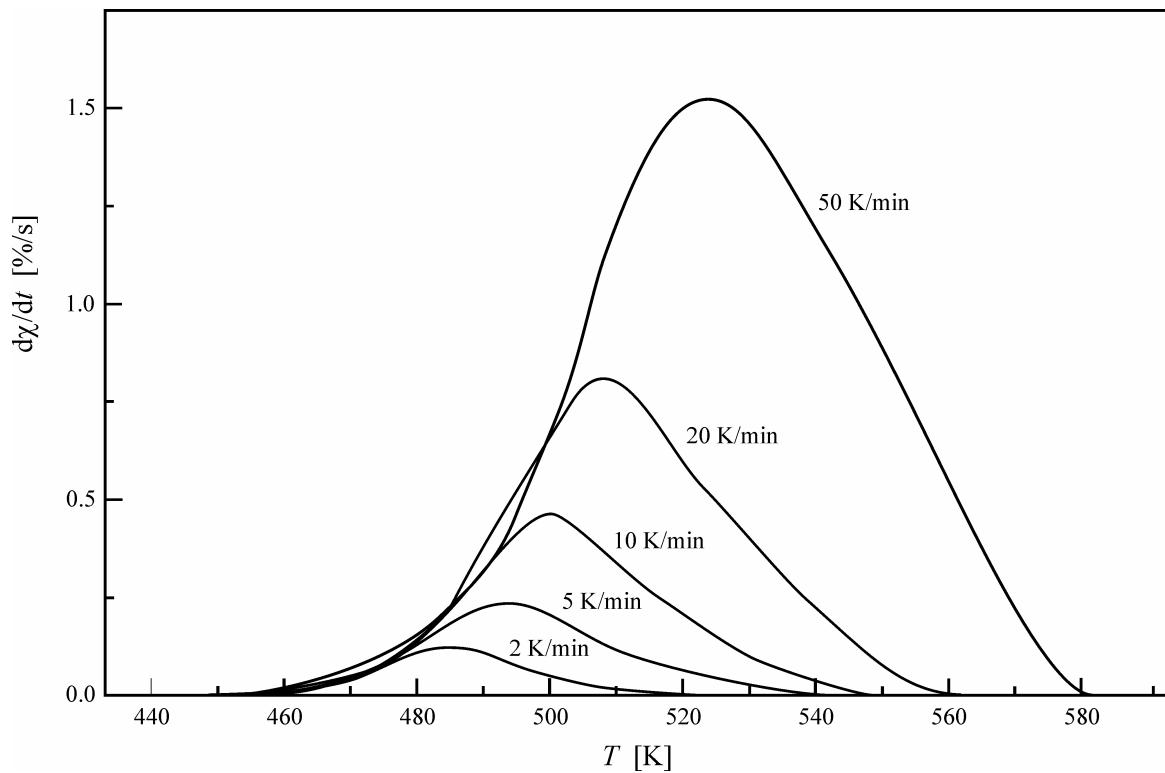
Slika 4.53. Zavisnost brzina kristalizacije $\dot{\chi}$ od temperature pri različitim brzinama grejanja β za stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



Slika 4.54. Zavisnost brzina kristalizacije $\dot{\chi}$ od temperature pri različitim brzinama grejanja β za stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.



Slika 4.55. Zavisnost brzina kristalizacije $\dot{\chi}$ od temperature pri različitim brzinama grejanja β za stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



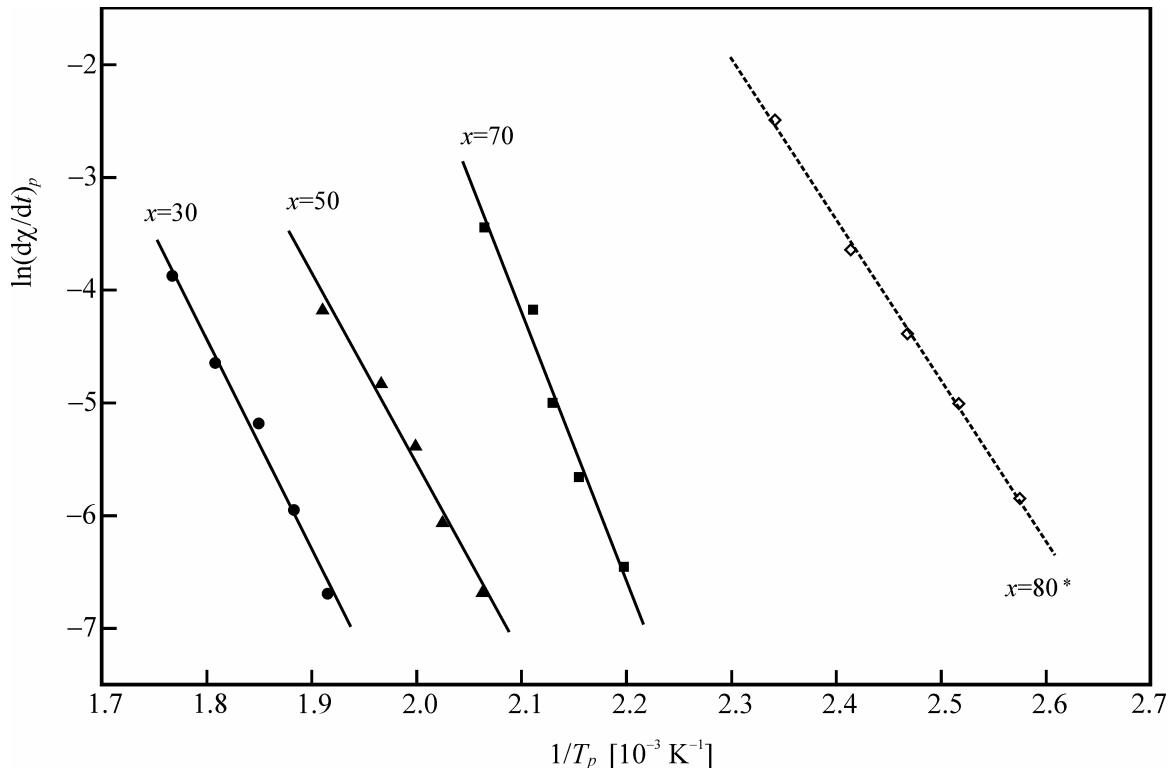
Slika 4.56. Zavisnost brzina kristalizacije $\dot{\chi}$ od temperature pri različitim brzinama grejanja β za stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

Tabela 4.11. Karakteristične veličine za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ prema analizi Gao-a i Wang-a: kristalisana frakcija χ_p , brzina kristalizacije $\dot{\chi}_p$, konstanta brzine reakcije K_p , koja odgovara temperaturi T_p vrha egzotermnog maksimuma, energija aktivacije E , frekventni faktor K_0 i red reakcije n .

x [at. %]	β [K/min]	χ_p [%]	$\dot{\chi}_p$ [%/s]	E [kJ/mol]	K_0 [s ⁻¹]	K_p [10 ⁻³ s ⁻¹] ^a	K_p [10 ⁻³ s ⁻¹] ^a	n	$\langle n \rangle$
30	2	0.544	0.124	155 ± 9	$8.21 \cdot 10^{12}$	2.27	2.74	1.48	
	5	0.538	0.26			5.50	5.24	1.28	
	10	0.601	0.56			10.60	10.19	1.43	1.33 ± 0.07
	20	0.641	0.96			20.27	23.25	1.28	
	50	0.733	2.08			48.41	52.47	1.16	
50	2	0.45	0.126	140 ± 12	$4.18 \cdot 10^{12}$	2.39	3.09	1.42	
	5	0.455	0.234			5.76	6.63	1.10	
	10	0.449	0.46			11.23	11.11	1.11	1.09 ± 0.12
	20	0.451	0.80			21.72	21.69	1.00	
	50	0.446	1.54			51.26	67.43	0.81	
70	2	0.47	0.157	197 ± 17	$1.58 \cdot 10^{20}$	3.82	3.71	1.11	
	5	0.566	0.344			9.17	10.66	1.01	
	10	0.533	0.67			17.93	19.68	1.01	1.06 ± 0.04
	20	0.464	1.52			35.22	31.42	1.17	
	50	0.418	3.18			84.21	99.71	1.02	
80 *	2	0.404	0.29	118 ± 3	$2.58 \cdot 10^{13}$	3.15	3.11	2.49	
	5	0.417	0.67			7.52	6.55	2.41	
	10	0.391	1.24			14.46	12.25	2.32	2.44 ± 0.07
	20	0.417	2.61			27.66	24.70	2.55	
	50	0.532	8.29			65.07	62.92	—	

^a Vrednost K_p dobijena pomoću parametara E i K_0 iz Kissinger-ove analize i pomoću temperatura T_p za svaku brzinu grejanja β .

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.



Slika 4.57. Eksperimentalna zavisnost $\ln \dot{\chi}_p$ od $1/T_p$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Model Ozawa-e i Chen-a

Konačno, Ozawa i Chen [358,360,366] su predložili modifikaciju i Kissinger-ove relacije (jednačina (4.58)), slično modifikaciji Matusita-Sakka relacije, tako što umesto temperature T_p koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije uzimaju temperature za proizvoljne i unapred odabrane vrednosti kristalisane frakcije χ :

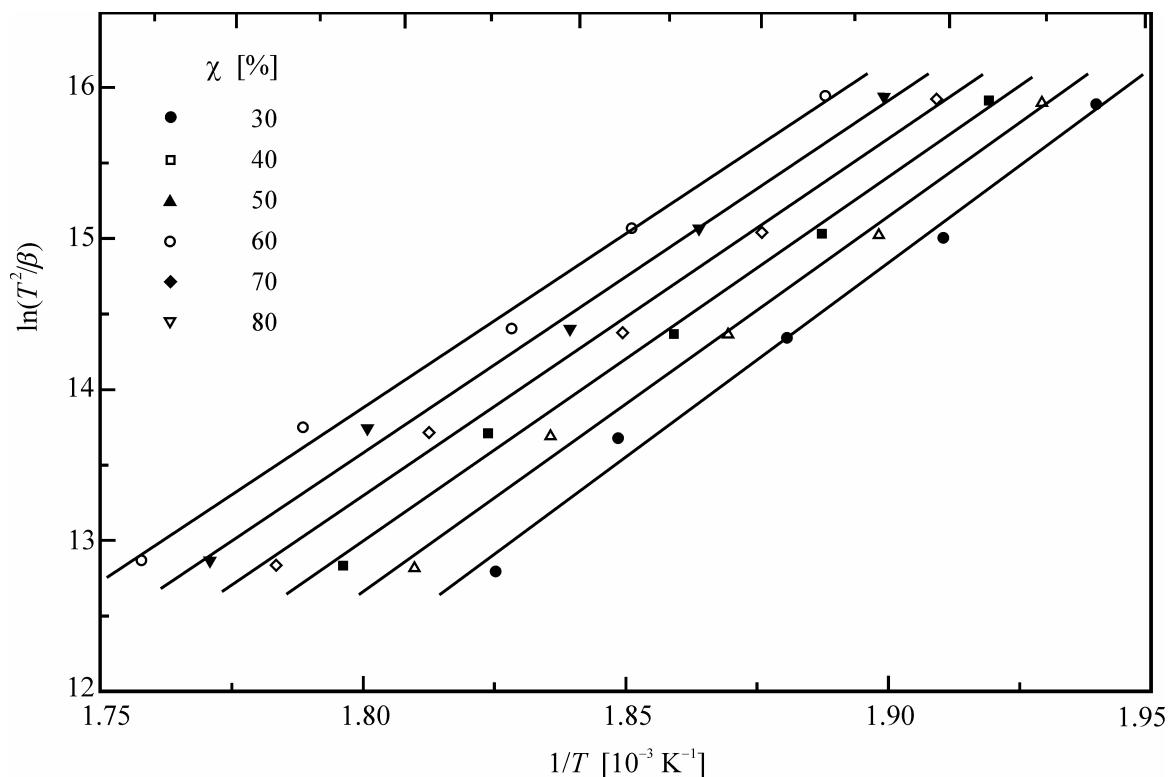
$$\ln(T^2 / \beta) = \ln(E / RK_0) + E / RT \quad (4.67)$$

Na slikama 4.58.–4.61. su prikazane ove zavisnosti (za odabrani procenat kristaličnosti χ) sa kojih su određene vrednosti E i K_0 . Srednja vrednost ovih veličina je data u tabeli 4.12.

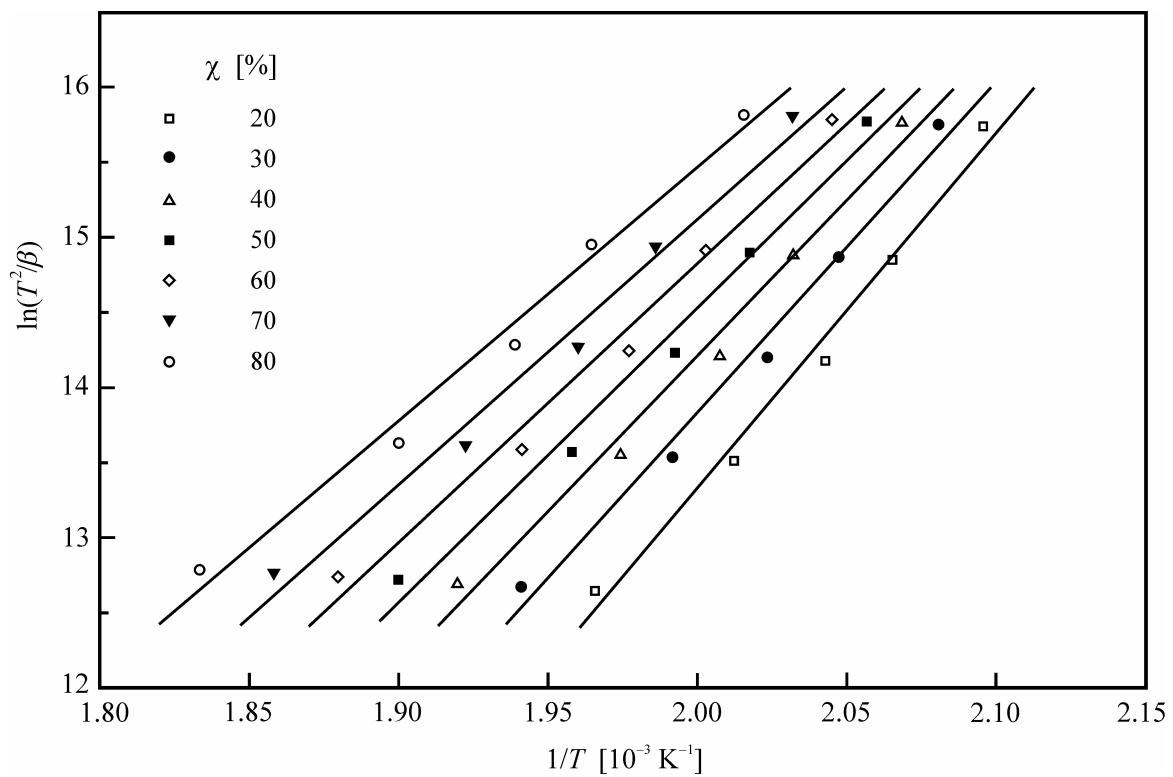
Tabela 4.12. Energije aktivacije kristalizacije E stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i frekventni faktor K_0 prema metodi Ozawa-e i Chen-a (jednačina (4.67)).

x [at. %]	E [kJ/mol]	K_0 [s^{-1}]
30	201 ± 9	$3.11 \cdot 10^{18}$
50	166 ± 20	$1.98 \cdot 10^{15}$
70	183 ± 2	$7.47 \cdot 10^{18}$
80 *	112 ± 2	$3.42 \cdot 10^{12}$

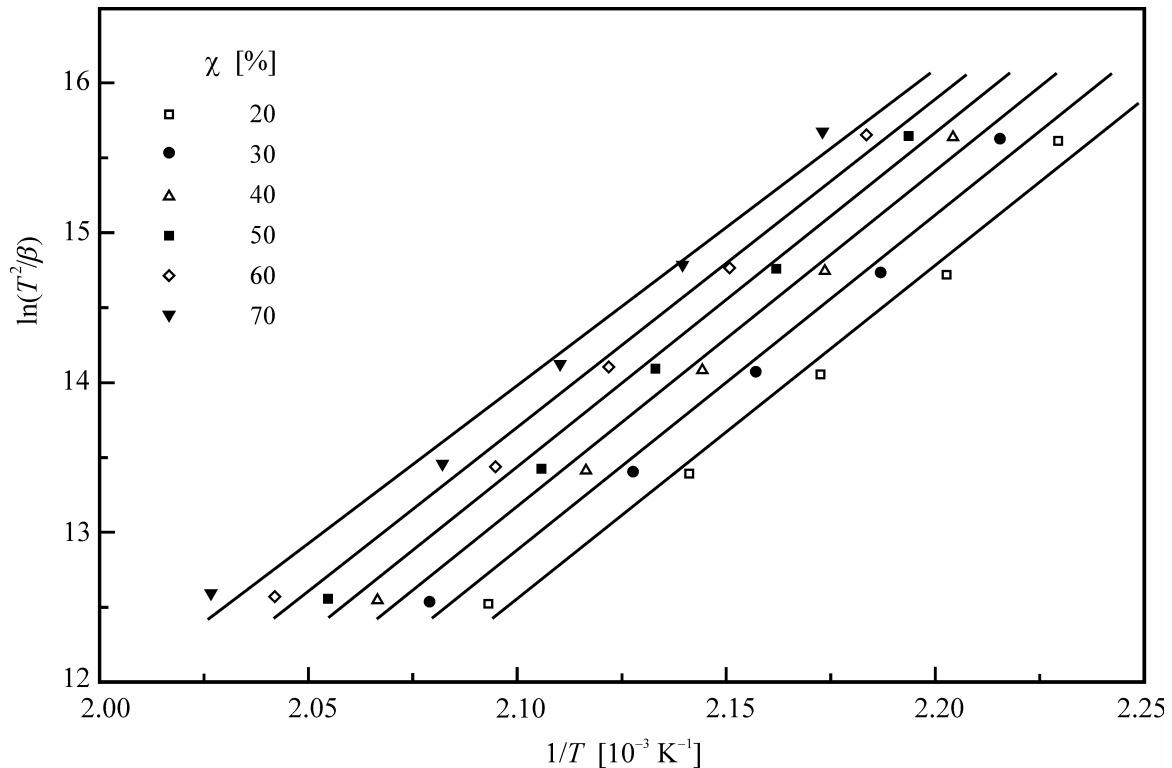
* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.



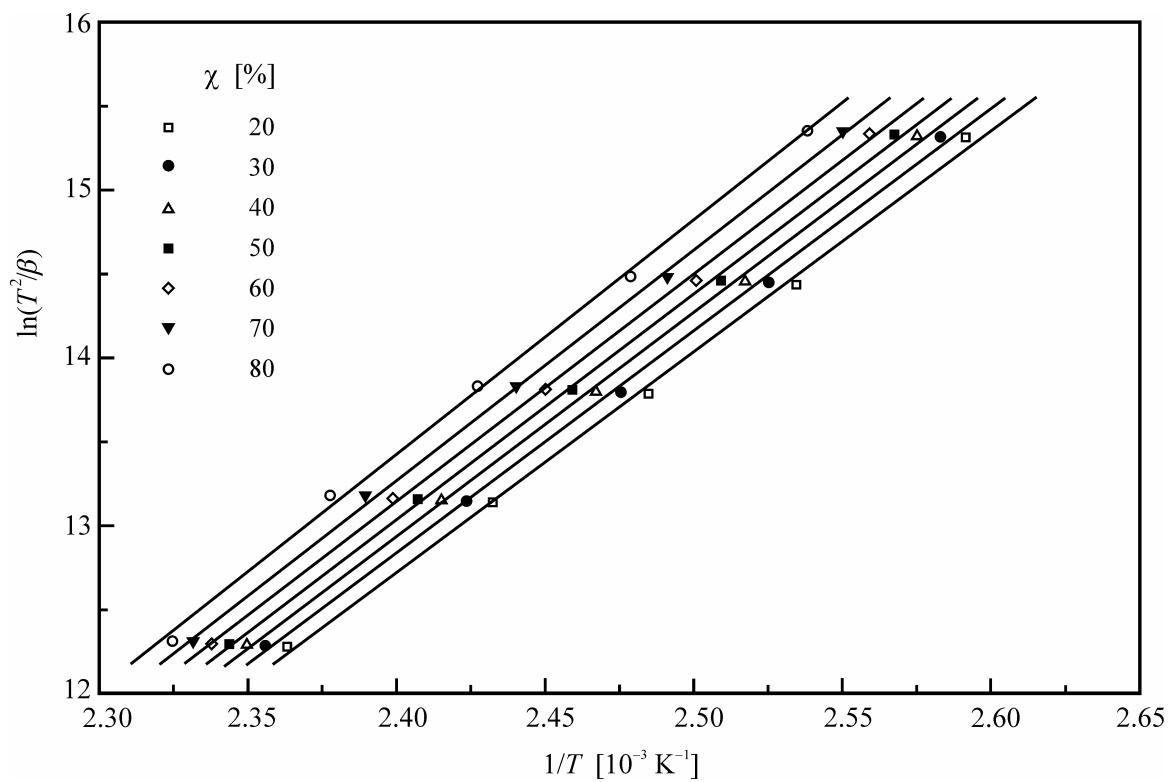
Slika 4.58. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T^2 / \beta)$ od $1/T$ pri različitim kristaliziranim frakcijama χ i odgovarajući fitovi za staklo sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



Slika 4.59. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T^2 / \beta)$ od $1/T$ pri različitim kristaliziranim frakcijama χ i odgovarajući fitovi za staklo sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.



Slika 4.60. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T^2 / \beta)$ od $1/T$ pri razlicitim kristalizacijama χ i odgovarajući fitovi za staklo sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 4.61. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T^2 / \beta)$ od $1/T$ при различитим кристализационим фракцијама χ и одговарајући fitovi за стакло система $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

Radi poređenja, rezultati svih analiza u pogledu aktivacione energije procesa kristalizacije E su dati u tabeli 4.13. Vrednosti ove energije koje daju različiti pristupi prilično se razlikuju međusobno. Uzroci mogu biti raznovrsni. Osnovni uzrok leži u činjenici da su u razvoju gore primenjenih metoda analize kinetičkih parametara kristalizacije pod neizotermnim uslovima uzete u obzir različite aproksimacije i u različitim koracima razvoja, što svakako delimično menja krajnji rezultat.

Tabela 4.13. Energije aktivacije kristalizacije E stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ dobijene u raznim analizama

analiza	E [kJ/mol] za različite x [at. %]				
	30	50	70	70 *	80 *
Kissinger	166 ± 9	169 ± 11	206 ± 10	122 ± 21	108 ± 4
Mahadevan	175 ± 9	177 ± 11	214 ± 10	129 ± 21	114 ± 4
Augis-Bennett I	1512 ± 10	151 ± 13	181 ± 10	107 ± 20	82 ± 5
Augis-Bennett II	170 ± 9	173 ± 11	210 ± 10	125.1 ± 21	111 ± 4
Matusita-Sakka $\times m$	201 ± 19	180 ± 31	231 ± 11	—	354 ± 30
Matusita-Sakka $\times(m/n)$	201 ± 10	164 ± 17	181 ± 6	—	113 ± 2
Gao-Wang	155 ± 9	140 ± 12	197 ± 17	—	118 ± 3
Ozawa-Chen	201 ± 9	166 ± 20	183 ± 2	—	112 ± 2

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Osim toga, i sam položaj uzorka u mernom uređaju može uneti grešku na temperaturnoj osi DSC krive i do nekoliko stepeni, a uz to i temperaturni gradijent u uzorku koji je podložan slučajnim varijacijama delimično utiče na kinetičke parametre [367,368]. Slična odstupanja u aktivacionim energijama procesa kristalizacije koje su dobijene primenom različitih formalizama takođe su primećene i kod drugih halkogenidnih stakala [313,369]. Na kraju, primećuje se i razlika između metoda koje se baziraju na karakterističnim temperaturama u intervalu kristalizacije (metode Kissinger-a, Mahadevan, Augis-a i Bennett-a i Gao-a i Wang-a) od onih koje uzimaju u obzir i oblik kristalizacionog maksimuma (metoda Matusita-e i Sakka-e i Ozawa-e i Chen-a). Rezultati za energiju aktivacije procesa kristalizacije su nešto veći kod ove druge grupe metoda.

Ako se pogledaju vrednosti energija aktivacije E u funkciji sastava ispitivanih stakala, uočava se, kao prvo, približnost rezultata za materijale sa $x=30$ i 50 at. %, barem u okviru grupa bliskih metoda. Na osnovu visokotemperaturne rendgenske difrakcione analize je utvrđeno da se u slučaju ova dva materijala radi o jedinstvenom procesu kristalizacije u kome se istovremeno pojavljuju i rastu kristalne faze selenida arsena AsSe, halkogenida antimona Sb_2Se_3 i ili Sb_2S_3 i antimon sulfojodida SbSI (kod sastava sa $x=50$ at. %). Složeniji sastavi, tj. sa većim sadržajem Sb, S i I ispoljavaju po dva odvojena procesa kristalizacije. Kristalizacija koja sledi neposredno iza procesa omekšavanja (rezultati obeleženi **) u staklima sa $x=70$ i 80 at. % i koja se odnosi upravo na rast kristala antimon sulfojodida, okarakterisana je primetno nižim vrednostima aktivacionih energija. Ova stakla, a naročito sastav sa najvećim sadržajem antimona, prilično su skloni kristalizaciji, što se

vidi i iz činjenice da proces omekšavanja na nekim DSC snimcima nije registrovan jer se već delimično preklapa sa izraženim nastupajućim kristalizacionim procesom. Kod stakla sa $x=70$ at. % je analiziran i II proces kristalizacije, koji se odnosi na formiranje uređenih faza Sb_2S_3 , AsSe , ... Aktivacija ovog drugog procesa je otežana verovatno zbog već prisutne kristalizacije SbSI i odvija se paralelno sa procesom njegove prekristalizacije. Drugim rečima, kristalne faze već nastalog antimon sulfojodida prema reakciji (4.56) postepeno prelaze u sulfid antimona i eventualno jodid antimona SbI_3 koji nije registrovan u rendgenskoj analizi jer na tim temperaturama jod evidentno već napušta materijal u procesima dekompozicije, koja ovde započinje na nešto nižim temperaturama u poređenju sa sastavima sa $x \leq 50$ at. %.

Što se tiče vrednosti Avrami-jevog eksponenta, već na prvi pogled se može zaključiti da se veličine određene različitim metodama relativno dobro slažu. I metoda Matusita-e i Sakka-e, sa jedne strane, i metoda Gao-a i Wang-a, sa druge strane, za kristalizaciju u staklima sa $x=30$ i 50 at. %, odnosno za II kristalizaciju u sastavu sa $x=70$ at. %, daju vrednost veličine reda reakcije n blisku jedinici (tabele 4.10. i 4.11.), što ukazuje na činjenicu da je dimenzionalnost kristalnog rasta $m=1$. Drugim rečima, radi se o pretežno površinskoj jednodimenzionalnoj kristalizaciji. Kako je $m \leq n < m+1$, u njoj dominantnu ulogu imaju kristalni centri od ranije prisutni u materijalu, uz zanemarljiv doprinos centara nukleacije koji se formiraju za vreme termičke analize, a brzina slabo izražene nukleacije opada sa vremenom i porastom temperature.

Razlika postoji kod kristalizacije koja prati proces omekšavanja u materijalu sa $x=80$ at. %. Tu veličina n prevaziđa broj 2 (tačnije 2.12 i 2.44 u analizama Matusita-e i Sakka-e, odnosno Gao-a i Wang-a, respektivno; tabele 4.10. i 4.11.), što, uz prepostavku o prethodnom prisustvu kristalnih klica u uzorku i približnoj nepromenljivosti njihovog broja (slučaj "site saturation"), navodi na zaključak da se kristalizacija, u ovom slučaju molekula SbSI , odvija u zapremini i to jednodimenzionalno.

Opšti je zaključak da su materijali sa većom koncentracijom antimona skloniji kristalizaciji i da ispoljavaju složeniju sliku formiranja i rasta kristalnih faza od stakala sa $x \leq 50$ at. %. Prvenstveno je za to odgovoran antimon sulfojodid, koji se u sastavima sa više antimona pojavljuje već nakon procesa omekšavanja i time znatno smanjuje termičku stabilnost.

4.3.3. Termička stabilnost

Veoma važna informacija o svakom materijalu, naročito vezano za stakla, je njegova termička stabilnost. Ona opredeljuje uslove eksploatacije materijala i svakako predstavlja jedan od najvažnijih ograničavajućih činilaca u tom pogledu. Termička stabilnost stakala je, u stvari, otpornost materijala prema pojavi kristalnih faza i mogućnost njihove primene u širem temperaturnom intervalu i pod uticajem što raznorodnijih termičkih stresova bez pojave promena u strukturi koje bi uticale na opšte fizičko-hemiske osobine.

Neki od često primenjivanih kriterijuma termičke stabilnosti se zasnivaju na karakterističnim temperaturama za dati staklasti materijal (temperatura ostakljavanja T_g , onset temperatura kristalizacije T_{ons} , temperatura topljenja T_m), dok drugi uzimaju u obzir i parametre vezane za procese kristalizacije, kao što su konstanta brzine reakcije K na datoј temperaturi (T_g ili T_p) ili energija aktivacije E pomenutog procesa. Neki pokazatelji stabilnosti kombinuju oba pristupa, no svakako je najcelishodnije uporediti rezultate više različitih analiza.

U tabelama 4.14 i 4.15. su date veličine koje karakterišu termičku stabilnost stakala ispitivanog sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i o kojima je već bilo reči u uvodnom delu o termičkim osobinama stakala. Kriterijumi u tabeli 4.14. su određeni na osnovu samo karakterističnih temperaturnih tačaka na DSC krivama i radi se o sledećim pokazateljima:

Tabela 4.14. Karakteristične temperature i kriterijumi termičke stabilnosti zasnovani na njima za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	β [K/min]	T_g [K]	T_{ons} [K]	T_p [K]	T_m [K]	ΔT [K]	H	H_r	S [K]
30	2	415.6	498.9	522.2	569.1	83.3	0.200	1.776	4.68
	5	422.6	505	531.2	584.8	82.4	0.195	1.537	5.109
	10	426.0	512.5	540.8	588.5	86.5	0.203	1.813	5.745
	20	430.4	518.2	553.2	590.2	87.8	0.204	2.373	7.14
	50	437.4	521.2	566	595.9	83.8	0.192	2.803	8.602
50	2	409.3	465.1	484.9	589.1	55.8	0.136	0.536	2.693
	5	413.6	469.1	493.9	593.7	55.5	0.134	0.556	3.323
	10	416.9	475.1	500.2	608.8	58.2	0.140	0.536	3.514
	20	421.3	479.5	508.6	614.6	58.2	0.138	0.549	4.016
	50	422.4	488.5	523.5	625.9	66.1	0.156	0.646	5.46
70	2	—	424.3	455.1	608.1	—	—	—	—
	5	—	434.4	464.1	603.6	—	—	—	—
	10	402.6	443.1	469.5	615.2	40.5	0.101	0.278	2.666
	20	406.7	456.3	473.7	631.1	49.6	0.122	0.315	2.123
	50	412.6	465.6	484.4	641.9	53	0.128	0.337	2.406
70 *	2	—	400.1	411	608.1	—	—	—	—
	5	—	411.6	423.6	603.6	—	—	—	—
	10	402.6	416.5	428.5	615.2	13.9	0.035	0.074	0.42
	20	406.7	—	—	631.1	—	—	—	—
	50	412.6	—	—	641.9	—	—	—	—
80 *	2	—	380.6	388.5	606.8	—	—	—	—
	5	—	389.1	397.4	625.9	—	—	—	—
	10	—	396.2	405.2	631.2	—	—	—	—
	20	—	404.3	414.3	642.8	—	—	—	—
	50	405.4	417.3	427.1	650.9	11.9	0.029	0.053	0.284

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermski entalpijski maksimum.

Znak “—” predstavlja nemogućnost određivanja odgovarajuće veličine zbog nedostatka podataka.

- $\Delta T = T_{ons} - T_g$, Dietzel-ov kriterijum [333];
- $Hr = \frac{T_{ons} - T_g}{T_m - T_p}$, Hraby-jev kriterijum [334];
- $H' = \frac{T_{ons} - T_g}{T_g}$, otežana termička stabilnost, kriterijum Saad-a i Poulain-a [335];
- $S = \frac{(T_p - T_{ons})(T_{ons} - T_g)}{T_g}$, tzv. S-kriterijum Saad-a i Poulain-a [335].

Tabela 4.15. Kriterijumi termičke stabilnosti zasnovani na parametrima procesa kristalizacije za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

x [at. %]	β [K/min]	$K(T_g)$ [s^{-1}]	$K(T_p)$ [s^{-1}]	$K'_r(T_g)$ [s^{-1}]	$K'_r(T_p)$ [s^{-1}]
30	2	$0.16 \cdot 10^{-6}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-23}$	$3.88 \cdot 10^{-16}$
	5	$3.44 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$3.54 \cdot 10^{-18}$	$9.50 \cdot 10^{-12}$
	10	$5.00 \cdot 10^{-6}$	$10.19 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-23}$	$1.02 \cdot 10^{-15}$
	20	$8.07 \cdot 10^{-6}$	$23.25 \cdot 10^{-3}$	$2.10 \cdot 10^{-34}$	$8.05 \cdot 10^{-24}$
	50	$16.92 \cdot 10^{-6}$	$52.47 \cdot 10^{-3}$	$3.85 \cdot 10^{-42}$	$1.50 \cdot 10^{-29}$
50	2	$1.39 \cdot 10^{-6}$	$3.12 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^4$	$8.22 \cdot 10^5$
	5	$2.33 \cdot 10^{-6}$	$6.69 \cdot 10^{-3}$	$6.49 \cdot 10^3$	$5.44 \cdot 10^5$
	10	$3.43 \cdot 10^{-6}$	$11.22 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^4$	$1.63 \cdot 10^6$
	20	$5.69 \cdot 10^{-6}$	$21.90 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^4$	$1.39 \cdot 10^6$
	50	$6.45 \cdot 10^{-6}$	$68.05 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^2$	$6.07 \cdot 10^4$
70	2	—	$3.74 \cdot 10^{-3}$	—	—
	5	—	$10.74 \cdot 10^{-3}$	—	—
	10	$3.10 \cdot 10^{-6}$	$19.83 \cdot 10^{-3}$	$5.97 \cdot 10^{13}$	$6.82 \cdot 10^{14}$
	20	$5.76 \cdot 10^{-6}$	$31.66 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \cdot 10^{12}$	$1.12 \cdot 10^{14}$
	50	$13.77 \cdot 10^{-6}$	$100.45 \cdot 10^{-3}$	$2.62 \cdot 10^{12}$	$5.25 \cdot 10^{13}$
70 *	2	—	—	—	—
	5	—	—	—	—
	10	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$11.8 \cdot 10^{-3}$	$5.36 \cdot 10^{11}$	$6.30 \cdot 10^{11}$
	20	$1.90 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
	50	$3.17 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
80 *	2	—	$3.11 \cdot 10^{-3}$	—	—
	5	—	$6.55 \cdot 10^{-3}$	—	—
	10	—	$12.25 \cdot 10^{-3}$	—	—
	20	—	$24.69 \cdot 10^{-3}$	—	—
	50	$12.45 \cdot 10^{-3}$	$62.92 \cdot 10^{-3}$	$1.63 \cdot 10^{11}$	$1.77 \cdot 10^{11}$

* Podaci se odnose na niskotemperaturski egzotermni entalpijski maksimum.

Znak “—” predstavlja nemogućnost određivanja odgovarajuće veličine zbog nedostatka podataka.

Temperatura topljenja T_m je ovde definisana kao temperatura maksimuma entalpijskog endotemnog efekta topljenja zbog njenog lakšeg određivanja. Veću termičku stabilnost i veću tendenciju ka ostakljavanju iz rastopa imaju materijali kod kojih ovi parametri imaju veću vrednost.

Tabela 4.15. sadrži veličine koje su proizašle iz analize procesa kristalizacije koja se javlja u staklima prilikom zagrevanja. To su, pre svega, vrednosti konstante brzine reakcije na temperaturi ostakljavanja T_g i na temperaturi maksimuma entalpijskog efekta kristalizacije T_p [338,339]:

- $K(T_g) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right);$
- $K(T_p) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right).$

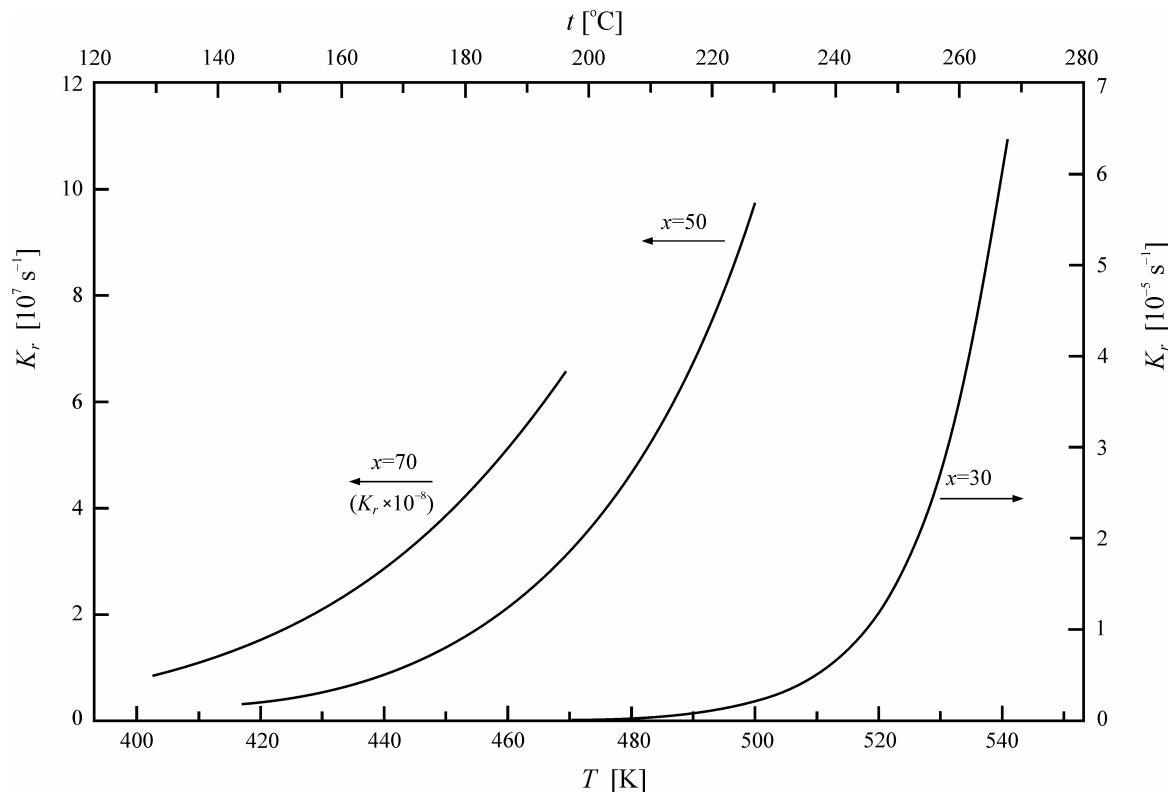
Pri tome su za aktivacionu energiju procesa kristalizacije E i za frekventni faktor K_0 uzete vrednosti iz Kissinger-ove analize. Manje vrednosti ovih pokazatelja znače i veću termičku stabilnost. Da bi se izbegli nedostaci ovih kriterijuma, koji ispoljavaju izvesnu zavisnost od brzine grejanja i ponekad neusaglašenost sa nekim drugim kriterijumima, uveden je još jedan kriterijum, koji u sebi sadrži i Hraby-jev pokazatelj stabilnosti:

- $K_r(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Hr E}{RT}\right).$

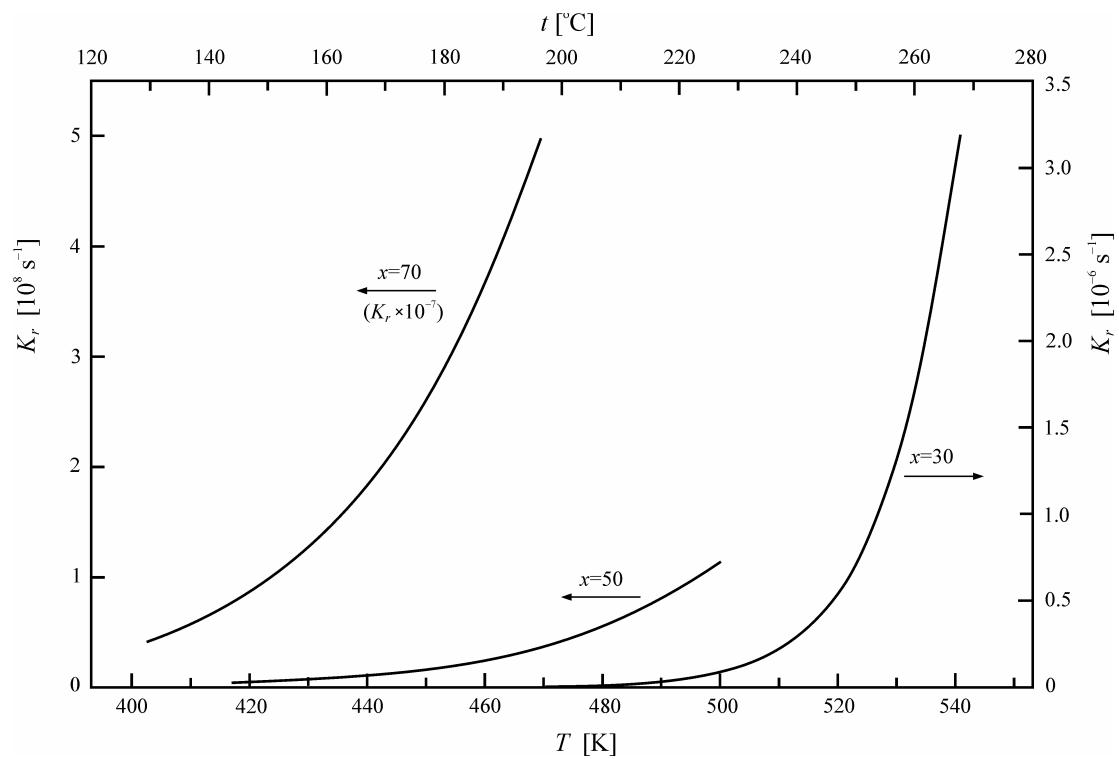
Temperatura T je bilo koja temperatura između T_g i T_p . Prednost ovog pokazatelja je što je osjetljiviji od ostalih i što se može prikazati i u obliku funkcionalne zavisnosti od temperature, upravo u pomenutom intervalu temperatura. Izračunate vrednosti koje ovaj kriterijum dostiže na temperaturama ostakljavanja T_g i na temperaturama maksimuma entalpijskog efekta kristalizacije T_p nalaze se u poslednje dve kolone tabele 4.15. i što su manje, materijal je manje sklon devitrifikaciji, tj. poseduje veću termičku stabilnost. Na slikama 4.62.–4.63 su predstavljene funkcije $K_r=f(T)$ za stakla ispitivanog sistema.

Već same temperature ostakljavanja T_g ukazuju na činjenicu da su materijali sa manjim sadržajem strukturne jedinice SbSI u termičkom pogledu stabilniji od antimonom bogatijih stakala. Kako se u sastavu smanjuje učešće staklotvornog selenida arsena nauštrb molekula koji sadrže Sb, tako se smanjuje i temperaturni interval unutar kojeg egzistira čvrsta faza, što sužava oblast primene ovih materijala. Temperaturni kriterijumi iz tabele 4.14. potvrđuju ovu činjenicu. Dietzel-ov, Hraby-jev i parametri Saad-a i Poulaine-a pokazuju jasan trend opadanja kako se uvećava količina Sb, S i I u staklima posmatranog sistema, bez obzira na to pri kojoj brzini grejanja su određeni.

Drugi skup kriterijuma prikazan u tabeli 4.15. takođe govori u prilog većoj stabilnosti stakala po sastavu bližih As_2Se_3 . Međutim, dok pokazatelji zasnovani na



Slika 4.62. Zavisnost $K_r(T)$ za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i za brzinu grejanja $\beta=10 \text{ K/min}$.



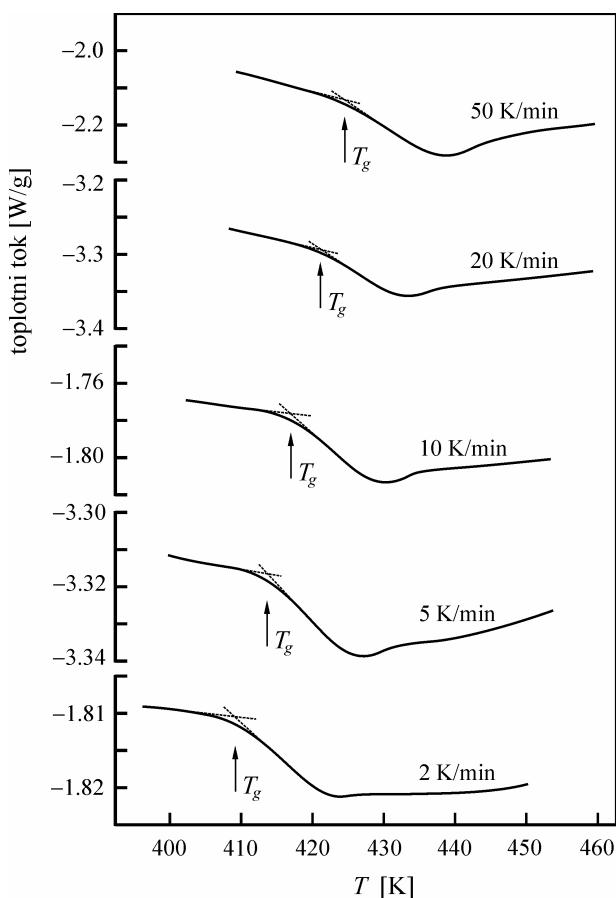
Slika 4.63. Zavisnost $K_r(T)$ za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i za brzinu grejanja $\beta=20 \text{ K/min}$.

vrednosti konstante brzine reakcije $K(T_g)$ i $K(T_p)$ ispoljavaju pri nekim brzinama skeniranja uzoraka stakala izvesnu neusaglašenost, kriterijumi koji u sebi sadrže i Hraby-jev parametar H_r ($K_r(T_g)$ i $K_r(T_p)$) su daleko osetljiviji u tom pogledu. Oni nesumnjivo opredeljuju stakla sa $x=70$ i 80 at. % kao sastave veoma sklone devitrifikaciji već na temperaturama neposredno iznad oblasti omekšavanja, što se naročito zapaža na DSC snimcima uzorka sa $x=80$ at. %. Krive na slikama 4.62. i 4.63. predstavljaju funkcije temperaturne zavisnosti kriterijuma K_r (određenog za slučaj brzina zagrevanja od $\beta=10$ i 20 K/min) između oblasti omekšavanja i maksimalne kristalizacije i svojim položajem nedvosmisleno ukazuju na redosled smanjenja termičke stabilnosti: $x=30 > x=50 > x=70$. U tom smislu treba biti oprezan sa tretiranjem materijala sa $x \geq 70$ at. % u temperaturnom opsegu blizu temperature T_g . Izuzetak je eventualna stimulisana kristalizacija strukturne jedinice antimon sulfojodida koja pozitivno utiče na poboljšanje dielektričnih svojstava stakala i koja je iz tog razloga čak i poželjna.

4.3.4. Kinetika predkristalizacionih procesa

Predkristalizaciona analiza DSC snimaka se odnosi na određivanje parametara karakterističnih za faznu transformaciju omekšavanja. To su, pre svega, temperatura omekšavanja T_g i energija aktivacije pomenutog procesa E_t , kao i skokovita promena specifične toplove Δc_p u oblasti T_g . Temperatura transformacije stakla T_g je osnovni parametar faznog prelaza ostakljavanja rastopa, odnosno omekšavanja stakla. Ona predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturalna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu [220]. Njen položaj na temperaturnoj skali, kao što je već rečeno u prethodnom tekstu, opredeljuje temperaturni interval primene datih materijala i time na izvestan način ukazuje na njihovu termičku stabilnost. Zato njeno određivanje ima veliki praktični značaj.

Teorijski, T_g se definiše kao temperatura na kojoj relaksaciono vreme τ postaje jednako eksperimentalnom vremenu opservacije i reprezentuje čvrstinu povezanosti mreže stakla. Istovre-



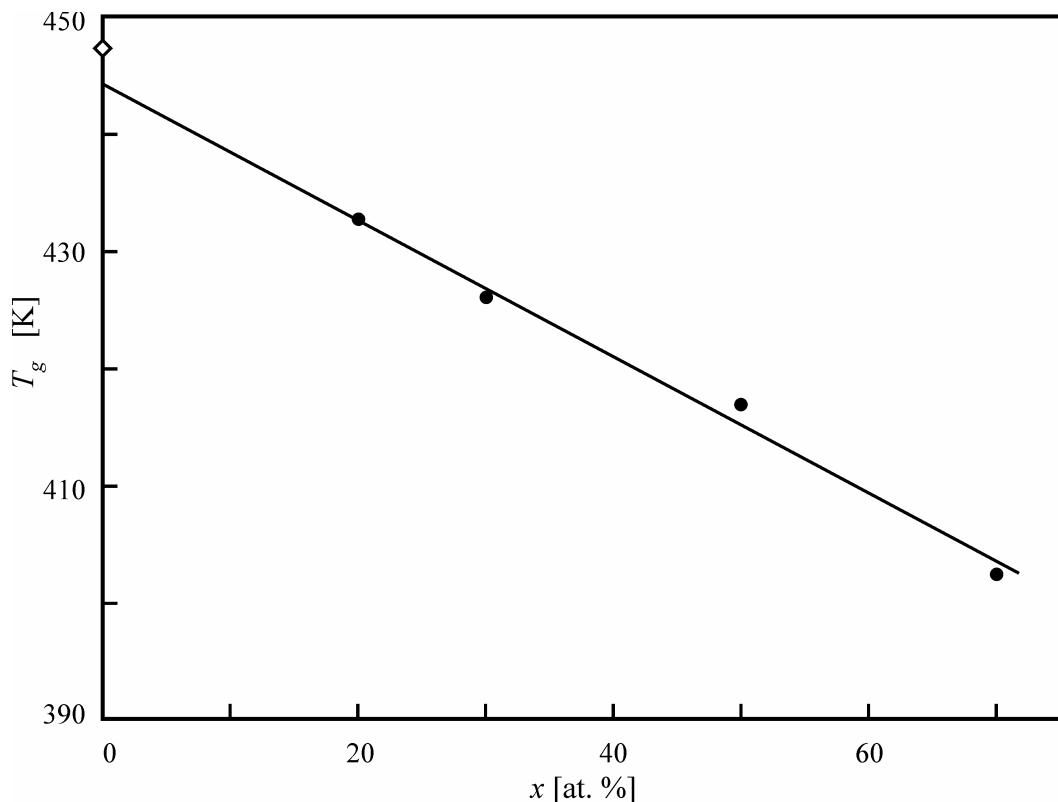
Slika 4.64. Normirane DSC krive za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ pri različitim brzinama grejanja

Tabela 4.16. Temperature ostakljavanja T_g pri različitim brzinama grejanja

x [at.%]	T_g [K] za različite β [K/min]				
	2	5	10	20	50
20	425.6	429.0	432.7	438.1	445.3
30	415.6	422.6	426.0	430.4	437.4
50	409.3	413.6	416.9	421.3	424.6
70			402.6	406.7	412.6
80					405.4

meno, T_g se menja inverzno u odnosu na relaksaciono vreme [1,370]. Sa povećanjem brzine grejanja, vreme opservacije se smanjuje i otuda temperatura T_g raste. Na slici 4.64 je primer normiranih DSC snimaka zavisnosti toplotnog toka od temperature u oblasti transformacije stakla kod sastava $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ dobijenih pri različitim brzinama grejanja β , a vrednosti odgovarajućih temperatura T_g za sve ispitivane materijale su u tabeli 4.16. (deo izdvojen iz tabele 4.7.) [371].

Prvo što se zapaža je smanjenje T_g sa povećanjem sadržaja novih elemenata (Sb, S i I) u matrici stakla na arsen-selenidnoj osnovi. Pojava novih elemenata građe i njihova raznovrsnost postepeno slabe građu i utiču na smanjenje čvrstoće i krutosti strukturne mreže što se ispoljava u pomeranju oblasti staklo-prelaza ka nižim temperaturama. Time se

**Slika 4.65.** Zavisnost temperatura ostakljavanja T_g izmerenih pri brzini grejanja od 10 K/min od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Simbol \diamond – predstavlja T_g za As_2Se_3 [1].

smanjuje i oblast u kojoj opstaje čvrsto staklo, a to ima za posledicu smanjenje termičke stabilnosti. Na slici 4.65. je prikazana zavisnost temperatura ostakljavanja stakala T_g , dobijenih pri brzini grejanja od 10 K/min od sadržaja antimon sulfojodida, koja očigledno zadovoljava linearan oblik i analitički je predstavljena relacijom:

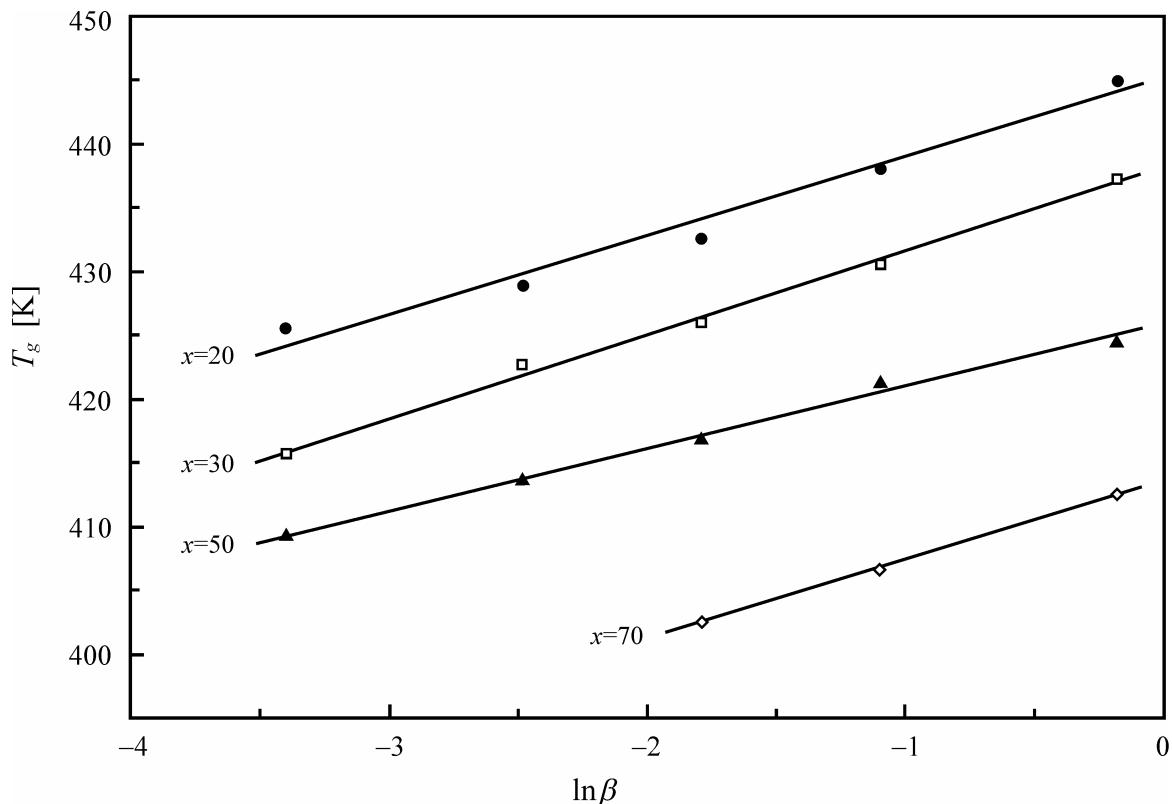
$$T_g = 444(2) - 0.58(4)x \quad [K] \quad (4.68)$$

sa koeficijentom korelacije 0.9956. Ekstrapolisana vrednost za temperaturu ostakljavanja sastava As_2Se_3 je veoma blizu vrednosti iz literature (simbol \diamond na ordinatnoj osi, za $x=0$), koja iznosi 447 K [1].

Pored toga, povećanje brzine grejanja β utiče na pomeranje veličine T_g ka većim vrednostima. Jedna od relacija koja na najbolji način opisuje ovakvo ponašanje je jednačina Lasocka-e [372]:

$$T_g = A + B \ln \beta \quad (4.69)$$

gde su A i B konstante. Veličina A predstavlja temperaturu omekšavanja pri brzini grejanja od 1 K/s (ili 60 K/min), dok B zavisi od sastava stakla i opada sa smanjenjem brzine hlađenja rastopa pri sintezi. Na slici 4.66. se vidi da gornja empirijska zavisnost na zadovoljavajući način prikazuje ponašanje temperature ostakljavanja sa promenom brzine grejanja u termičkoj analizi za ispitivana stakla. Konstante A i B su date u tabeli 4.17.



Slika 4.66. Eksperimentalna zavisnost T_g od $\ln \beta$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ saglasno jednačini (4.69).

Tabela 4.17. Parametri A i B linearnih funkcija Lasocka-e za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at.%]	A [K]	B [K]
20	445.2 ± 1.2	6.19 ± 0.60
30	438.2 ± 0.6	6.59 ± 0.26
50	425.9 ± 0.5	4.88 ± 0.21
70	413.7 ± 0.2	6.22 ± 0.15

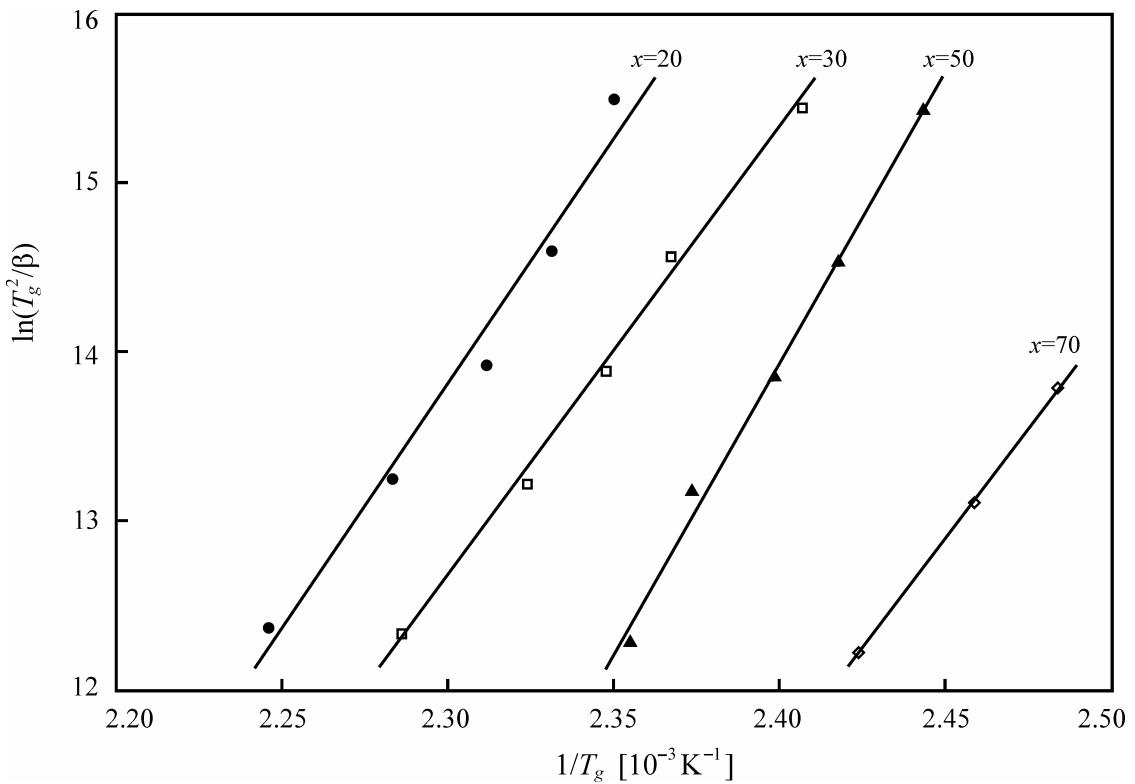
Za transformaciju stakla se vezuje i energija aktivacije ovog procesa. Energija aktivacije procesa omekšavanja E_t predstavlja energiju, koju je potrebno da apsorbuje grupa atoma u staklastom stanju da bi skokovito prešla iz jednog u drugo moguće metastabilno stanje veće stabilnosti. Drugim rečima, ova energija je povezana sa molekularnim kretanjima i promenom položaja atoma u oblasti temperature omekšavanja. Kada se uzorak stakla zagreva, atomi trpe retke prelaze između lokalnih potencijalnih minimuma odvojenih različitim energijskim barijerama u konfiguracionom prostoru gde svaki lokalni minimum predstavlja različitu strukturu. Najstabilniji lokalni minimum u oblasti stakla ima najnižu energiju. Saglasno tome, atomi u staklima sa najnižom aktivacionom energijom imaju najveću verovatnoću preskoka u metastabilno stanje najniže unutrašnje energije i otuda su takva stakla najstabilnija u staklastom stanju [367,368]. Na taj način je omogućeno da se proceni tendencija ka uspostavljanju termodinamički stabilnije konfiguracije pri transformaciji stakla. Jedna od široko primenjenih metoda određivanja ove veličine je korišćenje Kissinger-ove jednačine. Uprkos činjenici da se ona odnosi na analizu kristalizacionih procesa, pokazano je da je njena valjanost znatno opštija [360,373-375]:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_t}{RT_g} + \text{const.} \quad (4.70)$$

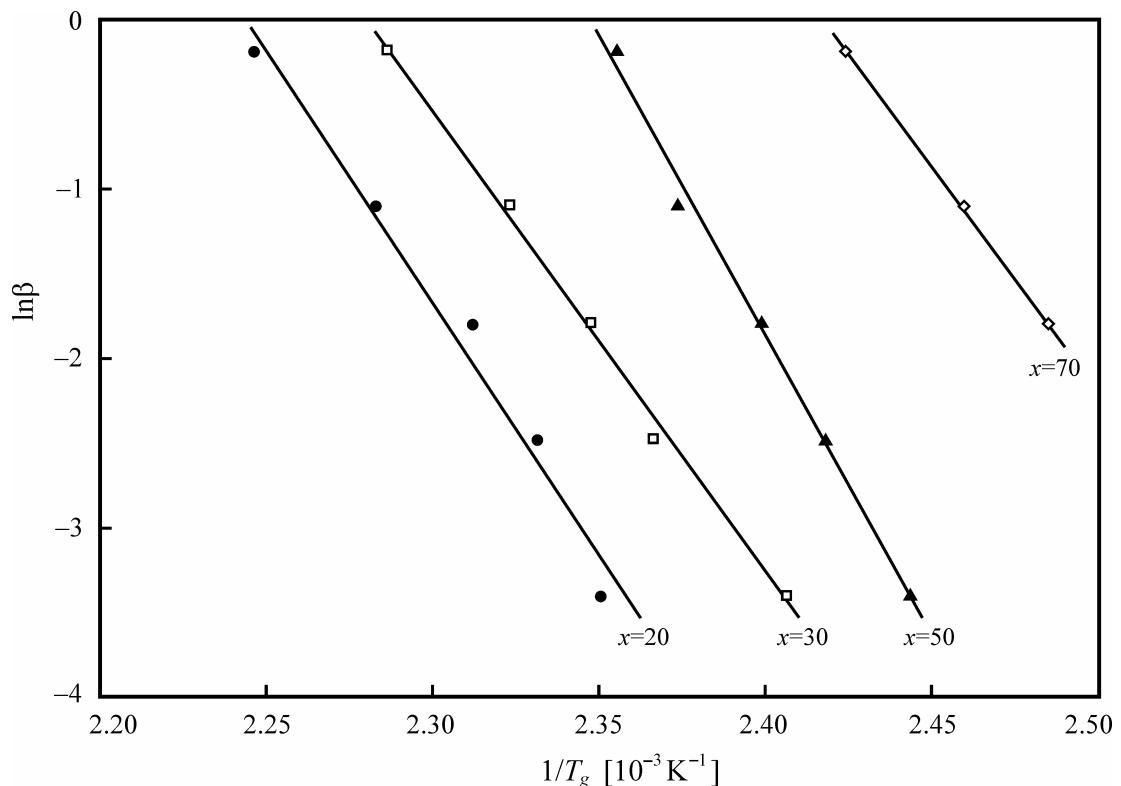
Primenom ovog modela na stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ dobijeni su rezultati, koji su prikazani na slici 4.67. Vrednost energije aktivacije procesa omekšavanja dobija se iz nagiba ove linearne zavisnosti, i njene vrednosti su u tabeli 4.18. Pošto je promena veličine $\ln T_g^2$ zanemarljivo mala u poređenju sa promenom $\ln \beta$ [359,376,377], prethodna jednačina se može pojednostaviti na sledeći način (slično metodi Mahadevan u analizi kristalizacionih procesa):

Tabela 4.18. Aktivacione energije procesa relaksacije u oblasti omekšavanja E_t za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at.%]	E_t [kJ/mol] rel. (4.70)	E_t [kJ/mol] rel. (4.71)
20	241 ± 22	248 ± 22
30	221 ± 9	228 ± 9
50	288 ± 13	294 ± 13
70	215 ± 4	222 ± 4



Slika 4.67. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T_g^2 / \beta)$ od $1/T_g$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno jednačini (4.70)



Slika 4.68. Eksperimentalna zavisnost $-\ln \beta$ od $1/T_g$ i odgovarajući linearni fitovi za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ saglasno jednačini (4.71)

$$\ln \beta = -\frac{E_t}{RT_g} + const. \quad (4.71)$$

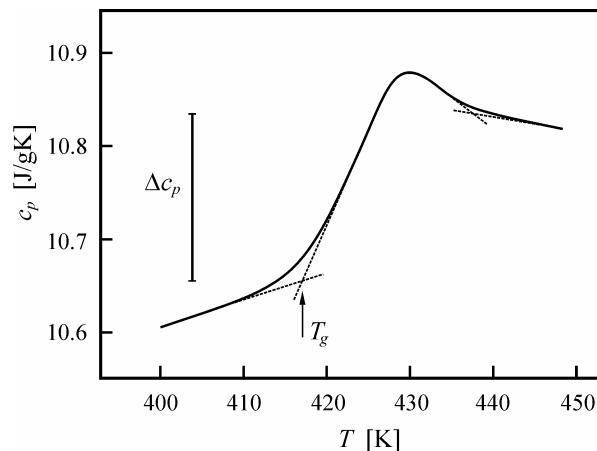
Na slici 4.68. je prikazana ova linearna regresiona analiza, dok su energije E_t takođe navedene u tabeli 4.18. Može se reći da je saglasnost rezultata dobijenih u ove dve metode dobra, jer su razlike manje od greškaka određivanja E_t . Zapaža se opadanje energije aktivacije pri povećanju sadržaja SbSI, osim kod sastava sa $x=50$ at. %, kod kojeg je energija E_t nešto veća. Taj sastav, po svemu sudeći, najteže menja metastabilno stanje i prelazi u položaj nekog minimuma potencijalne energije.

Međutim, sa stanovišta sastava, prisustvo u podjednakom sadržaju svih elemenata građe vodi ponekad velikoj konkurentnosti u procesima kristalizacije koji se javljaju pri zagrevanju iznad temperature ostakljavanja T_g , jer egzistira najveća raznovrsnost strukturalnih jedinica i hemijskih veza. To usporava i/ili sprečava procese kristalizacije i povećava stabilnost, bez obzira na veličinu temperature T_g .

Drugi značajan parametar pomenute fazne transformacije omekšavanja je karakteristična skokovita promena specifične toplice $\Delta c_p = c_{pl} - c_{pg}$, gde su c_{pl} i c_{pg} specifične toplice rastopa i stakla, respektivno. One se mogu povezati sa pojmom vakancija što povećava topotni sadržaj sistema. Osim toga, skok specifične toplice se može odnositi i na dodatne konfiguracione stepene slobode kretanja atoma. Endotermni pikovi, koji često prate pomenutu promenu c_p vezani su za entalpijske relaksacione procese, koji zavise od mehaničkih i termičkih uslova za vreme sinteze i skladištenja. Kada je staklo duže izloženo odgrevanju (ili procesu fizičkog starenja), relaksacioni efekat je veći, a potpuno izostaje ako se zagrevanje stakla u intervalu transformacije stakla vrši neposredno nakon prethodnog hlađenja stakla sa temperaturom nešto iznad T_g [378].

Na slici 4.69. prikazan je tipičan DSC snimak promene specifične toplice Δc_p u oblasti transformacije stakla za staklo $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ pri uobičajenoj brzini skeniranja od 10 K/min, a u tabeli 4.15. su dati rezultati za sve ispitivane materijale [371]. Kod svih ispitivanih stakala je uočen i relaksacioni endotermni maksimum koji je posledica fizičkog starenja materijala.

Može se uočiti da su vrednosti Δc_p bliske međusobno i praktično ne pokazuju zavisnost od sastava, osim malog smanjenja u funkciji brzine skeniranja β . Jedino materijal sa 70 at. % pokazuje nešto veći skok specifične toplice, verovatno iz razloga što sadrži više



Slika 4.69. Temperaturna zavisnost specifične toplice c_p (pri 10 K/min) u oblasti transformacije stakla za staklo $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$.

strukturnih jedinica sklonih kristalizaciji i koje su okarakterisane slabijom međusobnom povezanošću. Sa termodinamičke tačke gledišta, Δc_p je onaj višak energije (ili entalpije) koji staklo mora izgubiti (kada se održava na $T < T_g$) da bi dostiglo odgovarajuće ravnotežno stanje za vreme relaksacije. Zato ove, relativno male zapažene vrednosti skoka specifične toplote u proučavanom sistemu navode na zaključak da su dati materijali blizu ravnoteže.

Tabela 4.19. Skok specifične topline Δc_p pri različitim brzinama grejanja i indeks 'lomljivosti' za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

x [at.%]	Δc_p [J/gK] za različite β [K/min]					m
	2	5	10	20	50	
20	0.45	0.22	0.19	0.14	0.13	29.1
30	0.45	0.22	0.20	0.16	0.09	27.1
50	0.31	0.23	0.19	0.15	0.15	39.5
70			0.24	0.09	0.19	27.9
80					0.22	—

Već je ranije bilo reči da se rastopi koji ostakljavaju mogu svrstati u dve ekstremne grupe u pogledu tzv. kinetičke "lomljivosti" prema tome kakvu temperaturnu zavisnost ispoljava njihova viskoznost. Tako postoje "jaki" (*strong*) ostakljavajući rastopi sa Arrhenius-ovom funkcijom $\eta(T)$ i "lomljivi" (*fragile*), koji trpe velike konfiguracione promene prilikom prelaska stakla u stanje rastopa (ili obrnuto) i koje ne karakteriše Arrhenius-ov oblik $\eta(T)$. Kao mera za "lomljivost" stakala, odnosno rastopa od kojih nastaju, uveden je indeks m (relacija (4.23)) [285], u čijem se izrazu energija Δh^* , u prvoj aproksimaciji, može zamenniti sa energijom aktivacije relaksacionih procesa E_t toku faznog prelaza omekšavanja, odnosno ostakljavanja. Vrednost indeksa lomljivosti m kod kinetički jaking rastopa dostiže maksimalno $m \approx 16$ [284], a za slabe rastope ide čak i do $m \approx 200$ [285,379]. Sa druge strane, veličina Δc_p karakteriše termodinamički aspekt pomenute klasifikacije. Granica između termodinamički jaking i slabih rastopa je promena specifične topline na temperaturi staklo-prelaza T_g od oko 0.3 J/gK.

U tabeli 4.19. date vrednosti indeksa lomljivosti m izračunate na osnovu energija E_t dobijenih u analizi Kissinger-a¹ (tabela 4.18) i temperatura T_g izmerenih pri uobičajenim brzinama u DSC eksperimentima od 10 K/min. Svi materijali koji su analizirani pokazuju osobinu da im rastopi spadaju u klasu kinetički lomljivih ($m > 16$) [371]. Nasuprot tome, na osnovu veličine Δc_p možemo ih svrstati u "termodinamički jake" rastope, sklone očvršćavanju u strukturno neuređenom obliku i koje karakteriše mala gustina energetskih minimuma i mala visina prosečne potencijalne barijere koju molekuli materijala teže da preskoče da bi dostigli stabilniju konfiguraciju. Ipak, ovakva neusaglašenost klasifikacije po dva različita kriterijuma nije usamljena pojava. U sistemima halkogenidnih stakala Ge–Se,

¹ Zbog male razlike u vrednostima energije aktivacije E_t dobijenih pomoću analiza Kissinger-a (jednačina (4.69)) i Mahadevan (jednačina (4.70)), i vrednosti indeksa m kalkulisane na osnovu pomenutih energija se malo međusobno razlikuju.

Ge–Sb–Se [202] ili Ge–Te [379,380] takođe je uočeno da su neki sastavi termodinamički “jaki”, ali u kinetičkom smislu “lomljivi”. Glavni razlog za takvu stanje je u koncentraciji usmerenih kovalentnih veza između molekula koji grade strukturnu rešetku materijala. Slabije veze između strukturalnih jedinica olakšavaju njihovo kretanje u toku relaksacije i vode ka uvećanju kinetičke lomljivosti. Poprečno povezivanje molekula uz intenziviranje kovalentnog karaktera veza između gradivnih elemenata otežava pojavu većih konfiguracionih transformacija prilikom prelaza stakla u stanje rastopa, čime se karakteriču kinetički “jaka” stakla, odnosno rastopi. I u sistemu stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, prema tome, razlog za razliku u veličini lomljivosti, prema ova dva kriterijuma, treba tražiti u prirodi međumolekularnih hemijskih veza. One u ovakvim višekomponentnim materijalima sa mnoštvom sastavnih elemenata omogućavaju njihovu veću pokretljivost i dozvoljavaju veće konfiguracione promene u temperaturnoj oblasti staklo-prelaza.

4.4. Dilatometrijska analiza

Dilatometrijska analiza materijala, u ovom slučaju stakala, kao što je već u uvodnom delu ovog poglavlja o termičkim osobinama rečeno, omogućava izučavanje fenomena vezanih za termičko širenje pre svega čvrste faze, a zatim i karakterističnih pojava u temperaturnoj oblasti omekšavanja. Pod tim se podrazumeva određivanje odgovarajućih termičkih koeficijenata širenja i temperature ostakljavanja T_g i temperature početka deformisanja stakala pod uticajem sopstvene težine T_w ¹. Radi se o tome da amorfne i staklaste materijale do omekšavanja karakteriše jedan termički koeficijent linearog širenja α_g (svojstven za čvrstu fazu), a u toku faznog prelaza omekšavanja se dešava skok u veličini efekata termičkog širenja ($\Delta\alpha$). Usled toga, u viskozno-plastičnoj fazi iznad temperature T_g stakla su okarakterisana termičkim koeficijentom linearog širenja α_ℓ , koji se može predstaviti zbirom dva doprinosova: $\alpha_\ell = \alpha_g + \Delta\alpha$. Veličina $\Delta\alpha$ je posledica postepenog kidanja hemijskih veza u staklima između molekula i povećanja njihove pokretljivosti [3,350]. Veće vrednosti koeficijenta α_g znače i slabiju međusobnu povezanost strukturalnih jedinica, odnosno oblasti kratkodometne uređenosti materijala od kojih je sačinjena matrica stakala [1]. Istovremeno, slabija međumolekulska povezanost znači i nižu tačku ostakljavanja T_g .

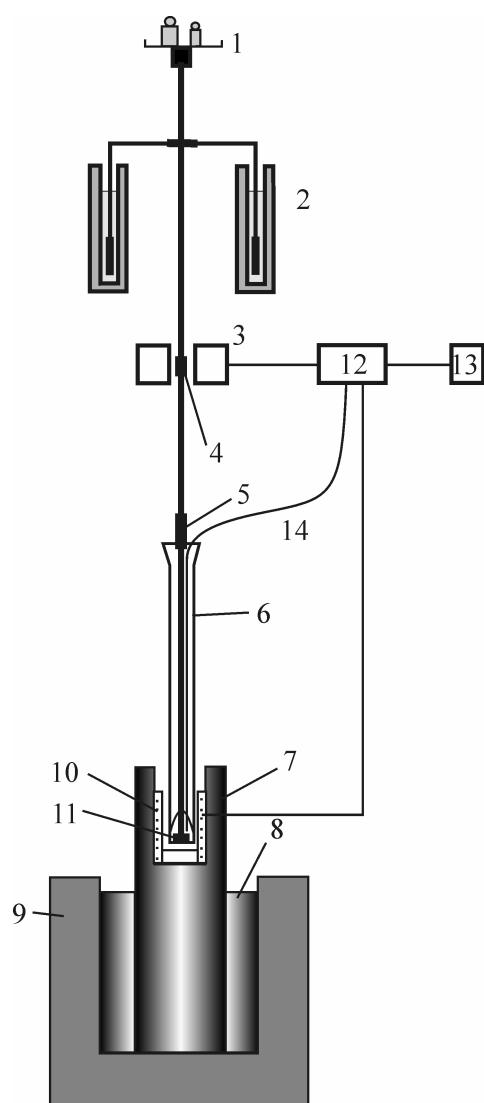
Na staklima ispitivanog sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ je izvršena dilatometrijska analiza sa ciljem uspostavljanja određene veze između sastava materijala i parametara koji karakterišu termičko širenje. Informacije koje se pri tome dobijaju su od velikog značaja za slučaj primene stakala u kontaktu sa drugim materijalima u nekoj temperaturnoj oblasti, kao što je to kod tankih filmova na odgovarajućoj podlozi, recimo. U tom pogledu je neophodno usaglasiti osobine različitih materijala, vezane za termičko širenje, da ne bi došlo do mehaničkih naprezanja i njihovog oštećenja.

¹ Radi se o tzv. dilatometrijskoj temperaturi omekšavanja (*softening temperature*) koja se nekad obeležava sa T_s i koju karakteriše viskoznost od $10^{9.6}\text{--}10^{11}$ Pas i na kojoj staklo gubi stalan oblik prilikom zagrevanja usled delovanja sile sopstvene težine.

Merenja karakteristika termičkog širenja stakala su izvršena na termomehaničkom analizatoru Perkin-Elmer TMA 7 koji ima vertikalno postavljeni merni sistem, čija principijelna šema je predstavljena na slici 4.70. Radi se o uređaju šireg spektra eksperimentalnih potencijala, koji osim termičkog širenja, uz odgovarajuće dodatke može da meri efekte istezanja, zapreminsку ekspanziju, koeficijent strišljivosti ili elastične osobine materijala. Pri tome se na osnovu preloma ili infleksija na dobijenim funkcionalnim krivama "osobina–temperatura" mogu odrediti karakteristične temperaturne tačke faznih prelaza. Sila opterećenja od 10 mN u dilatometrijske svrhe je bila tako odabrana da omogući permanentni kontakt sa uzorkom, a sa druge strane da ne utiče na rezultate registrovanih efekata termičke ekspanzije. Brzina zagrevanja primenjena na uzorce stakala od 2 K/min omogućila je precizno određivanje temperatura ostakljavanja i početka deformisanja usled sopstvene težine, T_g i T_∞ . Interval temperatura u kojem su vršena merenja je bio od sobne do momenta kada počinje deformacija stakla u viskozno-plastičnoj fazi. U zavisnosti od sastava, krajnje temperature su iznosile od 420–480 K.

Uzorci stakala za merenje ekspanzije su oblikovani tako da imaju po dve ravne i međusobno paralelne površine (donja da uzorak stabilno stoji u držaču, a gornja da sonda prečnika 3.66 mm sa što većom površinom naleže na uzorak). Za tu svrhu je izvršeno takvo brušenje uzorka stakala koje ne izaziva promene u strukturi. Korišćeni su abrazivni prahovi različite krupnoće zrna i specijalni držač koji obezbeđuje potpunu paralelnost obrađenih površina. Visina tako pripremljenih uzoraka je iznosila od 1–5 mm, u zavisnosti od raspoloživog materijala.

Slika 4.70. Principijelna šema termomehaničkog analizatora za merenje efekata linearog širenja materijala.



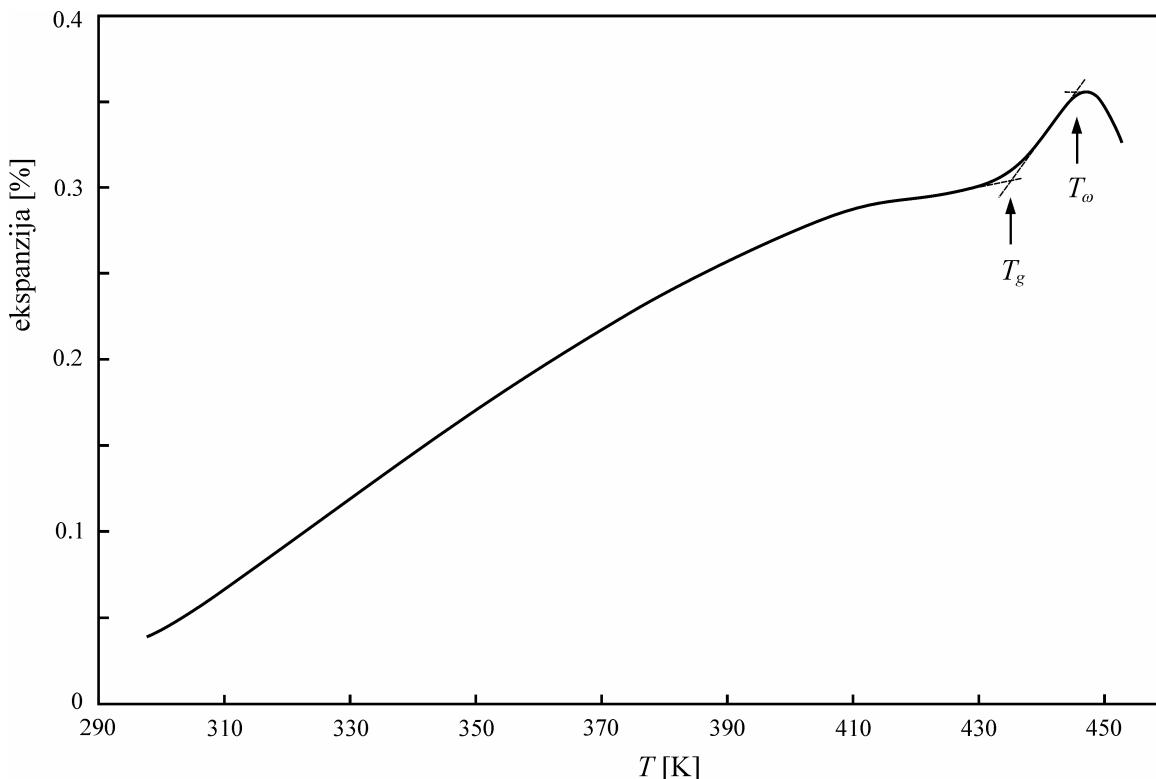
- 1 – opterećenje;
- 2 – amortizeri;
- 3 – induktivni davač položaja;
- 4 – magnetno jezgro;
- 5 – spoj merne sonde sa detektorom;
- 6 – cev za držanje uzorka;
- 7 – telo peći;
- 8 – protočna voda za hlađenje;
- 9 – spoljašnja izolacija;
- 10 – grejač peći;
- 11 – uzorak;
- 12 – kontrolna jedinica;
- 13 – računar za vođenje mernog procesa, prijem i obradu podataka;
- 14 – termoelement.

Greške merenja linearog pomeranja sonde, odnosno osetljivost detekcije je iznosila 3 nm, a tačnost definisanja temperatura unutar peći je ± 1 K. Uzorci stakala svih sastava su tretirani po nekoliko puta pod istim uslovima radi povećanja pouzdanosti rezultata, koji su zatim statistički obrađeni.

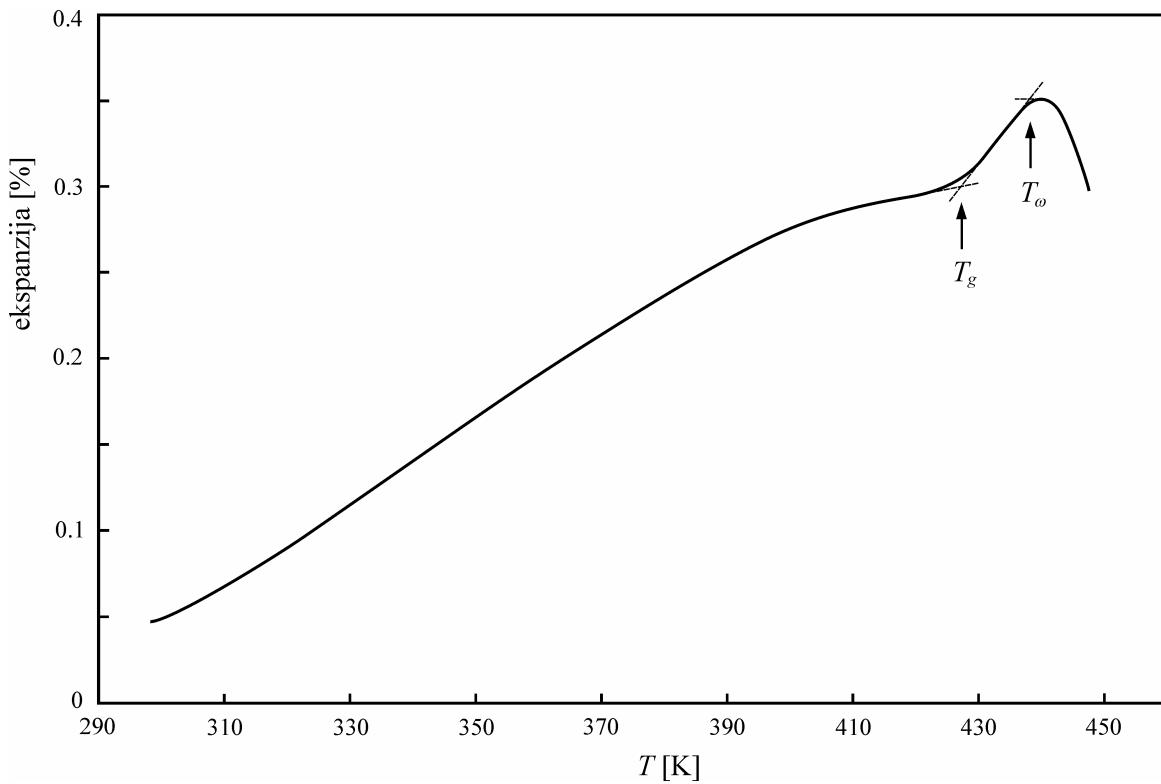
4.4.1. Rezultati dilatometrijskih ispitivanja

Kao rezultat dilatometrijskih ispitivanja dobijene su krive relativne promene linearnih dimenzija uzorka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ sa temperaturom $\Delta\ell/\ell = f(T)$ (ℓ – početna dimenzija). Na slikama 4.71.–4.75. su prikazani rezultati ovih merenja za svaki ispitani sastav. Na svima je upadljiva karakteristična promena u nagibu u oblasti omekšavanja, tj. prilikom prelaska materijala iz čvrste u viskozno-plastičnu fazu.

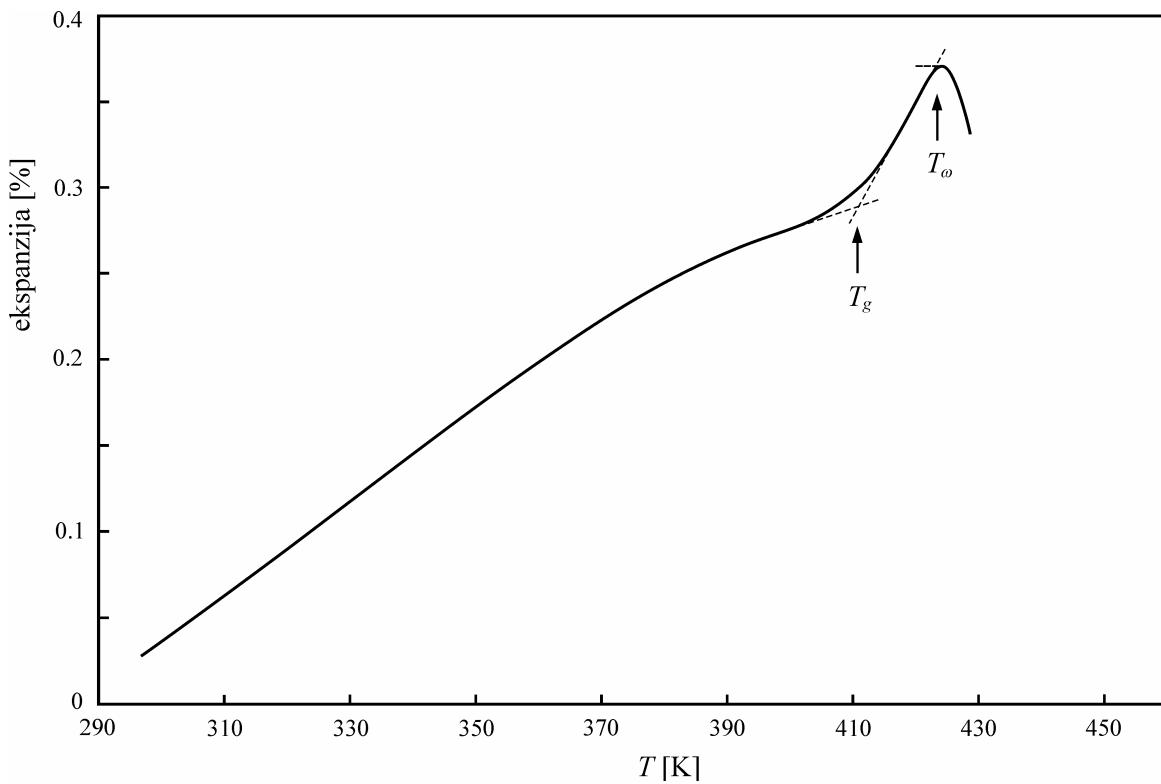
Prelomna tačka na krivama definiše temperaturu ostakljavanja T_g i određuje se u preseku ekstrapolisanih pravolinijskih delova krivih, koji karakterišu čvrstu i viskozno-plastičnu fazu, tj. ispod i iznad preloma. Temperatura početka deformisanja T_ω je onset temperatura vezana za najvišu tačku dilatometrijske krive. Viskoznost stakla se u oblasti ove temperature smanjuje u toj meri da se uzorak deformiše pod uticajem sopstvenog opterećenja, a merna sonda uređaja se, prateći ovu pojavu, pomera suprotno od smera pomeranja pri ekspanziji.



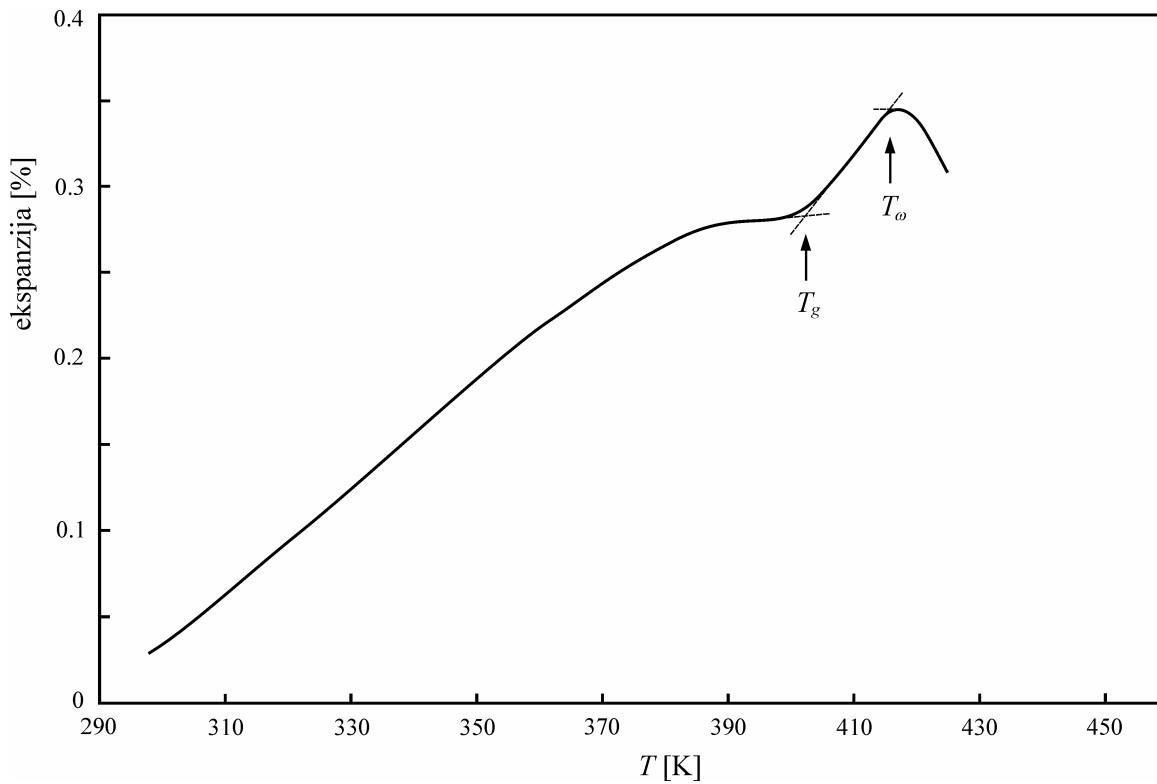
Slika 4.71. Relativna temperaturna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$.



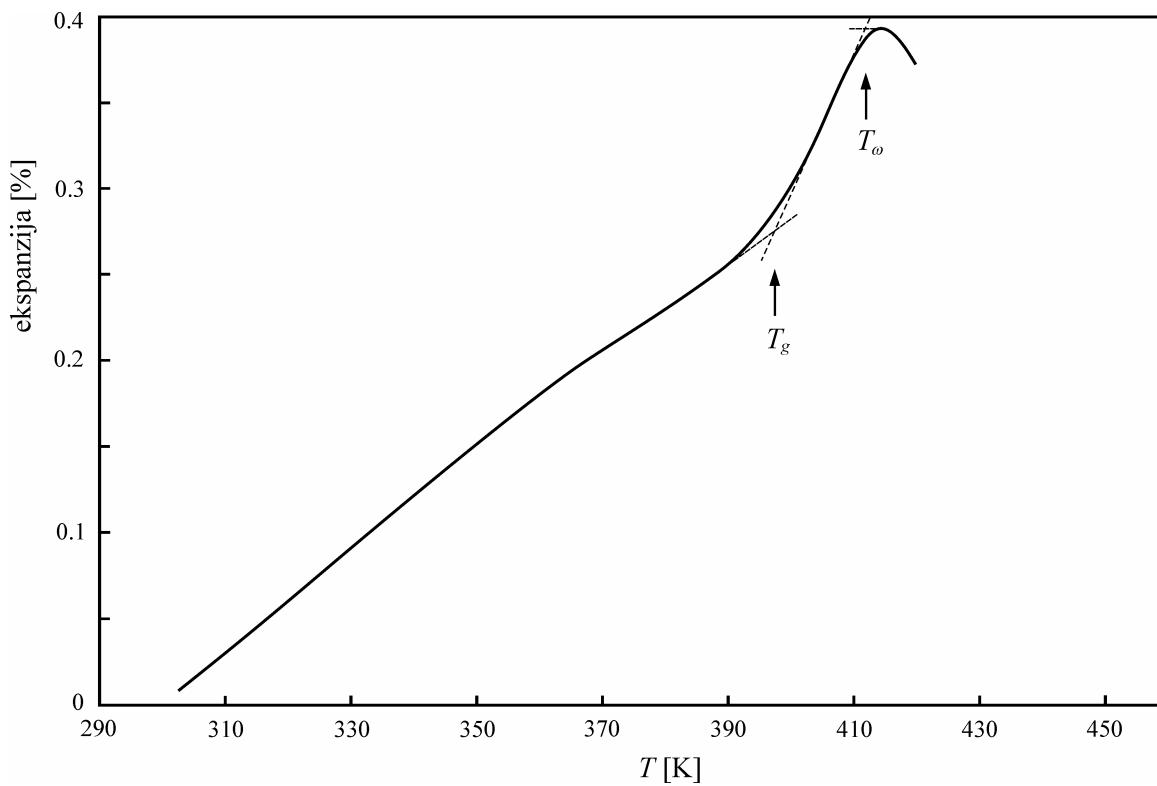
Slika 4.72. Relativna temperaturna promena linearne dimenziije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



Slika 4.73. Relativna temperaturna promena linearne dimenziije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.



Slika 4.74. Relativna temperaturna promena linearne dimenziije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 4.75. Relativna temperaturna promena linearne dimenziije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

Termički koeficijenti linearog širenja čvrste i viskozno-plastične faze, α_g i α_ℓ , respektivno, određeni su iz nagiba pravolinijskih delova funkcionalnih zavisnosti $\ell=f(T)$. Greške pojedinačnog određivanja veličine α_g nisu bile veće od 2 %, a za α_ℓ su maksimalno iznosile 5 %. Veća greška je posledica užeg temperaturnog intervala unutar kojeg se registruje ekspanzija viskozno-plastične faze u poređenju sa ekspanzijom čvrste faze. U tabeli 4.20. predstavljeni su rezultati određivanja veličina α_g , α_ℓ , T_g i T_ω zajedno sa pripadajućim statističkim greškama (standardna devijacija) [381].

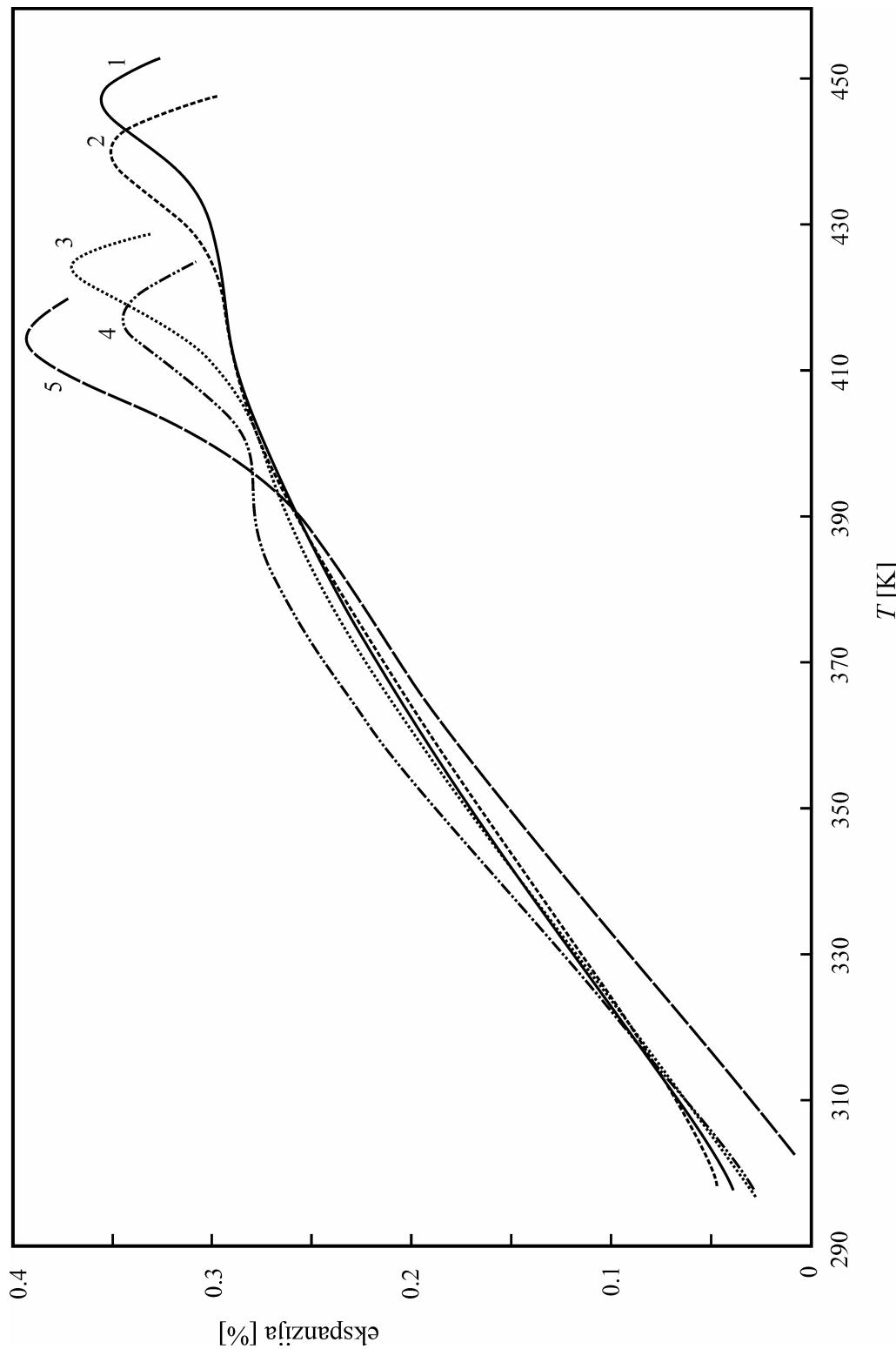
Tabela 4.20. Rezultati dilatometrijske analize stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

T_g – temperatura ostakljavanja; T_ω – temperatura početka deformacije;
 α_g i α_ℓ – termički koeficijenti linearog širenja čvrste i viskozno-plastične faze, respektivno.

x [at. %]	T_g [K]	T_ω [K]	α_g [10^{-6} K^{-1}]	α_ℓ [10^{-6} K^{-1}]
20	435.1 ± 1.5	445.6 ± 0.5	24.7 ± 0.5	40 ± 7
30	427.5 ± 0.7	438.3 ± 1.4	25.4 ± 0.3	43 ± 5
50	410.7 ± 2.4	423.4 ± 0.8	28.2 ± 0.4	69 ± 7
70	402.4 ± 0.3	415.7 ± 0.5	30.3 ± 0.6	49 ± 3
80	397.5 ± 3.1	409.2 ± 2.5	30.7 ± 0.5	48 ± 8

Poređenjem rezultata termičkih koeficijenata ekspanzije čvrste faze stakala ispitivanog sistema sa rezultatima za druge sisteme višekomponentnih halkogenidnih stakala [382-384], zaključuje se da su oni u okvirima vrednosti karakterističnih za takav tip materijala. Kada se, međutim, isti uporede sa rezultatima za, recimo, staklo SiO_2 ($\alpha_g=0.55 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [385]), vidi se da su relativno visoke. Objasnjenje sledi iz poznate činjenice da u oblastima kratkodometskog uređenja u matrici halkogenidnog stakla, tj. unutar strukturnih jedinica koje sačinjavaju mrežu, preovladavaju usmerene kovalentne hemijske veze. Naime, energija ovakve veze $U(x)$ se naglo menja sa promenom rastojanja između atoma do kojeg dolazi pri termičkom širenju. Ako se koristi aproksimativni izraz za potencijalnu energiju atoma u polju dejstva ostalih okolnih atoma (relacija (4.41)), lako se pokazuje da je $\alpha \approx \text{const.}/(U'')^2$. Velike izmene u energiji veze $U(x)$ pri malim promenama rastojanja između atoma, kao što je slučaj kod širenja samih strukturnih jedinica sa homeopolarnim vezama, imaju za posledicu visoke vrednosti veličine $U''(x)$. Drugim rečima, doprinos ukupnom efektu širenja od strane samih strukturnih jedinica je veoma mali. Sa druge strane, pošto se energija slabih i znatno manje usmerenih međumolekulskih hemijskih veza između strukturnih jedinica mnogo manje menja sa promenom rastojanja pri termičkom tretmanu (male vrednosti $U''(x)$), postaje jasno da dominantni doprinos ukupnim efektima termičke ekspanzije daje promena dužina veza između oblasti kratkodometskog uređenja.

Drugi značajan zaključak koji se može izvesti je permanentno povećanje koeficijenta α_g prilikom povećavanja sadržaja antimona, sumpora i joda, što je istovremeno praćeno smanjenjem temperatuta ostakljavanja T_g . Slabljenje strukturne mreže pri uvođenju novih



Slika 4.76. Relativna temperaturna promjena linearne dimenzije uzorka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

1 – $x=20$; 2 – $x=30$; 3 – $x=50$; 4 – $x=70$; 5 – $x=80$.

elemenata u matricu triselenida arsena As_2Se_3 usled pojave novih strukturalnih jedinica koje sadrže antimon i sumpor (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 , SbSI , ...) se odražava na olakšano širenje prilikom zagrevanja stakala (veće vrednosti α_g), ali i na brže dostizanje fazne transformacije omekšavanja. Niže vrednosti temperatura T_g su ujedno i znak snižene termičke stabilnosti

zbog suženog intervala temperatura unutar kojeg egzistira neuređena čvrsta faza. Slabija povezanost rešetke stakala sa više SbSI u svom sastavu je potvrđena i u merenjima mikrotvrdće H_V po Vickers-u (poglavlje 3.). U tim eksperimentima je zabeležena tendencija stalnog, linearog opadanja veličine H_V sa porastom količine Sb, S i I (slika 3.12.). Na slici 4.76. je pregledniji, tačnije uporedni prikaz reprezentativnih dilatometrijskih krivih stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, koji dobro ilustruje i promenu nagiba funkcija $\Delta\ell/\ell=f(T)$ i pomeranje karakterističnih temperatura u oblast nižih vrednosti sa porastom x .

Što se tiče veličine termičkog koeficijenta linearog širenja viskozno-plastične faze α_g , on ne pokazuje neku posebnu zavisnost od sastava. Jedini izraženiju promenu pokazuje sastav sa $x=50$ at. % SbSI u kojem ovaj parametar dostiže vrednost $69 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Smatra se da je to posledica pojave antimon sulfojodida u strukturi, koji je i po sastavu i po prostornoj koordinaciji različit od ostalih molekula i donekle menja sliku rasporeda molekularnih strukturnih jedinica u odnosu na sastave sa $x < 50$ at. %. Konačno, ne treba izgubiti izvida činjenicu da ovaj parametar veoma zavisi od uslova eksperimenta i termičke predistorije uzorka (veličina uzorka, prethodni termički tretman, primenjena sila u toku izvođenja eksperimenta, ...), tako da se njegovo ponašanje uzima uvek sa određenom rezervom.

Na slici 4.77. je predstavljena zavisnost termičkog koeficijenta linearog širenja čvrste faze od sastava stakala. Uz uzimanje u obzir standardnih devijacija srednjih vrednosti veličine α_g određen je analitički oblik ove linearne funkcije:

$$\alpha_g = 22.3(4) + 0.109(9)x \quad [10^{-6} \text{ K}^{-1}] \quad (4.72)$$

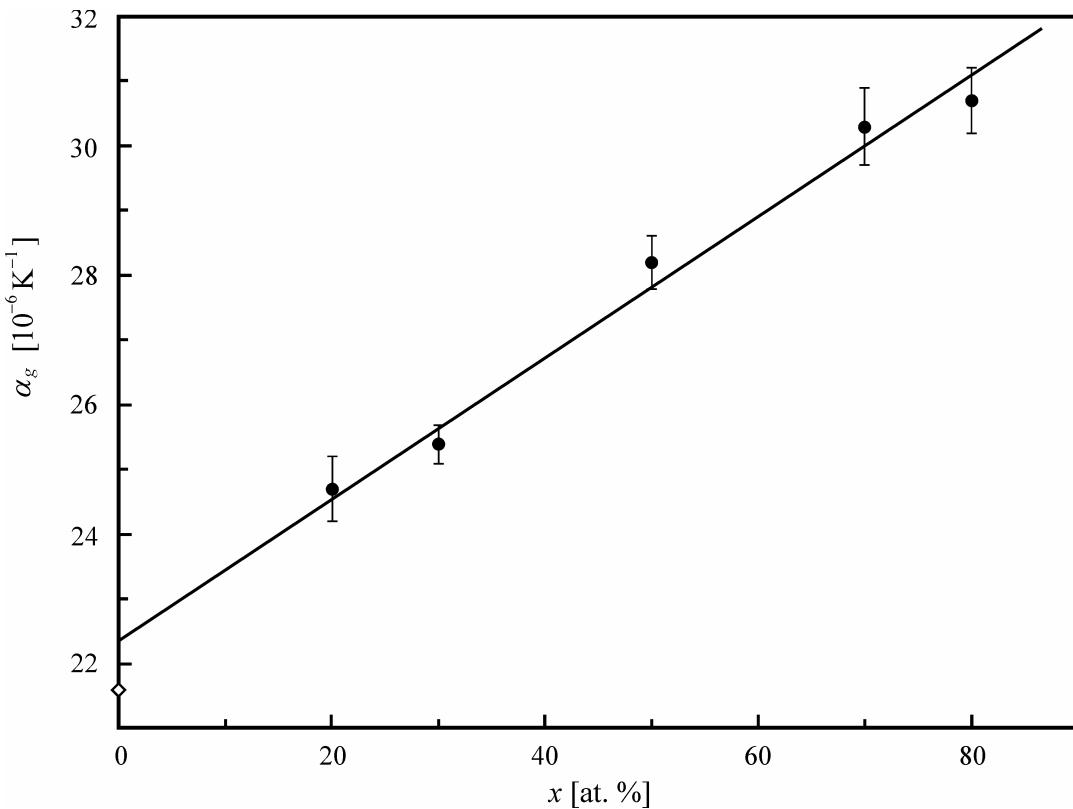
gde je x – atomski procenat SbSI u sastavu stakala, uz korelacioni koeficijent $cc=0.9913$. Zapaža se da ekstrapolisana vrednost ove linearne zavisnosti za $x=0$ ne odstupa mnogo od vrednosti iz literature za As_2Se_3 ($\alpha_g=21.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]).

Isto se može reći i za zavisnosti temperature ostakljavanja T_g i temperature na kojoj stakla počinju da se deformišu usled sopstvene težine T_ω , koje su prikazane na slici 4.78. zajedno sa odgovarajućim fitovima. Slično kao i kod veličine α_g , jedino veće odstupanje od linearog oblika zavisnosti $T=f(x)$ se zapaža kod sastava sa $x=50$ at. %. I ovde je, međutim, ekstrapolisana vrednost temperature T_g za sastav bez antimona, sumpora i joda praktično jednaka vrednosti za As_2Se_3 iz literature ($T_g=447 \text{ K}$ [1]). Opadajući trend ovih karakterističnih temperatura sa porastom sadržaja SbSI je definisan analitičkim relacijama:

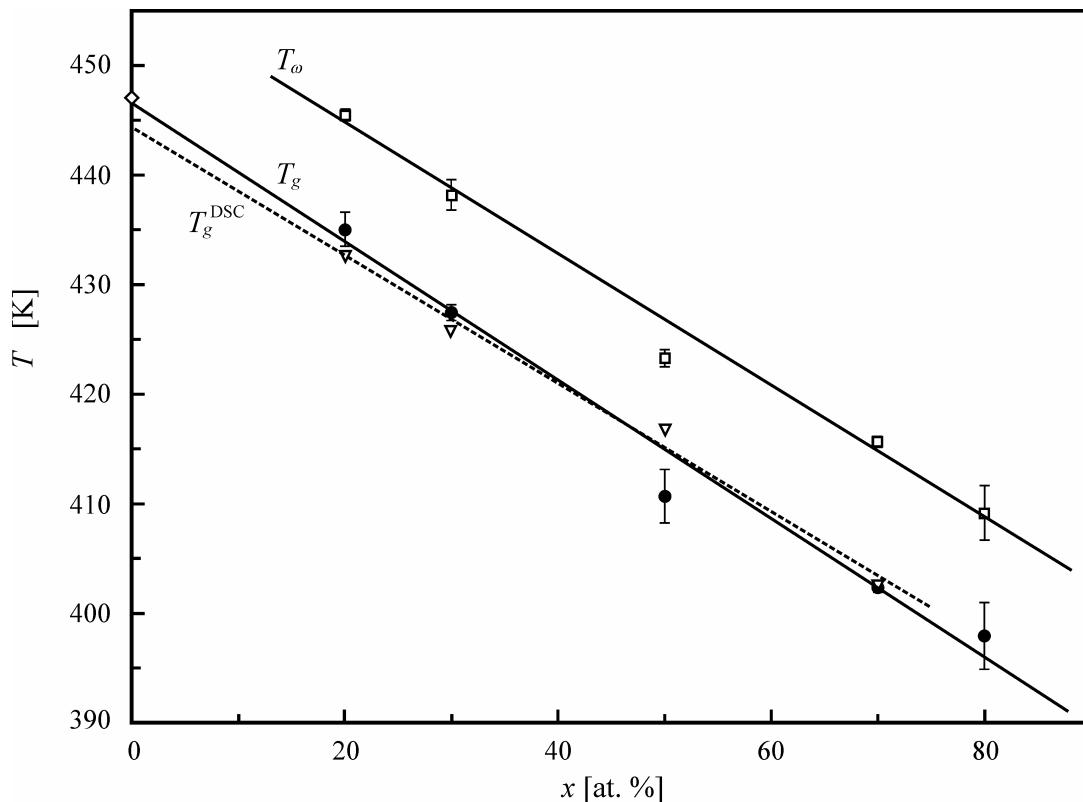
$$T_g = 447(1) - 0.63(2)x \quad [\text{K}] \quad (4.73)$$

$$T_\omega = 456.9(7) - 0.60(1)x \quad [\text{K}] \quad (4.74)$$

pri čemu korelacioni koeficijenti ovih dvaju funkcija iznose 0.9985 i 0.9940, respektivno.



Slika 4.77. Zavisnost termičkog koeficijenta linearog širenja čvrste faze α_g od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i odgovarajuća linearna funkcija. Simbol \diamond – predstavlja α_g za As_2Se_3 [1].



Slika 4.78. Zavisnost temperature ostakljavanja T_g i temperature početka deformisanja T_w od sastava stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ i odgovarajuće linearne funkcije. Simbol \diamond – predstavlja T_g za As_2Se_3 [1].

Na slici 4.78. je radi poređenja prikazana i zavisnost temperature ostakljavanja od sastava iz DSC merenja, $T_g^{\text{DSC}} = f(x)$. Pri tome su iskorišćeni rezultati za slučaj brzine grejanja od uobičajenih 10 K/min. Metoda najmanjih kvadrata, kao rezultat, daje sledeću funkciju (4.68):

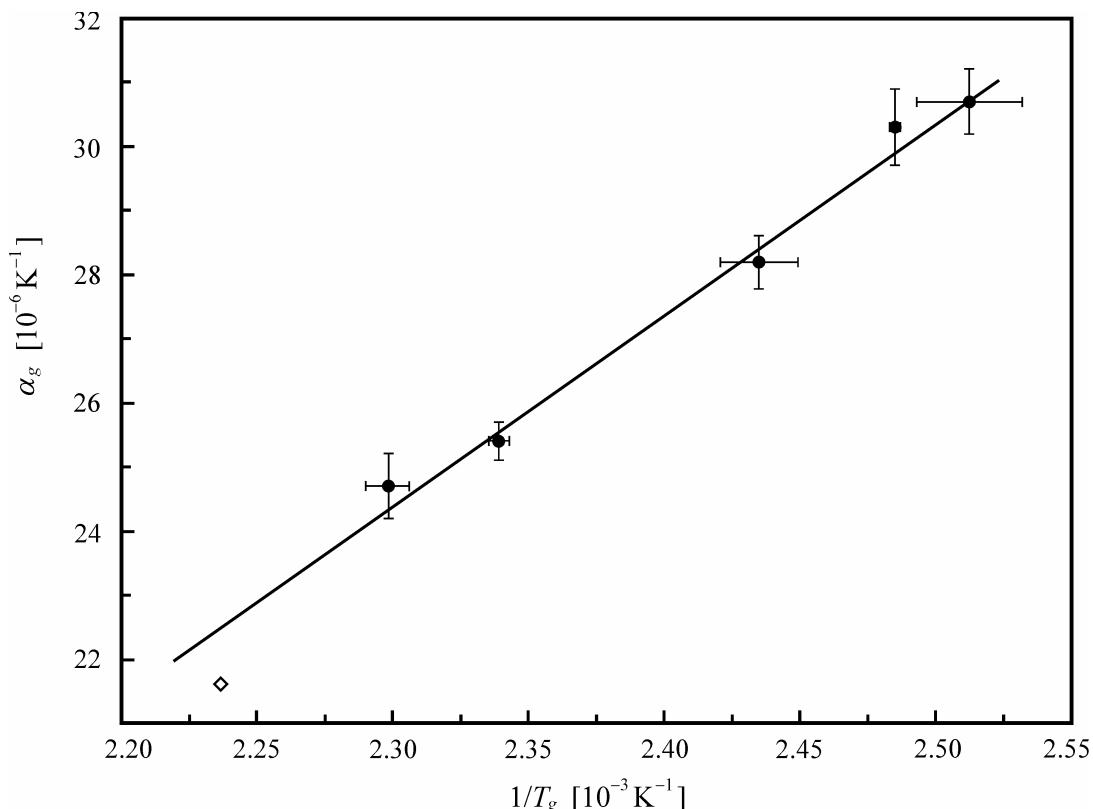
$$T_g^{\text{DSC}} = 444(2) - 0.58(4)x \quad [\text{K}] \quad (4.75)$$

(cc=0.9956). I pored velike razlike u eksperimentalnim tehnikama i uslovima njihovog izvođenja, veličina T_g u ove dve metode pokazuje veliku saglasnost.

Metodom najmanjih kvadrata je uspostavljena još jedna korelacija, sada između veličina dobijenih neposredno u dilatometrijskoj analizi. Radi se o vezi između koeficijenta α_g i temperature T_g , o kojoj je bilo reči i u uvodnom delu teksta. Naime, proizvod ovih dvaju veličina je u mnogim slučajevima konstantna veličina ili blizu konstante. Na slici 4.79. je predstavljena funkcija $\alpha_g = f(1/T_g)$, koja u slučaju ispitivanog sistema ima linearan oblik u celom opsegu sastava. Drugim rečima, zadovoljen je odnos u kome uvećanje jedne veličine povlači za sobom smanjenje vrednosti druge veličine, što je predstavljeno relacijom:

$$\alpha_g = 44(6) + \frac{30(2) \cdot 10^3}{T_g} \quad [10^{-6} \text{ K}^{-1}] \quad (4.76)$$

(cc=0.9948).

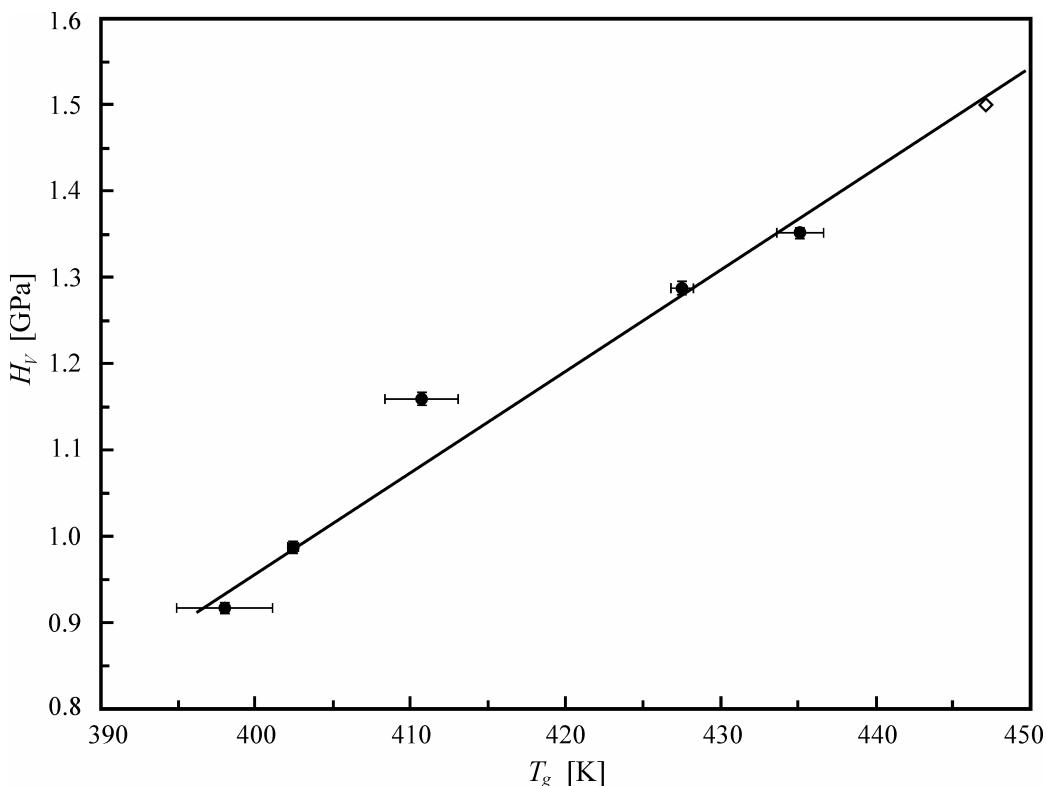


Slika 4.79. Korelacija između termičkog koeficijenta linearog širenja čvrste faze α_g i temperature ostakljavanja T_g kod stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Simbol \diamond odgovara podacima za As_2Se_3 [1].

Konačno, uspostavljena je veza i između veličine temperature ostakljavanja T_g , sa jedne strane i mehaničke osobine mikrotvrdoće po Vickers-u H_V , sa druge strane. Već je bilo reči o tome da smanjenje i jedne i druge veličine reflektuje slabljenje povezanosti strukturne mreže sastavljene od molekula, čija se raznovrsnost povećava sa ubacivanjem u sve većoj meri antimona, sumpora i joda. Na slici 4.80. je data korelacija između ovih veličina, inače svojstvena mnogim sistemima halkogenidnih stakala. Metodom najmanjih kvadrata, uz uzimanje u obzir grešaka merenja, nalazi se eksplicitna relacija ove funkcionalne zavisnosti:

$$H_V = -3.74(7) + 0.0118(2)T_g \quad [\text{GPa}] \quad (4.77)$$

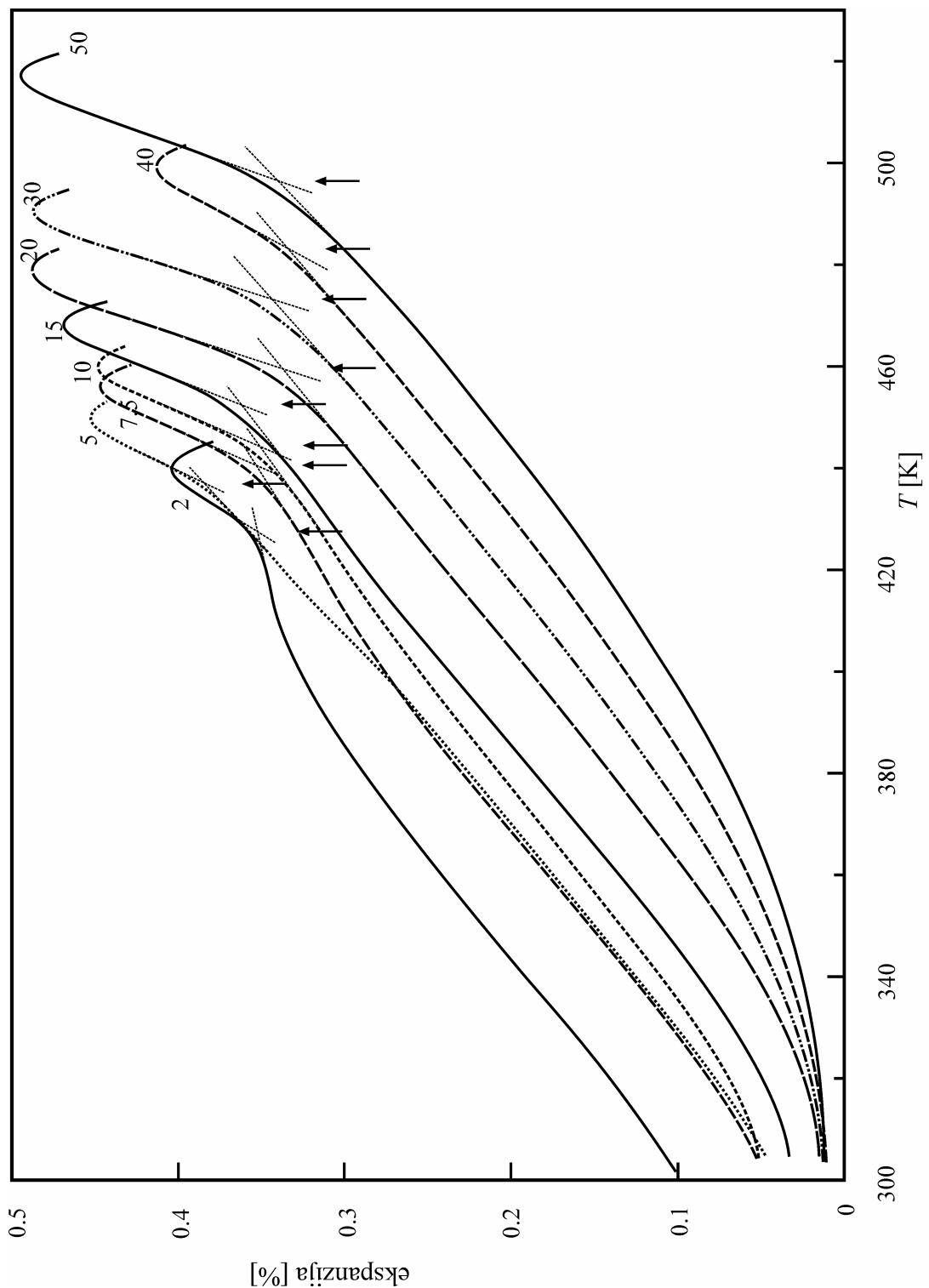
(cc=0.9914). Pokazuje se da je trend funkcije veoma dobro usaglašen sa literaturnom vrednošću mikrotvrdoće za triselenid arsena ($H_V=1.5$ GPa [29]).



Slika 4.80. Korelacija između mikrotvrdoće H_V (pri sili na indentor od $P=0.196$ N) i temperature T_g kod stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Simbol \diamond odgovara podacima za As_2Se_3 [191,4].

4.4.2. Kinetika procesa omekšavanja

Sledeći deo dilatometrijskih ispitivanja stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ se odnosi na analizu kinetike procesa relaksacije u temperaturnoj oblasti omekšavanja. Kao i kod DSC analize, jedan od uzoraka stakala (sa $x=30$ at. % SbSI) je tretiran različitim brzinama grejanja, i to sa $\beta=2, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40$ i 50 K/min. Cilj je sagledavanje uticaja ovog eksperimentalnog uslova na karakteristične temperature u oblasti omekšavanja, T_g i T_α , i uspostavljanje veze između β i T_g koja omogućava određivanje aktivacione energije relaksacionih procesa E_t .



Slika 4.81. Relativna temperaturna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ pri različitim brzinama grijanja.
Strelice označavaju položaj temperatura ostakljavanja. Brojevi pored krivih su brzine grijanja u [K/min].

Na slici 4.81. je prikazana relativna temperaturna promena linearnih dimenzija uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ pri različitim brzinama grejanja. Prvo što se zapaža je evidentno premeštanje procesa omekšavanja u oblast viših temperatura sa povećanjem brzine grejanja, slično kao u DSC analizi. Nagibi krivih $\Delta\ell/\ell=f(T)$ u čvrstoj fazi su međusobno vrlo bliski (tabela 4.21), dok se za viskozno-plastičnu fazu to ne može reći. Povećanje u brzini zagrevanja povlači za sobom i uvećanje efekata širenja u toj oblasti, što se najbolje vidi iz vrednosti termičkog koeficijenta linearog širenja α_ℓ u istoj tabeli.

Tabela 4.21. Temperature ostakljavanja T_g , temperature početka deformisanja T_∞ , i termički koeficijenti linearog širenja čvrste i viskozno-plastične faze, α_g i α_ℓ , respektivno, pri različitim brzinama grejanja β za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.

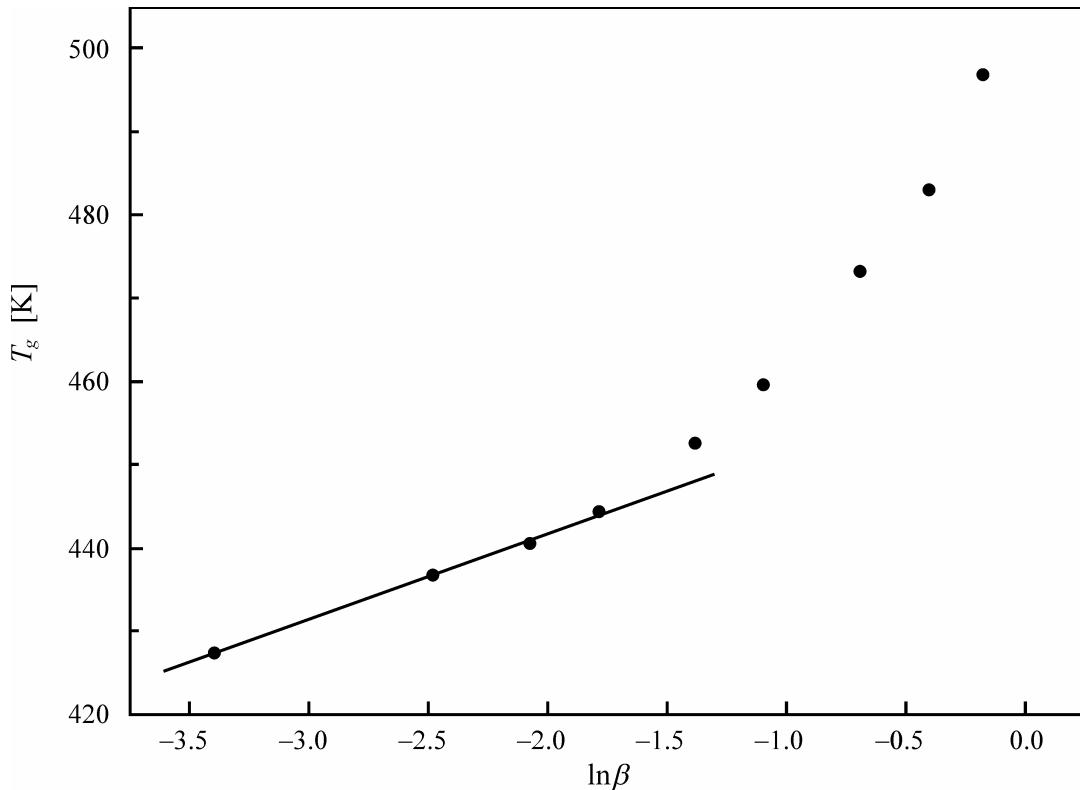
β [K/min]	T_g [K]	T_∞ [K]	α_g [10^{-6} K^{-1}]	α_ℓ [10^{-6} K^{-1}]
2	427.5	435.7	25.4	29.7
5	436.9	447.5	24.6	64.6
7.5	440.6	454.1	24.9	71.5
10	444.5	458.1	24.6	74.2
15	452.6	466.3	25.3	78.8
20	459.9	475.2	24.9	98.6
30	473.4	488.1	24.7	98.7
40	483.1	497	24.3	58.5
50	494.2	508.5	24.6	92.6

Prvi pokušaj uspostavljanja korelacije između dilatometrijski izmerene temperature ostakljavanja T_g i brzine grejanja je analiza Lasocka-e, koja predviđa linearu zavisnost tipa $T_g=f(\ln\beta)$ (relacija (4.69)). Na slici 4.81. su eksperimentalne tačke prikazane zajedno sa linearnom funkcijom Lasocka-e, koja, kao što se vidi, predstavlja dobar model samo za prve četiri brzine grejanja (2, 5, 7.5 i 10 K/min). Za brzine veće od 10 K/min zaostajanje procesa registracije efekata ekspanzije usled sporog uspostavljanja ravnotežne razmene topote između peći uređaja za dilatometrijsku analizu i uzorka postaje toliko da temperature koje karakterišu proces omekšavanja T_g bivaju nesrazmerno veće nego što predviđa analiza Lasocka-e. Iz tog razloga odstupanja od pravolinijske zavisnosti $T_g=f(\ln\beta)$ postaju u toj meri velika da se ne mogu iskoristiti za uključivanje u linearnu funkciju.

Prema tome, za prve četiri brzine grejanja analitički izraz Lasocka-e je:

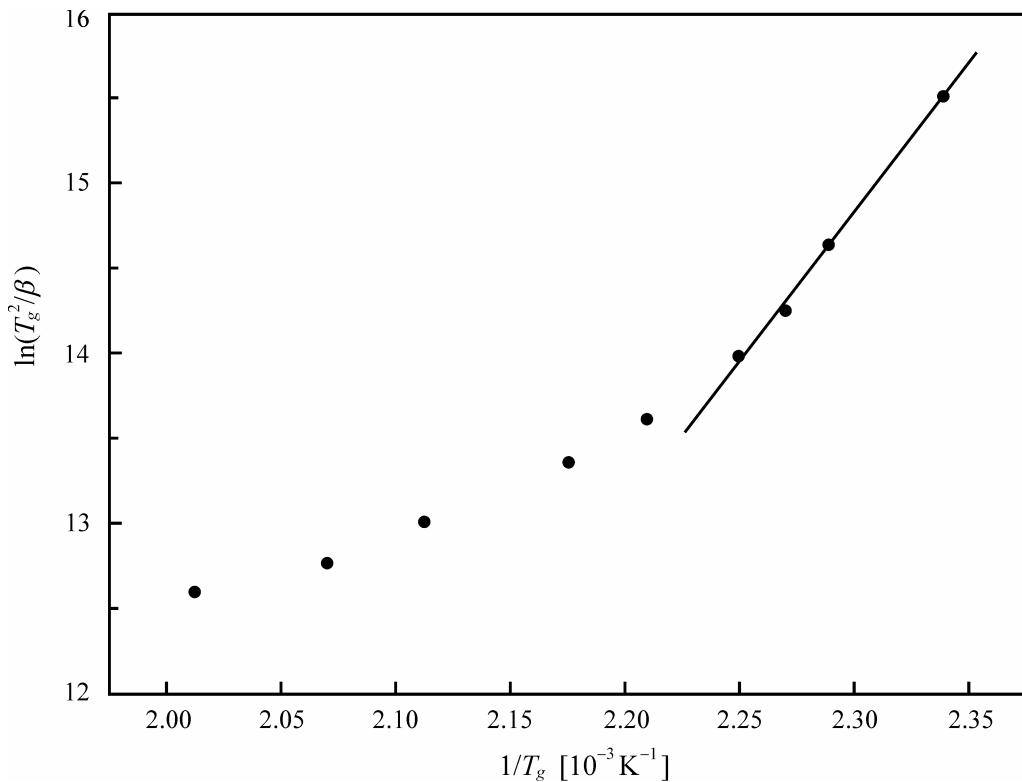
$$T_g = 462(1) + 10.4(4) \ln \beta \quad [\text{K}] \quad (4.78)$$

(cc=0.9986), pri čemu je presek sa ordinatom, 462 K, u stvari, veličina temperature omekšavanja pri brzini grejanja od 1 K/s (ili 60 K/min).

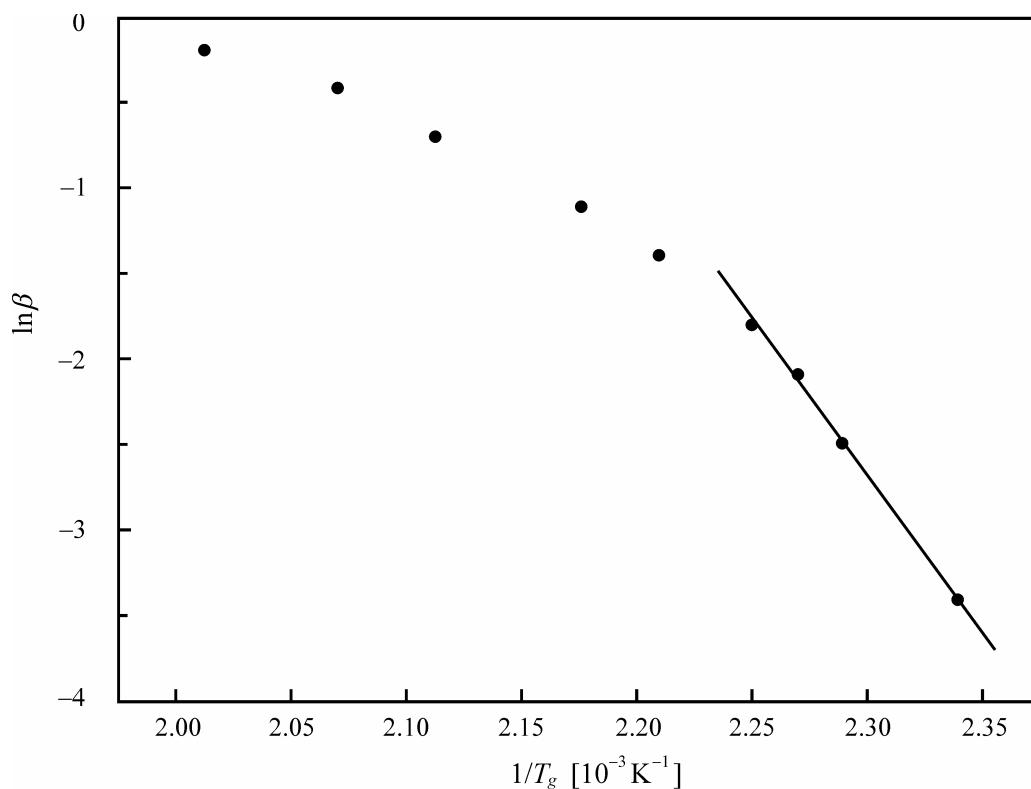


Slika 4.82. Eksperimentalna zavisnost T_g od $\ln \beta$ i odgovarajuća linearni fit za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno jednačini (4.69).

I druga dva modela proučavanja kinetike procesa relaksacije prilikom omekšavanja stakala koja su primenjena i u DSC analizi, Kissinger-ov model i model Mahadevan, dala su slične rezultate. Kissinger-ov model predviđa linearnu korelaciju između veličina $\ln(T_g^2 / \beta)$ i $1/T_g$ (relacija (4.70)), dok model Mahadevan uprošćava jednačinu Kissinger-a i predviđa vezu linearog tipa između $\ln \beta$ i $1/T_g$. Na taj način se može odrediti energija aktivacije E_t pomenutog procesa. Na slikama 4.83. i 4.84. su ilustrovane ove zavisnosti za staklo sa $x=30$ at. %, i na njima je analogna situacija Lasocka-inoj analizi. Samo za manje brzine grejanja ($\beta \leq 10$ K/min) eksperimentalni dilatometrijski rezultati zadovoljavaju ove modele, dok pri većim vrednostima β odstupanja temperatura omekšavanja T_g postaju velika da bi mogla biti uzeta u obzir. Ova dva modela daju za energiju aktivacije procesa relaksacije u oblasti omekšavanja (145 ± 5) kJ/mol i (152 ± 5) kJ/mol, respektivno. To je mnogo manje od rezultata u DSC analizi za ovaj sastav (221 kJ/mol i 228 kJ/mol), pa je konačan zaključak da su pomenuti modeli ipak znatno primenljiviji i pouzdaniji u DSC eksperimentima.



Slika 4.83. Eksperimentalna zavisnost $\ln(T_g^2 / \beta)$ od $1/T_g$ i odgovarajući linearni fit za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno jednačini (4.70).



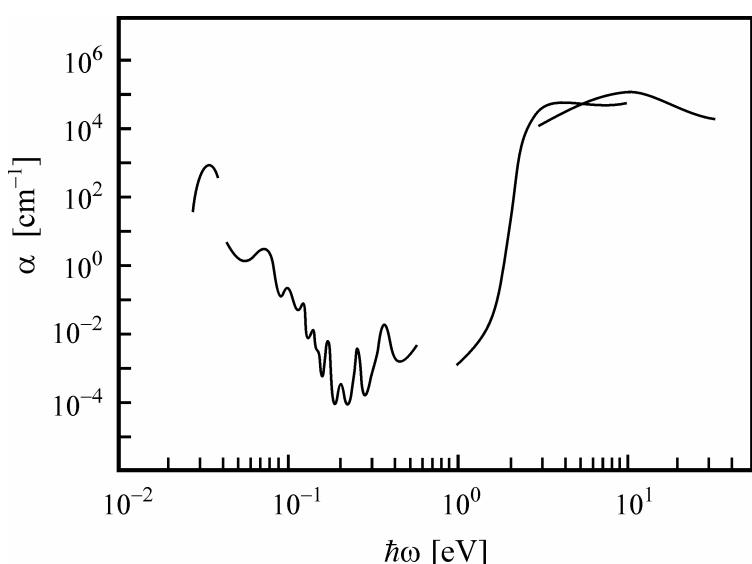
Slika 4.84. Eksperimentalna zavisnost $\ln \beta$ od $1/T_g$ i odgovarajući linearni fit za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$ saglasno jednačini (4.71).

5. Optička svojstva

5.1. Optičke osobine halkogenidnih stakala

Optička svojstva, zajedno sa električnim svojstvima, spadaju u grupu onih karakteristika koje su u znatnoj meri doprinele značaju i aplikativnim potencijalima amorfnih i staklastih materijala. Drugim rečima, široka primena ovih materijala je u velikoj meri uslovljena postojanjem oblasti transparencije u širokom intervalu talasnih dužina elektromagnetskog spektra i relativno lakim dobijanjem optičkih sredina sa zadatim vrednostima raznih optičkih parametara, kao što su širina optički zabranjene zone, indeks prelamanja i njegova disperzija, njihove temperaturne zavisnosti, itd. Pri tome se ne sme izgubiti iz vida važna činjenica o mogućem uticaju na mnoge osobine materijala, pa u tom smislu i na optičke, putem relativno proizvoljnog variranja sastava (unutar određenih granica), kao i promenom uslova sinteze, što zajedno čini tzv. efekat strukturno-tehnološke modifikacije [386].

Suštinska razlika u strukturi amorfnih i kristalnih tela dovodi do njihovog različitog apsorpcionog spektra. Oblast optičke transparencije stakala, ili tzv. “optički prozor” je sa dugotalasne strane ograničen apsorpcijom povezanom sa oscilacijama (kombinovanim i složenim) u grupama atoma koje čine kratkodometsno uređenje. Radi se o mnogofononskoj apsorpciji [1]. Daljim uvećanjem talasne dužine upadnog elektromagnetskog zračenja dolazi do kontinualne fononske apsorpcije (slika 5.1.), koja je uslovljena neuobičajenošću unutrašnje strukture amorfnih tela i stakala (odsustvo dugodometne uređenosti mreže). Sa druge

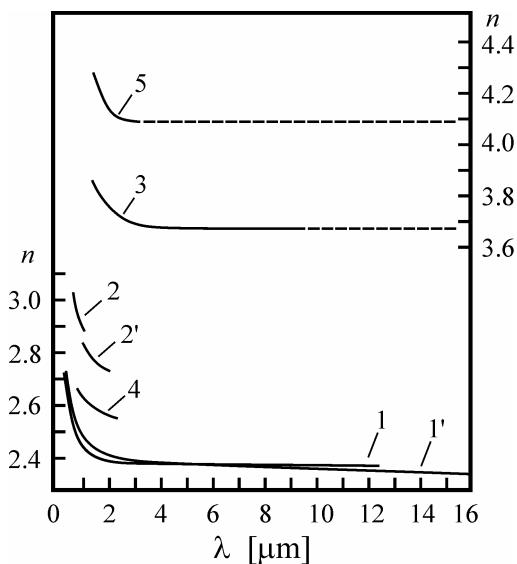


Slika 5.1. Spektar apsorpcije $\alpha(\hbar\omega)$ $a\text{-As}_2\text{S}_3$ u širokom dijapazonu energija fotona; krive potiču od raznih autora [387].

strane, u području kraćih talasnih dužina, oblast transparencije je ograničena usled apsorpcije koja uzrokuje prelazak elektrona iz valentne u provodnu zonu (tzv. fundamentalna apsorpcija) kod amorfnih materijala sa poluprovodničkom ili dielektričnom strukturu energetskih zona. Ova kratkotalasna granica “optičkog prozora” naziva se još i kraj apsorpcije ili apsorpciona granica (*absorption edge*) i odgovara širini optički zabranjene zone E_g^{opt} ili tzv. optičkom procepu (*optical gap*). Na slici 5.1. je ilustrovan primer spektra apsorpcije amofrnog As_2S_3 [387].

Kod uobičajenih sastava oksidnih stakala oblast transparencije zahvata deo ultraljubičastog dela, ceo vidljivi deo i bliski infracrveni deo elektromagnetskog spektra. Za razliku od njih, halkogenidna stakla karakteriše pomeranje ove oblasti transparencije u dugotalasni IC deo spektra, tako da se u velikom broju slučajeva kraj apsorpcije nalazi u vidljivoj oblasti spektra, što predstavlja smanjenje optičkog procepa, a s tim u vezi i povećanje elektroprovodljivosti.

Otkriće da i halkogenidni staklasti poluprovodnički materijali poseduju široku oblast transparencije, naročito u IC području spektra (0.5–20 μm) još 60-ih godina prošlog veka [33] je uveliko doprinelo intenziviranju istraživanja na ovim materijalima u pogledu primene u optoelektronskim uređajima. Tako se došlo do saznanja i o drugim važnim osobinama ove grupe neuređenih struktura. Pre svega treba izdvojiti različite grupe fenomena koje mnogi od ovih materijala pokazuju prilikom izlaganja dejstvu svetlosti ili drugih vrsta zračenja. Radi se o raznim vrstama fotoindukovanih strukturalnih i fizičko-heminskih promena u staklastim halkogenidima, kao što su: fotokristalizacija, fotopolimerizacija, fotodekompozicija, fotoindukovane morfološke promene, fotoisparavanje, fotorastvaranje određenih metala i fotovitrifikacija [388,389] i fotoindukovane promene u lokalnoj atomskoj konfiguraciji [7,390,391]. Ove promene su,



Slika 5.2. Disperzija indeksa prelamanja za neke halkogenidne staklaste poluprovodnike:
1, 1' – As_2S_3 ; 2, 2' – As_2Se_3 ;
3 – As_2Te_3 ; 4 – GeS ; 5 – GeTe [387].

uopšte uvezši, povezane sa značajnim izmenama optičkih konstanti [392,393] i sa translacijom apsorpционе granice – fotopotamnjene i fotoprosvetljene (*photodarkening, photobleaching*). Time su otvorene velike perspektive za primenu u raznim optičkim uređajima [394,395], kao što su talasovodi sa malim optičkim gubicima u IC-oblasci spektra, optoelektronski senzori, regulacioni filtri, uređaji za zapis i čuvanje optičkih informacija (dinamička holografija), a zatim i kao materijali sa širokim spektrom širina optički zabranjene zone. Zbog visoke stabilnosti u odnosu na delovanje vlage, kiseline, topotopljih udara i radijacije zahvalni su kao zaštitni i stabilizujući slojevi u poluprovodničkim uređajima [42].

Na kraju, ne treba zaboraviti i visoke vrednosti indeksa prelamanja n koje ispoljavaju mnoga halkogenidna stakla, znatno više od neuređenih oksidnih materijala. Na slici 5.2. se može zapaziti da u oblasti transparencije, u bliskom i srednjem IC području talasnih dužina, stakla sistema Ge-(S,Te) i As-(S,Se,Te) imaju indekse u intervalu 2.4 do čak 4.1 [387], što omogućuje korišćenje na mestima gde oksidna stakla ne ispunjavaju zahteve u pogledu bilo veličine indeksa bilo transparentnosti materijala.

Iz svega navedenog se zaključuje da je od velikog značaja tačno određivanje optičkih konstanti halkogenidnih staklastih poluprovodnika, ne samo iz razloga razumevanja osnovnih mehanizama gore pomenutih fenomena, nego i zbog istraživanja, razvoja i širenja granica njihove tehnološke primene.

5.2. Optički spektri amorfnih i staklastih materijala

Traka fundamentalne apsorpcije amorfnih materijala, o kojoj će ovde biti reči, nalazi se iza kratkotalasne granice oblasti transparencije, u dijapazonu manjih talasnih dužina. Amorfni poluprovodnici imaju apsorpcione granice u približno istom dijapazonu energija kao i apsorpcione granice kristalnih oblika sa sličnim kratkodometnim uređenjem [396]. Međutim, apsorpcione granice amorfnih poluprovodnika su često mnogo osetljivije na uslove dobijanja, termičku predistoriju i čistoću, naročito ako su u pitanju tanki filmovi.

Prelazi elektrona koji uslovljavaju fundamentalnu apsorpciju u kristalima dele se na dve velike grupe – direktne i indirektne [1]. Prvi od njih se dešavaju uz očuvanje talasnog vektora \mathbf{i} , u opštem slučaju, mogu biti dozvoljeni ili zabranjeni prema pravilima izbora. U indirektnim prelazima menja se talasni vektor, i oni su praćeni interakcijom sa oscilacijama rešetke materijala, tj. učešćem fonona. Usled toga je verovatnoća indirektnih prelaza manja od verovatnoće direktnih. U nekristalnim čvrstim telima pravila izbora pri optičkim prelazima nisu tako stroga zahvaljujući malim dužinama slobodnog puta nosilaca nanelektrisanja i neodređenosti talasnog vektora [1], pa je i apsorpcija u ovoj oblasti uporedljiva sa onom kod kristalnih materijala. Ako se ne uzme u obzir interakcija elektrona sa šupljinom i formiranje tzv. eksitona u amorfnom poluprovodničkom materijalu, onda je zavisnost njegovog koeficijenta apsorpcije α od energije upadnih fotona $\hbar\omega$ određena strukturom energetskog spektra zona, koje se odnose na polazno i krajnje stanje pri optičkoj apsorpciji [40].

U amorfnim materijalima, a s tim u vezi i u halkogenidnim staklastim poluprovodnicima u oblasti kratkotalasne granice transparencije mogu se izdvojiti tri područja (slika 5.3.) [396,397]:

- oblast visoke apsorpcije (oblast I) u kojoj koeficijent apsorpcije dostiže vrednosti $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

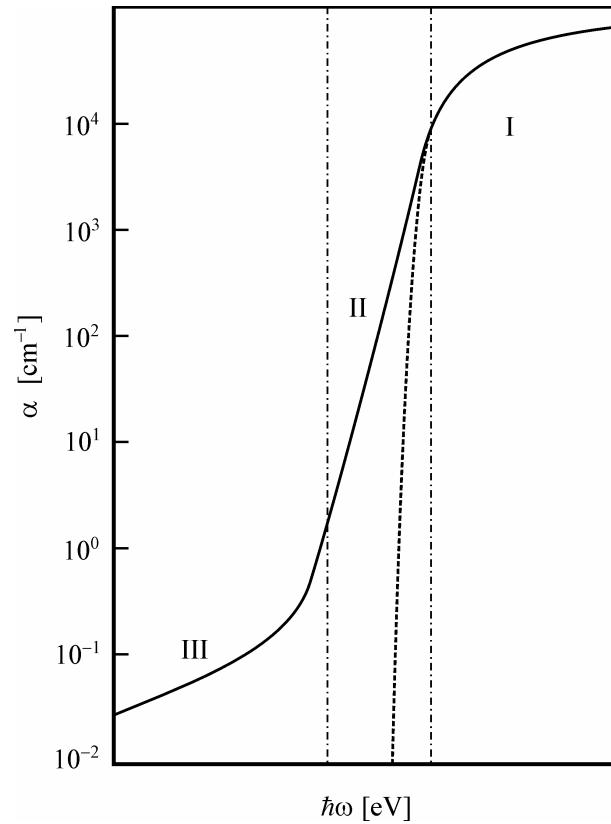
- spektralna oblast sa koeficijentom apsorpcije od $10 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (region II) u kojoj se zapaža njegova eksponencijalna zavisnost od energije upadnog fotona;
- oblast malih vrednosti koeficijenta $\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$ ili oblast slabe apsorpcije (region III).

U prvoj oblasti (I) je optička apsorpcija uslovljena prelazima elektrona iz delokalizovanih stanja valentne zone ($E \leq E_V$) u delokalizovana stanja provodne zone ($E \geq E_C$). U opštem slučaju, za proste zone sa kvadratnim zakonom disperzije važi sledeća zavisnost [40,398]:

$$\alpha(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})^r}{\hbar\omega} \quad (5.1)$$

gde je E_g^{opt} – širina optički zabranjene zone, a konstanta r uzima vrednosti $1/2$ i 2 za dozvoljene direktnе и indirektnе prelaze, respektivno, odnosno $3/2$ i 3 za zabranjene direktnе и indirektnе prelaze, respektivno. U većini amorfnih i staklastih poluprovodnika optička apsorpcija najčešće zadovoljava slučaj kada je $r=2$. Tada ovaj izraz po obliku postaje analogan onom koji je Tauc dobio za indirektnе prelaze između energetskih zona u aproksimaciji njihovog paraboličnog oblika [399].

Veličina B predstavlja konstantu (nagib apsorpacione granice ili tzv. Tauc-ov nagib) koja zavisi od verovatnoće elektronskih prelaza i povezana je sa strukturnom neuređenošću amorfnih materijala. Naime, u amorfnim materijalima, za razliku od kristalnih, optički procep nije precizno definisan [400]. Granice energetskih zona (provodne i valentne) postepeno prelaze u tzv. "repove" lokalizovanih stanja unutar pseudoprocepa¹. Uobičajeno je da se granica između lokalizovanih stanja u repovima i delokalizovanih stanja u zonama obeležava sa E_C i E_V i kada energija nosilaca naielktrisanja prolazi kroz graničnu vrednost dolazi do skokovite promene pokretljivosti μ , a procep te veličine se označava kao razlika $E_C - E_V$ (procep pokretljivosti). Granice lokalizovanih stanja u repovima unutar procepa se obeležavaju sa E_A (blizu dna provodne zone) i sa E_B (blizu vrha valentne zone). Uzrok postojanja ovih lokalizovanih stanja nalazi se u slabljenju hemijskih veza, odnosno u



Slika 5.3. Približni oblik spektra apsorpcije u amorfnim poluprovodnicima. Isprekidana linija predstavlja extrapolaciju oblasti I prema jednačini (5.1) [396,397].

¹ Više reči o modelima strukture energetskih zona kod amorfnih i staklastih poluprovodnika biće u poglavljiju o električnim osobinama.

odstupanju od idealnih dužina i uglova između veza, što je osnovna karakteristika topološke neuređenosti mreže amorfnih i staklastih materijala. Širina repova zavisi od stepena neuređenosti, ali i od karaktera hemijskih veza. Formalno, veličina B zavisi od jačine oscilatora optičkih prelaza, od deformacionog potencijala i srednje devijacije atomske koordinata¹ [401].

Sa druge strane, Mott i Davis [40] su pretpostavili da gustina energetskih stanja $N(E)$ na krajevima zona može biti linearna funkcija energije i da je:

$$N(E_C) = N(E_V) \quad E_C - E_A = E_B - E_V = \Delta E_{tail} \quad (5.2)$$

pri čemu je ΔE_{tail} parametar koji je mera širine repova lokalizovanih stanja zona. Uzveši u obzir prelaze elektrona između lokalizovanih stanja repova i nelokalizovanih stanja zona (ali ne i između samih repova zona), za ponašanje koeficijenta apsorpcije u oblasti visoke apsorpcije (područje I na slici 5.3.) dobili su sledeću relaciju:

$$\alpha(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})^2}{\hbar\omega}. \quad (5.3)$$

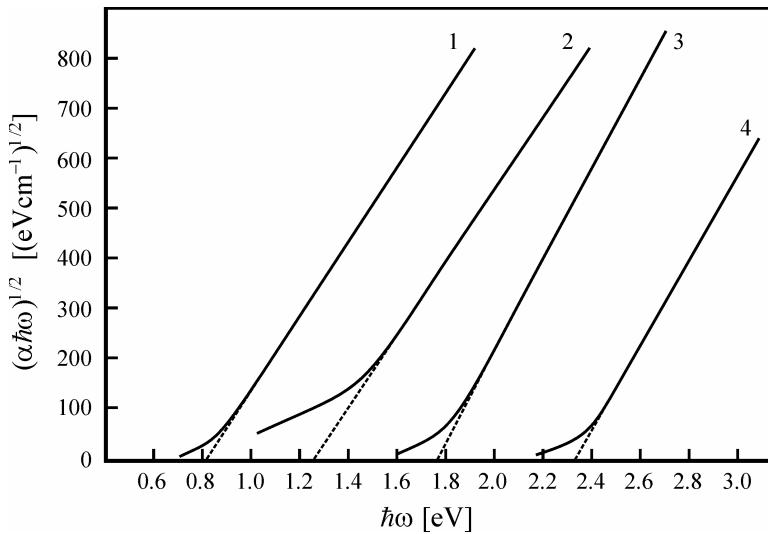
U ovom izrazu veličina E_g^{opt} predstavlja najmanju od razlika između energetskih stanja ($E_A - E_V$) i ($E_C - E_B$). Pri tome je konstanta B je opisana sledećom relacijom:

$$B = \frac{4\pi\sigma_0}{n(0)c\Delta E_{tail}} \quad (5.4)$$

gde je σ_0 – električna DC provodljivost materijala kada temperatura $T \rightarrow \infty$, c – brzina svetlosti u vakuumu, a $n(0)$ – ekstrapolisana vrednost indeksa prelamanja kada energija upadnih fotona $\hbar\omega \rightarrow 0$.

Najjednostavniji način određivanja veličine optičkog procepa E_g^{opt} predlaže da je to ona energija upadnih fotona pri kojoj koeficijent apsorpcije α dostiže vrednost 10^4 cm^{-1} , E_g^{04} (metoda Stuke-a) [402]. Ova energija, prema Stuke-u, kod mnogih amorfnih poluprovodnika odgovara procepu pokretljivosti određenom u merenjima temperaturne zavisnosti električne provodljivosti, odnosno približno dvostrukoj energiji aktivacije provodljivosti, $E_g^{04} \approx 2E_a$. Neophodno je, međutim, uzeti u obzir popravku na energiju aktivacije E_a usled temperaturne zavisnosti procepa pokretljivosti, pri čemu se, u stvari, dobija da prag pokretljivosti, odnosno širina optičkog procepa odgovara koeficijentu apsorpcije od 10^3 cm^{-1} , E_g^{03} .

¹ U idealnom kristalu ova devijacija je okarakterisana fononima, a u amorfnom poluprovodniku distribucijom srednjeg ugla između hemijskih veza.

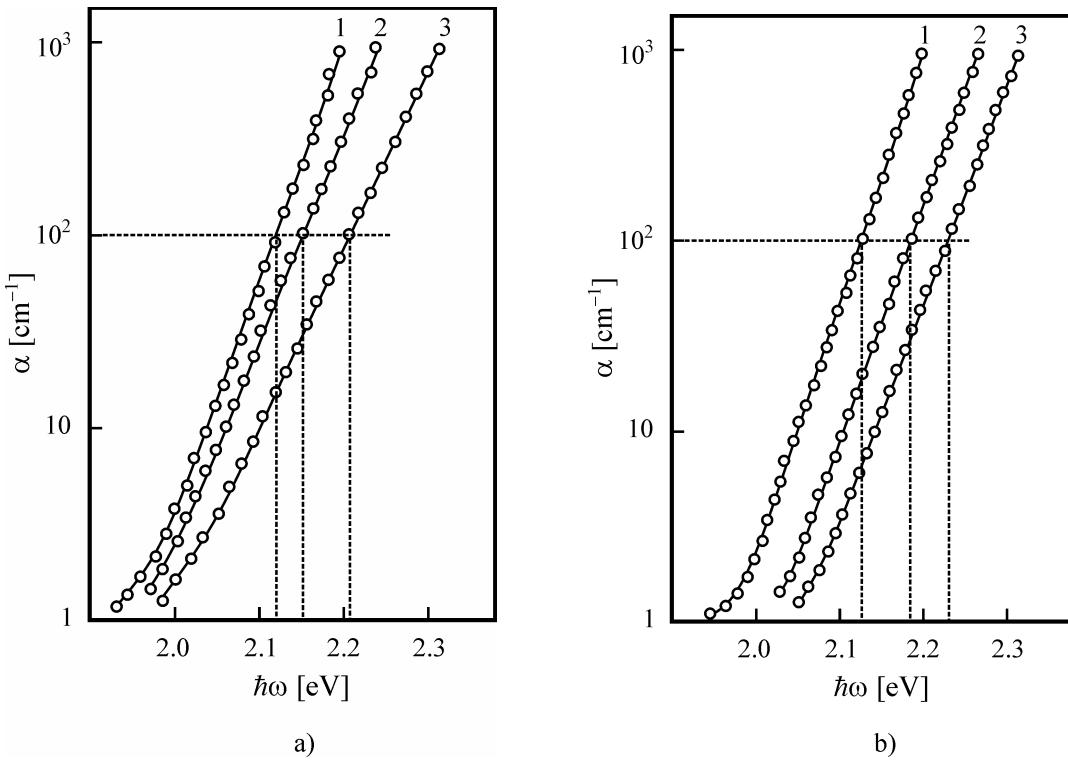


Slika 5.4. Primeri krivih apsorpcije za koje se granica apsorpcije opisuje jednačinom $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g^{opt})^2$ [40].

1 – As_2Te_3 ; 2 – Si; 3 – As_2Se_3 ; 4 – As_2S_3 .

Drugi uobičajeni način određivanja širine optički zabranjene zone je ekstrapolacijom linearног strmog dela zavisnosti $(\alpha\hbar\omega)^{1/r} = f(\hbar\omega)$ do preseka sa apscisnom, energijskom osom – Tauc-ov procep [403] (slika 5.4.). Kod amorfnih i staklastih poluprovodnika, najčešći prelazi su uz učešće fonona, tj. indirektni tip prelaza između zona paraboličnog oblika, pa je $r=2$.

Na kraju, u slučaju nemogućnosti dobijanja optičkih spektara sa dovoljno visokim vrednostima koeficijenta apsorpcije α , može se približno proceniti širina optičkog procepa ekstrapolacijom linearног dela krive apsorpcije $\alpha=f(\hbar\omega)$ do preseka sa apscisnom osom.



Slika 5.5. Granica optičke apsorpcije staklastog As_2S_3 pri različitim uslovima sinteze [404].

a) $T_{max}=1120$ K; 1 – $q=0.01$ K/s; 2 – $q=1.5$ K/s; 3 – $q=150$ K/s;

b) $q=0.01$ K/s; 1 – $T_{max}=870$ K; 2 – $T_{max}=1120$ K; 3 – $T_{max}=1370$ K.

Širina optičkog procepa je veličina koja prvenstveno zavisi od sastava amorfognog materijala, zatim od uslova sinteze, ali i od spoljašnjih uslova (temperatura, izloženost elektromagnetnom zračenju odgovarajuće energije koja dovodi do fotoindukovanih promena parametara materijala, ...). Kako režim sinteze (maksimalna temperatura rastopa T_{max} i brzina hlađenja q) mogu uticati na položaj i strminu apsorpcione granice, najbolje se može ilustrovati na primeru halkogenidnog stakla As_2S_3 (slika 5.5.) [404]. Na slici a) se uočava uticaj brzine hlađenja rastopa na promenu položaja i nagiba strmog dela apsorpcione granice pri konstantnoj maksimalnoj temperaturi sinteze, dok slika pod b) prikazuje uticaj maksimalne temperature na kojoj se održava rastop na veličinu E_g^{opt} .

Uticaj temperature amorfognog i staklastog materijala, kao spoljašnjeg faktora, na širinu optičkog procepa može biti opisan pomoću nekoliko modela. Često se koristi prosta linearna zavisnost oblika:

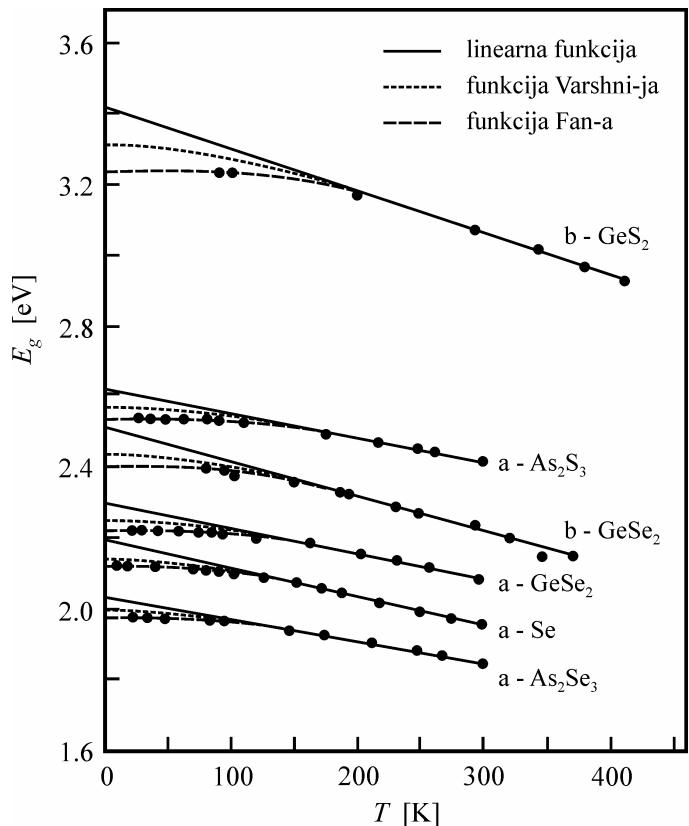
$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \gamma T \quad (5.5)$$

gde je $E_g^{opt}(0)$ – širina optički zabranjene zone na temperaturi $T=0$ K, a γ – koeficijent linearne temperaturne zavisnosti optičkog procepa. Drugi model predstavljen je empirijskom relacijom Varshni-ja [405]:

$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \frac{\alpha_1 T^2}{T + \alpha_2} \quad (5.6)$$

gde su α_1 i α_2 konstante za dati materijal koje nemaju konkretni fizički smisao¹ [406]. U oblasti temperatura $T \gg \alpha_2$, relacija Varshni-ja prelazi u linearnu zavisnost i sledi $\alpha_1 \approx \gamma$. Treći model, model Fan-a [408,409], koristi jednofononsku, odnosno jedno-oscilatornu aproksimaciju za opis funkcije $E_g^{opt}(T)$:

$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \frac{A}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (5.7)$$



Slika 5.6. Temperaturna zavisnost optičkog procepa kod nekih halkogenidnih stakala u obliku: a) tankih filmova i b) masivnih uzoraka [410].

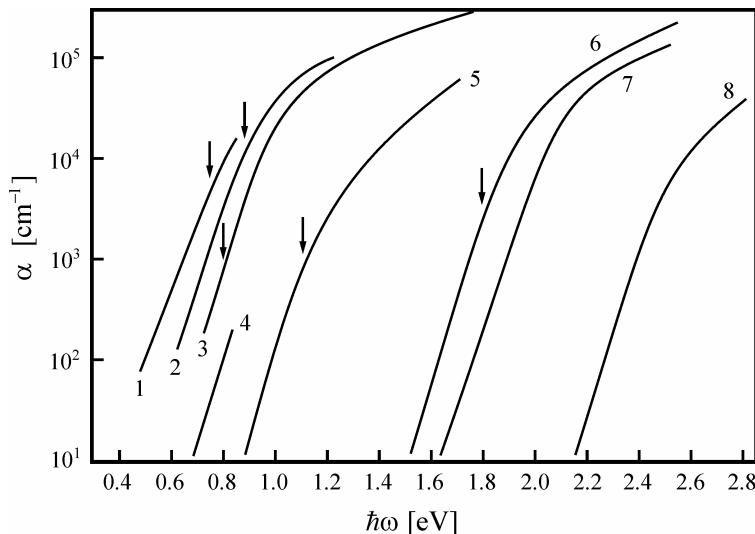
¹ Veličina α_2 ima dimenzije temperature, ali ponekad poprima čak i negativne vrednosti [407].

gde je A (parametar Fan-a) – konstanta za dati materijal, koja zavisi od njegovih mikroskopskih svojstava, ali ne i od temperature, k – Boltzmann-ova konstanta, a $\hbar\omega$ reprezentuje onu energiju fonona koja odgovara približno srednjoj frekvenciji fononskog spektra [410]. Za slučaj da je $kT \gg \hbar\omega$ (u oblasti visokih temperatura), može se pokazati, uz određene aproksimacije, ekvivalentnost relacija Fan-a i Varshni-ja, pa čak i povezati sa linearom zavisnošću [406]. Na slici 5.6. je ilustrovana temperaturna zavisnost optičkog procepa kod nekih halkogenidnih stakala uz primenu sva tri pomenuta modela, a najbolje poklapanje sa eksperimentalnim rezultatima pokazuje jednačina Fan-a. Ono što je najznačajnije u svemu ovome je činjenica da zavisnost $E_g^{opt}(T)$ predstavlja sumu barem dva doprinosova: termičke neuređenosti (fononska komponenta) i komponente vezane za ekspanziju strukturne rešetke.

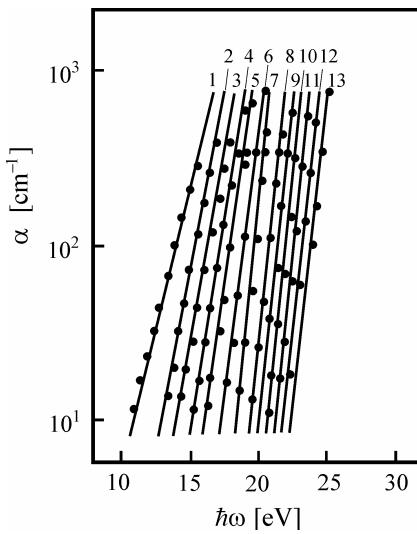
Druga oblast u području apsorpcione granice (oblast II) sa koeficijentima apsorpcije između 10 i 10^4 cm^{-1} okarakterisana je empirijskom eksponencijalnom zavisnošću $\alpha(\hbar\omega)$ (primeri na slici 5.7.), koju je prvi zapazio Urbach [411] na alkalnohalogenidnim kristalima, a koja ima oblik:

$$\alpha = \alpha_o \exp\left[\frac{\gamma'(\hbar\omega - E_g^{opt})}{kT}\right] \quad (5.8)$$

gde α_o odgovara koeficijentu apsorpcije za energije fotona $\hbar\omega = E_g^{opt}$, γ' – neka konstanta, a T predstavlja apsolutnu temperaturu sve dok je ona viša od neke karakteristične veličine T_o (reda ~ 100 K) [40], a ispod te granične ona se izjednačava sa T_o . Drugim rečima, eksponencijalni deo apsorpcione granice u oblastima niskih temperatura praktično ne zavisi



Slika 5.7. Eksponencijalni oblik apsorpcione granice kod nekih halkogenidnih stakala na sobnoj temperaturi (strelice predstavljaju energije $2E_g$) [40]:
1 – GeTe; 2 – Te; 3 – As_2Te_3 ; 4 – CdGeAs_2 ;
5 – $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$; 6 – As_2Se_3 ; 7 – Se; 8 – As_2S_3 .



Slika 5.8. Temperaturna zavisnost apsorpcione granice stakla As_2S_3 [42]:
krive 1→13 odgovaraju temperaturama $863\rightarrow 77$ K.

od temperature, dok na višim temperaturama postaje više rasplinut, kao što je prikazano na slici 5.8. na primeru amorfognog trisulfida arsena. Neki autori tvrde da za Urbach-ovski (eksponencijalni) oblik granice optičke apsorpcije $\alpha(\hbar\omega)$ može biti odgovorna egzistencija vezanog eksitona koji interaguje sa oscilacijama rešetke [412], zatim širenje apsorpcione granice usled prisustva unutrašnjih električnih mikropolja ili širenje eksitonske apsorpcione linije usled prisustva istih [413]. Međutim, činjenica je da ni do danas nema jedinstvenog i opšteprihvaćenog tumačenja ovog fenomena.

Urbach-ova relacija (jednačina (5.8)) može se zapisati i u nešto drukčijem obliku:

$$\alpha = \alpha_o \exp \left[\frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})}{\Gamma(X,T)} \right] \quad (5.9)$$

gde veličina koja definiše strminu eksponencijalnog dela apsorpcione granice $\Gamma(X,T) = \gamma'/kT$, slično širini optičkog procepa, zavisi od dva doprinosa. Prvi se odnosi na strukturnu (topološku) neuređenost prisutnu kod nekristalnih materijala, a drugi je fononska neuređenost koja je posledica promene temperature. To znači da su i optički procep i Urbach-ova strmina apsorpcione granice povezani preko elektron-fononske interakcije [414]. U amorfnim i staklastim materijalima strukturalna neuređenost dominantno utiče na nagib apsorpcione granice i istaje približno konstantna u širem intervalu temperatura. Zato se može slobodno prihvatiti i sledeći zapis Urbach-ove (eksponencijalne) zavisnosti apsorpcionog koeficijenta u oblasti apsorpcione granice pri konstantnoj temperaturi (ili izvesnom intervalu temperature – slika 5.8.) [415,416]:

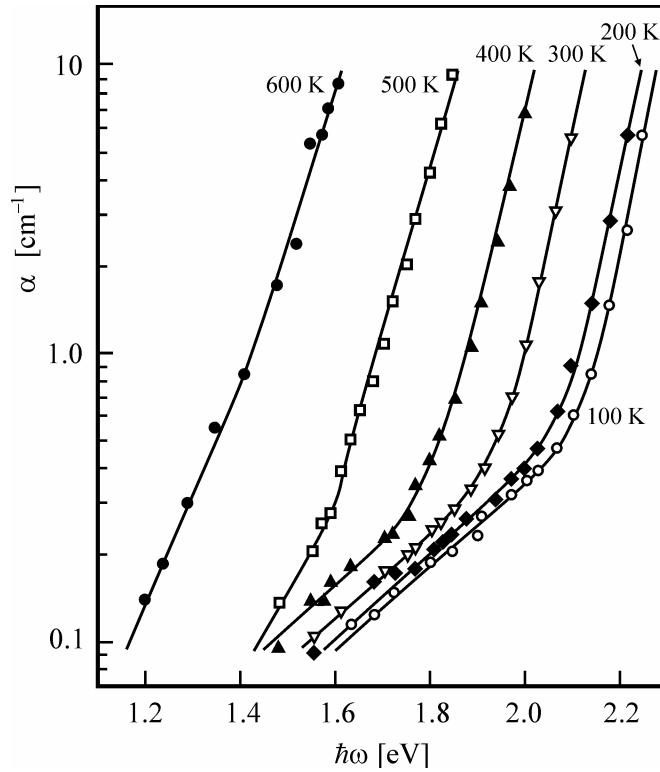
$$\alpha = \alpha'_o \exp \frac{\hbar\omega}{E_e} \quad (5.10)$$

gde je E_e – parametar nagiba, koji reprezentuje stepen neuređenosti strukturne matrice i predstavlja meru širine repova lokalizovanih stanja energetskih zona (slično veličini ΔE_{tail} u jednačinama (5.2) i (5.4)), koja svakako učestvuju u elektronskim prelazima pod uticajem upadnih fotona. Ovaj parametar menja vrednosti tek iza neke granične temperature usled nelinearnosti u promeni širine optičkog procepa $E_g^{opt}(T)$, koji takođe utiče na veličinu α .

Konačno, treća oblast na eksperimentalnim zavisnostima $\alpha(\hbar\omega)$ je oblast slabe apsorpcije, kada koeficijent apsorpcije ima vrednosti ispod 1 cm^{-1} (područje III na slici 5.3.). Karakteriše je prelom na funkciji $\log \alpha = f(\hbar\omega)$, odnosno prelazak na pravu sa manjim nagibom u poređenju sa Urbach-ovim delom apsorpcione granice [1]:

$$\alpha = C \exp \frac{\hbar\omega}{E_t} \quad E_t > E_e \quad (5.11)$$

gde je C – konstanta, a E_t – mera strmine ovog dela eksponencijalne zavisnosti $\alpha(\hbar\omega)$. Na slici 5.9. je prikazana oblast slabe apsorpcije u optičkom spektru amofnog As_2S_3 pri različitim temperaturama [417]. Apsorpcija u ovoj oblasti se može pripisati prelazima između lokalizovanih defektnih stanja duboko u optičkom procesu. Parametar E_t je strukturno osetljiva veličina i zavisi od optičke homogenosti i čistoće uzorka amorfnih materijala, tj. od metoda preparacije [396]. Pokazano je da su za apsorpciju u ovom delu apsorpcione granice, između ostalog, odgovorni i centri rasejanja, kao što su primešene, strane čestice i sl. [418].



Slika 5.9. Zavisnost $\alpha(\hbar\omega)$ u oblasti slabe apsorpcije na apsorpcionoj granici za staklasti As_2S_3 pri različitim temperaturama [417].

5.3. Spektri transparencije stakala ispitivanog sistema

Za određivanje koeficijenta apsorpcije α materijala u oblasti apsorpcione granice i u slučaju normalnog upadnog snopa elektromagnetskog zračenja i pri višestrukoj refleksiji, važe sledeće relacije [1]:

$$R = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.12)$$

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.13)$$

$$A = (1-r) \cdot \frac{1-e^{-\alpha d}}{1-r e^{-\alpha d}} \quad (5.14)$$

gde su:

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{i} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.15)$$

Veličina $R=I_R/I_o$ je refleksija, $T=I_T/I_o$ – transparencija i $A=I_A/I_o$ – apsorpcija, d je debljina ispitivanog izorka, α – koeficijent apsorpcije, r – koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji i k – konstanta apsorpcije (koeficijent ekstinkcije). Veličina k praktično ne utiče na r ukoliko je $k \leq 0.1$, odnosno kada je $\alpha\lambda \leq 1$.

Za veoma male vrednosti koeficijenta apsorpcije ($\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, oblast transparencije), mogu se iz gornjih jednačina dobiti relacije za refleksiju i transparenciju:

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

što odgovara slučaju kada je $A=0$.

Za slučaj da je $\alpha\lambda > 1$ (u oblasti apsorpcije), iz jednačine (5.12) sledi da je $R=r$, odnosno doprinos povezan sa višestrukom refleksijom nestaje zbog jake apsorpcije u celoj zapremini uzorka materijala. Tada se za transparenciju dobija:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \quad (5.17)$$

i iz tog izraza se može izračunati veličina koeficijenta apsorpcije α ako su poznate vrednosti transparencije T i refleksije R [407]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2T} \quad (5.18)$$

U slučaju da vrednosti R nisu poznate, mogu se izračunati iz relacije (5.15) iz poznatih vrednosti indeksa prelamanja n (veličina koeficijenta ekstinkcije k se može zanemariti za opseg talasnih dužina $\lambda < 10 \mu\text{m}$ i $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Približni izraz za transparenciju, koji se često koristi u literaturi uzima u obzir da je $e^{-2ad} \ll e^{-ad}$, i glasi [419]:

$$T = (1-R)^2 e^{-ad} \quad (5.19)$$

Na kraju, ukoliko koeficijent refleksije nije poznata veličina (ili se radi o materijalima sa malom refleksijom i relativno velikom transparencijom), koeficijent apsorpcije materijala se može približno izračunati samo na osnovu podataka o transparenciji:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (5.20)$$

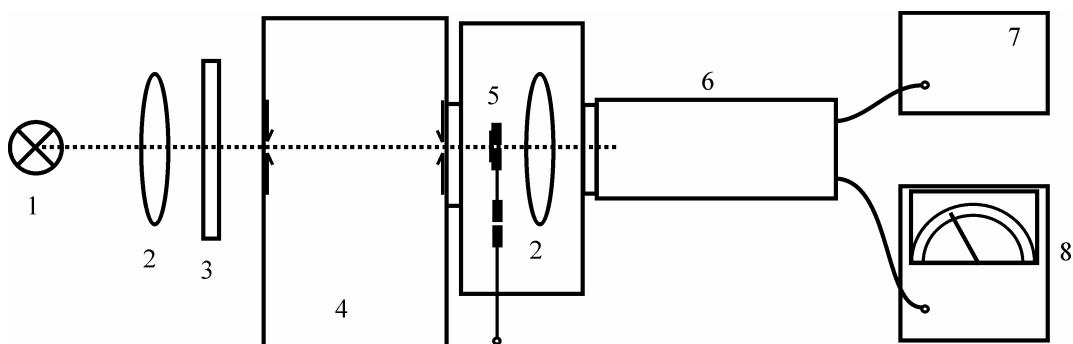
Ovaj postupak omogućava određivanje koeficijenta apsorpcije $\alpha \geq 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ kod uzorka u obliku transparentnih planparalelnih pločica dovoljno male debljine. U nizu slučajeva kod halkogenidnih staklastih poluprovodnika je pokazano da zanemarivanje refleksije u proračunu koeficijenta apsorpcije ne utiče na veličinu određenog optičkog procepa [43,420].

Za potrebe merenja spektara transparencije na staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, posebno odabrani uzorci bez vidljivih defekata i nehomogenosti su mehanički oblikovani i obrađivani abrazivnim prahovima različite veličine zrna, a krajnje poliranje do optičkog kvaliteta je izvršeno uz pomoć praha Al_2O_3 veličine zrna oko $0.3 \mu\text{m}$ na svilenoj tkanini. Planparalelnost je obezbeđena korišćenjem specijalnog držača kroz čiju sredinu prolazi metalni cilindar koji služi kao nosač uzorka. Spektri su snimani više puta i to za različite debljine uzorka stakala, a podaci o njihovim debljinama su dati u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Debljine planparalelnih pločica za potrebe snimanja spektara transparencije na staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

	d [mm] za različite sastave				
	$x=20$	$x=30$	$x=50$	$x=70$	$x=80$
d_1	0.15	0.15	0.31	0.31	0.22
d_2	0.10		0.17	0.18	0.18
d_3			0.15	0.14	0.07

Spektri transparencije snimljeni su u opsegu od 400–1000 nm korišćenjem merne aparature šematski prikazane na slici 5.10. Kao izvor svetlosti poslužila je sijalica sa volframovim vlaknom, a kao monohromator upotrebljen je model SPM2 (Carl Zeiss, Jena) sa optičkom rešetkom (650 zareza/mm). Za oblast od 400–600 nm korišćen je apsorpcioni filter VG5, a od 600–1000 nm filter OG5. Za registraciju elektromagnetskog zračenja koje je prošlo kroz uzorak ispitivanog materijala korišćen je fotomultiplikator EMI 9684B (fotokatoda S-20) priključen na izvor visokog napona (1 kV), a za merenje jačine fotostruje koju daje fotomultiplikator, DC multimetar Philips RM 2436/06.



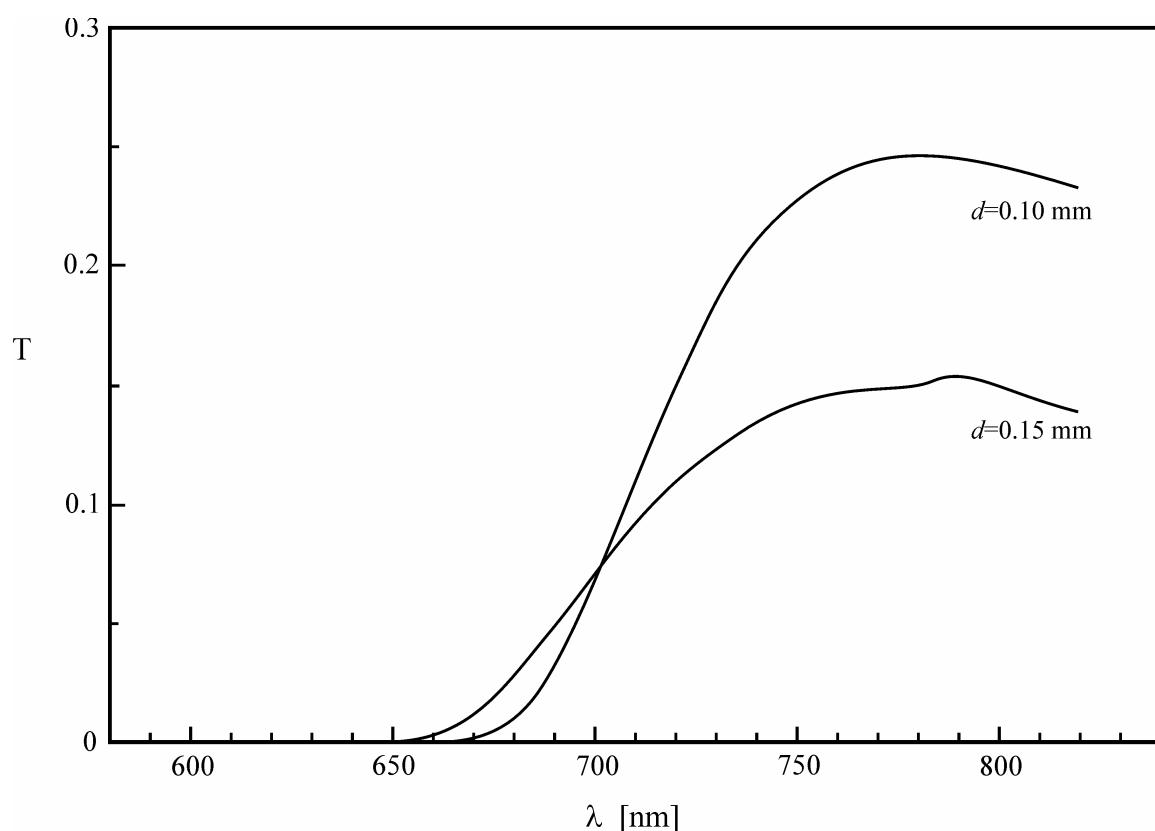
Slika 5.10. Šema aparature za snimanje spektara transparencije:

- 1 – izvor svetlosti; 2 – kondenzorska sočiva; 3 – filter; 4 – monohromator; 5 – držač uzorka; 6 – fotomultiplikator; 7 – izvor visokog napona; 8 – merač fotostruje.

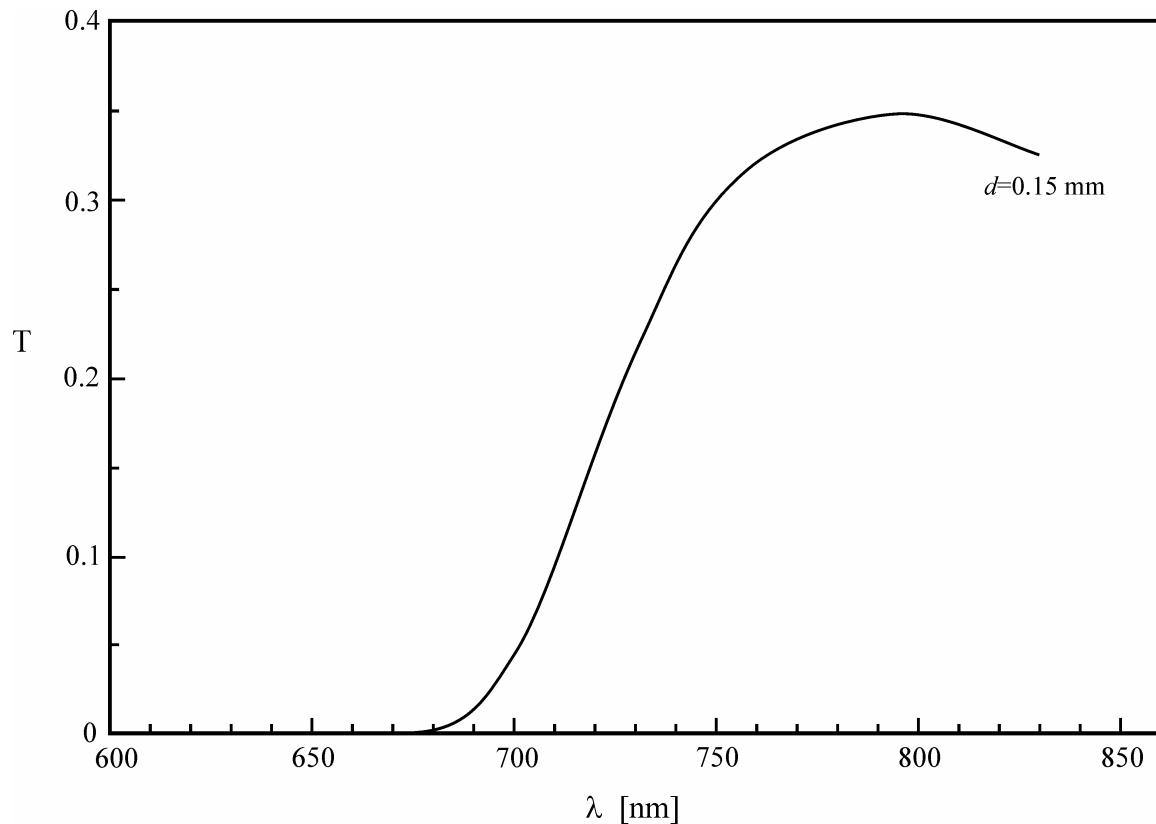
Na slikama 5.11.–5.15. prikazani su svi snimljeni spektri transparencije stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ u okolini apsorpcione granice. Transparencija uzorka prilično zavisi od debljine uzorka na kojima se vrši snimanje, ali u velikoj meri i od kvaliteta završne obrade površine, odnosno ispoliranosti pločica. Zato se i ne može izvesti neki poseban zaključak o transparentnosti stakala vezano za promenu sastava. Sva stakla

pokazuju relativno malu transparenciju, koja ne prevazilazi 40 %, čak i pri minimalnim postignutim debeljinama pločica, a strmina krivih u oblasti kratkotalasne granice transparencije postaje izraženija sa sniženjem debeline d . Blago opadanje transparencije u dugotalasnog delu je posledica slabije osetljivosti merne aparature u ovoj oblasti spektra, a ne karakteristika materijala.

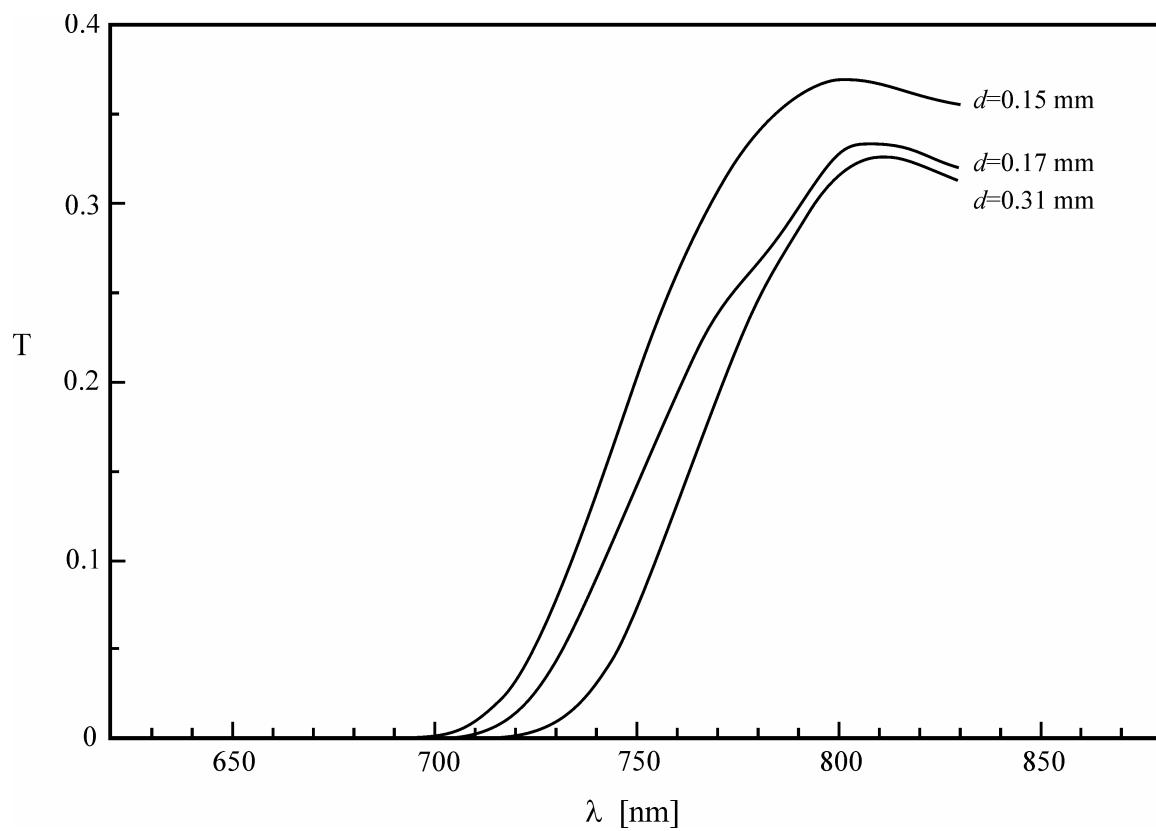
Sa povećanjem učešća antimona, sumpora i joda granica oblasti transparencije se pomera u pravcu dugotalasnog dela spektra, tj. prema manjim energijama upadnih fotona. Na slici 5.16. su uporedo date krive transparencije u oblasti kratkotalasne granice za najmanje postignute debeljine kod svih sastava (tabela 5.1.), gde se jasno uočava pomenuti trend.



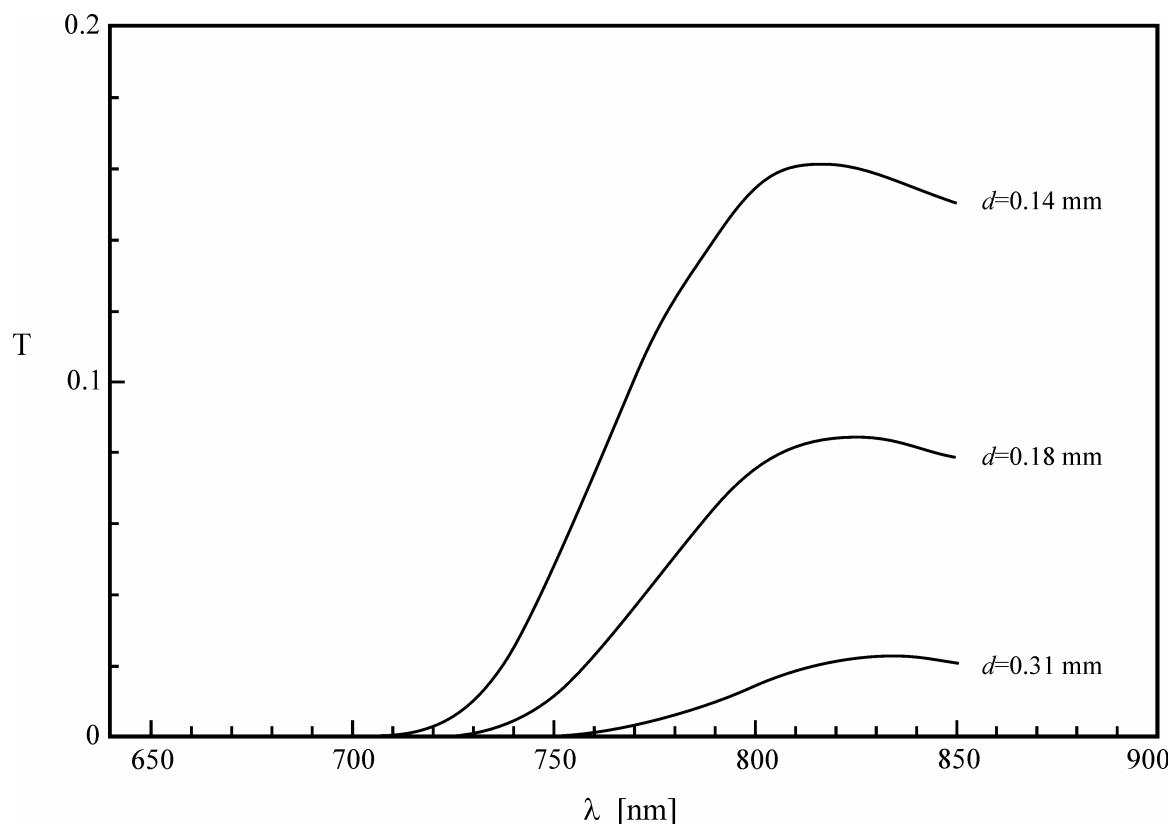
Slika 5.11. Spektri transparencije u oblasti kratkotalasne granice za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$.



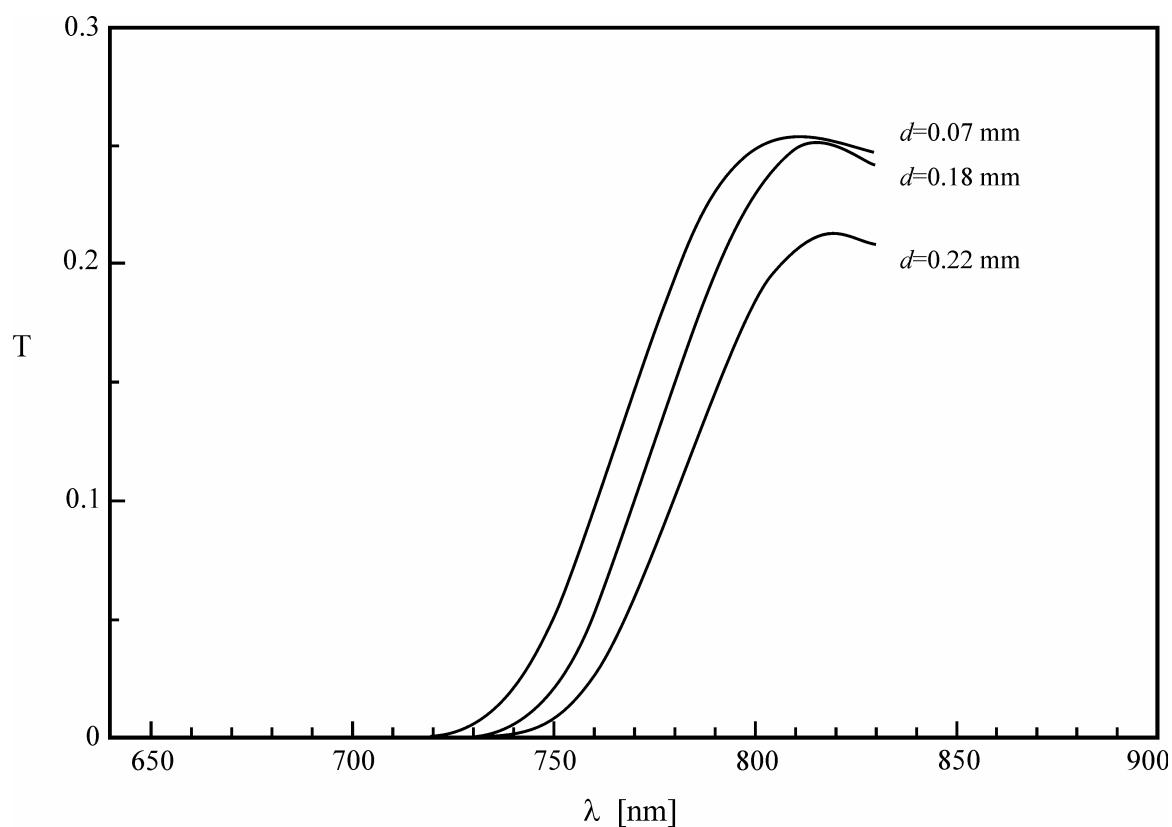
Slika 5.12. Spektar transparencije u oblasti kratkotalasne granice za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



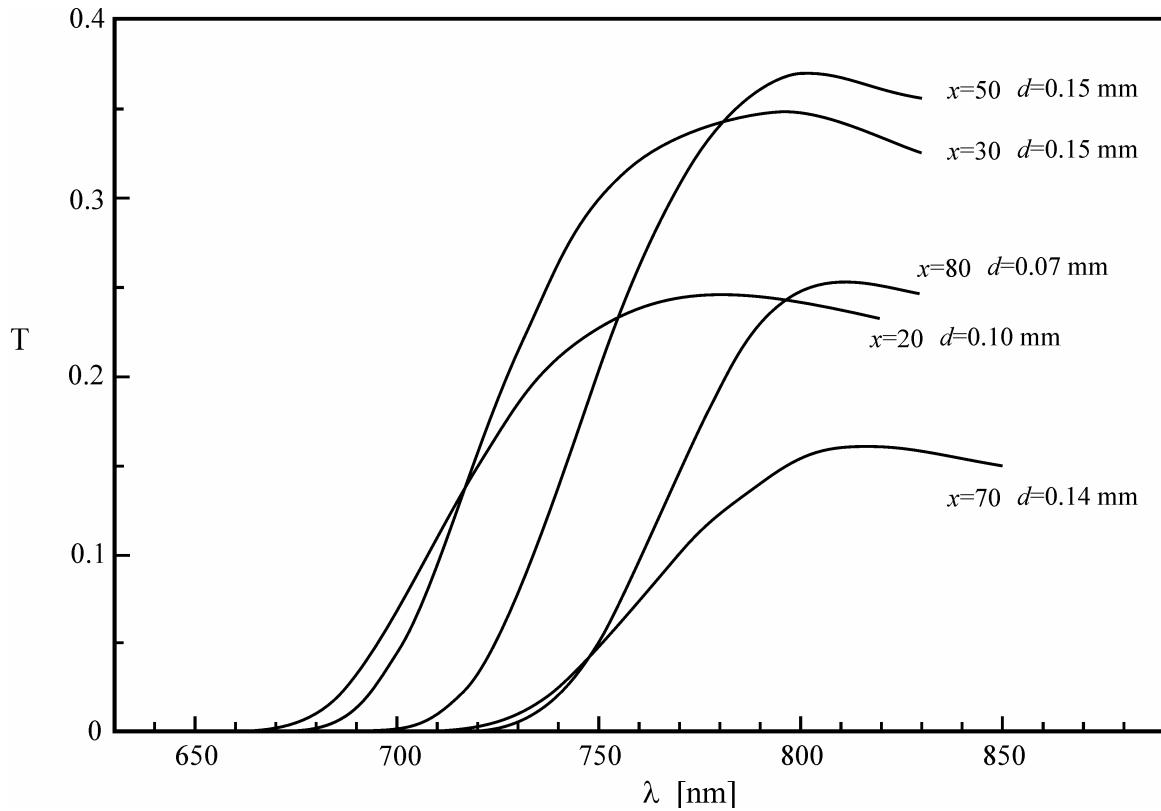
Slika 5.13. Spektri transparencije u oblasti kratkotalasne granice za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.



Slika 5.14. Spektri transparencije u oblasti kratkotalasne granice za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 5.15. Spektri transparencije u oblasti kratkotalasne granice za uzorak stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.



Slika 5.16. Spektri transparencije u oblasti kratkotalasne granice za najmanje postignute debljine pločica stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

5.4. Rezultati određivanja širine optičkog procepa

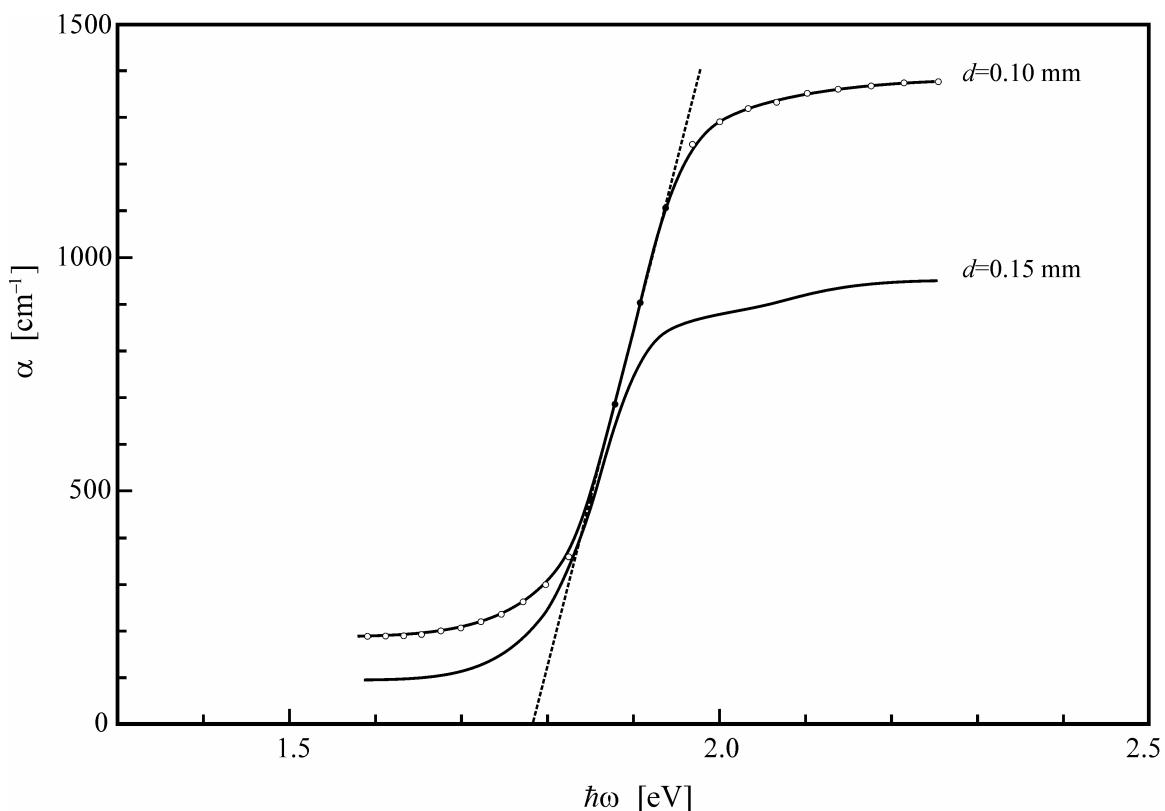
Snimljeni spektri transparencije su omogućili određivanje širine optički zabranjene zone E_g^{opt} kod stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. U tu svrhu je izvršena kalkulacija koeficijenta apsorpcije α na osnovu podataka za transparenciju T i debljinu pločica d . Pošto vrednosti za refleksiju R uzorka nije bilo moguće odrediti sa ovom mernom aparaturom, iskorišćena je relacija (5.20), $\alpha = d^{-1} \ln(1/T)$.

Na slikama 5.17.–5.21. prikazane su krive apsorpcije $\alpha(\hbar\omega)$ u okolini apsorpcione granice za sve ispitane uzorke stakala i za sve debljine pločica. Koeficijenti apsorpcije ni u jednom slučaju nisu dostigli vrednosti reda 10^4 cm^{-1} , što znači da se nije mogla jasno razdvojiti oblast I (jaka apsorpcija) od oblasti II (Urbach-ova eksponencijalna oblast) u okolini apsorpcione granice. Zato za nalaženje optičkog procepa nije korišćen izraz (5.3) uobičajen za halkogenidne staklaste polupro-vodnike, gde se ekstrapolacijom linearne dela krive $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (prepostavka o paraboličnom obliku zona i dominantnim indirektnim prelazima) do preseka sa apscisom nalazi E_g^{opt} . Ovaj postupak se najčešće koristi kod tankih filmova kada su vrednosti koeficijenta α znatno veće nego u slučaju masivnih pločica ovog ispitivanog sistema.

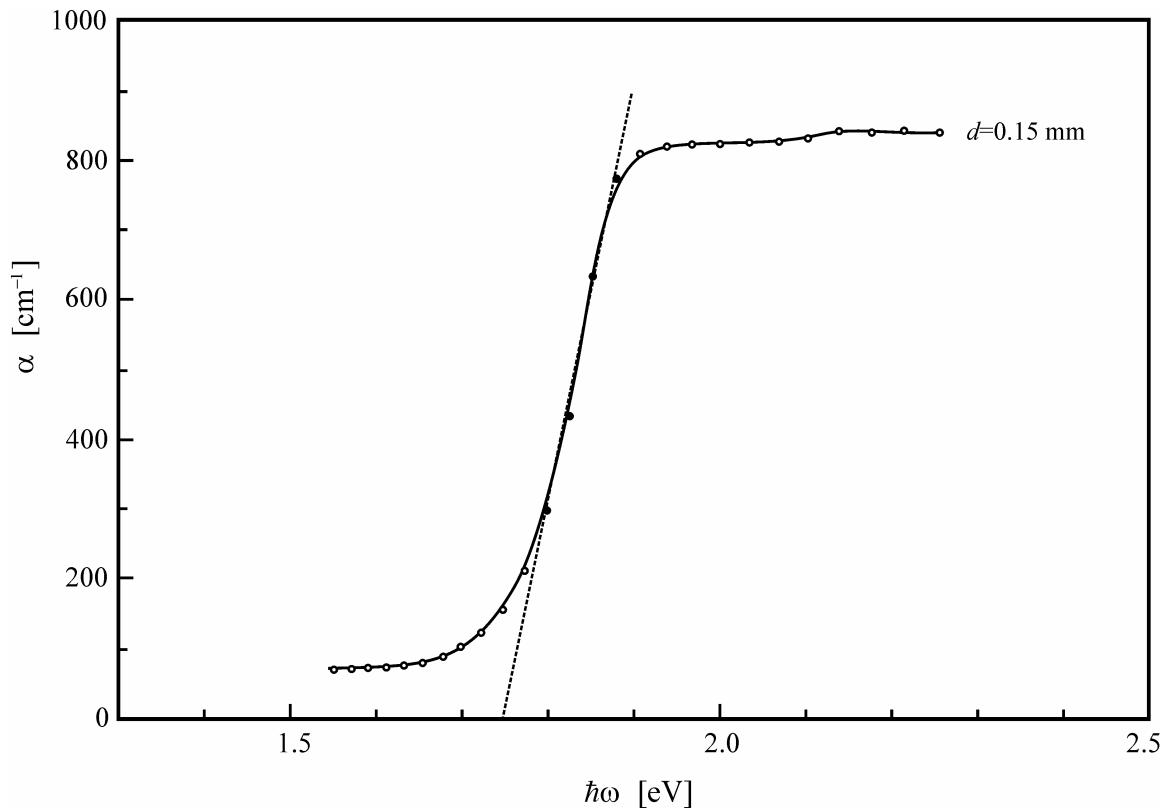
Umesto toga, primjenjen je alternativni postupak u kome se vrši ekstrapolacija linear-nog dela krive apsorpcije $\alpha(\hbar\omega)$ do preseka sa apscisnom, tj. energijskom osom. Pored toga, radi poređenja izvršena je ekstrapolacija i u drugom smeru, do preseka sa vrednošću koeficijenta apsorpcije $\alpha=10^3 \text{ cm}^{-1}$, što daje veličinu E_g^{03} koja je uvek nešto veća od širine procepa E_g^{opt} određenog na prethodno opisani način. Postupak ekstrapolacije je primjenjen za krive koje karakterišu najmanje debljine uzorka stakala jer su dobijene vrednosti najpribližnije realnim. Rezultati su prezentovani u tabeli 5.2., a slika 5.22. daje paralelni prikaz apsorpcionih krivih koje karakterišu najmanje debljine ispitivanih uzoraka stakala [421].

Tabela 5.2. Vrednosti širine optičkog procepa E_g^{opt} i E_g^{03} (za $a=10^3 \text{ cm}^{-1}$) i širine repova lokalizovanih stanja E_e za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

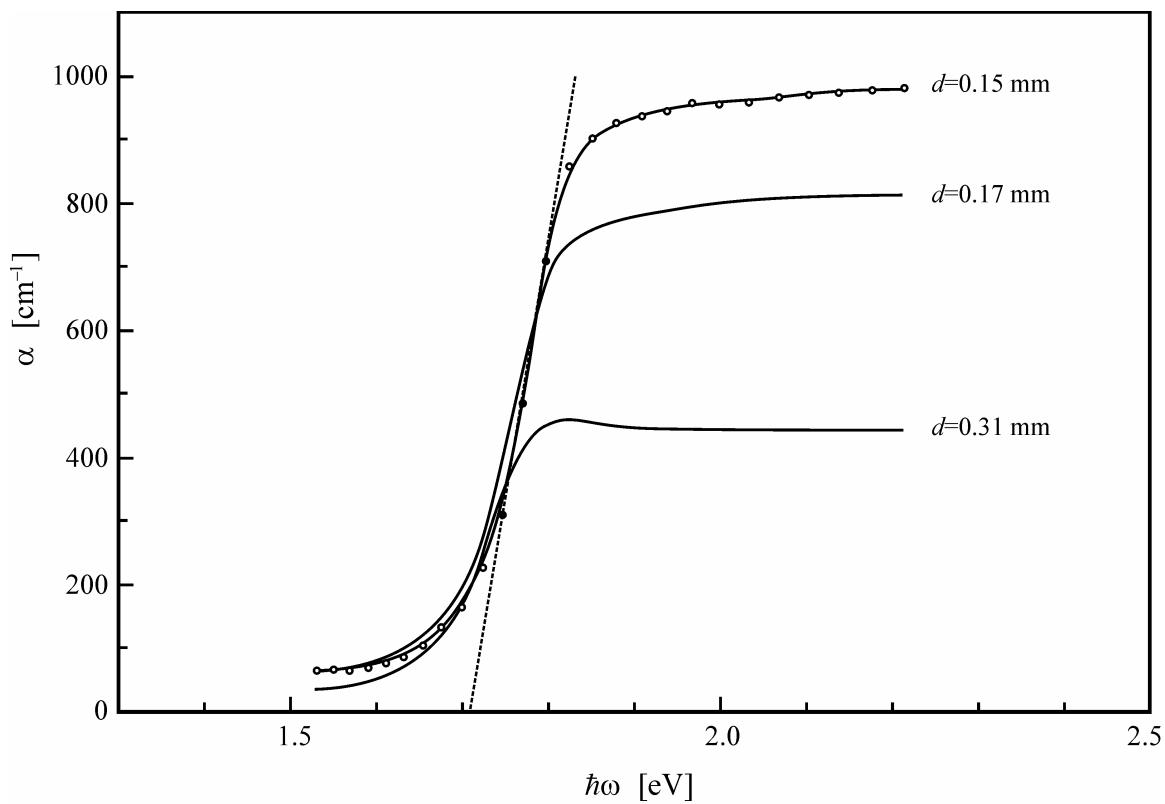
x [at. %]	E_g^{opt} [eV]	E_g^{03} [eV]	E_e [meV]	$E_g^{03} - E_g^{opt}$ [eV]
20	1.78 ± 0.02	1.92 ± 0.02	85 ± 3	0.14
30	1.75 ± 0.03	1.91 ± 0.03	74 ± 1	0.16
50	1.71 ± 0.03	1.83 ± 0.03	69 ± 4	0.12
70	1.66 ± 0.02	1.80 ± 0.02	88 ± 2	0.14
80	1.64 ± 0.03	1.71 ± 0.03	75 ± 2	0.07



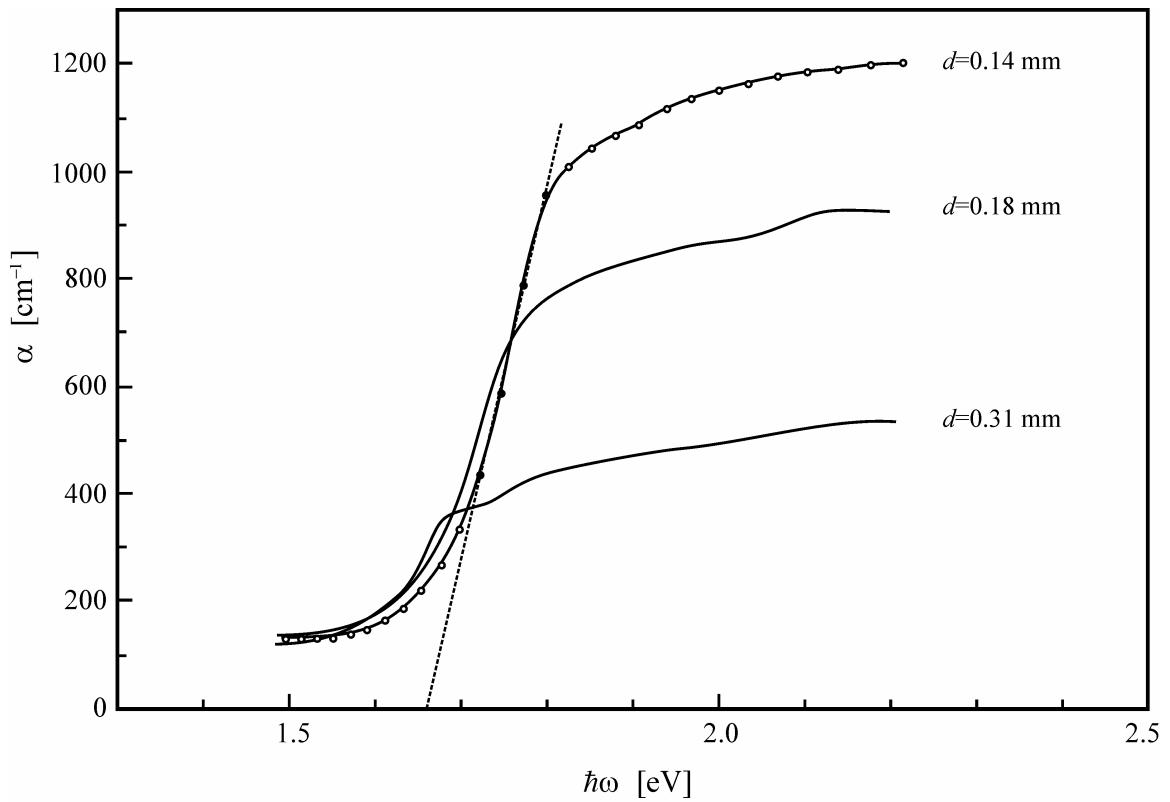
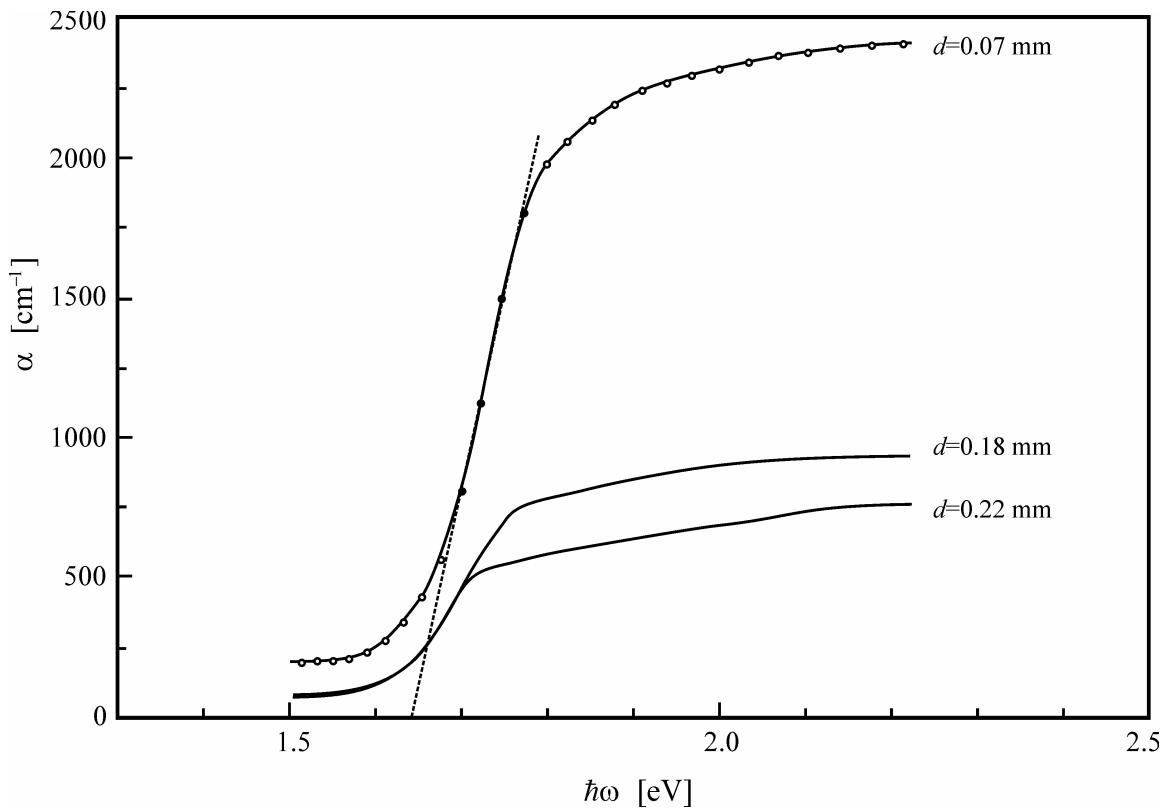
Slika 5.17. Apsorpcione krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SbSI})_{20}$.

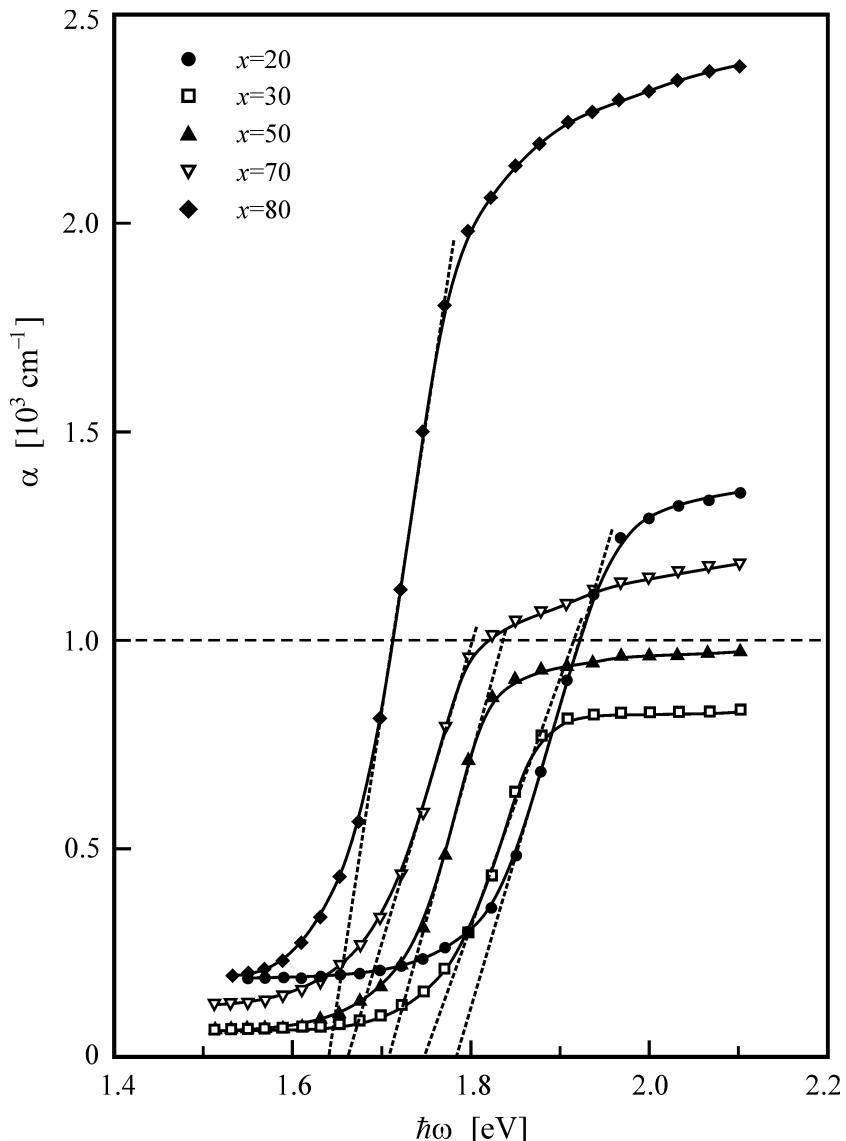


Slika 5.18. Apsorpciona kriva uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{SbSI})_{30}$.



Slika 5.19. Apsorpcione krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$.

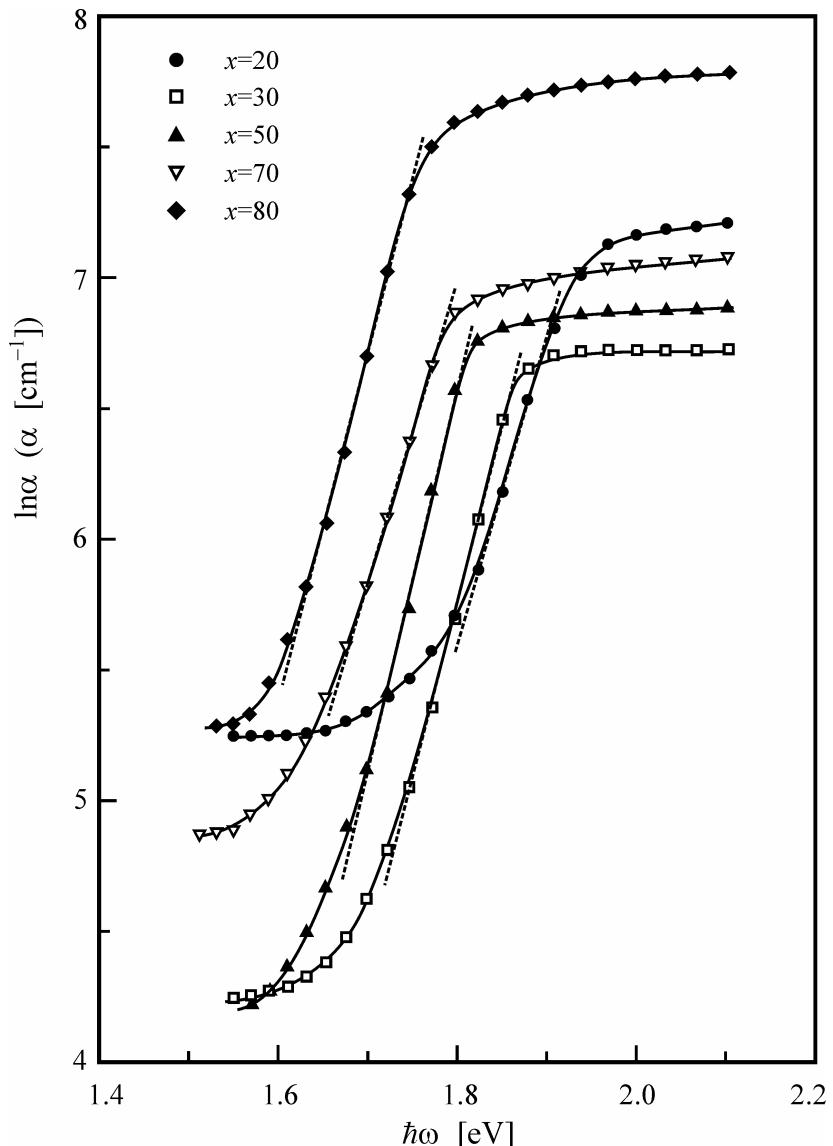
Slika 5.20. Apsorpcione krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.Slika 5.21. Apsorpcione krive uzorka stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.



Slika 5.22. Uporedni prikaz apsorpcionih krivih $\alpha(\hbar\omega)$ uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Drugi deo analize apsorpcionih krivih se odnosi na prikaz zavisnosti $\ln\alpha=f(\hbar\omega)$. Na slici 5.23. su uporedo predstavljene ove zavisnosti za najmanje debljine analiziranih pločica kod svih ispitivanih stakala. Na svim krivama se uočavaju pravolinijski delovi (strmine) što svedoči o postojanju Urbach-ovog eksponencijalnog dela u oblasti apsorpcione granice (deo II na slici 5.3.). Drugim rečima, ovi pravolinijski delovi zadovoljavaju jednačinu (5.10), pa se primenom metode najmanjih kvadrata na eksperimentalne tačke može doći do analitičkog oblika funkcija $\ln\alpha = \ln\alpha'_0 + (1/E_e)\hbar\omega$ i do veličina E_e koje predstavljaju meru širine repova lokalizovanih stanja. Postojanje repova je posledica neuređenosti u strukturnoj povezanosti sistema, pa se preko veličine E_e može izvući zaključak o stepenu ove neuređenosti. Vrednosti veličine E_e su takođe date u tabeli 5.2.

Prvi zaključak koji se nameće je pomeranje apsorpcione granice u oblast manjih energija, odnosno smanjenje optičkog procepa E_g^{opt} sa povećanjem sadržaja antimona,



Slika 5.23. Uporedni prikaz apsorpcionih krivih $\ln \alpha = f(\hbar\omega)$ uzoraka stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

sumpora i joda u sastavu ispitivanih stakala. Ukupno uzevši, smanjenje nije veliko, svega 0.14 eV za E_g^{opt} , odnosno 0.21 eV za E_g^{03} pri promeni x od 20 do 80 at. %. Ovakvo ponašanje veličine E_g^{opt} sa uvođenjem prvenstveno antimona je i ranije zapaženo, iako u jednostavnijim sistemima stakala, kao što su binarni Sb–S [422], Sb–Se [423] ili trokomponentni Sb–S–Se [424], Sb–Se–Te [425] i Sb–As–Se [40,93]. Pošto značajne promene u širini repova lokalizovanih stanja E_e sa promenom sastava nisu zapažene, može se izvesti zaključak da stepen neuređenosti sistema, koji utiče na pomenutu veličinu, nije pretežni činilac koji bi bio od značaja za veličinu optičkog procepa E_g^{opt} .

Sa druge strane, zamena atoma arsena antimonom i povećanje broja strukturnih jedinica, koje je praćeno slabljenjem povezanosti strukturne mreže, dovodi do promena u odnosu dominantnih hemijskih veza. Postepeno dolazi do izražaja uloga veza Sb—S sa

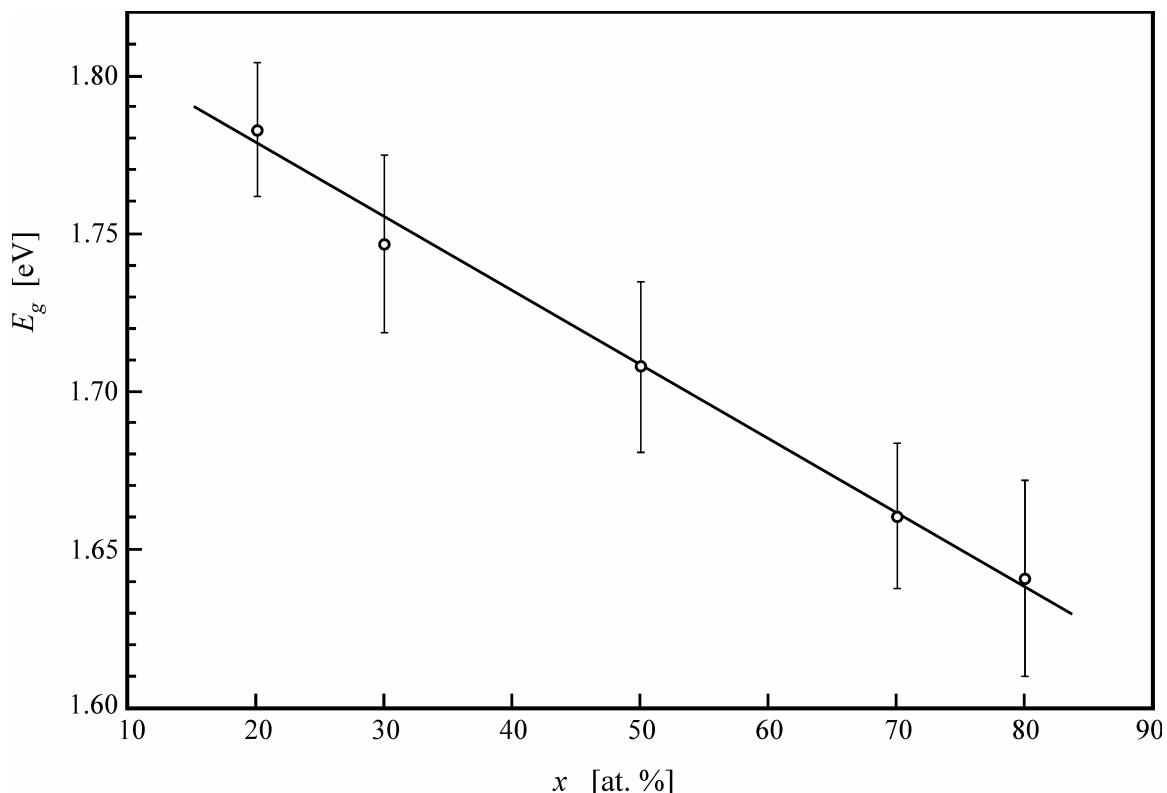
pojavom i povećanjem sadržaja struktturnih grupa SbSI i Sb_2S_3 , dok sadržaj veza As—Se koje postoje u struktturnim grupama As_2Se_3 i $AsSe$ opada i gubi na značaju, što na kraju očigledno rezultira međusobnim približavanjem valentne i provodne zone i smanjenjem optičkog procepa.

U poslednjoj koloni tabele 5.2. predstavljena je razlika između vrednosti širine optički zabranjene zone određenih ekstrapolacijom zavisnosti $\alpha(\hbar\omega)$ do vrednosti $\alpha=10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E_g^{03}), sa jedne strane i ekstrapolacijom do preseka sa apscisom (E_g^{opt}), sa druge strane. Ona varira u intervalu od 0.07 eV ($x=80$) do 0.16 eV ($x=30$). Kod sastava gde su postignute manje debljine pločica ili kvalitetnije polirana površina, analiza daje i veće vrednosti koeficijenta apsorpcije α i strmije zavisnosti $\alpha(\hbar\omega)$. Tada su i razlike između ovih veličina manje, a E_g^{opt} realnije odražava energetsku razliku između valentne i provodne zone.

Zavisnost širine optičkog procepa E_g^{opt} od sastava stakala u ispitivanom sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ predstavljena je na slici 5.24. i vrlo dobro odgovara linearnoj funkciji u datom opsegu x . Analitički oblik ove funkcije je dobijen metodom najmanjih kvadrata:

$$E_g^{opt} = 1.83(3) - 0.0024(5)x \quad [\text{eV}] \quad (5.21)$$

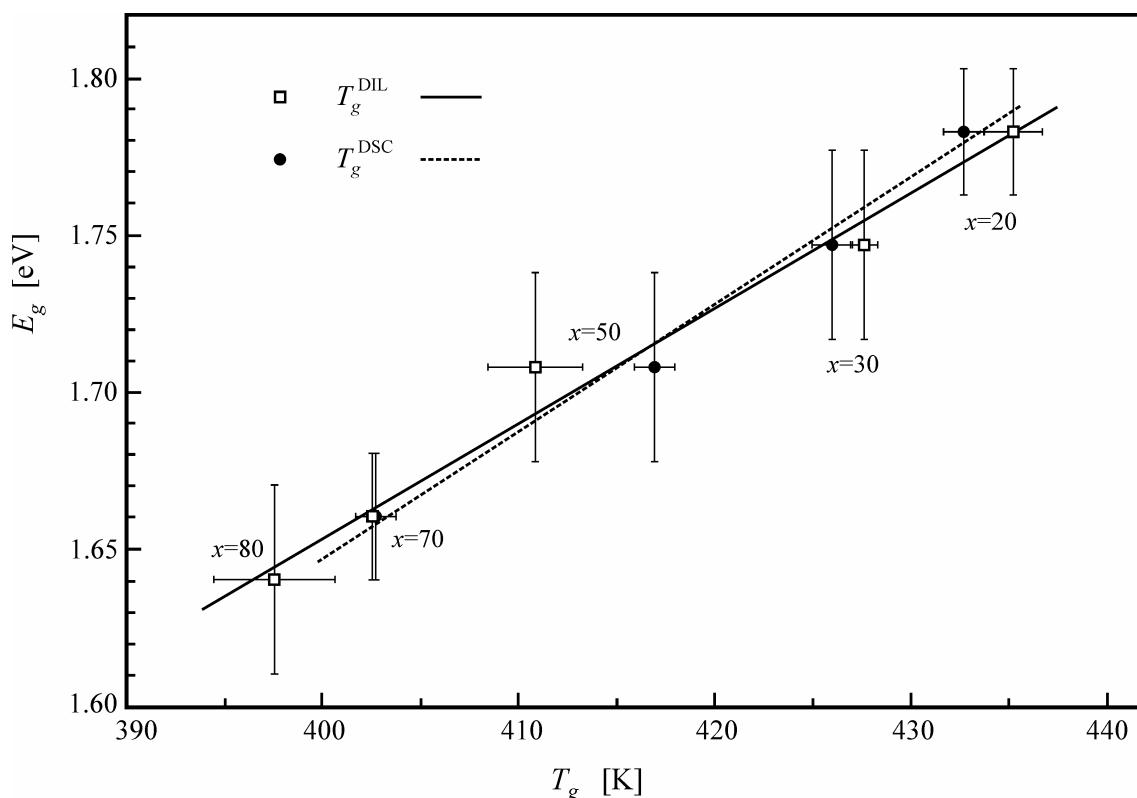
sa koeficijentom korelacije 0.997.



Slika 5.24. Zavisnost širine optičkog procepa E_g^{opt} od sastava stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

Ovakvo ponašanje je karakteristično za čvrste rastvore u kojima elementi iz istih grupa Periodnog sistema, pri postepenoj promeni međusobnog odnosa u sastavu, zamenjuju mesta u okviru iste strukturne jedinice. Ovde je, donekle, situacija nešto složenija pošto se i As i Sb, ali i S i Se, paralelno i samo delimično međusobno zamenjuju u strukturnoj mreži uz pojavu novih strukturnih grupa u sastavima sa većim sadržajem Sb, S i I. Iz tog razloga odstupanja od pravolinjske zavisnosti raznih fizičkih veličina od sastava (u ovom slučaju širine optičkog procepa E_g^{opt}) mogu biti i veća nego u slučaju pravih čvrstih rastvora.

Konačno treba ukazati i na činjenicu da se u amorfnim i staklastim materijalima često uočava korelacija između onih fizičkih parametara koji su funkcija strukture i jačine njene povezanosti. Hemijske veze (bilo heteronuklearne ili homonuklearne) su u neuređenim sistemima statističke prirode i kao takve ih treba i razmatrati, preko kohezione energije u datim sastavima. U sistemu stakala $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ zapažena je povezanost veličine širine optičkog procepa E_g^{opt} sa karakterističnom temperaturom faznog prelaza ostakljavanja – T_g , koja na izvestan način predstavlja indikator čvrstine u povezanosti strukturne rešetke. Na slici 5.25. je prikazana ova zavisnost $E_g^{opt} = f(T_g)$ za dve grupe podataka. Jedni podaci se odnose na temperature dobijene u diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetriji pri brzinama grejanja od 10 K/min (simbol ● i isprekidana linija), T_g^{DSC} (tabela 4.16.), a drugi na dilatometrijske temperature ostakljavanja (simbol □ i puna linija), T_g^{DIL} (tabela 4.20.). I jedni i drugi podaci veoma dobro zadovoljavaju linearnu međuzavisnost.

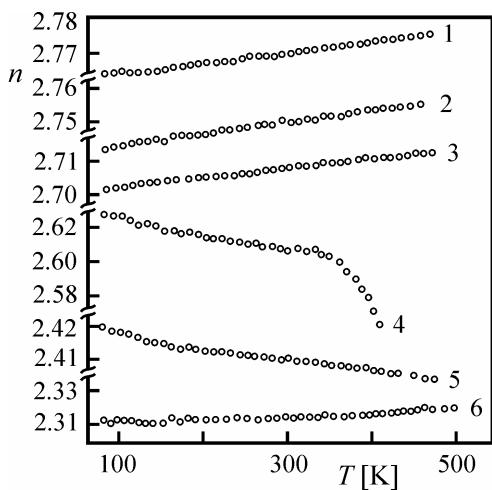


Slika 5.25. Međuzavisnost širine optičkog procepa E_g^{opt} i temperature ostakljavanja T_g u staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

5.5. Disperzija indeksa prelamanja

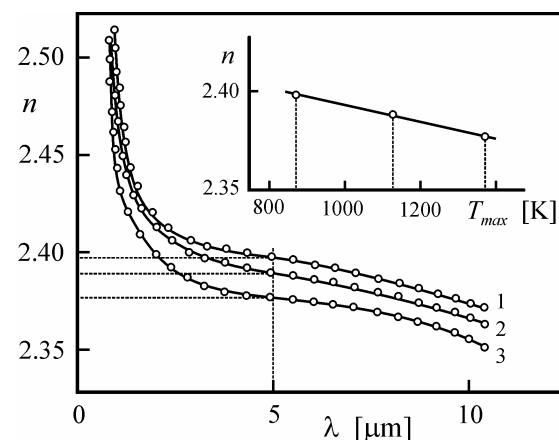
Drugo važno optičko svojstvo materijala predstavlja indeks prelamanja. Korišćenje amorfnih i staklastih materijala, pa u tom smislu i halkogenidnih staklastih poluprovodnika, u optoelektronici kao aktivnih i pasivnih elemenata ukazuje na neophodnost ispitivanja disperzionih i temperaturnih zavisnosti indeksa prelamanja. Ovakva merenja pružaju, sa praktične strane, veoma važne informacije, jer se time otvara perspektiva dobijanja materijala sa željenim karakteristikama. Tu posebno treba istaći mogućnost tzv. strukturno-tehnološke modifikacije stakala koja podrazumeva "oblikovanje" osobina (između ostalog i optičkih) unutar nekih granica pomoću promene režima sintetisanja ili variranjem sastavnih komponenti. Na slici 5.26. je prikazan primer kako se, recimo, promenom međusobnog odnosa sastavnih elemenata (krive 1-4) ili promenom sastava (krive 5 i 6) može uticati na temperaturnu zavisnost indeksa prelamanja $n(T)$ [426]. Uočava se da se tako mogu dobiti stakla sa pozitivnim ili negativnim temperaturnim koeficijentom promene indeksa prelamanja, pa čak i stakla koja u širem temperaturnom intervalu karakteriše konstantna vrednost n .

Sa druge strane, promenom uslova sinteze se može uticati, na primer, na oblik i položaj disperzione krive $n(\lambda)$, što je slučaj i sa drugim optičkim karakteristikama, kao što je apsorpciona granica i širina optičkog procepa E_g^{opt} (slika 5.5.). Na slici 5.27. je ilustrovan rezultat strukturno-tehnološke modifikacije stakla As_2S_3 koji pokazuje kako brzina hlađenja q i maksimalna temperatura režima sinteze T_{max} mogu uticati na disperziju indeksa prelamanja [404].



Slika 5.26. Zavisnost $n(T)$ pri $\lambda=3 \mu\text{m}$ za stakla [426]:

- 1 – As_2Se_3 ; 2 – $As_{45}Se_{55}$;
- 3 – As_2Se_2 ; 4 – As_2Se_5 ;
- 5 – As_2S_3 ; 6 – $GeSe_2$.



Slika 5.27. Disperzione krive stakla As_2S_3 dobijenog u različitim režimima sinteze (brzina hlađenja q i maksimalna temperatura sinteze T_{max} opadaju u smeru 3→2→1) [404]:

- 1 – režim q_1 , T_{max1} ; 2 – režim q_2 , T_{max2} ;
- 3 – režim q_3 , T_{max3} .

U isečku je zavisnost n pri $\lambda=5 \mu\text{m}$ od temperature sinteze T_{max} .

Kao što je rečeno, indeks prelamanja se, kao i mnoge druge fizičke veličine, menja sa temperaturom i ta promena se naziva termooptički efekat. Najčešći model koji opisuje zavisnost $n(T)$ kod stakala, model Prod'homme-a [427], uzima u obzir dva glavna doprinosa: termičku ekspanziju materijala i elektronsku polarizabilnost. Srednja elektronska polarizabilnost P je jedna od najvažnijih veličina koja povezuje indeks prelamanja n , gustinu materijala ρ i frekvenciju upadnih fotona ω [428]. Takva veza se može izraziti, recimo, relacijom Lorentz-Lorenz-a [429]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A \rho}{3\epsilon_0 M} P \quad (5.22)$$

gde je N_A – Avogadrovo broj, ϵ_0 – dielektrična permitivnost vakuma i M – molarna masa. Diferenciranjem ove jednačine Prod'homme je dobio za tzv. termooptički koeficijent sledeći izraz:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_P \frac{d\rho}{dT} + \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_\rho \frac{dP}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 1)}{6n} (\phi - \beta) \quad (5.23)$$

gde su termički koeficijent zapreminskog širenja β i termički koeficijent promene polarizabilnosti ϕ dati preko:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad \phi = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad (5.24)$$

Obično se uzima da je P nezavisno od gustine materijala [430], ali u skorije vreme uočena veza između n i ρ [431-433] ukazuje da je srednja polarizabilnost funkcija i temperature i gustine, pa se relacija Prod'homme-a dopunjava još jednim članom [428].

Disperzija indeksa prelamanja je, u opštem slučaju, nelinearna i nemonotona funkcija talasne dužine ili energije upadnih fotona elektromagnetskog zračenja. Normalna disperzija (slučaj $(dn/d\lambda) < 0$) se zapaža u oblasti optičke transparencije materijala, dok je anomalna disperzija karakteristična za oblasti spektra u kojima materijal intenzivno apsorbuje svetlost [434].

Za analizu ponašanja indeksa prelamanja sa promenom talasne dužine koristi se nekoliko modela. Prvi od njih je klasična Cauchy-jeva relacija [429], čiji tročlani oblik glasi:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (5.25)$$

Cauchy-jevi parametri a , b i c predstavljaju karakteristiku materijala. Iako gornji oblik funkcije dobro opisuje ponašanje disperzije u širem intervalu talasnih dužina, teško je pripisati jasan fizički smisao njenim parametrima [435]. Iz tog razloga Cauchy-jeva

jednačina nije našla širu primenu kod amorfnih i staklastih materijala, osim kao sredstvo za interpolaciju i ekstrapolaciju eksperimentalnih rezultata, naročito u oblastima spektra u okolini apsorpcione granice.

Drugi model za analizu disperzije indeksa prelamanja je model Sellmeier-a [429], koji počiva na teoriji elektronskih oscilatora i čija jednačina ima opšti oblik:

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (5.26)$$

gde su Sellmeier-ovi koeficijenti A_i – empirijske konstante (“sile oscilatora”), a λ_i – talasne dužine koje odgovaraju sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilatora [1]. Na njih značajno utiče struktura materijala, uslovi sinteze, kao i spoljašnji uslovi (pre svega temperatura). U osnovi ovog modela je pretpostavka da elektroni kondenzovanih sredina osciluju frekvencijama u vidljivoj i UV oblasti, kao i da je električna polarizabilnost strukturnih jedinica funkcija frekvencije polja. Sumiranje u ovoj relaciji se vrši po svim svojstvenim stanjima oscilatora kondenzovanog sistema. Potpuno ispravnom se, međutim, pokazala aproksimacija koja uzima da dominantni valentni elektroni u materijalu (vezani i lokalizovani se isključuju iz razmatranja) osciluju vrlo bliskim, praktično istim frekvencijama. U tom slučaju se gornja jednačina svodi na oblik [434]:

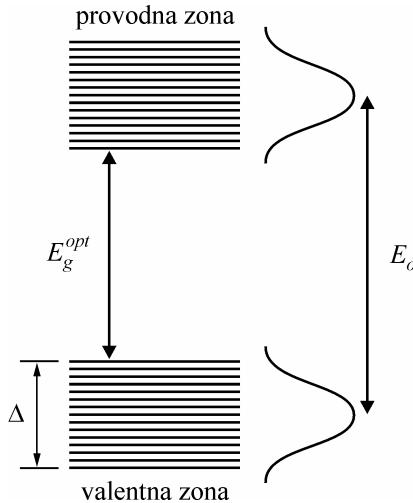
$$n^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_o^2} \quad (5.27)$$

gde A – predstavlja ukupnu silu oscilatora, a λ_o – talasnu dužinu prosečne svojstvene frekvencije oscilatora.

Konačno, najčešće korišćeni model koji opisuje zavisnost $n(\lambda)$, odnosno $n(\hbar\omega)$ u oblasti transparencije (*subgap transitions*) u slučaju staklastih materijala je tzv. jednooscilatorni model koji su razvili Wemple i DiDomenico [436,437] i koji predstavlja modifikaciju jednačine Sellmeier-a:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - E^2} \quad (5.28)$$

gde je $E=\hbar\omega$ energija upadnih fotona. Prednost korišćenja jednooscilatorne jednačine za fitovanje eksperimentalnih podataka indeksa prelamanja je u tome što omogućava fizičku interpretaciju merenih rezultata. Parametar E_o u ovoj jednačini je energija efektivnog disperzionog oscilatora i predstavlja meru energijske razlike između tzv. “centara mase” (“centers of gravity”) valentne i provodne zone i indikator je za kvantifikaciju prosečnog procepa materijala (slika 5.28.) [435]. Parametar prosečne veličine procepa daje informaciju o “ukupnoj” strukturi zona i razlikuje se od konvencionalnog Tauc-ovog optičkog procepa, koji izražava optičke osobine u blizini apsorpcione granice materijala. Lokalizovana stanja u



Slika 5.28. Pojednostavljena šema dvozonskog modela poluprovodnika:

E_g^{opt} – optički procep;

E_o – prosečni procep; Δ – širina zona [162].

predstavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza. Praktično nije zavisan niti od E_o niti od zapreminske gustine valentnih elektrona i za mnoga kovalentna i jonska jedinjenja zadovoljava jednostavnu empirijsku relaciju:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (5.30)$$

gde je $\beta = 0.37 \pm 0.04$ eV za kovalentna jedinjenja i $\beta = 0.26 \pm 0.03$ eV za jedinjenja sa jonskom vezom [436,437]. Veličina N_c predstavlja efektivni koordinacioni broj katjona koji su najbliži susedi anjona, tj. katjona koji okružuju anjon, Z_a je formalna valenca anjona, a N_e je efektivni broj valentnih elektrona po anjonu (uzimaju se u obzir svi elektroni spolašnje nepotpunjene elektronske ljuške). Najveći uticaj na veličinu disperzionog parametra E_d imaju atomi u najbližem okruženju. Gubitak uređenosti udaljavanjem od I koordinacione sfere u amorfnim i staklastim materijalima nema značajnog efekta na E_d , pa prema tome ni dominantne uloge u oblikovanju optičkih osobina [437]. Ovaj model analize ponašanja disperzije indeksa prelamanja pokazuje mala odstupanja od eksperimentalnih vrednosti približavanjem apsorpcionoj granici, pa je time donekle ograničena njegova primena na oblast transparencije materijala.

5.5.1. Rezultati merenja indeksa prelamanja

Za potrebe merenja indeksa prelamanja na masivnim uzorcima stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ na sobnoj temperaturi korišćena je direktna metoda prizme. Zasniva se na merenju ugla skretanja monohromatskog snopa svetlosti na prizmi pripremljenoj od materijala koji se analizira (slika 5.29.). Pod uslovom da svetlost pada normalno na jednu stranu prizme čiji je ugao pri vrhu ϕ , na izlasku iz prizme dolazi do skretanja snopa za neki ugao δ u odnosu na upadni pravac, pa važi sledeća relacija za indeks prelamanja materijala:

repovima provodne i valentne zone u strukturno neuređenim čvrstim telima mogu imati snažan uticaj na optičku apsorpciju i usled toga smanjuju optički procep. S obzirom na to, ako imaju malu polarizabilnost, to će povećati Urbach-ov rep na apsorpcionoj krivoj, ali na prosečan procep E_o će imati neznatan uticaj [435]. Veličina parametra E_o stoji u izvesnoj proporcionalnosti sa širinom optički zabranjene zone [438,439]:

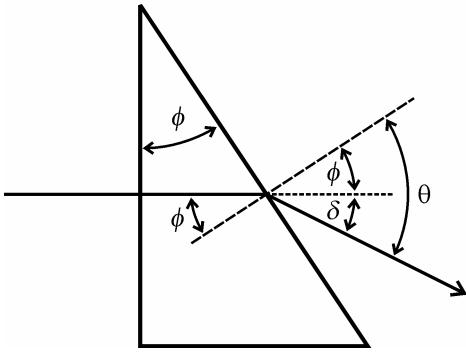
$$E_o \approx 2 E_g^{opt} \quad (5.29)$$

Drugi parametar jednooscilatornog modela Wemple-a i DiDomenico-a E_d , ili tzv. disperzioni parametar,

$$n = \frac{\sin(\phi + \delta)}{\sin \phi} \quad (5.31)$$

Za ovakvu postavku eksperimenta moguće je orijentaciono proceniti maksimalni ugao prizme ϕ pri kojem se zrak neće vraćati u prizmu:

$$\theta_{\max} = (\phi + \delta)_{\max} = 90^\circ \Rightarrow n = \frac{1}{\sin \phi} \Rightarrow \phi \leq \arcsin \frac{1}{n} \quad (5.32)$$



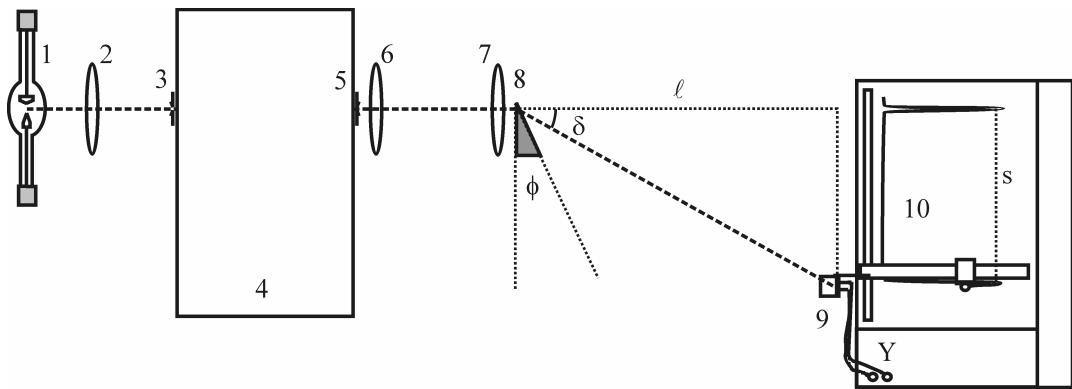
Slika 5.29. Prelamanje na prizmi

Tabela 5.3. Uglovi prizmi stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

x [at. %]	ϕ [$^\circ$]
20	15.70
30	15.53
50	15.63
70	14.40
80	14.63

Za indekse prelamanja koji u vidljivoj oblasti spektra iznose ne više od $n=3$, maksimalni ugao pri vrhu prizme treba da je oko 19.5° . Ovaj uslov se može zadovoljiti primenom posebnog držača pri obradi materijala ispitivanog stakla za prizmu koji ima definisan ugao nagiba od oko 16° . Slično pravljenju pločica za potrebe snimanja spektara transparencije, i u slučaju prizme se uzorci prvo pažljivo biraju i kontrolišu pod optičkim mikroskopom radi izbegavanja nepravilnosti ili nehomogenosti na površini, a zatim se oblikuju i poliraju do optičkog sjaja uz pomoć abrazivnih prahova različite krupnoće zrna (260 – $28 \mu\text{m}$) i praha Al_2O_3 (veličine zrna oko $0.3 \mu\text{m}$). Ugao prizmi je određen pomoću dvokružnog optičkog goniometra Enraf-Nonius Y-881 sa tačnošću $\pm 1'$. Merenja su na svakoj prizmi vršena po nekoliko puta na različitim mestima, a rezultati su usrednjeni (tabela 5.3.).

Aparatura za merenje indeksa prelamanja na prizmi šematski je prikazana na slici 5.30. Ulogu svetlosnog izvora ima ksenonska lampa i svetlosni snop propušten kroz sabirno sočivo usmerava se na ulaznu pukotinu monohromatora SPM2 (Carl Zeiss, Jena) sa optičkom rešetkom. Kolinisan monohromatski snop pada normalno na prizmu koja je postavljena na goniometarsku glavu i prethodno centrirana. Za detekciju prelomljenog zraka svetlosti koriste se dve fotodiode: Si-dioda za opseg talasnih dužina od 700 – 1200 nm i Ge dioda za opseg od 1200 – 1800 nm . Fotodiode su čvrsto vezane za pokretni deo XY-plotera Philips PM 8120, što omogućava njihovo pomeranje duž X-ose plotera. Signal iz fotodioda se dovodi na Y-ulaz plotera i simultano se zapisuje intenzitet fotostruje pri pomeranju fotodioda duž X-ose, koja je normalna na upadni snop. Za određivanje ugla prelamanja δ meri se rastojanje prizme od fotodioda ℓ i rastojanje između zapisanih linija na ploteru koje potiču od direktnog i prelomljenog snopa svetlosti:



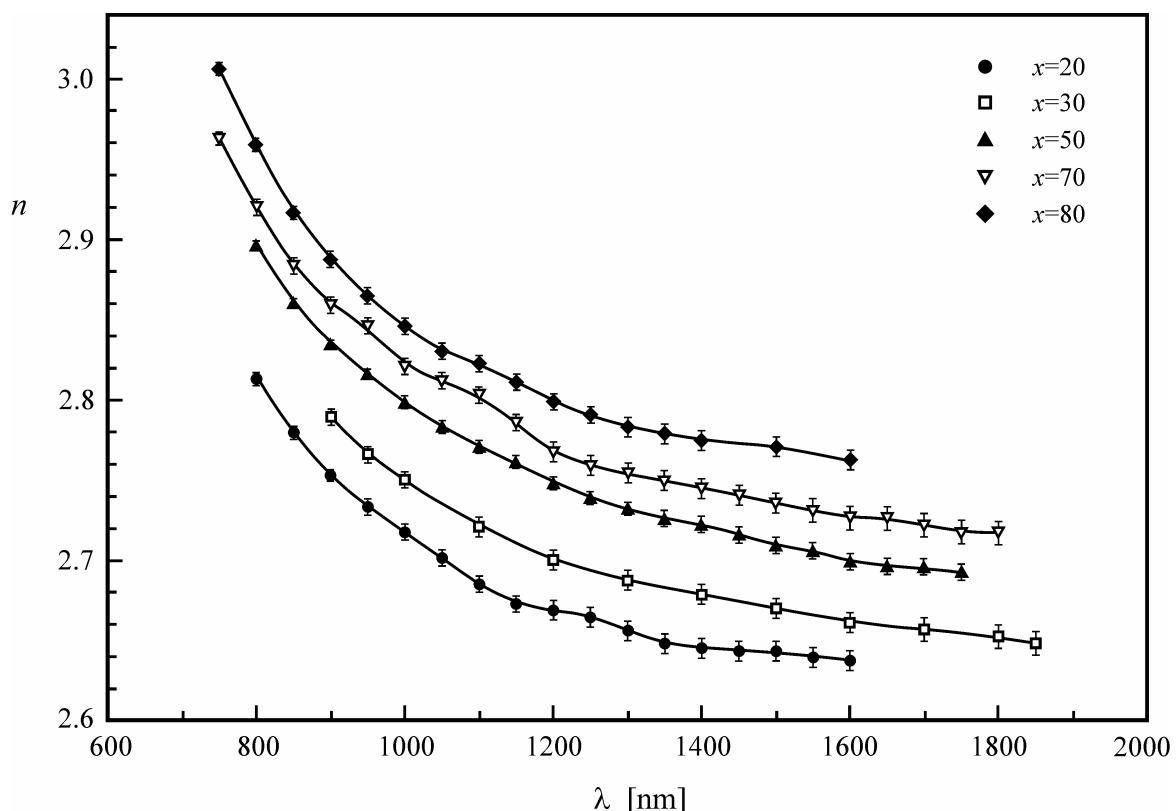
Slika 5.30. Šema aparature za merenje indeksa prelamanja:

1 – izvor svetlosti; 2, 6, 7 – kondenzorska sočiva; 3, 5 – ulazna i izlazna pukotina;
4 – monohromator; 8 – prizma; 9 – fotodioda; 10 – XY pisač.

$$\delta = \arctg \frac{s}{\ell} \quad (5.33)$$

U tabeli 5.4. su date vrednosti izmerenih indeksa prelamanja za sve ispitivane sastave sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Na slici 5.31. su prikazane eksperimentalne zavisnosti $n(\lambda)$ u intervalu talasnih dužina od 750–1850 nm, tj. u oblasti transparentnosti uzorka.

Kod svih stakala zavisnosti imaju oblik normalne disperzije, a same vrednosti indeksa su u okviru karakterističnih za halkogenidna stakla sličnog sastava. Sa porastom



Slika 5.31. Zavisnost indeksa prelamanja n od talasne dužine λ stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Tabela 5.4. Vrednosti indeksa prelamanja za stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

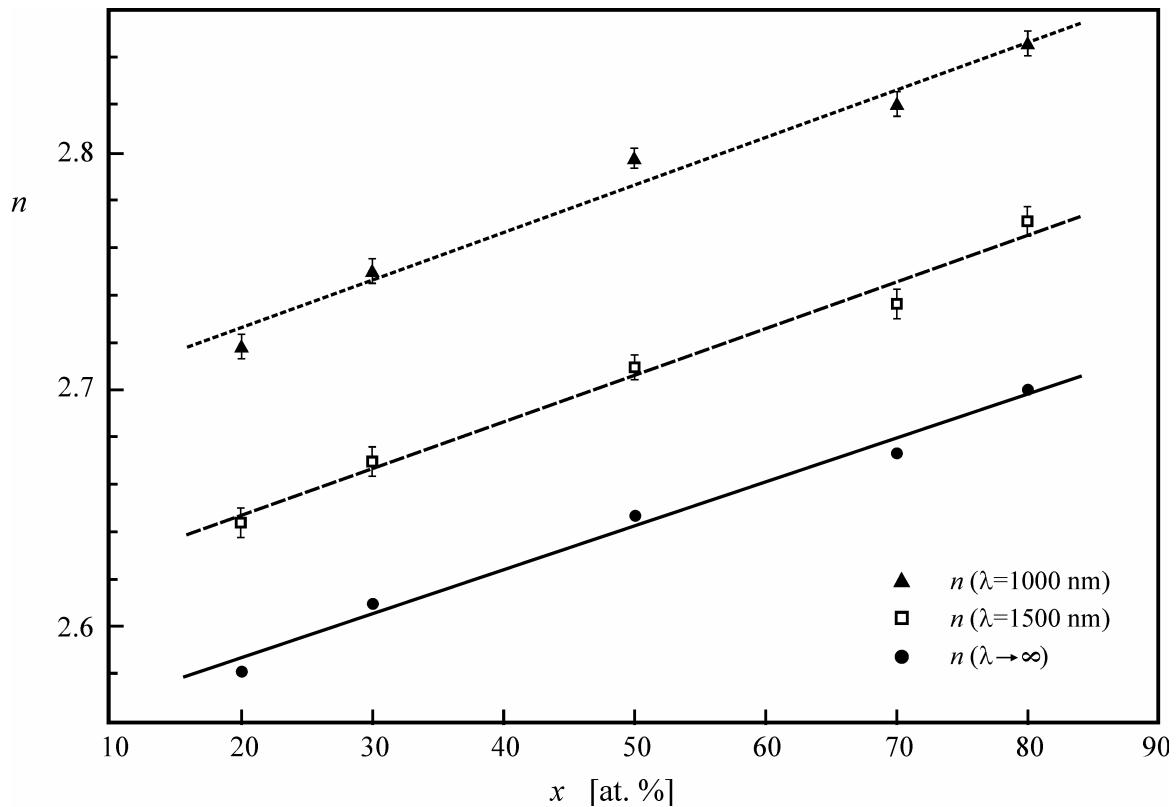
λ [nm]	n				
	$x=20$	$x=30$	$x=50$	$x=70$	$x=80$
750				2.963(4)	3.006(4)
800	2.813(4)		2.896(3)	2.920(5)	2.959(4)
850	2.780(4)		2.860(3)	2.884(5)	2.916(4)
900	2.753(4)	2.790(5)	2.834(3)	2.859(5)	2.887(5)
950	2.734(5)	2.766(5)	2.816(3)	2.846(5)	2.865(5)
1000	2.718(5)	2.750(5)	2.798(4)	2.820(5)	2.846(5)
1050	2.702(5)		2.783(4)	2.812(5)	2.830(5)
1100	2.686(5)	2.721(6)	2.770(4)	2.803(5)	2.823(5)
1150	2.673(5)		2.761(4)	2.785(5)	2.811(5)
1200	2.669(6)	2.700(6)	2.748(4)	2.768(6)	2.799(5)
1250	2.665(6)		2.739(4)	2.759(6)	2.791(5)
1300	2.656(6)	2.687(6)	2.732(4)	2.754(6)	2.783(6)
1350	2.648(6)		2.726(5)	2.750(6)	2.779(6)
1400	2.645(6)	2.679(6)	2.723(5)	2.745(6)	2.775(6)
1450	2.644(6)		2.716(5)	2.740(6)	
1500	2.644(6)	2.670(6)	2.709(5)	2.736(6)	2.771(6)
1550	2.639(6)		2.706(5)	2.731(7)	
1600	2.638(6)	2.661(6)	2.699(5)	2.727(7)	2.763(6)
1650			2.696(5)	2.727(7)	
1700		2.657(7)	2.696(5)	2.722(7)	
1750			2.693(5)	2.717(7)	
1800		2.653(7)		2.717(7)	
1850		2.648(7)			

učešća antimona sumpora i joda, tj. sa usložnjavanjem sastava indeks prelamanja postepeno raste i pokazuje suprotan trend od promene širine optičkog procepa. Na slici 5.32. predstavljene su zavisnosti indeksa prelamanja u funkciji sastava stakala (pri $\lambda=\text{const.}$) i može se zapaziti da vrlo dobro zadovoljavaju linearan oblik korelacije. Dve zavisnosti se odnose na indekse pri talasnim dužinama od 1000 nm i 1500 nm, a treća se odnosi na vrednosti n za talasne dužine $\lambda \rightarrow \infty$, odnosno za energije fotona $\hbar\omega=0$, i dobijene su u disperzionoj analizi Wemple-DiDomenico-a. (poglavlje 5.5.2., tabela 5.7.). Analitički izrazi ovih zavisnosti $n(x)$, koje se odnose na izabrane talasne dužine, date su sledećim relacijama:

$$n(1000 \text{ nm}) = 2.686(10) + 0.0020(2)x \quad (5.34)$$

$$n(1500 \text{ nm}) = 2.607(8) + 0.0020(2)x \quad (5.35)$$

$$n(\infty) = 2.549(7) + 0.0019(1)x \quad (5.36)$$



Slika 5.32. Zavisnost indeksa prelamanja n od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

5.5.2. Disperzione analize indeksa prelamanja

Cauchy-jeva analiza

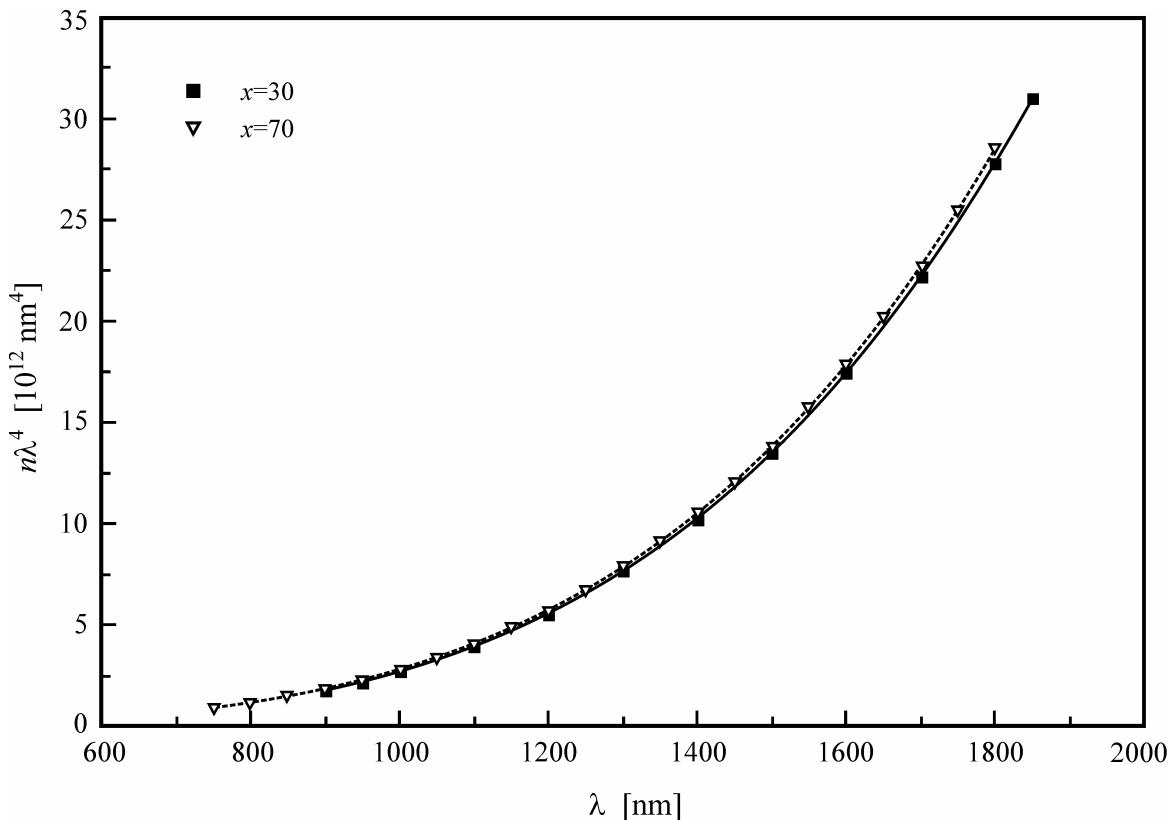
Prva primenjena analiza disperzije indeksa prelamanja se odnosi na Cauchy-jevu relaciju (jednačina (5.25)). U tom smislu je izvršeno fitovanje eksperimentalnih vrednosti preko tročlane polinomne funkcije četvrtog stepena oblika:

$$n\lambda^4 = a\lambda^4 + b\lambda^2 + c \quad (5.37)$$

Na slici 5.33. je primer dvaju krivih za stakla ispitivanog sistema. Kako se vrednosti indeksa malo razlikuju od sastava do sastava, to su i krive tipa (5.37) međusobno vrlo bliske. Na ovaj način su dobijeni Cauchy-jevi koeficijenti, koji predstavljaju karakteristiku materijala i koji su dati u tabeli 5.5. Vrednosti koeficijenta a su, u stvari, indeksi prelamanja za talasne dužine $\lambda \rightarrow \infty$,

Tabela 5.5. Parametri Cauchy-jeve disperzione analize stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	a	$b [10^5 \text{ nm}^2]$	$c [10^{10} \text{ nm}^4]$
20	2.6177	0.2279	7.0968
30	2.6132	1.1908	1.5724
50	2.6442	1.4274	1.1283
70	2.6504	1.1683	2.6504
80	2.7322	0.5677	5.6448



Slika 5.33. Zavisnost $n\lambda^4=f(\lambda)$ za dva sastava u sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

odnosno staticki indeksi prelamanja. Uz pomoć ovih parametara moguće je sa zadovoljavajućom tačnošću interpolirati ili ekstrapolirati indekse prelamanja u oblastima talasnih dužina gde nisu izvršena merenja.

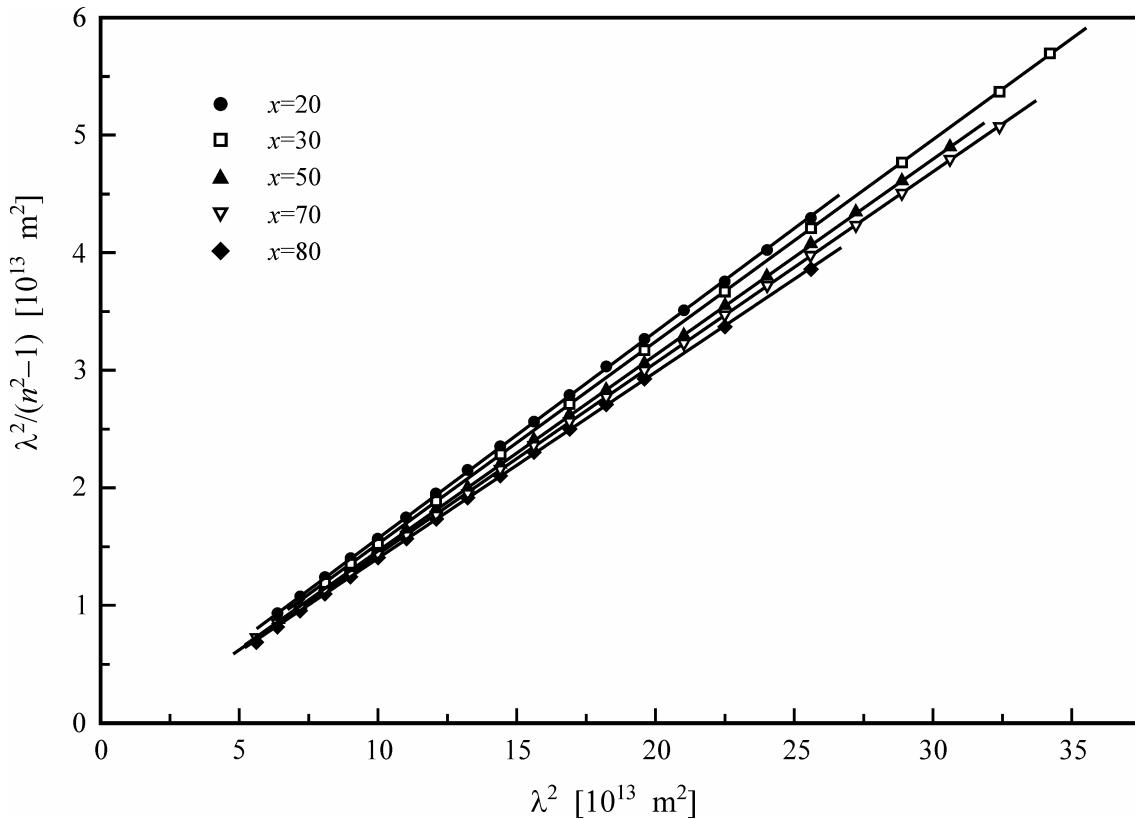
Sellmeier-ova analiza

Druga od primjenjenih analiza je Sellmeier-ov model opisan jednačinom (5.27). Da bi se odredili koeficijenti A i λ_o izvršena je linearizacija eksperimentalnih podataka preko funkcije oblika:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} \lambda^2 - \frac{1}{A} \lambda_o^2 \quad (5.38)$$

Tabela 5.6. Parametri Sellmeier-ove disperzije analize stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	A	λ_o [nm]	v_o [10^{14} Hz]	E_o [eV]	n_∞
20	5.689 ± 0.013	326 ± 6	9.18	3.80 ± 0.06	2.586 ± 0.003
30	5.822 ± 0.005	334 ± 3	8.98	3.71 ± 0.03	2.612 ± 0.001
50	6.002 ± 0.004	348 ± 2	8.62	3.57 ± 0.02	2.646 ± 0.001
70	6.146 ± 0.006	343 ± 3	8.75	3.62 ± 0.03	2.673 ± 0.001
80	6.323 ± 0.014	335 ± 5	8.96	3.70 ± 0.05	2.706 ± 0.003



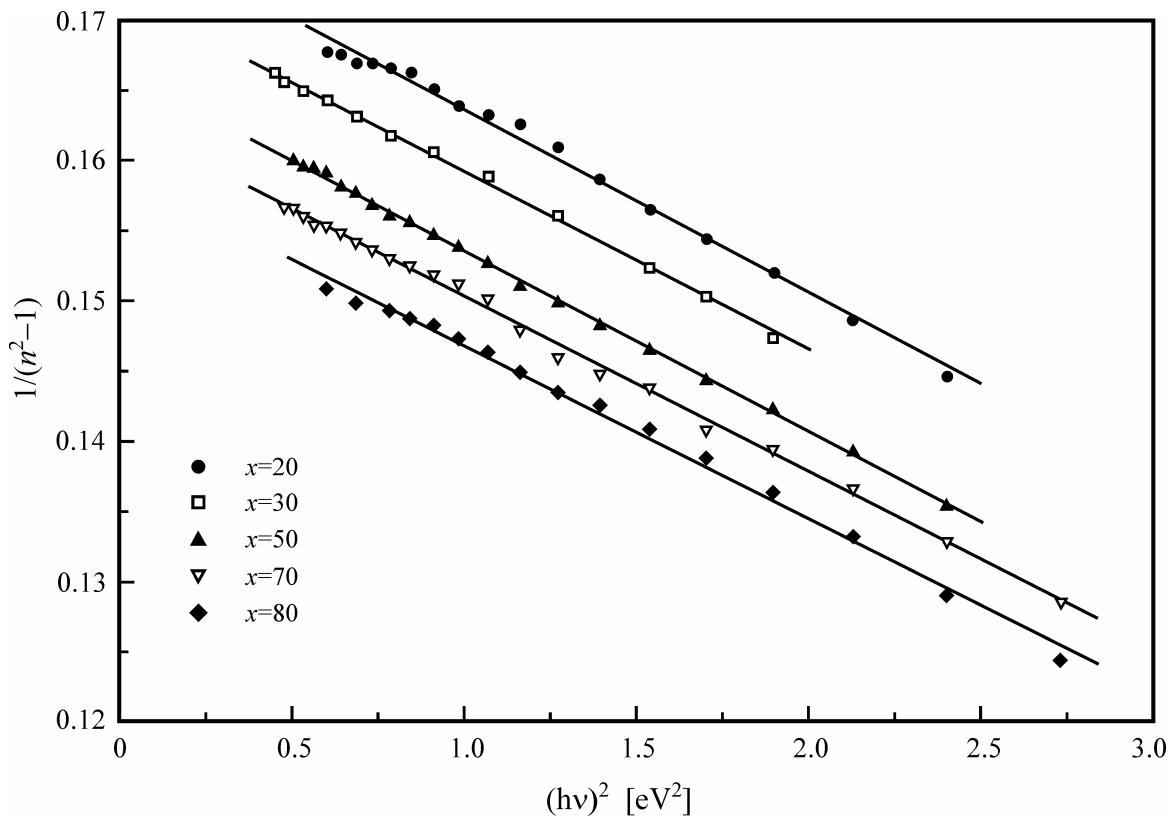
Slika 5.34. Zavisnost $\lambda^2/(n^2-1)=f(\lambda^2)$ za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

Na slici 5.34. prikazane su ove zavisnosti za sve sastave stakala. Korelacioni koeficijenti su u svim slučajevima bili veoma visoki. Iz preseka sa ordinatnom osom i nagiba ovih pravolinijskih zavisnosti dobijene su veličine Sellmeier-ovih koeficijenata (tabela 5.6.), a na osnovu njih su izračunate sledeće veličine: indeks prelamanja za talasne dužine $\lambda \rightarrow \infty$ (određuje se kao $n_\infty = \sqrt{1+A}$), srednja frekvencija elektronskih oscilatora ($v_o = c/\lambda_o$; c je brzina svetlosti u vakuumu) i odgovarajuća energija $E_o = h\nu_o$.

Sve vrednosti talasnih dužina λ_o i odgovarajućih frekvencija v_o odnose se na vidljivu i blisku UV oblast spektra (od 326 nm do 348 nm) što je saglasno teorijskim prepostavkama za ovaj disperzionalni model. Statički indeksi prelamanja n_∞ pokazuju tendenciju blagog porasta sa promenom sastava. Iako se malo razlikuju od rezultata u Cauchy-jevoj analizi (veličine a u tabeli 5.5.), te razlike, ukupno uvezvi, ne prevazilaze vrednost od 1.2 %.

Wemple-DiDomenico analiza

Treći model analize disperzije indeksa prelamanja, koji se i najčešće koristi kod staklastih halkogenidnih poluprovodničkih materijala, je model Wemple-a i DiDomenico-a. U tom smislu se relacija (5.28) može napisati u nešto drugčijem obliku:



Slika 5.35. Zavisnost $1/(n^2-1)=f(\lambda^2)$ za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

$$\frac{1}{n^2-1} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{1}{E_o E_d} E^2 \quad (5.39)$$

Funkcija $(n^2-1)^{-1}=f(E^2)$ predstavlja linearnu zavisnost, čiji parametri se i traže u ovoj analizi. Na slici 5.35. prikazane su pomenute zavisnosti dobijene na osnovu eksperimentalnih rezultata, sa prilično visokim koeficijentima korelacije. U tabeli 5.7. su date veličine energije efektivnog disperzionog oscilatora E_o (ili prosečne širine procepa, koja uzima u obzir i širine zona između kojih se prelaz vrši) i disperzionog parametra E_d , koji je mera jačine međuzonskih optičkih prelaza.

Parametar E_o ne pokazuje značajnu promenu sa promenom sastava stakala, mada sastavi koji sadrže više antimona karakterišu nešto niže vrednosti prosečnog energijskog

Tabela 5.7. Parametri Wemple-DiDomenico-ve disperzione analize stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	E_o [eV]	E_d [eV]	$E_d/E_o \equiv A$	$n(0)$	λ_o [nm]	v_o $[10^{14} \text{ Hz}]$	E_g^{opt} [eV]	E_o / E_g^{opt}
20	3.68(4)	20.84(23)	5.66	2.581(2)	337(4)	8.90	1.78(2)	2.07(3)
30	3.68(2)	21.40(14)	5.82	2.610(1)	337(2)	8.90	1.75(3)	2.10(4)
50	3.59(1)	21.56(8)	6.01	2.647(1)	345(1)	8.68	1.71(3)	2.10(4)
70	3.61(2)	22.17(13)	6.14	2.673(1)	344(2)	8.73	1.66(2)	2.17(3)
80	3.59(4)	22.57(23)	6.29	2.700(3)	345(3)	8.69	1.64(3)	2.19(5)

procepa. Na veličinu optičkog procepa E_g^{opt} , pa tako i na parametar E_o , svakako utiče sastav i strukturalna uređenost materijala, odnosno prosečna molarna energija hemijskih veza [440]. U slučaju ovog petokomponentnog sistema ni jedna od ovih veličina ne pokazuje nagle promene, što znači da nema ni toliko značajnih promena u strukturi i u raspodeli hemijskih veza koje bi se reflektovale na njih. Sa uvođenjem antimona, sumpora i joda, strukturne grupe Sb_2Se_3 se zamenjuju sa Sb_2S_3 , dok se selenid arsena AsSe pojavljuje u skoro svim sastavima. Činjenica je, međutim, da se u materijalima sa $x \geq 50$ at. % pojavljuje strukturalna jedinica SbSI i utiče na nešto slabiju povezanost strukturne mreže, ali očigledno je da zonska struktura ovih poluprovodničkih stakala ne trpi velike promene. Primećeno sužavanje optičkog procepa E_g^{opt} od 0.14 eV praćeno je, u ovom slučaju, veoma malim promenama prosečnog energijskog procepa E_o .

Kao što je u uvodu ovog poglavlja već rečeno, u nizu slučajeva je zapažena povezanost veličina E_o i E_g^{opt} . Najčešće je to veza oblika $E_o \approx 2E_g^{opt}$, iako ovaj odnos veoma zavisi od načina određivanja veličine optičkog procepa [435,441,442]. U pretposlednjoj koloni tabele 5.7. date su eksperimentalne vrednosti širine optičkog procepa E_g^{opt} , a u poslednjoj koloni odnos E_o/E_g^{opt} . Prosečna vrednost ovog odnosa iznosi 2.12 ± 0.04 , što je prilično dobro slaganje sa ranije uočenom empirijskom relacijom.

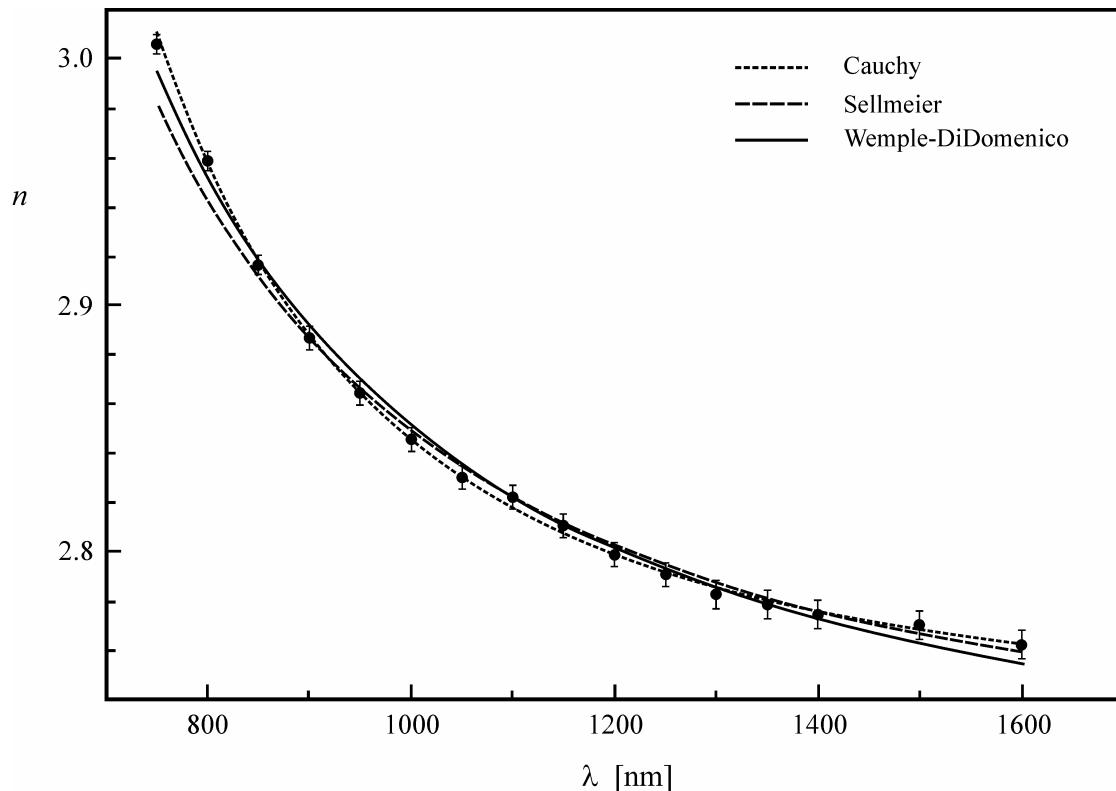
Disperzionalni parametar E_d uočljivo raste sa porastom x . Uzroci mogu biti različiti, no kad se pogleda empirijski uočena relacija (5.30), $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, čija valjanost je potvrđena kod mnogih jedinjenja, izdvaja se nekoliko faktora. U prvom redu, to je uticaj najbližeg okruženja preko promene veličine efektivnog koordinacionog broja katjona N_c , koji je najbliži sused anjonu u strukturi, ili, sa druge strane, promena u polarnosti hemijskih veza. Veći ili manji stepen jonosti veze, izražen preko veličine β utiče na krajnju vrednost disperzionog parametra. Osim toga, promena broja atoma koji imaju ulogu katjona, odnosno anjona u strukturi takođe utiče i na efektivni broj valentnih elektrona po anjonu, N_e . Ima primera u literaturi [440,443,444] da se računskim putem dode do vrednosti pomenutih parametara, pa tako i do veličine E_d^{calc} , što omogućuje upoređivanje sa eksperimentalnim vrednostima E_d i izvlačenje određenih zaključaka o mogućim dominantnim uticajima na disperzionalni parametar. Međutim, uglavnom se radi o jednostavnijim sistemima, sa jasnjom slikom o tome koji atomi imaju ulogu katjona ili anjona i kakve se promene u strukturi dešavaju u tim sistemima. U petokomponentnom sistemu $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$, sa mnoštvom strukturalnih jedinica koje dolaze do izražaja u sastavima sa $x \geq 50$ at. %, teško je pokazati koji od navedenih uticaja je presudan za promene parametra E_d , ali se najverovatnije radi o sprezi nekoliko faktora.

Vrednosti statičkog indeksa prelamanja n_∞ (za vrednosti energija upadnih fotona $E=\hbar\omega=0$, tj. za talasne dužine $\lambda \rightarrow \infty$) na osnovu modela disperzije analize Wemple-DiDomenico-a mogu se izračunati iz relacije $n_\infty = \sqrt{1 + E_d/E_o}$. Zavisnost ovog parametra

od sastava prikazana je na slici 5.32. Ona je linearna i vrlo dobro prati zavisnosti eksperimentalnih vrednosti indeksa prelamanja, $n(x)$, za talasne dužine 1000 nm i 1500 nm. Neki autori [440,443] ove promene povezuju sa promenama u međusobnom odnosu broja atoma različitih polarizabilnosti u sastavima stakala. Polarizabilnost antimona i joda (sa atomskim radijusima 145 pm i 133 pm, respektivno [107]), koji se postepeno uvode u sastav, veća je od polarizabilnosti arsena i selena (sa atomskim radijusima 122 pm i 116 pm, respektivno). Prisustvo atoma sa većom polarizabilnošću (i većim atomskim radijusima) doprinosi povećanju indeksa prelamanja. Promene nisu velike, jer se sa uvođenjem atoma Sb i I istovremeno uvodi i sumpor (sa atomskim radijusom od 104 pm), koji ima manju polarizabilnost od atoma As i Se, pa se efekti donekle kompenzuju.

Pored toga, odnos parametara E_d/E_o , koji je takođe dat u tabeli 5.7., po značenju je upravo jednak parametru A iz Sellmeier-ove disperzione analize i za sve sastave stakala se ove veličine međusobno dobro slažu, što govori o ispravnosti oba pristupa u analizi indeksa prelamanja. U istoj tabeli se mogu videti i vrednosti za talasne dužine λ_o i odgovarajuće srednje frekvencije oscilovanja elektronskih oscilatora v_o , koje takođe minimalno odstupaju od vrednosti dobijenih u Sellmeier-ovoj analizi.

Na kraju, radi poređenja uspešnosti ovih disperzionih analiza na slici 5.36. su, kao primer, zajedno predstavljene krive disperzije indeksa prelamanja $n(\lambda)$ za staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$. Uočava se odlična korelacija između eksperimentalnih vrednosti i analitičkih krivih, a najbolje poklapanje i najmanja odstupanja u celom intervalu talasnih dužina pokazuje Cauchy-jev model.



Slika 5.36. Krive disperzije $n(\lambda)$ iz različitih modela disperzione analize za staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}(\text{SbSI})_{80}$.

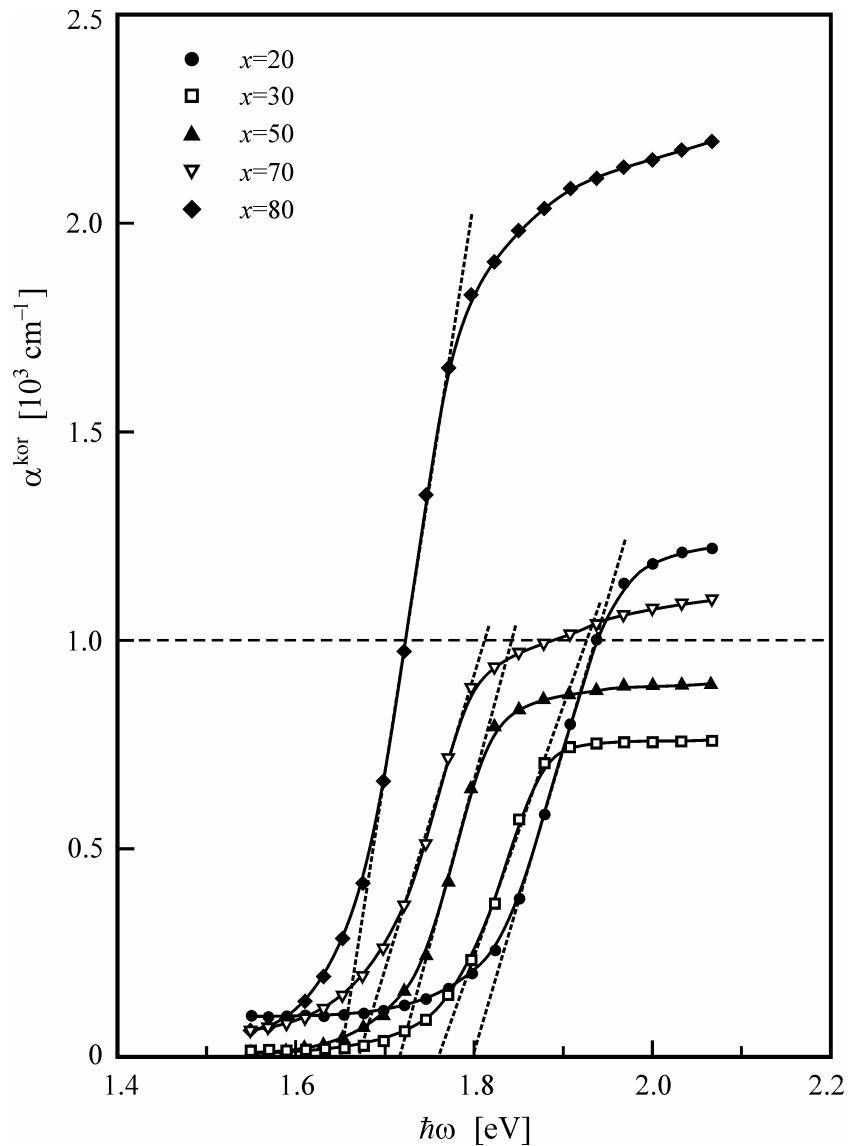
5.5.3. Indeks prelamanja i korekcija apsorpcionih krivih

Rezultati merenja indeksa prelamanja se mogu iskoristiti za korekciju apsorpcionih krivih $\alpha(\hbar\omega)$ kod ispitivanih stakala zbog uticaja refleksije. Naime, apsorpcione krive na slikama 5.17.–5.22. dobijene su iz spektara transparentnosti bez uzimanja u obzir postojeće refleksije na planparalelnim pločicama uzoraka stakala. Delimična refleksija se može izračunati preko izraza (5.16), a za to su neophodni podaci za indeks prelamanja i u oblasti gde nisu vršena njegova merenja zbog pojačane apsorpcije. Zato se može, alternativno, izvršiti ekstrapolacija funkcije $n(\lambda)$ pomoću nekog disperzionog modela. U slučaju stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ korišćen je Cauchy-jev model koji dobro simulira ponašanje indeksa prelamanja i u oblasti apsorpcione granice, za razliku od modela Sellmeier-a ili Wemple-DiDomenico-a koji pokazuju izvesna odstupanja od eksperimentalnih vrednosti kako se energije fotona približavaju oblasti apsorpcije [440,442,443]. Na osnovu Cauchy-jevih koeficijenata iz tabele 5.5. izračunate su vrednosti za n u celom intervalu talasnih dužina oko apsorpcione granice. Na osnovu njih su određene vrednosti za refleksiju R i konačno novi, korigovani koeficijenti apsorpcije čije zavisnosti od energije fotona $\alpha^{kor}(\hbar\omega)$ su prikazane na slici 5.37.

Nakon izvršenih fitovanja linearnih delova (strmina) krivih apsorpcije u oblasti apsorpcione granice izračunate su i korigovane vrednosti širine optičkog procepa za sve sastave na oba već primenjena načina – ekstrapolacijom linearog dela krive $\alpha^{kor}(\hbar\omega)$ do preseka sa apscisnom, energijskom osom ($E_g^{opt-kor}$), odnosno do preseka sa vrednošću koeficijenta apsorpcije $\alpha^{kor}=10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E_g^{03-kor}). U tabeli 5.8. su uporedno prikazane vrednosti širina optičkog procepa pre i nakon korekcije na refleksiju. Razlike između njih su minimalne u toj meri da se sa zadovoljavajućom tačnošću može koristiti i aproksimativni izraz za koeficijent apsorpcije (jednačina (5.20)) kod ovih stakala.

Tabela 5.8. Vrednosti širine optičkog procepa pre, E_g^{opt} i E_g^{03} (za $a=10^3 \text{ cm}^{-1}$), i nakon korekcije, $E_g^{opt-kor}$ i E_g^{03-kor} , na indeks prelamanja stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	E_g^{opt} [eV]	E_g^{03} [eV]	$E_g^{opt-kor}$ [eV]	E_g^{03-kor} [eV]
20	1.78 ± 0.02	1.92 ± 0.02	1.80 ± 0.03	1.94 ± 0.03
30	1.75 ± 0.03	1.91 ± 0.03	1.76 ± 0.04	1.93 ± 0.04
50	1.71 ± 0.03	1.83 ± 0.03	1.72 ± 0.04	1.84 ± 0.04
70	1.66 ± 0.02	1.80 ± 0.02	1.67 ± 0.03	1.81 ± 0.03
80	1.64 ± 0.03	1.71 ± 0.03	1.65 ± 0.03	1.72 ± 0.03



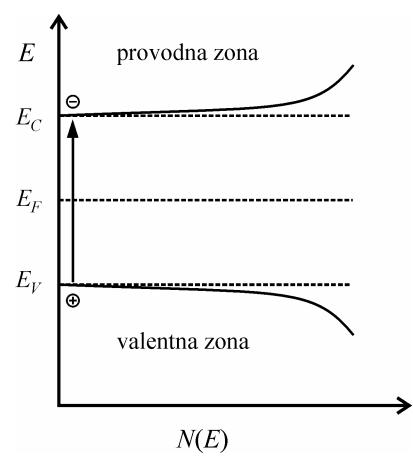
Slika 5.37. Uporedni prikaz apsorpcionih krivih $\alpha^{kor}(\hbar\omega)$ u zavisnosti od frekvencije $\hbar\omega$ [eV] za razne vrijednosti komponente SbSI (x).

6. Električne i dielektrične osobine

6.1. Električna svojstva i zonska teorija stakala

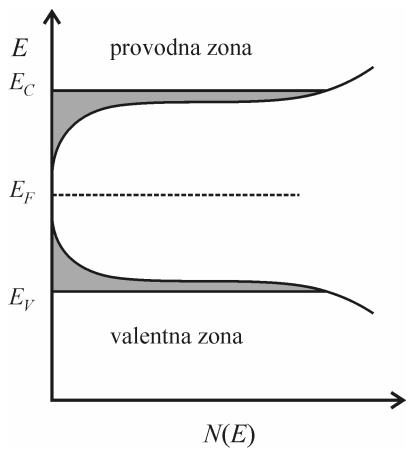
Izučavanje električnih osobina materijala, a posebno pojava prenosa nosilaca nanelektrisanja, kao i izučavanje interakcije tih materijala sa elektromagnetskim zračenjem pružaju važne informacije o karakteru i prirodi hemijskih veza između atoma i strukturnih jedinica u nekristalnim čvrstim telima [1]. Mnoga pitanja vezana za električna svojstva amorfnih i staklastih struktura mogu biti uspešno rešena jedino uz prepostavku da su i one okarakterisane zonskom raspodelom elektronskih energetskih stanja. Činjenica je da je struktura stakala određena interakcijom valentnih elektrona atoma koji grade dati materijal. Znatan deo energije ove interakcije troši se na formiranje oblasti kratkodometnog uređenja, čija struktura je bliska onoj u odgovarajućoj kristalnoj materiji. Neuređeno spajanje oblasti kratkodometnog uređenja daje zanemarljiv doprinos opštem energetskom balansu sistema. Zato se u teorijskom opisivanju hemijskih veza u amornom i staklastom stanju polazi od modela kristalnih čvrstih tela.

Opisivanje elektronskih energetskih stanja u kristalima u okviru zonskog modela Bloch-a omogućava objašnjenje postojanja kvazislobodnih elektrona u metalima i zabranjene zone između valentne i provodne zone u izolatorima i poluprovodnicima. Najvažnija osobina kristalnih poluprovodnika je postojanje jasnih granica valentne i provodne zone, odnosno naglih promena u gustini energetskih stanja $N(E)$ pri vrhu valentne i dnu provodne zone, što strogo definiše zabranjenu zonu (slika 6.1.). Unutar zona elektronska energetska stanja nisu lokalizovana [445]. Postojanje delokalizovanih stanja, po toj teoriji, vezano je za trodimenzionalnu periodičnost kristalne rešetke. Drugim rečima, posledica simetrija u strukturi kristala je elektronska energetska struktura u obliku zabranjenih i dozvoljenih zona.



Slika 6.1. Zavisnost gustine stanja $N(E)$ za sopstveni kristalni poluprovodnik [1]

Iako u amorfnim i staklastim čvrstim telima nema kristalografske periodičnosti strukturne rešetke, ta čvrsta tela su ipak bliska po nizu osobina odgovarajućim kristalima. Između ostalog, to je evidentna prozračnost stakala u tačno određenom intervalu talasnih dužina. Zatim, halkogenidna stakla ispoljavaju poluprovodnička svojstva, a u amorfnim metalima i bez dugodometne uređenosti postoji metalna provodljivost [1]. U amorfnim čvrstim telima dugodometna uređenost strukture je narušena, dok su međuatomsko rastojanja i uglovi između veza u I koordinacionoj sferi promenjeni samo neznatno u odnosu na kristalno stanje. Iz tog razloga je za interpretaciju svojstava nekristalnih čvrstih tela neophodno da zonski model elektronskih energetskih stanja pretrpi izvesne izmene.

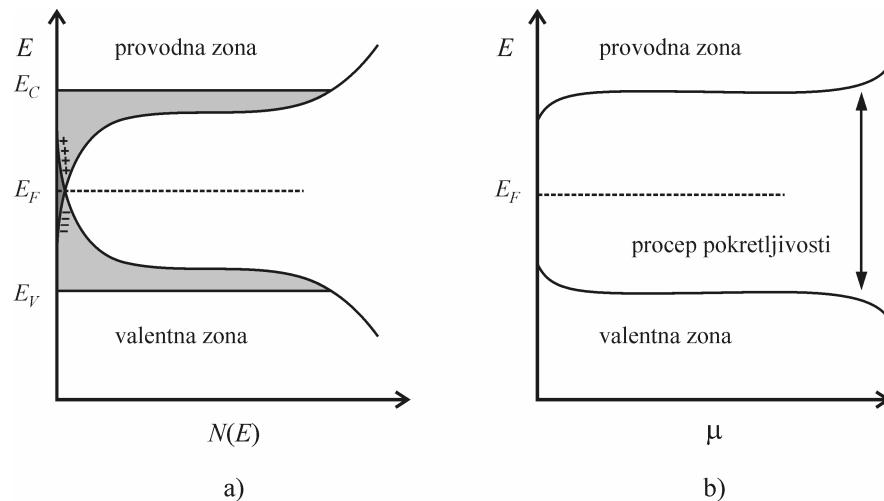


Slika 6.2. Gustina stanja $N(E)$ u idealnim nekristalnim poluprovodnicima [1].

ilustrovana tipična zavisnost $N(E)$ za idealne amorfne i staklaste poluprovodnike. Granice između lokalizovanih i delokalizovanih stanja su obeležene sa E_C i E_V .

Bilo je predloženo nekoliko modela zonske strukture kod amorfnih poluprovodnika kojima je zajedničko da se zasnivaju na pretpostavci o postojanju lokalizovanih stanja unutar zabranjene zone. Jedna od prvih hipoteza o uticaju neuređenosti na elektronska stanja u zabranjenoj zoni u amorfnim poluprovodicima tvrdi da u oblasti snižene gustine stanja (na granicama zona, na primer) postoji prelaz ka lokalizovanim elektronskim stanjima, pri čemu se formiraju tzv. "repovi" (tails) gustine stanja [446,447]. Gustina stanja se ne smanjuje tako naglo kao kod kristalnog poluprovodnika. Na slici 6.2. je

U modelu Cohen-a, Fritzsche-a i Ovshinsky-og (CFO-model) [448] ovi repovi lokalizovanih stanja su u toj meri veliki da se delimično prekrivaju u sredini zabranjene zone (slika 6.3. a). Usled takvog prekrivanja, u valentnoj zoni nastaju stanja (obično



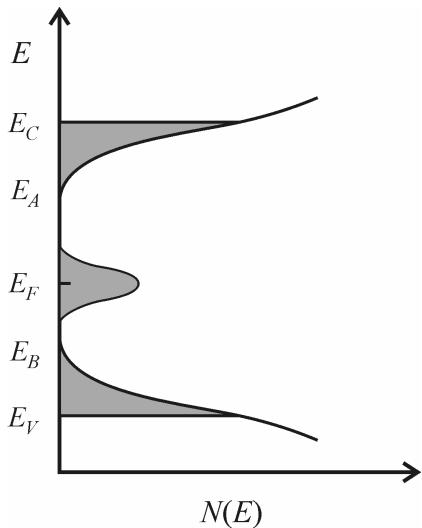
Slika 6.3. a) Repovi gustine stanja $N(E)$ nanelektrisanih defektnih centara prema modelu CFO.

b) Zavisnost pokretljivosti od energije [1,448].

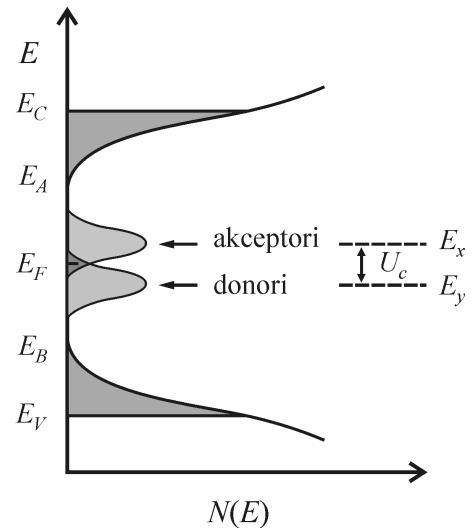
popunjena) po energiji viša od stanja u provodnoj zoni (koja su obično nepopunjena) [445]. Tada dolazi do preraspodele elektrona, pri čemu nastaju popunjena negativno nanelektrisana stanja u repu provodne zone i nepopunjena pozitivno nanelektrisana stanja u repu valentne zone. Posledica je učvršćenje (*pinning*) položaja Fermijevog nivoa E_F u blizini sredine zabranjene zone. Jedan od glavnih argumenata protiv ovog modela je visoka prozračnost amorfnih halkogenida u oblasti iza apsorpcione granice. Na osnovu brojnih istraživanja je utvrđeno da je oblast rasprostiranja repova lokalizovanih stanja ograničena na uži interval energija u blizini granica zona E_C i E_V [445]. U modelu CFO je takođe uveden pojma procepa pokretljivosti koji objašnjava naglu, skokovitu promenu (za nekoliko redova veličine) u pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja duž energetske skale (slika 6.3.b).

Na osnovu brojnih eksperimenata koji svedoče o učvršćenju Fermijevog nivoa u okolini sredine zabranjene zone, Davis i Mott [398] su otišli korak dalje i predvideli postojanje maksimuma gustine lokalizovanih stanja u sredini procepa, tzv. zone kompenzovanih nivoa (slika 6.4.). Ovi nivoi su posledica raznih defekata mreže stakala. Naime, osim postojanja geometrijske neuređenosti, u staklima i amorfnim telima moguća je pojava različitih tipova strukturne razuređenosti u oblastima kratkodometne uređenosti. Radi se o prekinutim hemijskim vezama i modifikaciji tipičnih strukturnih jedinica, koji čine ceo jedan spektar različitih defektnih centara [1].

U ovim modelima zonske energetske strukture nije uzimana u obzir elektron-elektron interakcija. Modifikacija modela Davis-a i Mott-a od strane Marshall-a i Owen-a [449] i kasnije Mott-a [450] uvodi pojам cepanja lokalizovanih stanja u sredini zabranjene zone (slika 6.5.). U ovom modelu strukturni defekt tipa prekinute veze odgovara lokalizovanom stanju E_y u blizini sredine zabranjene zone. Pošto se na ovom nivou nalazi jedan elektron koji se može aktivacijom prevesti u provodnu zonu, radi se o dubokom donorskem nivou. Zahvat drugog elektrona, čiji je energetski nivo E_x , uz uzimanje u obzir kulanovske odbojne sile, za vrednost U_c iznad nivoa E_y , ekvivalentan je emisiji šupljine sa akceptorskog nivoa, udaljenog $E_x = E_y + U_c$ od vrha valentne zone.



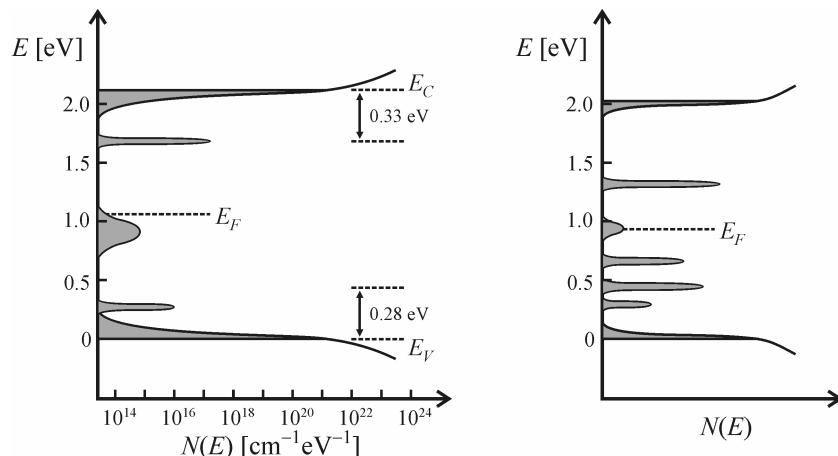
Slika 6.4. Model zonske energetske strukture prema Davis-u i Mott-i [398].



Slika 6.5. Model zonske energetske strukture prema Marshall-u i Owen-u [449] i Mott-u [450].

Razvoj zonskih teorija je dalje išao u pravcu uzimanja u obzir elektron-fononske interakcije, odnosno polarizabilnosti delova strukturne rešetke koji okružuju elektrone, čiji je značaj prvi uočio Anderson [451]. On je prepostavio postojanje u halkogenidnim staklastim poluprovodnicima defektnih centara sa negativnom korelacionom energijom. To su tzv. U^- -centri, koji mogu biti D^- (sa dva elektrona) ili D^+ (sa dve šupljine), koji su energetski povoljni, i D^0 – neutralni (sa jednim elektronom i jednom šupljinom), koji su energetski nepovoljni. Street i Mott su konkretizovali ovu hipotezu na primeru a -Se u obliku modela “naelektrisanih nezasićenih veza” (SM-model) [452].

Kastner, Adler i Fritzsche [453] su dalje razmatrali moguće atomske konfiguracije defekata, njihovu popunjenošć i energije, što je omogućilo da se proceni kakve konfiguracije su energetski povoljnije. Oni su uveli pojam “parova sa promenljivom valencijom” (*valence alternation pairs*) i prvi dali bliže informacije o strukturi defektnih centara koji imaju velik uticaj na mnoga svojstva stakala i amorfnih čvrstih tela (KAF-model). Oba poslednja modela (SM i KAF) se, zbog opisa istog efekta, zajednički nazivaju još i model “naelektrisanih defektnih centara” [1].



Slika 6.6. Šematski prikaz zonske strukture kod amornog Se (levo) i As_2Se_3 (desno) [454,455].

Prema savremenim shvatanjima, gustina stanja u realnim amorfnim i staklastim poluprovodnicima ne opada monotono unutar zabranjene zone, već prolazi kroz mnogobrojne maksimume koju su međusobno jasno razdvojeni, kao što je to ilustrovano na slici 6.6. u slučaju amorfnih Se i As_2Se_3 [454,455]. Položaj Fermijevog nivoa u velikoj meri je određen raspodelom naelektrisanja po stanjima u zabranjenoj zoni.

6.2. Električna provodljivost amorfnih materijala

6.2.1. Provodljivost u stacionarnom režimu

Kao jedna od najznačajnijih osobina, električna provodljivost amorfnih i staklastih materijala u najvećoj meri zavisi, kao što je već u ranijem tekstu naglašeno, od oblika

zonske strukture elektronskih energetskih stanja, a ona je posledica kako sastava, tako i unutrašnje građe. I u nekristalnim čvrstim telima generalno razlikujemo materijale sa metalnom, jonskom ili elektronskom (šupljinskom) provodljivošću. Prva je karakteristična za amorfne legure metala u kojima se valentna i provodna zona prekrivaju, usled čega zbranjena zona iščezava [1]. Jonska provodljivost je svojstvena oksidnim staklima i amorfnim halkogenidima alkalnih metala. Dvostruko ili višestruko naelektrisani joni, međutim, usled interakcije sa rešetkom imaju znatno manju pokretljivost i takva stakla su u toj meri slabi provodnici da je termičko generisanje nosilaca naelektrisanja kod njih praktično isključeno.

Amorfni materijali sa elektronskom provodljivošću se mogu dobiti na dva osnovna načina. Prvi je uvođenje onih komponenti u sastav, koje unose lokalizovana elektronska stanja u oblast zabranjene zone, kao što je uvođenje oksida prelaznih metala u oksidna stakla. Drugi je sniženje širine zabranjene zone uvođenjem u sastav elemenata koji smanjuju energiju i polarnost veza. Takav slučaj je karakterističan kod halkogenidnih stakala sa poluprovodničkim osobinama, koja sadrže elemente iz V i IV grupe Periodnog sistema [1]. U amorfnim poluprovodnicima razuređenost dovodi do pojave u procepu pokretljivosti lokalizovanih stanja na granicama provodne i valentne zone (repovi zona), a mnogobrojni defekti strukture, koji narušavaju idealnost neuređene mreže, uzrok su postojanju mnogobrojnih nivoa u zabranjenoj zoni. Oni odgovaraju pozitivno i negativno naelektrisanim defektnim centrima, ali i neutralnim centrima, kao što je to ilustrovano na slici 6.7.

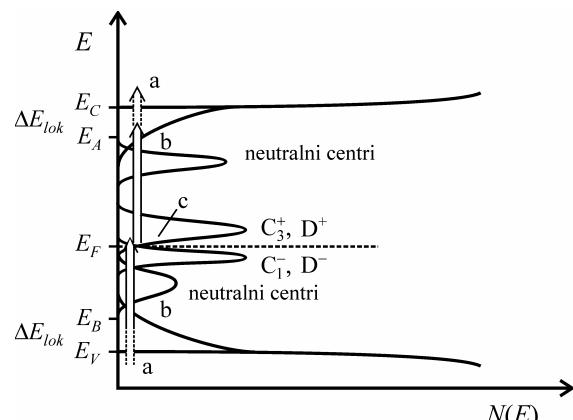
Opšti izraz za električnu provodljivost pokazuje da ona zavisi kako od koncentracije nosilaca naelektrisanja n (ili p) tako i od njihove pokretljivosti μ :

$$\sigma = e n \mu \quad (6.1)$$

(e – elementarno naelektrisanje). Jedna od najznačajnijih činjenica vezanih za provodljivost nekristalnih čvrstih tela sa poluprovodničkim osobinama je da ona u širem ili užem temperaturnom intervalu pokorava empirijskom zakonu Arhenius-a:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (6.2)$$

gde je E_σ – energija aktivacije procesa provođenja, k – Boltzmann-ova konstanta, a σ_0 – predeksponecijalni množitelj, koji definiše specifičnu provodljivost u graničnom slučaju



Slika 6.7. Šema gustine stanja u staklastom poluprovodniku sa nepolarnim i slabopolarnim vezama:
Neutralni centri na krajevima zona odgovaraju vezama između jednakih atoma. Tri doprinosa provodljivosti:
a – pobuđivanje u zonska stanja; b – pobuđivanje u lokalizovana stanja u oblasti repova zona ΔE_{lok} ;
c – preskoci elektrona u oblasti Fermijevog nivoa [1].

kada $T \rightarrow \infty$. U stacionarnom režimu, tj. pri nepromenljivom električnom polju, proces električnog provođenja u amorfnim poluprovodnicima se može generalno razdvojiti na tri odvojena doprinosa od termički pobuđenih nosilaca.

- a) Prenos nosilaca koji su pobuđeni u delokalizovana stanja provodne ili valentne zone (u zavisnosti od toga da li se radi o elektronima ili šupljinama) – proces “a” na slici 6.7. Energija aktivacije elektrona iz lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa u delokalizovana stanja dna provodne zone ($E > E_C$) iznosi $E_C - E_F$, a ako se radi o pobuđenju šupljina sa delokalizovanih nivoa vrha valentne zone ($E < E_V$) u lokalizovana stanja oko Fermijevog nivoa, ona iznosi $E_F - E_V$. Specifična provodljivost je uglavnom odredena temperaturnom zavisnošću koncentracije nosilaca nanelektrisanja (elektrona n ili šupljina p), dok je temperaturna zavisnost pokretljivosti nosilaca slabije izražena [1]. U slučaju elektronske provodljivosti po delokalizovanim stanjima, specifična provodljivost se može izraziti relacijom:

$$\sigma_1 = \sigma'_{01} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) \quad (6.3)$$

gde je $\sigma'_{01} = e N_{eff} kT \mu_1$ – predeksponencijalni množitelj, N_{eff} – efektivna gustina stanja na nivou E_C (ili E_V), a μ_1 – pokretljivost nosilaca¹. Konačno, usled potvrđene činjenice o promeni širine optički zabranjene zone E_g^{opt} sa temperaturom, može se prepostaviti da se energetska razlika ΔE_σ takođe menja sa promenom temperature. Ako je ta zavisnost linearnog oblika:

$$\Delta E_\sigma = E_\sigma - \gamma T \quad (6.4)$$

gde je E_σ – energija aktivacije na $T=0$ K, γ – temperaturni koeficijent promene širine zabranjene zone, dobija se da je veličina specifične provodljivosti po delokalizovanim stanjima provodne ili valentne zone funkcija temperature oblika:

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (6.5)$$

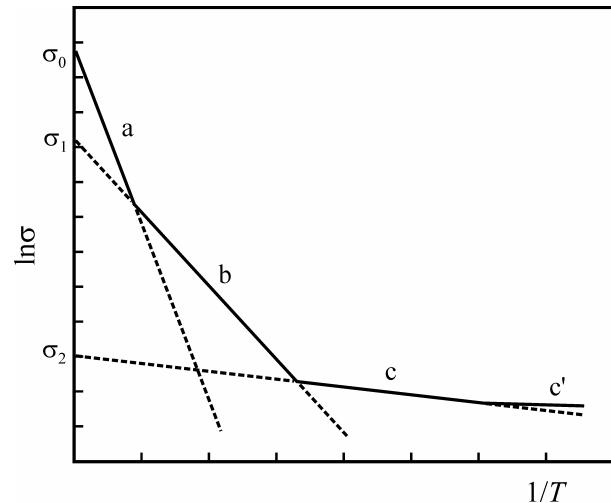
gde je $\sigma_{01} = \sigma'_{01} \exp(\gamma / T)$. Ovaj mehanizam prenosa je predstavljen linearom zavisnošću $\ln \sigma = f(1/T)$ (deo obeležen sa “a”) na slici 6.8. Kod većine amorfnih poluprovodnika predeksponencijalni množitelj uzima vrednosti reda $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ili veće [457].

¹ Prema Cohen-u [456] kretanje nosilaca nanelektrisanja u poluprovodnicima se opisuje kao difuzno, tj. ima oblik braunovog molekulskog kretanja i pokretljivost se izražava kao:

$$\mu_1 = \frac{eD}{kT} = \frac{e}{kT} \left(\frac{1}{6} R^2 v_e \right)$$

D – koeficijent difuzije, v_e – učestalost preskoka nosilaca, R – međuatomsko rastojanje.

- b) Prenos pomoću nosilaca koji su pobuđeni u lokalizovana stanja u repovima zona (proces "b" na slici 6.7.). Provodljivost je uslovljena preskocima nosilaca između lokalizovanih stanja pri čemu je njihova koncentracija približno konstantna, a pokretljivost ima izraženu temperaturnu zavisnost¹. Svaki put kada elektron (ili šupljina) prelazi iz jednog u drugo lokalizovano stanje, on razmenjuje energiju sa fononom i zato pokretljivost μ_2 ima aktivacioni karakter, sa energijom aktivacije ΔW_2 . Specifična provodljivost je opisana relacijom:



Slika 6.8. Temperaturna zavisnost provodljivosti kod amorfnih poluprovodnika [40].

$$\sigma_2 = \sigma'_{02} \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \quad (6.6)$$

gde je $\sigma'_{02} = e N_T kT \mu_2$ – predeksponencijalni množitelj, N_T – gustina lokalizovanih stanja u repovima provodne ili valentne zone, a ΔE_1 je energija termičke aktivacije nosilaca u lokalizovana stanja, koja iznosi $E_A - E_F$ ili $E_F - E_B$ u zavisnosti od tipa nosilaca i koja zavisi od temperature kao i širina optički zabranjene zone, tj. kao:

$$\Delta E_1 = E_1 - \gamma T \quad (6.7)$$

gde je E_1 – energija aktivacije na $T=0$ K. Zato se, konačno, može pisati:

$$\sigma_2 = \sigma'_{02} \exp\left(-\frac{E_1 + \Delta W_1}{kT}\right) \quad (6.8)$$

Ovaj mehanizam je na slici 6.8. prikazan preko prave $\ln\sigma=f(1/T)$ obeležene sa "b". Kako je $E_\sigma > E_1$ i $\sigma_{01} > \sigma_{02}$, sledi da je na nižim temperaturama dominantan proces preskočnog mehanizma provodljivosti po lokalizovanim stanjima u repovima, dok je na višim temperaturama to provodljivost po delokalizovanim stanjima [1].

¹ Pokretljivost nosilaca u slučaju preskočnog mehanizma po lokalizovanim stanjima u repovima zona se svodi na sledeće:

$$\mu_2 = \frac{eD}{kT} = \frac{e}{kT} \left(\frac{1}{6} R^2 p \right) = \frac{eR^2}{6kT} v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta W_1}{kT}\right) = \mu'_{02} \exp\left(-\frac{\Delta W_1}{kT}\right)$$

v_{ph} – fononska učestanost, R – dužina preskoka približno jednaka međatomskom rastojanju, p – verovatnoća preskoka između dva stanja, $\exp(-2\alpha R)$ – faktor zavisan od prekrivanja talasnih funkcija (približno je jednak jedinici, ako je prekrivanje značajno), α – veličina koja karakteriše slabljenje talasne funkcije sa povećanjem rastojanja, ΔW_1 – energija aktivacije preskoka, koju nosioci razmenjuju sa fononima [445].

- c) Prenos putem preskoka (ili tuneliranja) nosilaca naelektrisanja između lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa (proces "c" na slici 6.7.) i ovaj mehanizam je sličan primesnoj provodljivosti u veoma legiranim i kompenzovanim kristalnim poluprovodnicima pri niskim temperaturama. Procesi tuneliranja su stimulisani fononima sa dovoljnom energijom. Za specifičnu provodljivost pomoću ovog mehanizma važi relacija:

$$\sigma_3 = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{kT}\right) \quad (6.9)$$

gde je $\sigma_{03} = e N(E_F) k T \mu_{03}$ – predeksponencijalni množitelj, $N(E_F)$ – gustina lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa ($N(E_F) k T$ – koncentracija nosilaca koji učestvuju u provođenju), a μ_{03} – predeksponencijalni množitelj pokretljivosti nosilaca¹. Gornja jednačina je izvedena pod pretpostavkom da je gustina stanja u okolini Fermijevog nivoa konstantna veličina, a takođe su zanemareni efekti vezani za učešće više fonona. Praktično, ona opisuje provodljivost preskocima između susednih, tj. najbližih lokalizovanih stanja. Na slici 6.8. je ovaj mehanizam provodljivosti prikazan pravolinjskim delom "c" na zavisnosti $\ln \sigma = f(1/T)$. Kako se, međutim, temperatura snižava, broj i energija fonona se smanjuju, a raste verovatnoća procesa tuneliranja nosilaca naelektrisanja na udaljenije centre, čija energija je bliža energiji centra zauzetog nosiocem [40,445] i u tom slučaju energija ΔW_2 opada. Zato izraz za specifičnu provodljivost u slučaju promenljive dužine skoka ima nešto drugačiji oblik:

$$\sigma_3 = \sigma'_{03} \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (6.10)$$

gde je $\sigma'_{03} = \frac{1}{6} e^2 R^2 N(E_F) v_{ph}$ – predeksponencijalni množitelj², a konstanta A iznosi

$$A = 2.1 \left(\frac{\alpha^3}{k N(E_F)} \right)^{\frac{1}{4}} = T_0^{\frac{1}{4}}, \text{ a } T_0 \text{ se definiše kao stepen neuređenosti. Na slici 6.8. deo}$$

funkcije $\ln \sigma = f(1/T)$ obeležen sa "c" karakteriše preskočni tip provodljivosti sa promenljivom dužinom skoka nosilaca između lokalizovanih stanja.

¹ Pokretljivost nosilaca μ_3 ima aktivacioni karakter slično preskočnom mehanizmu "b":

$$\mu_3 = \frac{e D}{k T} = \frac{e}{k T} \left(\frac{1}{6} R^2 p \right) = \frac{e R^2}{6 k T} v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta W_2}{k T}\right) = \mu_{03} \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{k T}\right)$$

gde je ΔW_2 – energija aktivacije preskoka između dva lokalizovana stanja u okolini E_F , koju nosioci razmenjuju sa fononima [445].

² Dužina skoka se definiše kao $R = \left(\frac{9}{8\pi \alpha N(E_F) k T} \right)^{\frac{1}{4}}$ [445], a energija skoka $\Delta W_2 = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}$ [40].

Ukupna električna provodljivost nekristalnih poluprovodnika u režimu jednosmerne struje je zbir sva tri doprinosova koja imaju različit značaj u zavisnosti od intervala temperatura na kojima se tretira materijal. Treba očekivati da sa sniženjem temperature dolazi do postepene realizacije svih mehanizama provodljivosti kojima odgovaraju sve niže energije aktivacije. U praksi, međutim, nije uvek moguće zapaziti prelome na funkciji $\ln\sigma=f(1/T)$, već samo kod niskoomnih stakala kod kojih je moguće vršiti merenja u dovoljno širokom temperaturnom intervalu u kome bi svi pomenuti mehanizmi prenosa nanelektrisanja mogli doći do izražaja. Ako je gustina defektih stanja velika, može se javiti slučaj bez procesa provođenja po lokalizovanim stanjima u repovima zona (slučaj “b”), tj. da se sa mehanizma “c” odmah prelazi u mehanizam “a” provodljivosti [40]. Vrlo često kod stakala sa relativno malom provodljivošću nije moguće zapaziti doprinos specifičnoj provodljivosti σ_3 koji potiče od preskoka nosilaca u okolini Fermijevog nivoa.

Za razdvajanje mehanizama provodljivosti Mott i Davis [40] su predložili analizu veličine σ_0 . Ako je vrednost predeksponencijalnog množitelja reda $10^3\text{--}10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, prenos nosilaca se vrši po delokalizovanim stanjima u dozvoljenim zonama. Ako je σ_0 za 2–3 reda veličine manji, radi se o provodljivosti po lokalizovanim stanjima u repovima zona, a u slučaju provođenja putem preskoka između lokalizovanih stanja oko Fermijevog nivoa σ_0 postaje još manji, obično ispod $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Energija aktivacije provodljivosti E_σ kod nekristalnih poluprovodnika se smanjuje sa porastom sadržaja atoma sa većom atomskom masom u sastavu i, po pravilu, približno iznosi polovicu širine optički zabranjene zone, $E_\sigma \approx E_g^{opt}/2$ [1].

6.2.2. Provodljivost u dinamičkom režimu

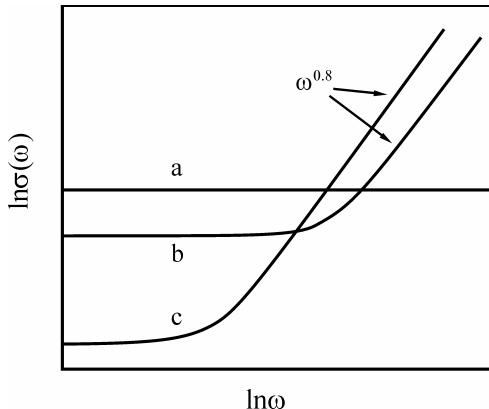
Informacije o prirodi mehanizma električne provodljivosti u datom nekristalnom materijalu mogu se dobiti merenjem dinamičke provodljivosti u naizmeničnom primjenjenom električnom polju u širokom intervalu frekvencija. Naime, procesi koji određuju provođenje u stacionarnom polju, takođe definišu provođenje i u promenljivom polju. Pri tome se provodljivost različito menja u zavisnosti od vrste dominantnog mehanizma.

- a) Prenos pomoću nosilaca pobuđenih u delokalizovana stanja sa energijama blizu E_C ili E_V . Frekventna zavisnost se, u ovom slučaju, može opisati pomoću relacije Drude-ovog tipa:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (6.11)$$

$\sigma(0)$ je provodljivost u jednosmernom režimu, ω – kružna frekvencija električnog polja, a τ – vreme relaksacije, reda 10^{-15} s. Ovaj doprinos provodljivosti, međutim, sve do učestanosti polja reda 10^8 Hz ne pokazuje frekventnu zavisnost, što je ilustrovano na slici 6.9., kriva “a” [40].

b) Prenos pomoću nosilaca pobuđenih u lokalizovana stanja repova zona. Radi se o preskočnom mehanizmu prenosa koji zavisi od frekvencije kao $\omega [\ln(v_{ph}/\omega)]^4$, tj. približno srazmerno $\omega^{0.8}$ kada je $\omega \ll v_{ph}$ (slika 6.9., kriva "b") [40]. Ova provodljivost treba da je znatno veća od iste u stacionarnom režimu, a na frekvenciji od koje počinje da važi zakon $\omega^{0.8}$ one su uporedljive. Temperaturna zavisnost provodljivosti za ovaj mehanizam prenosa nosilaca ima isti, aktivacioni oblik, kao i u režimu jednosmerne struje, dakle eksponencijalnog je oblika.



Slika 6.9. Šematski prikaz frekventne zavisnosti električne provodljivosti [40]:
a – provođenje po delokalizovanim stanjima; b – provođenje po lokalizovanim stanjima u repovima zona; c – provođenje po lokalizovanim stanjima u okolini E_F .

c) Prenos nosilaca po delokalizovanim stanjima u okolini Fermijevog nivoa. Frekventna zavisnost provodljivosti je istog oblika kao i kod mehanizma "b", a razlika se ispoljava u temperaturnoj zavisnosti $\sigma(\omega)$, koja nije eksponencijalna, već linearog oblika. Na slici 6.9. ova provodljivost je predstavljena krivom "c". Austin i Mott [458] su za opis ovog doprinosa provodljivosti dobili sledeći izraz:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 kT [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left[\ln \frac{v_{ph}}{\omega} \right]^4 \quad (6.12)$$

gde je v_{ph} – fononska frekvencija, reda $10^{12}\text{--}10^{13}$ Hz, a α – opadanje talasne funkcije lokalizovanog stanja sa rastojanjem. Zbog logaritamskog člana u ovom izrazu, nagib funkcije $\ln\sigma(\omega)=f(\ln\omega)$ nije stalan, već se postepeno smanjuje sa porastom frekvencije. Aproksimativni izraz za dinamičku specifičnu provodljivost po lokalizovanim stanjima u blizini E_F glasi:

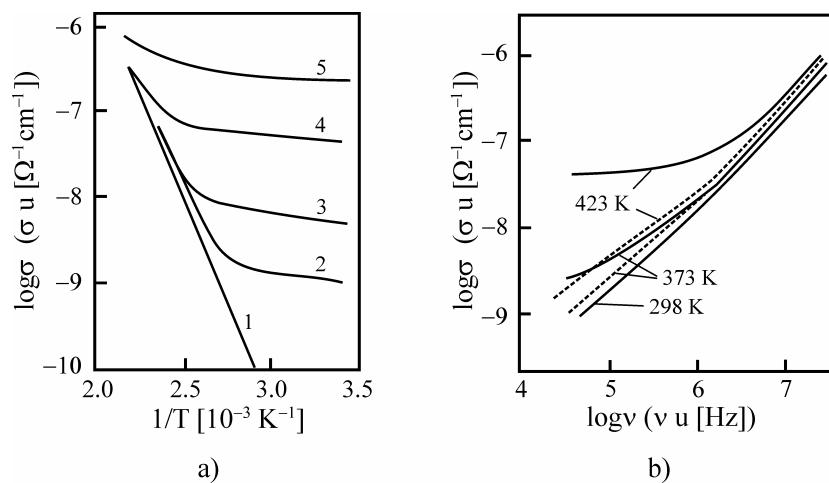
$$\sigma(\omega) = \text{const.} \cdot \omega^s \quad (6.13)$$

a veličina stepena s se za amorfne poluprovodničke materijale obično kreće u granicama od 0.7–1.0 u širokom intervalu frekvencija.

Savremene teorije koje se bave proučavanjem električne provodljivosti kod amorfnih i staklastih poluprovodničkih materijala uzimaju u obzir postojanje nanelektrisanih defektnih centara i njihov uticaj na prenos nosilaca nanelektrisanja. Tako postoji model kvantno-mehaničkog tuneliranja (*quantum-mechanical tunneling*) [458], u kome nosioci preskaču između dva lokalizovana stanja odvojena potencijalnom barijerom u procepu pokretljivosti pod uticajem primjenjenog polja. Zatim je tu model tuneliranja velikih polarona

(overlapping large polaron tunneling) [459], koji se bavi preskocima polarona (nosilac i delimično izobličena okolna strukturna rešetka) između dva stanja odvojena barijerom. Na kraju, tu je i jedan od najčešće korišćenih modela kod halkogenidnih poluprovodničkih stakala, model korelisanih preskoka barijere (*correlated barrier hopping*) [460,461]. Po tom modelu, nosioci nanelektrisanja (elektroni, šupljine, odnosno polaroni i bipolaroni) preskaču između bliskih zauzetih i slobodnih nanelektrisanih i neutralnih defektnih stanja odvojenih barijerom, čija je visina povezana sa elektrostatičkom interakcijom između dva centra. Ovaj model daje zadovoljavajuće objašnjenje temperaturne zavisnosti dinamičke komponente provodljivosti $\sigma(\omega)$ i koeficijenta s (relacija (6.13)).

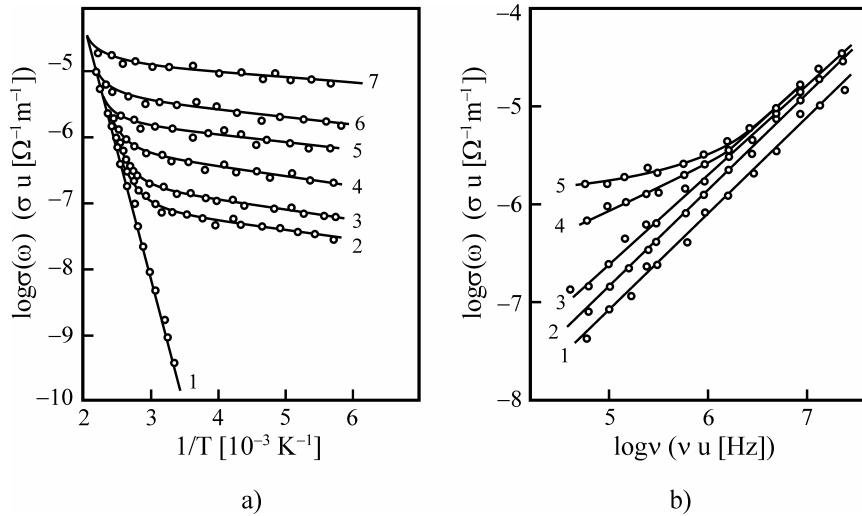
Temperaturna i frekventna zavisnost električne provodljivosti za neka halkogenidna poluprovodnička stakla je, kao primer, data na slikama 6.10. i 6.11. Kod stakala sistema As–Se (slika 6.10.) [462] najveću provodljivost ispoljava stehiometrijski sastav As_2Se_3 i na sobnoj temperaturi ona je reda veličine $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, dok je energija aktivacije $E_1=E_F-E_B\approx 0.9 \text{ eV}$ [1]. To, drugim rečima, znači da se prenos ostvaruje putem preskoka šupljina između lokalizovanih stanja u repu valentne zone. Ovakav *p*-tip provodljivosti je karakterističan za mnoga halkogenidna stakla. Na temperaturnoj zavisnosti $\ln\sigma$ se zapaža da je u dinamičkom režimu provodljivost znatno veća od vrednosti u nepromenljivom električnom polju (slika 6.10.a). Ova dinamička komponenta slabo zavisi od promene temperature, naročito pri većim frekvencijama i u oblasti niskih temperatura. U dinamičkom režimu (slika 6.10.b) prisutna statička komponenta provodljivosti dobija na značaju sa povišenjem temperature na kojoj se tretira materijal i sa sniženjem frekvencije polja (horizontalni deo krivih $\log\sigma(\omega)=f(\log v)$). Treba napomenuti da na oblik provodljivosti velik uticaj imaju prisutni blisko raspoređeni pozitivno i negativno nanelektrisani defektni centri [1].



Slika 6.10. Temperaturna i frekventna zavisnost provodljivosti u amorfnom As_2Se_3

a) 1 – statička provodljivost; 2 – dinamička provodljivost pri $5 \cdot 10^4 \text{ Hz}$; 3 – $3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$; 4 – $3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$; 5 – $1.4 \cdot 10^7 \text{ Hz}$.

b) Isprekidane linije su dobijene izdvajanjem statičke komponente iz ukupne provodljivosti [462].



Slika 6.11. Temperaturna i frekventna zavisnost provodljivosti u amorfnom $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$

a) 1 – statička provodljivost; 2 – dinamička provodljivost pri $6 \cdot 10^4$ Hz; 3 – 10^5 Hz;
4 – $4 \cdot 10^5$ Hz; 5 – 10^6 Hz; 6 – $3 \cdot 10^6$ Hz; 7 – 10^7 Hz.

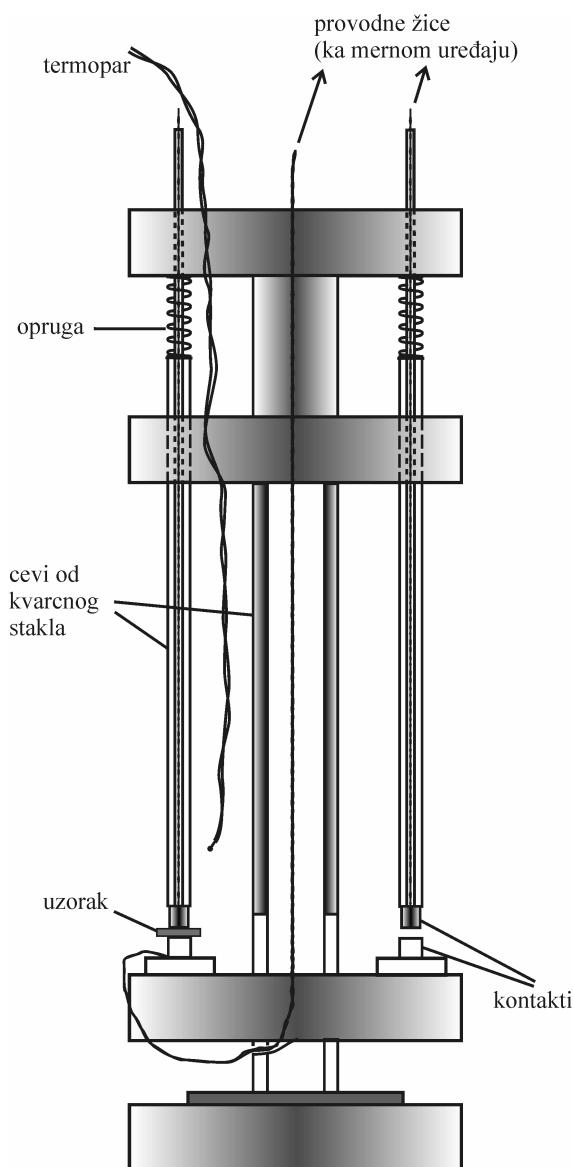
b) 1 – $T=200$ K; 2 – 300 K; 3 – 353 K; 4 – 400 K; 5 – 417 K [463].

Sa druge strane, u sistemu Sb–S–I (slika 6.11.) [463] se uočava da je provodljivost na sobnoj temperaturi barem za dva do tri reda veličine veća nego u slučaju As_2Se_3 , a energija aktivacije preskočnog mehanizma je reda 0.6–0.8 eV. Veći sadržaj antimona utiče na smanjenje energije aktivacije, tj. na suženje procepa pokretljivosti u staklima ovog sistema. U statičkom režimu je u širokom intervalu temperatura ispunjen eksponencijalni zakon funkcije $\sigma(T)$ (slika 6.11.a). U dinamičkom režimu, međutim, slično triselenidu arsena, provodljivost slabo zavisi od temperature, naročito na višim frekvencijama i nižim temperaturama. Prelaz ka eksponencijalnoj zavisnosti $\sigma(T)$ se zapaža, pre svega, u oblasti nižih frekvencija primjenjenog polja i temperatura ovog prelaza se povećava sa povećanjem frekvencije. Na slici 6.11.b se vidi izražena frekventna zavisnost provodljivosti u određenom intervalu temperatura (krive 1, 2 i 3). U oblasti niskih učestanosti polja $\sigma(\omega) \rightarrow \sigma(0)$, tj. statičkoj vrednosti provodljivosti. Prenos nosilaca (polarona i bipolarona) u ovom sistemu halkogenidnih stakala se na nižim temperaturama ostvaruje putem skokova po lokalizovanim stanjima u okolini Fermijevog nivoa, koji su posledica prisutnih defekata u strukturi i čija koncentracija zavisi uglavnom od režima sinteze i brzine hlađenja rastopa [463].

6.3. Stacionarna provodljivost stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$

Električna provodljivost na staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ određena je u stacionarnom režimu merenja, tj. pri nepromenljivom primjenjenom električnom polju. Za potrebe ovih merenja odabrana su po dva uzorka od svih sastava, od kojih je po jedan termički tretiran u trajanju od 15–20 min na temperaturi od 483–493 K na kojoj svakako dolazi do delimične kristalizacije materijala (iniciranje kristalne faze SbSI – poglavlje 2.6.).

I neodgrevani i odgrevani uzorci su dalje mehanički obrađeni sa ciljem dobijanja planparalelnih pločica male debljine, reda ≤ 1 mm. U tu svrhu su korišćeni abrazivni prahovi različite krupnoće zrna i posebni nosač koji obezbeđuje međusobnu paralelnost površina. Dimenzije pločica nisu prevazilazile $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1\text{mm}$. Na takve pločice su sa obe strane nanošeni slojevi grafita, koji imaju ulogu elektroda, pomoću posebnih šablonu koji obezbeđuju njihovu istovetnost i paralelnost.



Slika 6.12. Šema nosača uzorka za merenje električne provodljivosti.

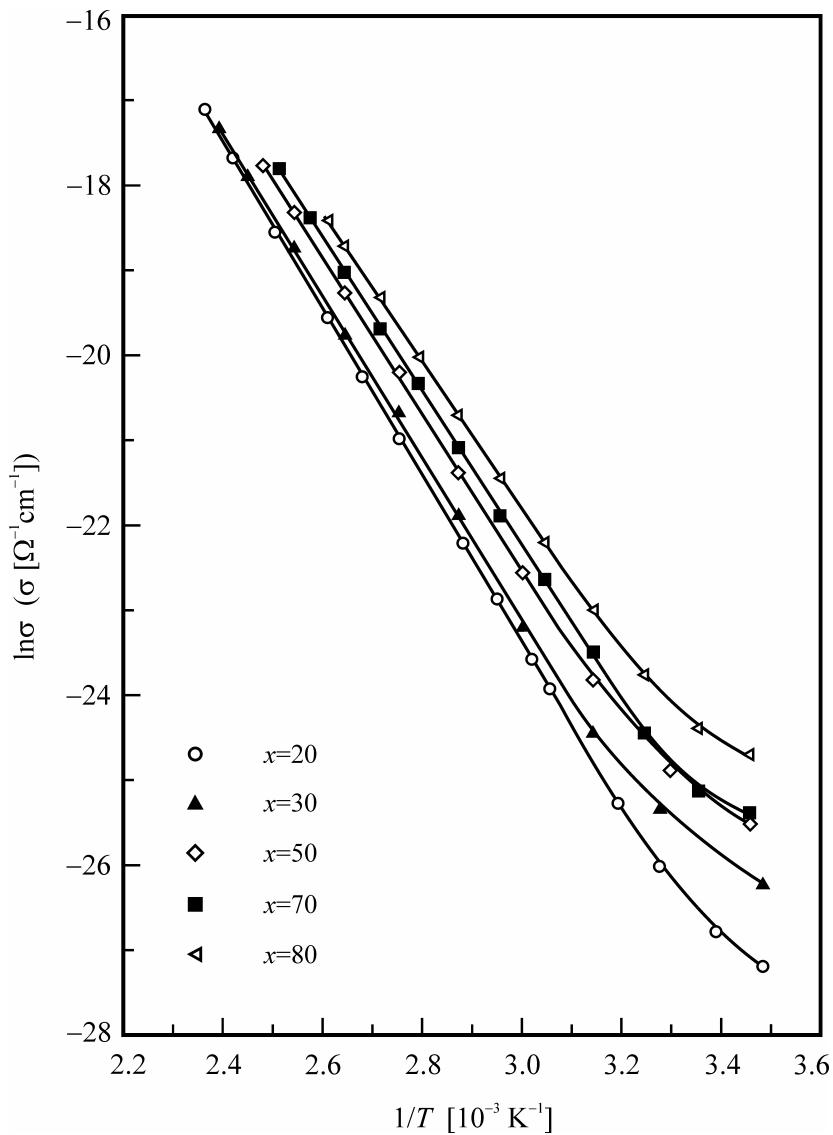
uzorci stakala po vrednostima provodljivosti ne odstupaju od neodgrevanih uzoraka u meri većoj od eksperimentalnih grešaka. Iz tog razloga se naredna diskusija odnosi na rezultate dobijene za uzorce koji nisu termički tretirani.

Aparatura za merenje stacionarne provodljivosti sastoji se od specijalno konstruisanog nosača uzorka, koji se postavlja u termostatiranu komoru (peć) i od mernog mosta za merenje omskog otpora materijala $R = 4060 \text{ MP}$ sa tačnošću većom od 1 %. Šematski prikaz nosača uzorka, koji istovremeno može primiti čak 6 pločica, predstavljen je na slici 6.12. Za merenje temperature je korišćen termoelement Cu-konstantan povezan sa milivoltmetrom. Naponi prilikom merenja su iznosili 20 V i 40 V, dok je temperatura menjana od sobne do nešto ispod temperaturama ostakljavanja T_g , koje su određene u ranije obavljenim DSC i dilatometrijskim analizama. Specifična provodljivost je izračunata na osnovu podataka izmerenog otpora R i dimenzija uzorka stakala preko relacije:

$$\sigma = \frac{d}{R S} \quad (6.14)$$

gde je d – debljina pločice, a S – površina grafitne elektrode.

Na slici 6.13. prikazani su rezultati merenja električne provodljivosti na materijalima ispitivanog sistema u koordinatnom sistemu $\ln \sigma - (1/T)$ [421]. U toku merenja se pokazalo da odgrevani



Slika 6.13. Temperaturna zavisnost električne provodljivosti u stacionarnom režimu stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$.

Utvrđeno je da provodljivost kod svih uzoraka raste sa porastom temperature što ukazuje na poluprovodnički karakter materijala. Iz ovih rezultata se može zaključiti da je provodljivost posledica termički aktiviranih procesa koji se mogu opisati uobičajenom Arrhenius-ovom temperaturnom zavisnošću tipa:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (6.15)$$

gde su σ_0 i E_σ predeksponecijalni faktor i energija aktivacije provodljivosti, respektivno, a k je Boltzmann-ova konstanta. Parametar σ_0 je određen iz preseka linearne dela funkcije sa ordinatnom osom (kada $T \rightarrow \infty$), a energija E_σ na osnovu njenog nagiba. Izračunate vrednosti ovih parametara su date u Tabeli 6.1.

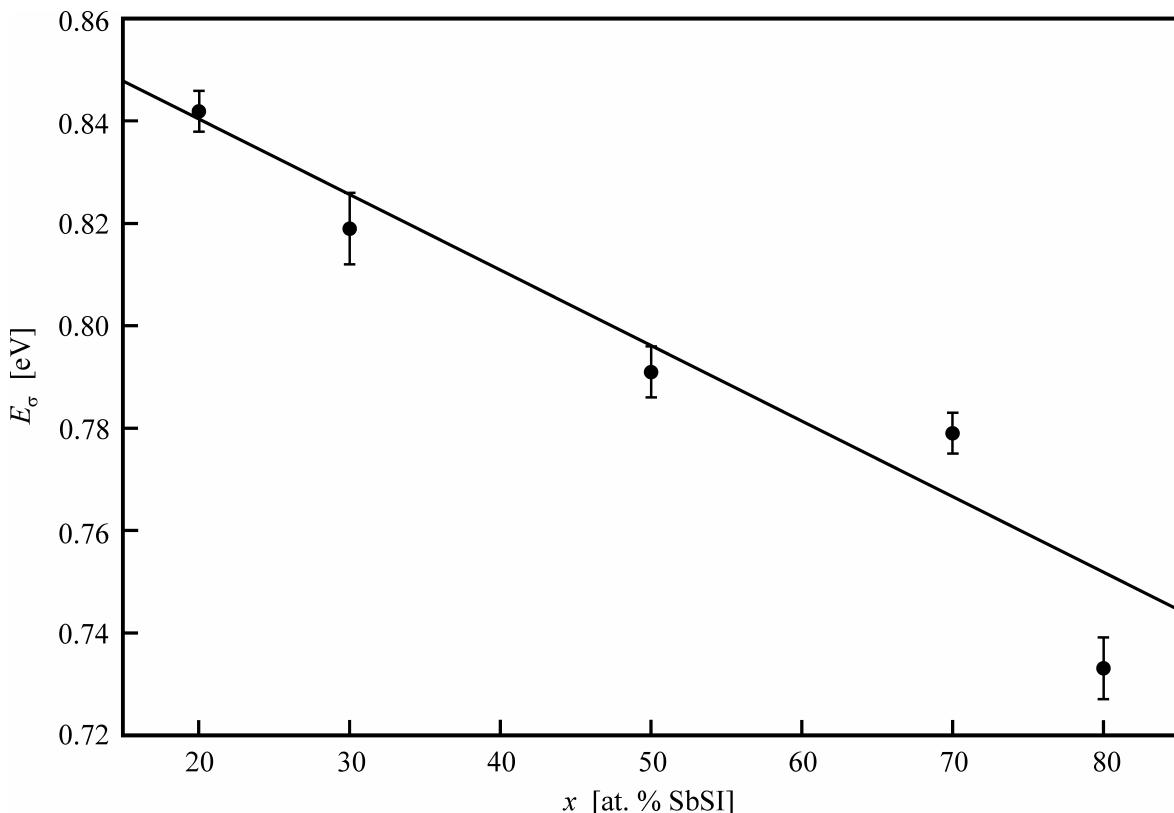
Tabela 6.1. Vrednosti energija aktivacije stacionarne provodljivosti E_σ , predeksponencijalnog množitelja σ_0 , specifične provodljivosti na $T=300$ K $\sigma_{300\text{ K}}$ i polovina širine optičkog procepa, $E_g^{\text{opt}} / 2$ za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

x [at. %]	E_σ [eV]	σ_0 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	$\sigma_{300\text{ K}}$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	$E_g^{\text{opt}} / 2$ [eV]
20	0.842(2)	386(31)	$3.4 \cdot 10^{-12}$	0.890
30	0.819(6)	225(50)	$7.9 \cdot 10^{-12}$	0.875
50	0.791(5)	149(24)	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0.855
70	0.779(3)	130(12)	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0.830
80	0.733(6)	43(9)	$2.9 \cdot 10^{-11}$	0.820

Zapaža se da se energija aktivacije vrlo slabo menja sa promenom sastava stakala, odnosno veoma sporo opada sa povećanjem sadržaja antimona i njegovih strukturnih jedinica, u celom ispitivanom sistemu za 0.11 eV, što je prikazano na slici 6.14. Pravolinjska zavisnost na zadovljavajući način opisuje funkciju $E_\sigma=f(x)$, a njen analitički oblik je dobijen metodom najmanjih kvadrata:

$$E_\sigma = 0.870(5) - 0.0015(1)x \quad [\text{eV}] \quad (6.16)$$

uz koeficijent korelacije 0.960. Ovo smanjenje energije aktivacije provodljivosti sa porastom sadržaja Sb, S i I je verovatno posledica pomeranja Fermijevog nivoa prema zoni



Slika 6.14. Zavisnost energije aktivacije E_σ od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

delokalizovanih energetskih stanja zbog povećanja koncentracije defektnih stanja pri usložnjavanju strukture novim strukturnim jedinicama. Međutim, poznato je da u staklastim materijalima postoji čak četiri mehanizma stacionarne provodljivosti. Prema Mott-u i Davis-u, sama energija aktivacije provodljivosti ne mora ukazivati na to koji je dominantni mehanizam provođenja [40]. U slučaju ovog sistema stakala ona je uporediva sa veličinom polovine širine optičkog procepa $E_g^{opt}/2$, što ukazuje da je provodljivost uglavnom posledica prenosa nosilaca pobuđenih u lokalizovana stanja repova zona i E_σ predstavlja razliku između ivice procepa pokretljivosti i Fermijevog nivoa (E_C-E_F ili E_F-E_V). Uočljivo je, takođe, da je $E_g^{opt}/2 > E_\sigma$. Ova činjenica je u saglasnosti sa Mott-ovim gledištem da položaj Fermijevog nivoa u amorfnim materijalima nije tačno na sredini zabranjene zone zbog razlika u rasplinutosti (*smearing*) valentne i provodne zone [464], a takođe ukazuje i na aktivno učešće lokalizovanih defektnih stanja u elektronskim transporntim procesima.

Sa druge strane, prema kriterijumu koji su predložili Mott i Davis [398], veličina predeksponencijalnog množitelja σ_0 može dovoljno dobro ukazati na mehanizam provodljivosti u datom temperaturnom intervalu. U slučaju stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ on je reda $10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$ što prema ovoj klasifikaciji odgovara već pomenutom prenosu nosilaca po lokalizovanim stanjima repova zona. Smanjenje σ_0 pri uvećanom sadržaju antimona ukazuje na rastuću ulogu provođenja po lokalizovanim stanjima u procepu pokretljivosti, tačnije u okolini Fermijevog nivoa. Zakrivljenost na krivama $\ln\sigma=f(1/T)$ navodi na zaključak da idući ka nižim temperaturama, već na sobnim temperaturama ova provodljivost počinje da daje najveći doprinos.

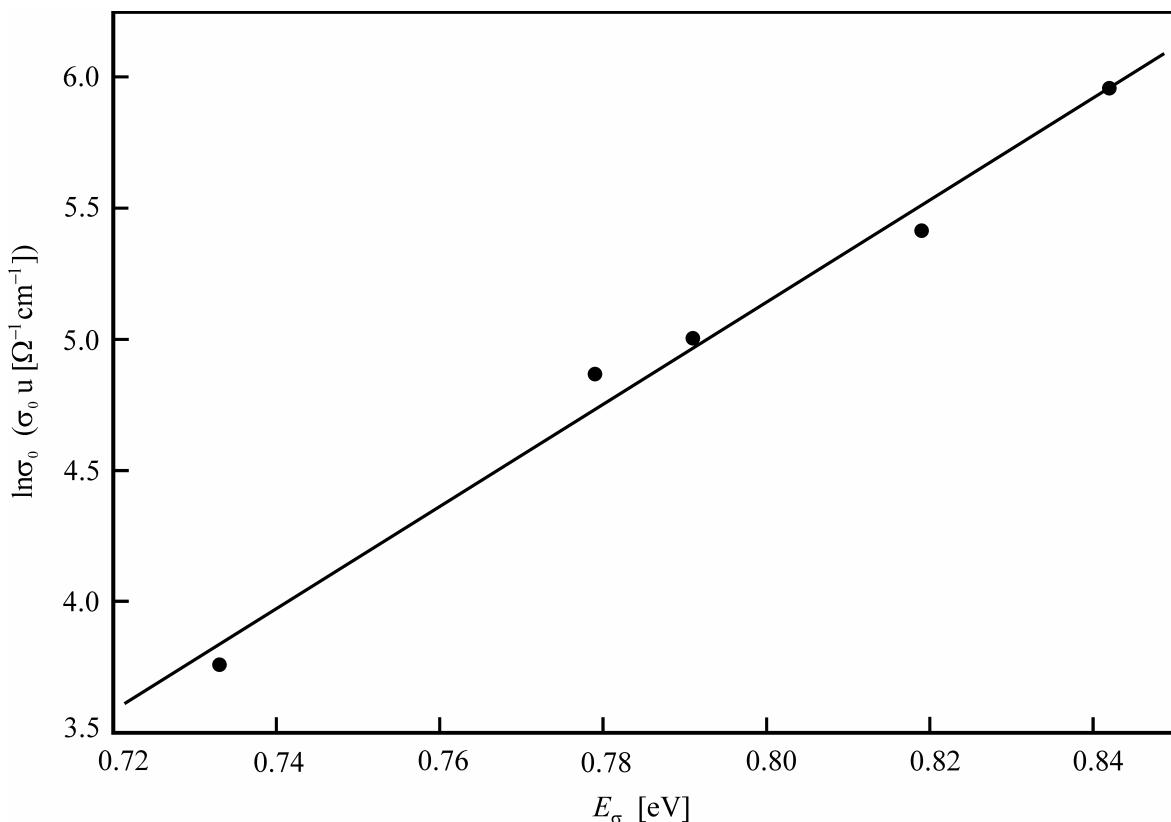
U tabeli 6.1. su navedene i vrednosti specifične provodljivosti stakala na sobnoj temperaturi ($T=300$ K). Porast ove veličine, slično opadanju energije aktivacije, takođe nije veliki, svega za red veličine što samo potvrđuje da uvođenje antimona, sumpora i joda ne utiče značajno na ukupan efekat provođenja, barem ne u toj meri da se može govoriti o efektima legiranja. On je logična posledica smanjenja energije aktivacije E_σ i uvećanja gustine lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti zbog povećane koncentracije defektnih stanja u struktorno složenijim materijalima.

Na kraju, analizirani su podaci iz merenja stacionarne provodljivosti sa stanovišta primenljivosti empirijskog Meyer-Neldel pravila (*Meyer-Neldel rule – MNR*). Ovo pravilo, ili kako se još naziva, zakon kompenzacije (*compensation law*) je ustanovljeno još 1937. godine [465] i može se primeniti na razne termički aktivirane fenomene, kao što su kinetika (preskoci) i termodinamika (broj nosilaca u zonskim stanjima) u kristalnim, amorfnim i tečnim poluprovodnicima [466,467]. U slučaju, kada je električna provodljivost termički aktivirana i zadovoljava jednačinu (6.15), Meyer-Neldel pravilo daje vezu između predeksponencijalnog faktora σ_0 i energije aktivacije E_σ :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_\sigma}{E_{MN}}\right) \quad (6.17)$$

gde su σ_{00} i E_{MN} konstante za datu klasu materijala. E_{MN} se još često naziva i Meyer-Neldel-ova karakteristična energija i grubo se može izjednačiti sa energijom ekscitacija koje doprinose aktivaciji provodljivosti [468]. Pokazalo se da je u halkogenidnim staklima, gde je Fermijev nivo kontrolisan lokalizovanim stanjima u određenom intervalu energija u procepu pokretljivosti, Meyer-Neldel-ovo pravilo u velikom broju slučajeva zadovoljeno [469].

Na slici 6.15. je prikazana zavisnost $\ln\sigma_0 = f(E_\sigma)$ za ispitivana stakla [421] i zapaža se da zadovoljava linearost koju predviđa MNR (koeficijent korelacije iznosi 0.993). Ovo potvrđuje da je stacionarna provodljivost u ovim materijalima termički aktivirana. Iz preseka ove linearne funkcije sa ordinatnom osom i preko njenog nagiba određeni su pomenući parametri. Veličina σ_{00} iznosi $2.9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, a $E_{MN}=51 \text{ meV}$. Ove vrednosti su uporedive sa vrednostima zapaženim kod drugih halkogenidnih sistema [466]. Dokaz da za ispitivani sistem stakala važi Meyer-Neldel-ovo pravilo može ukazati na to da gustine lokalizovanih stanja u repovima provodne i valentne zone opadaju eksponencijalno idući u dubinu procepa pokretljivosti, kao što je primećeno kod mnogih drugih halkogenidnih stakala [469]. Prema Roberts-u [470], drugi zaključak koji se može izvesti iz zapaženog MNR je da u procepu pokretljivosti ispitivanih stakala neka lokalizovana stanja teže da postanu dominantni nivoi koji kontrolišu broj i statistiku nosilaca i vode ka uobičajenoj provodljivosti, što je u slučaju mnogih halkogenidnih stakala potvrđeno u merenjima provodljivosti u dinamičkom režimu [471].



Slika 6.15. Zavisnost predeksponecijalnog množitelja σ_0 od energije aktivacije E_σ stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$.

6.4. Dielektrična svojstva materijala

Pored velikog značaja koji imaju električne osobine, u okviru kompleksnih istraživanja karakteristika amorfnih materijala i dielektrična svojstva nalaze svoje posebno mesto. Upravo su električne i dielektrične osobine međusobno veoma povezane. Temeljna ispitivanja ovih osobina pružaju neophodne informacije o mnogim pitanjima vezanim za primenu ispitivanih materijala u elektronici i optoelektronici. Iz tog razloga se skup dielektričnih svojstava vrlo često izučava zajedno sa električnim, što ima za cilj kompletiranje slike ponašanja datih čvrstih tela u spoljašnjem električnom polju pri različitim konkretnim uslovima (frekvencija polja, temperatura, osvetljenost materijala, ...).

Čvrsta tela koja se svrstavaju u dielektrike karakteriše izuzetno visoka specifična otpornost koja obuhvata relativno široke granice od 10^6 – 10^{18} Ωm (električni izolatori) i velika širina procepa pokretljivosti, preko 3.5 eV [472]. Materijal klasifikovan kao dielektrik ima sposobnost da uskladišti energiju u primjenjenom spoljašnjem električnom polju. Osobine dielektrika su posledica, pre svega, sastava i strukture, tj. načina uređivanja elemenata građe. Generalno, oni se mogu svrstati u dve osnovne grupe: u polarne i u nepolarne (neutralne) dielektrike [473].

Za polarne dielektrike se vezuje pojam postojanja stalnih električnih dipola, elemenata strukture koji imaju razdvojene centre pozitivnog i negativnog nanelektrisanja. Naime, u procesu formiranja molekula (strukturnih jedinica) od prisutnih atoma može doći do pojave asimetrije u raspodeli pozitivnih i negativnih nanelektrisanja. Ovako nastali dipoli imaju proizvoljnu orijentaciju u materijalu koji izgrađuju usled stalno prisutnog topotognog kretanja. Bez primjenjenog spoljašnjeg električnog polja, ukupan dipolni moment čitavog dielektrika je jednak nuli. Ako se na takav materijal primeni električno polje (na primer, statičko), dolazi do delimičnog uređivanja, tj. preorientacije stalnih dipola, čiji stepen uređenosti zavisi od temperature i čemu se suprotstavljaju elastične sile koje drže elemente građe na okupu.

Sa druge strane, neutralni dielektrici nemaju stalne električne dipole, a centri pozitivnog i negativnog nanelektrisanja u elementima građe se međusobno poklapaju. Tek pod uticajem spoljašnjeg polja dolazi do razdvajanja efektivnih centara nanelektrisanja i formiranja (indukovanja) dipolnih momenata, kao i do orientisanja istih u pravcu polja, tj. dolazi do polarizacije materijala [473]. Polarizacija \vec{P} je jedna od osnovnih veličina koja opisuje kvalitativni i kvantitativni karakter ponašanja materijala u električnom polju i predstavlja ukupan dipolni moment u jediničnoj zapremini:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{E} \quad (6.18)$$

gde se za sumiranje uzima ukupan broj strukturnih jedinica u jediničnoj zapremini (n). Polarizacija je srazmerna jačini električnog polja \vec{E} , a koeficijent proporcionalnosti α_i je polarizabilnost i -te jedinice građe. Ona je takođe u vezi i sa relativnom dielektričnom konstantom (propustljivošću) materijala ϵ' preko sledeće relacije:

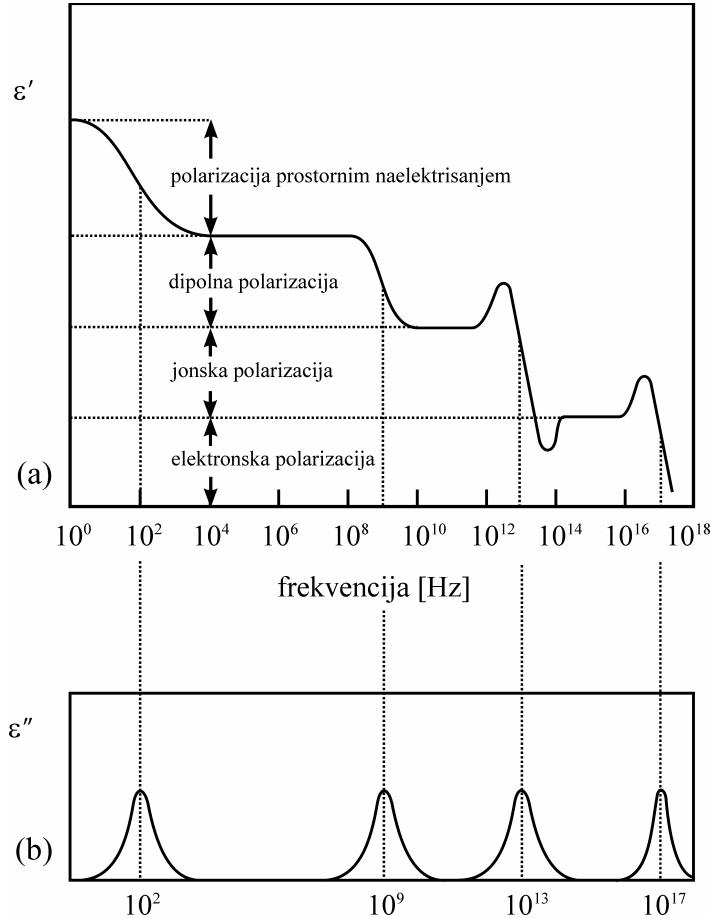
$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon' - 1)\vec{E} = \epsilon_0\chi_e\vec{E} \quad (6.19)$$

gde je ϵ_0 – dielektrična propustljivost vakuma, χ_e – dielektrična susceptibilnost, a \vec{E} – srednja makroskopska jačina električnog polja u dielektriku.

Način i potencijal interakcije nekog dielektričnog materijala sa spoljašnjim električnim poljem zavisi najviše od mikrostrukture i tipova hemijskih veza u materijalu. U osnovi, postoje četiri tipa polarizacije [474]. Najopštiji tip polarizacije je elektronska (\vec{P}_e) koja se sreće kod svih dielektrika, nezavisno od agregatnog stanja i strukture (kristalni i amorfni). Ona nastaje usled pomeranja elektronskih oblaka u odnosu na jezgra unutar atoma. Naziva se još i deformaciona polarizacija zbog toga što u ovom procesu dolazi do deformacije elektronskih oblaka. Ova vrsta polarizacije se javlja sve do frekvencija promenljivog električnog polja reda $10^{16}\text{--}10^{17}$ Hz, a kašnjenje u praćenju promena smera polja se zapaža samo u UV oblasti spektra elektromagnetskih talasa. Naime, u naizmeničnom električnom polju, kada je period oscilovanja polja uporedljiv sa vremenom relaksacije dipola, polarizacija se uspostavlja sa izvesnim kašnjenjem za promenama polja. Vreme relaksacije je mera pokretljivosti dipola (molekula, jona, atoma, a u ovom slučaju – elektronskih oblaka). Ono predstavlja e -puta manji interval od vremena potrebnog za uspostavljanje potpuno orijentisanog stanja dipola, ili pak vreme za koje se ukupni dipolni moment materijala smanji od maksimalne vrednosti na $1/e$ -ti deo vrednosti nakon isključenja ili promene smera polja. Dakle, u poljima čija učestanost prevazilazi graničnu vrednost, dati tip polarizacije više ne doprinosi ukupnoj polarizaciji materijala.

Druga vrsta polarizacije je jonska ili atomska polarizacija (\vec{P}_i) i ona je posledica uzajamnog pomeranja pozitivnih i negativnih jona. Veća masa jona u poređenju sa elektronima je uzrok sporijeg praćenja promena električnog polja i maksimalne frekvencije do kojih ova polarizacija doprinosi ukupnoj su reda 10^{13} Hz. Dipolna ili orijentaciona polarizacija se odnosi na pomeranje molekulskih grupa sa stalnim ili indukovanim dipolnim momentom u primjenjenom električnom polju (\vec{P}_d) a javlja se sve do frekvencija reda 10^{10} Hz. Četvrti tip polarizacije materijala je polarizacija prostornim nanelektrisanjem (\vec{P}_s) koja podrazumeva egzistenciju slobodnih, a ne vezanih nanelektrisanja, a koja su posledica različitih vidova nehomogenosti ili nagomilavanja u graničnim oblastima materijala. Ovaj oblik polarizacije doprinosi ukupnoj polarizaciji sve do frekvencija polja reda 10^3 Hz.

Ukupna polarizacija je zbir svih pomenutih doprinosa i svaki materijal ispoljava bar jedan vid polarizacije u zavisnosti od sastava, strukture i njene povezanosti i frekvencije električnog polja [475]:

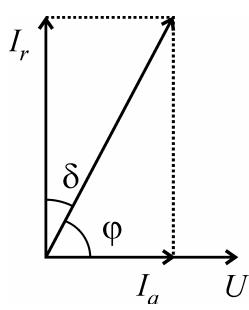


Slika 6.16. Zavisnost (a) relativne dielektrične propustljivosti ϵ' i relativnog faktora gubitaka ϵ'' od frekvencije naizmeničnog električnog polja [475].

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_s \quad (6.20)$$

Na slici 6.16. je ilustrovana frekventna zavisnost doprinosa pojedinih tipova polarizacije ukupnoj polarizaciji, predstavljenoj preko relativne dielektrične konstante (propustljivosti), koja je sa njom direktno povezana (relacija (6.19)).

Kao posledica pojave kašnjenja u preorientaciji dipola u promenljivom električnom polju javlaju se gubici snage, tzv. dielektrični gubici (*dielectric loss*). Mnogi poluprovodnički materijali, pa tako i halkogenidna stakla, poseduju i provodne i dielektrične osobine. Zbog specifičnosti termogenog i kapacitivnog otpora (kod kondenzatora struja prednjači za ugao $\pi/2$ u odnosu na napon), prilikom propuštanja najmenične struje kroz njih, uvek



Slika 6.17. Dijagram napona i struja u realnom dielektriku.

se javlja i neka fazna razlika između struje i primjenjenog napona. Usled gubitka neke energije na preorientaciju dipola, a takođe i zbog aktivne provodljivosti materijala, uvek postoji aktivna (I_a) i reaktivna (I_r) komponenta struje (slika 6.17.), koje povezuje odnos:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I_a}{I_r} \quad (6.21)$$

Ovo je tzv. tangens dielektričnih gubitaka, a ugao δ je ugao gubitaka. Na osnovu ovakvog ponašanja materijala, uveden je pojam kompleksne relativne dielektrične propustljivosti:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (6.22)$$

gde su ϵ' i ϵ'' – realni i imaginarni deo relativne dielektrične propustljivosti, respektivno (slika 6.16.). Realni deo ϵ' (uobičajeno se naziva samo “dielektrična propustljivost”, ili “prava” propustljivost) karakteriše maksimalnu energiju koja se može uskladištiti u

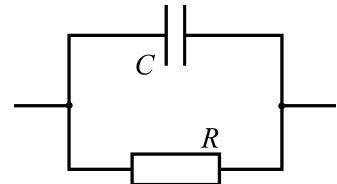
materijalu, a imaginarni deo, tzv. faktor gubitaka (*loss factor*) ϵ'' predstavlja apsorbovanu električnu energiju od strane materijala na koji deluje promenljivo električno, odnosno elektromagnetno polje [474]. Tangens ugla dielektričnih gubitaka se izražava još i kao odnos ovih dvaju veličina:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.23)$$

i određuje mogućnosti apsorpcije energije elektromagnetskog polja. Opisivanje provodno-dielektričnih svojstava datog materijala se najefikasnije može izvršiti ako se pronađe njemu adekvatna ekvivalentna šema. Najčešće korišćena ekvivalentna šema realnog dielektrika (ili poluprovodnika), koja istovremeno dobro opisuje i dielektrične gubitke u materijalu, predstavlja skup paralelnog vezanih kondenzatora kapaciteta C i termogenog otpora R (slika 6.18.) i za nju važe sledeće relacije [476,477]:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{R_C}{R} = \frac{1}{RC\omega} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.24)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (6.25)$$



Slika 6.18. Jedna od mogućih ekvivalentnih šema realnog dielektrika.

Za analizu frekventnih zavisnosti veličina ϵ' i ϵ'' i $\operatorname{tg}\delta$ kod mnogih, pa tako i amorfnih i staklastih materijala, koristi se Debye-eva teorija polarizacije [477,478]. Polazeći od ove teorije, kompleksna relativna dielektrična propustljivost je određena prirodom i karakterom polarizabilnosti $\alpha(t)$:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + \int_0^\infty \alpha(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.26)$$

pri čemu se vreme t meri od momenta uspostavljanja polja u materijalu. Ako se prepostavi da su relaksacioni procesi pri depolarizaciji materijala definisani eksponencijalnom funkcijom oblika:

$$\alpha(t) = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.27)$$

(τ – je vreme relaksacije) tada se, kao rešenje, za kompleksnu veličinu ϵ^* dobija:

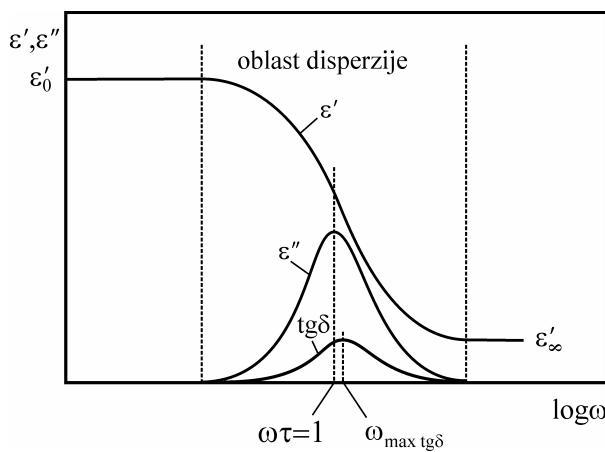
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (6.28)$$

Razdvajanjem promenljivih se iz ove jednačine dobija realni i imaginarni deo relativne dielektrične propustljivosti i tangens dielektričnih gubitaka:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.29)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau \quad (6.30)$$

$$\operatorname{tg}\delta(\omega) = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau \quad (6.31)$$



$$\omega_{\max \operatorname{tg}\delta} \tau = \sqrt{\frac{\epsilon'_0}{\epsilon'_\infty}} \quad (6.32)$$

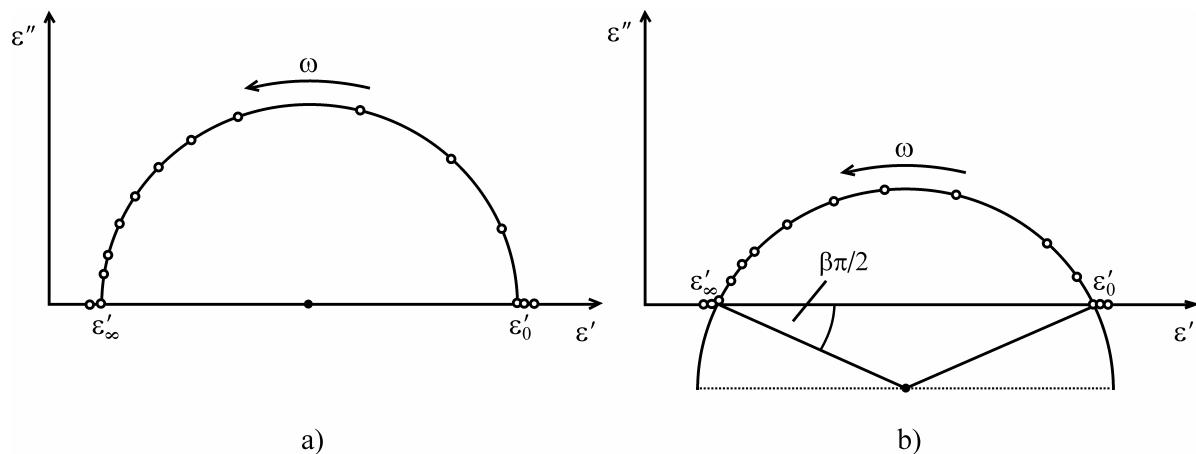
i iznose:

$$(\operatorname{tg}\delta)_{\max} = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{2\sqrt{\epsilon'_0 \epsilon'_\infty}} \quad (6.33)$$

Eliminacijom veličine $\omega\tau$ iz jednačine (6.30) i (6.31) dobija se jednačina koja povezuje ϵ' i ϵ'' pri konstantnoj temperaturi u oblasti relaksacije:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{2}\right)^2 \quad (6.34)$$

Ovo je jednačina kruga sa centrom u tački $[(\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty)/2; 0]$ i poluprečnika $(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)/2$ (slika 6.20.a). Analizom Debye-eve teorije Cole (K.S. Cole) i Cole (R.H. Cole) [476] su došli do zaključka da u koordinatnom sistemu sa osama ϵ' i ϵ'' tačke sa koordinatama (ϵ', ϵ'') leže na polukrugu koji opisuje gornja jednačina (tzv. Cole-Cole dijagram). Realno, iz razloga što ispitivane materijale ne karakteriše jedinstveno vreme relaksacije, već nekoliko usled složenosti struktturne građe i prisustva više tipova molekula (strukturnih jedinica), eksperimenti donekle odstupaju od Debye-eve teorije. Zato je češći slučaj da su na Cole-Cole dijagramu tačke raspoređene na krugu čiji se centar nalazi ne na apscisi, već nešto niže (slika 6.20.b). Poluprečnik povučen iz centra polukruga do tačke ϵ'_0 ili ϵ'_∞ zaklapa ugao $\beta\pi/2$ sa apscisom. Oni su takođe predložili poluempirijski izraz za frekventnu zavisnost kompleksne relativne dielektrične propustljivosti oblika:



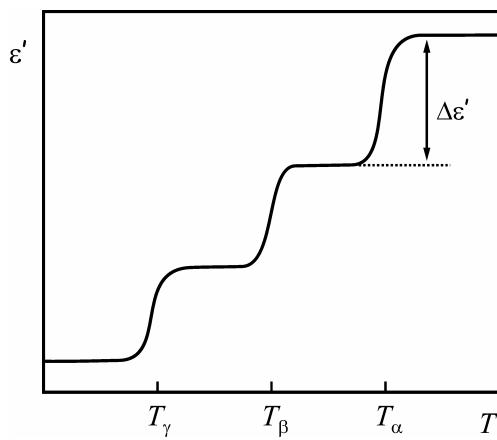
Slika 6.20. a) Cole-Cole dijagram komponenti kompleksne dielektrične propustljivosti
b) Cole-Cole dijagram za realni kompozitni dielektrik

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}} \quad (6.35)$$

gde je $1-\beta$ veće od 0, a manje od 1. Parametar $(1-\beta)$ definiše širinu raspodele dipola po vremenima relaksacije. Treba napomenuti da se u praksi koriste i drugi poluempirijski izrazi za funkciju raspodele usled moguće nesimetričnosti kružnog dijagrama, kao što je funkcija Davidson-Cole ili Havriliak-Negami, itd. [479,480].

Temperaturna zavisnost elemenata relativne dielektrične propustljivosti (ϵ' i ϵ'') je određena barem sa tri faktora: stacionarnom električnom provodljivošću, temperaturnom

promenom dipolnih momenata (polarizabilnosti) i temperaturnom promenom dielektrične relaksacije. Ovde će akcenat biti na drugom uticaju, na promeni polarizabilnosti sa temperaturom. Kao što je već rečeno, polarizacija \vec{P} materijala je suma složena od doprinosa elektronske, jonske ili atomske, dipolne (orientacione) i polarizacije prostornim nanelektrisanjem. Pošto je, prema jednačini (6.19) ona direktno srazmerna relativnoj dielektričnoj propustljivosti ϵ' , svaka komponenta polarizacije daje izvestan doprinos koji se može obeležiti kao inkrement (priraštaj) veličini ϵ' . Sa porastom temperature pokretljivost elemenata strukture raste i postaje moguća orijentacija dipola (polarnih grupa), a što je veća molekularna pokretljivost, za veći ugao se mogu obrnati dipoli u električnom polju. Pošto "odmrzavanje" molekularne pokretljivosti sa porastom temperature ima stepenast karakter, onda i temperaturna zavisnost ϵ' uslovljena ovim faktorom ima isti oblik (slika 6.21.).



Slika 6.21. Temperaturna zavisnost ϵ' .

Vezu između realnog dela kompleksne dielektrične propustljivosti ϵ' , koja je jedna makroskopska veličina, i polarizabilnosti α , koja predstavlja mikroskopski parametar i koja je temperaturno zavisna, daje relacija Clausius-Mosotti-ja, koja u slučaju nepolarnih dielektrika (uz izvesna ograničenja) ima oblik [476]:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha \quad (6.36)$$

dok je u slučaju polarnih dielektrika transformisana od strane Debye-ja jednim dodatnim članom koji se odnosi na orientacionu (ili dipolnu) polarizaciju:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (6.37)$$

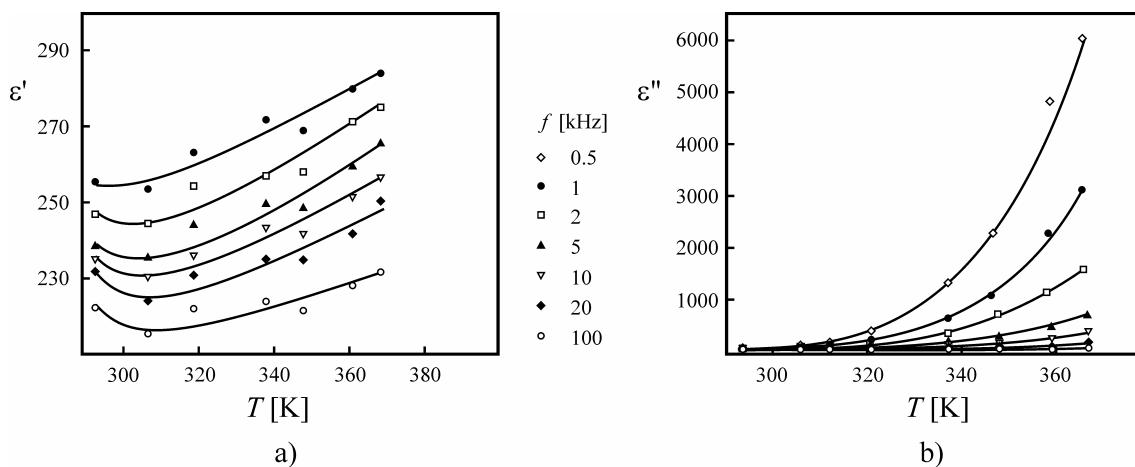
gde je M – molarna masa, ρ – gustina, N_A – Avogadroov broj, ϵ_0 – dielektrična propustljivost vakuuma, μ – konstantni dipolni moment molekula, a k – Boltzmann-ova konstanta¹. Količnik $(\epsilon' - 1)/(\epsilon' + 2)$ na levoj strani gornjih jednačina je tzv. specifična polarizacija P_{sp} , koja umnožena sa odnosom M/ρ daje molarnu polarizaciju Π . Dakle, zavisnost dielektrične propustljivosti od temperature je, u većini realnih slučajeva, složena. U nekim slučajevima preovladava uticaj promene gustine materijala, u drugim dominira olakšana preorientacija dipola pri porastu temperature, dok iznad određene granice ne postanu dominantne termičke oscilacije gradivnih elemenata u strukturi materijala, koje pak otežavaju orijentaciju dipola

¹ Veličina polarizabilnosti α ima jedinicu Fm^2 u SI sistemu jedinica, ali je često u upotrebi neracionalizovani oblik jednačina (6.36) i (6.37) (u CGS sistemu jedinica) u kome se zamenom veličine ϵ_0 sa $1/4\pi$ dobija polarizabilnost u cm^3 [476].

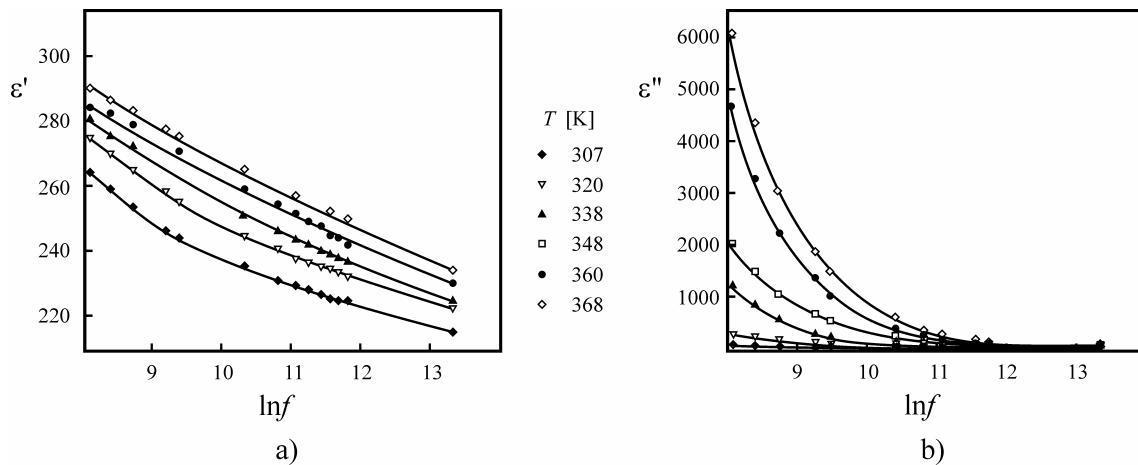
u promenljivom električnom polju. Sve ovo upućuje na zaključak da u različitim klasama materijala dielektrična propustljivost ispoljava različite oblike temperaturne zavisnosti.

Na kraju, treba ukazati na važnu činjenicu da presudni faktori koji opredeljuju pojedine zavisnosti (frekventnu i temperaturnu) svih dielektričnih karakteristika materijala su, pre svega, sastav, struktura i hemijske veze i da je veoma teško naći i primeniti jednu opštu teoriju koja bi na zadovoljavajući način opisivala ponašanje materijala u različitim uslovima (intenzitet i frekvencija primjenjenog polja, temperatura i drugi spoljašnji uticaji).

Kao primer zavisnosti dielektrične propustljivosti ϵ' i faktora gubitaka ϵ'' od frekvencije električnog polja i od temperature u klasi halkogenidnih poluprovodničkih stakala može poslužiti sastav Sb_2Se_3 , koji sa dobrom fotoprovodnim osobinama nalazi široku primenu u optoelektronskim uređajima [481]. Na slici 6.22. i 6.23. su predstavljene eksperimentalne zavisnosti $\epsilon'(T)$ i $\epsilon''(T)$, odnosno $\epsilon'(f)$ i $\epsilon''(f)$, respektivno. Na izmerene vrednosti parametra ϵ' , osim energije hemijskih veza, utiče temperatura sa čijim porastom dipoli dobijaju na slobodi rotacionog kretanja. Iz tog razloga se kod ovog strukturno neuređenog materijala zapaža porast vrednosti dielektrične propustljivosti sa temperaturom. Sa druge strane, sa porastom učestanosti električnog polja, kada dipoli sve slabije mogu da prate promene smera polja, evidentno je opadanje veličine ϵ' (slika 6.23.a). Dielektrični gubici ϵ'' rastu sa porastom temperature (slika 6.22.b) i kod nižih frekvencija je ta promena praktično linearna, ali samo za mali interval temperatura, da bi sa porastom frekvencije polja porasla i oblast linearnosti promene $\epsilon''(T)$. Temperaturne promene ϵ'' su velike i nelinearne jedino u oblasti nižih frekvencija i viših temperatura. Kako se stepen dipolne orientacije menja sa temperaturom, tako se menjaju i dielektrični gubici. U mnogim slučajevima dielektrični gubici na nekoj temperaturi (što se ovde ne zapaža) dostižu maksimum, da bi se kasnije smanjivali sa daljim porastom temperature. Uzrok smanjenja ϵ'' (ili $\text{tg}\delta$) leži u sniženju energije neophodne za savladavanje otpora viskozne sredine (unutrašnje trenje) pri rotaciji dipola za jedinični ugao [476].



Slika 6.22. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' (a) i faktora gubitaka ϵ'' (b) stakla Sb_2Se_3 pri različitim frekvencijama električnog polja [481].



Slika 6.23. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' (a) i faktora gubitaka ϵ'' (b) stakla Sb₂Se₃ pri različitim temperaturama [481].

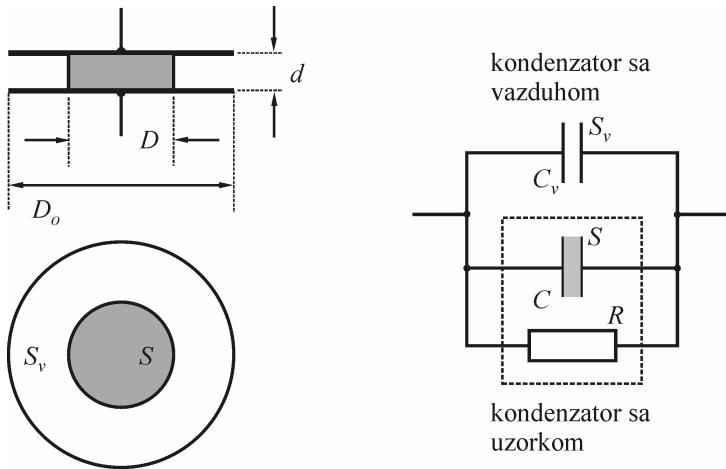
6.5. Rezultati merenja dielektričnih karakteristika

Za potrebe merenja dielektričnih svojstava na staklima ispitivanog sistema korišćen je dielektrometar DuPont Instruments DEA 2970, koji ima sposobnost da na osnovu merenja kapaciteta pločastog kondenzatora između čijih elektroda se nalazi analizirani materijal, direktno izračuna parametre kompleksne dielektrične propustljivosti ϵ' , ϵ'' i tgδ i prikaže ih u funkciji temperature ili frekvencije primjenjenog polja. Od svih sastava pseudobinarnog sistema (As₂Se₃)_{100-x}(SbSI)_x, izabran je materijal sa x=70 at. %, u kome prilikom termičkog tretmana dolazi do formiranja kristalnog oblika strukturne jedinice SbSI, koja bi trebalo da u uzorku, kod kojeg je došlo do delimične kristalizacije, poboljša dielektrične osobine.

Za ova merenja je neophodno imati uzorak u obliku planparalelne pločice. Kako je uslov idealne paralelnosti, koju zahteva geometrija elektroda uređaja, kod kompaktnog uzorka teško ispuniti, materijal je prvo sprašen u tarioniku, a zatim pomoću hidraulične prese pod visokim pritiskom oblikovan u tabletu. Napravljene su dve tablete, jedna od izvornog materijala, a druga od termički odgrevanog stakla, u trajanju od 15 min na temperaturi od oko 490 K. Debljina tableta d je iznosila 0.72 mm i 0.80 mm, respektivno, a prečnik (prema veličini kalupa za presovanje) tačno $D=8$ mm. Kako su elektrode uređaja između kojih se stavlja ispitivani materijal većeg prečnika ($D_o=20$ mm) od tableta, izvršena je korekcija na dobijene rezultate. Naime, sistem na kojem je izvršeno merenje (šematski predstavljen na slici 6.24.) i čiji je kapacitet C_u , ekvivalentan je sistemu od dva paralelno vezana kondenzatora, od kojih je jedan sa ispitivanim materijalom i ima kapacitet C , a drugi je sa vazduhom između ploča i ima kapacitet C_v . Tada je ukupni kapacitet:

$$C_u = \epsilon'_u \epsilon_o \frac{S_e}{d} = C + C_v = \epsilon' \epsilon_o \frac{S}{d} + \epsilon_o \frac{S_v}{d} \quad (6.38)$$

gde je $S_e = D_o^2 \pi / 4$ površina elektroda mernog uređaja, $S = D^2 \pi / 4$ i $S_v = (D_o^2 - D^2) \pi / 4$ površine ploča kondenzatora sa uzorkom i vazduhom, respektivno, ϵ'_u i ϵ' dielektrične



Slika 6.24. Ekvivalentna šema ispitivanog dielektrika u mernom uređaju.

šanje sistema, na osnovu izmerenih vrednosti tangensa tangensa gubitaka ($\operatorname{tg}\delta$)_u može se odrediti tangens gubitaka za sam uzorak $\operatorname{tg}\delta$ ¹:

$$\operatorname{tg}\delta = (\operatorname{tg}\delta)_u \frac{\epsilon'_u}{\epsilon'} \left(\frac{D_o}{D} \right)^2 \quad (6.40)$$

Na osnovu definicije tangensa gubitaka da je $\operatorname{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$, izračunat je i faktor gubitaka uzorka:

$$\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg}\delta \quad (6.41)$$

Merenja su vršena u temperaturnom intervalu od sobne do temperature blizu tačke ostakljavanja T_g sa korakom od po 10 K. Učestanosti električnog polja su odabrane da pokriju ceo merni opseg uređaja: 0.2, 1, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1k, 2.5k, 5k, 10k, 25k, 50k i 100 kHz.

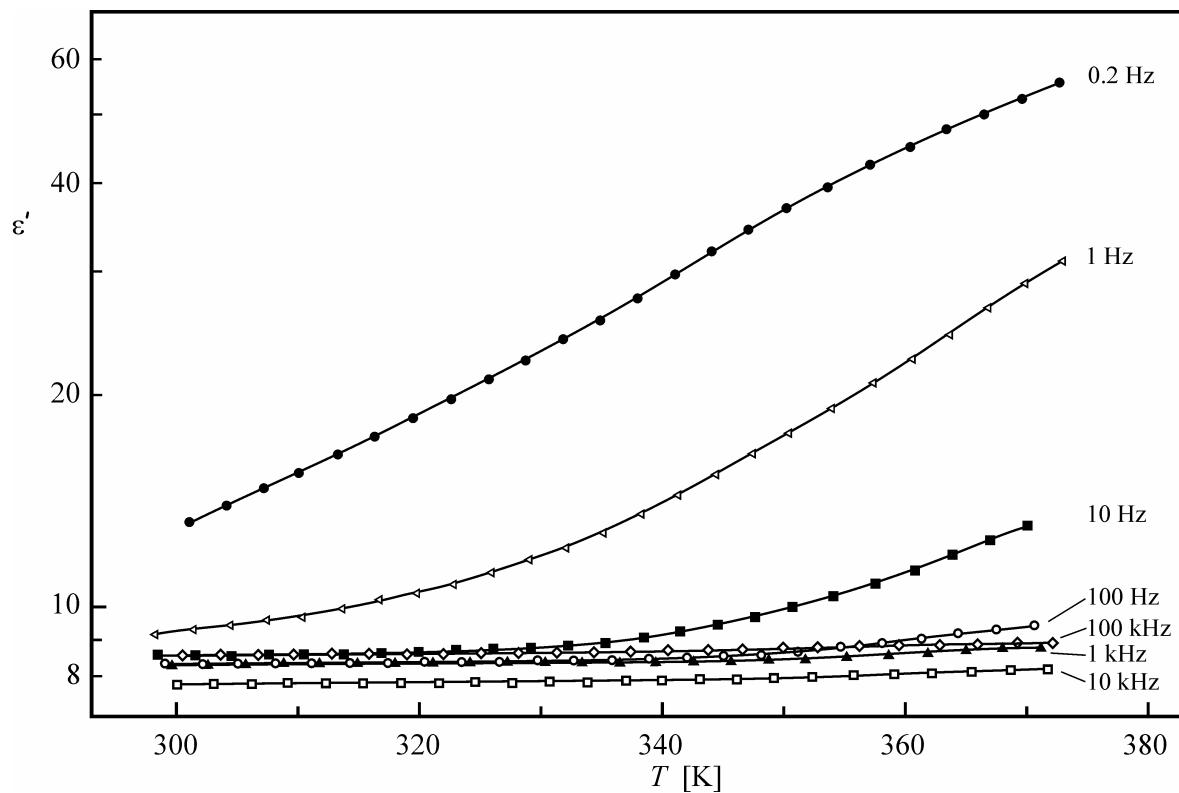
Na slikama 6.25. i 6.26. prikazana je zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' neodgrevanog i odgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ od temperature, respektivno, za odabrane vrednosti frekvencije električnog polja. Uočava se da su vrednosti ϵ' za odgrevani uzorak (kreću se u intervalu od 12 do 180) veće u poređenju sa termički netretiranim materijalom (od 7.8 do 56). Tendencije promene sa temperaturom su identične za oba uzorka, odnosno, u celom ispitivanom opsegu temperatura dielektrična propustljivost raste. Kako frekvencija polja raste i zapažene temperaturne promene ϵ' bivaju sve manje, što se bolje može zapaziti na frekventnim zavisnostima ove veličine, predstavljenim na slikama 6.27. i 6.28.

propustljivosti za sistem kondenzatora (izmereno) i za ispitivani uzorak, respektivno. Za traženi parametar ϵ' se na kraju dobija:

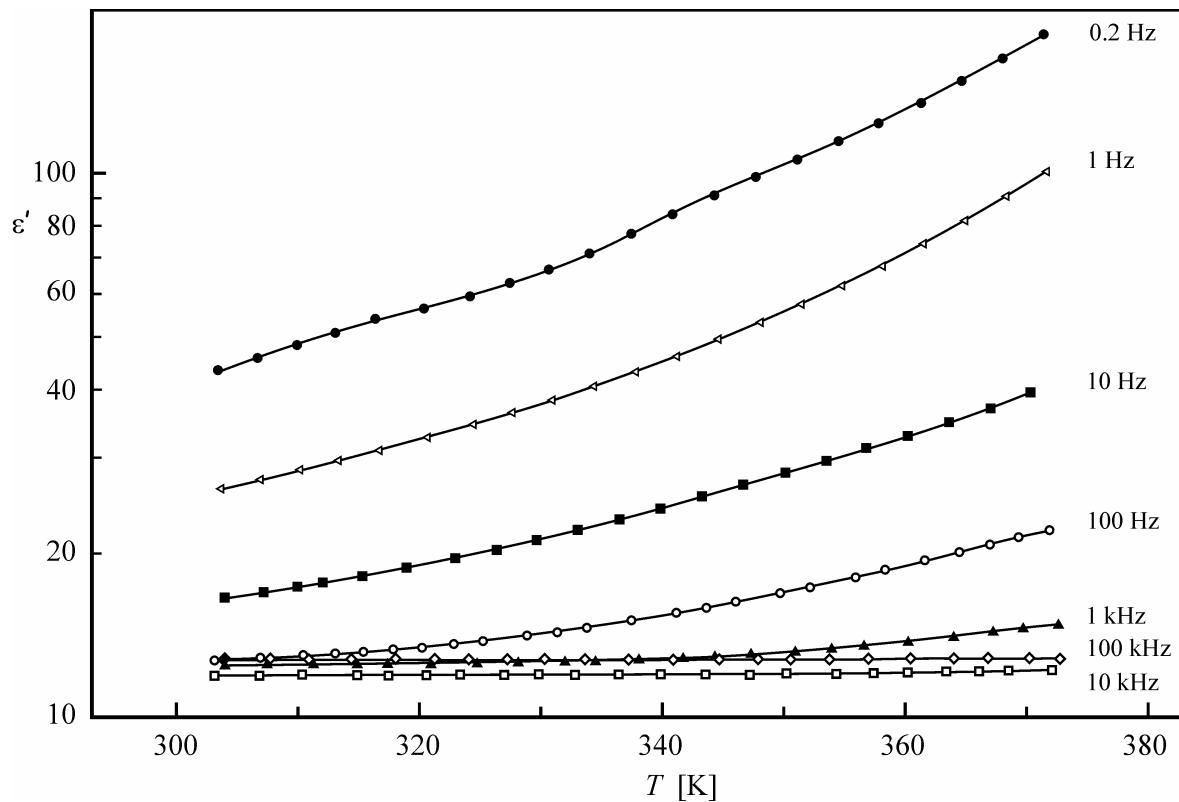
$$\epsilon' = (\epsilon'_u - 1) \left(\frac{D_o}{D} \right)^2 + 1 \quad (6.39)$$

Sa druge strane, kako se ukupan termogeni otpor sistema R odnosi samo na ispitivani uzorak i analogno slici 6.18. i jednačini (6.24), koje reprezentuju po-

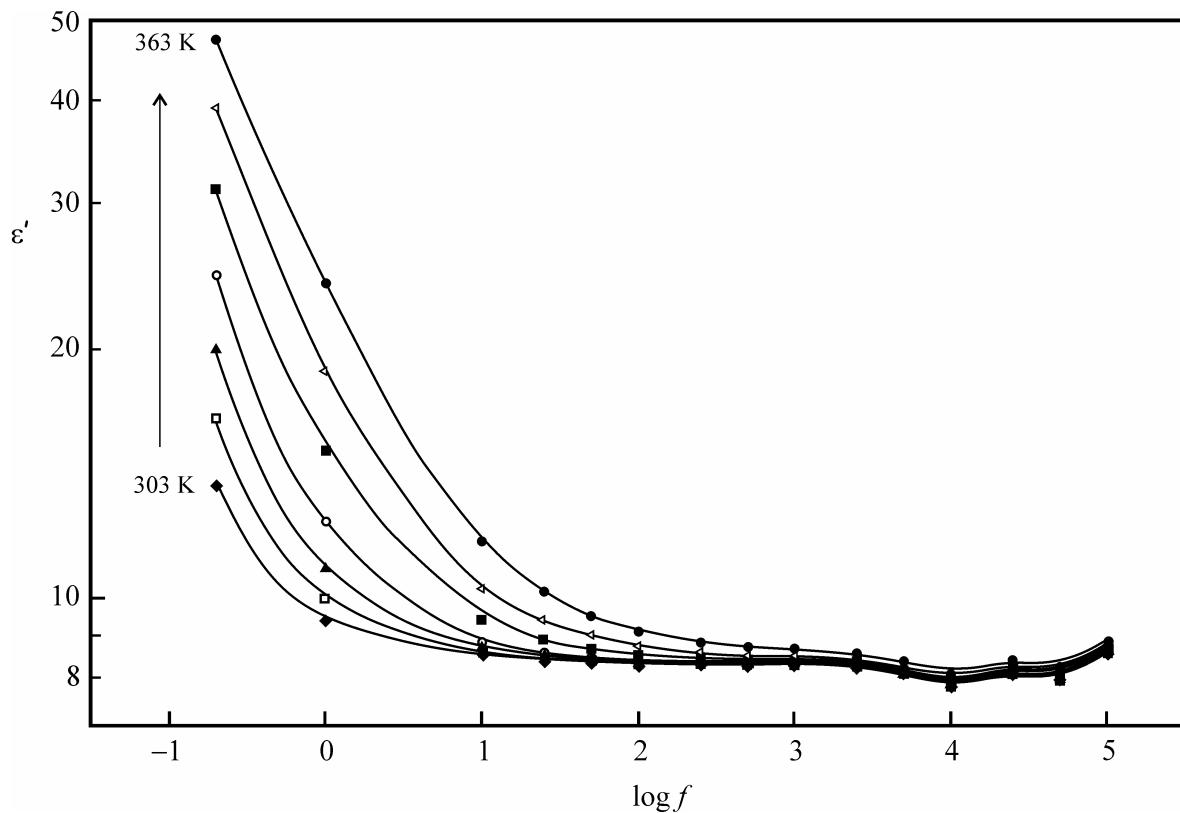
¹ Prema jednačini (6.18) i šemi na slici 6.24. važi: $(\operatorname{tg}\delta)_u = \frac{\epsilon''_u}{\epsilon'_u} = \frac{1}{C_u \omega R}$ i $\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{C \omega R}$.



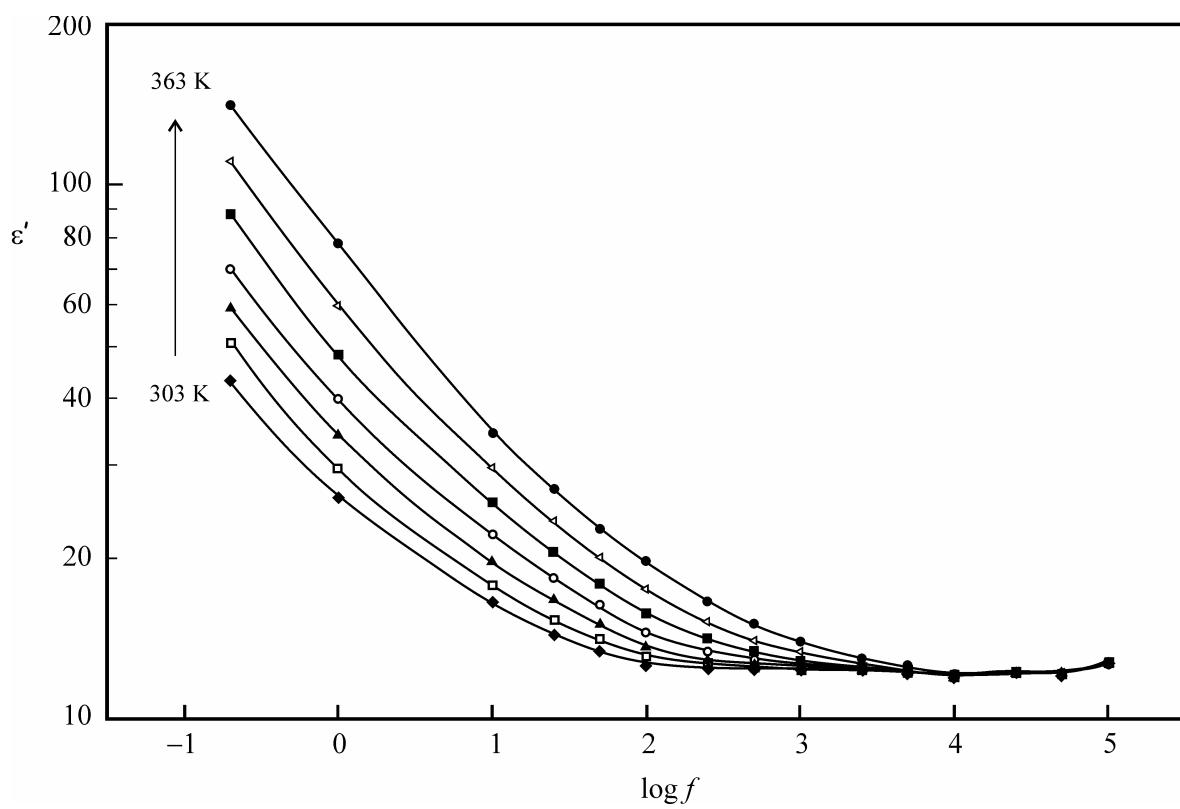
Slika 6.25. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' neodgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 6.26. Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' odgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 6.27. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' neodgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

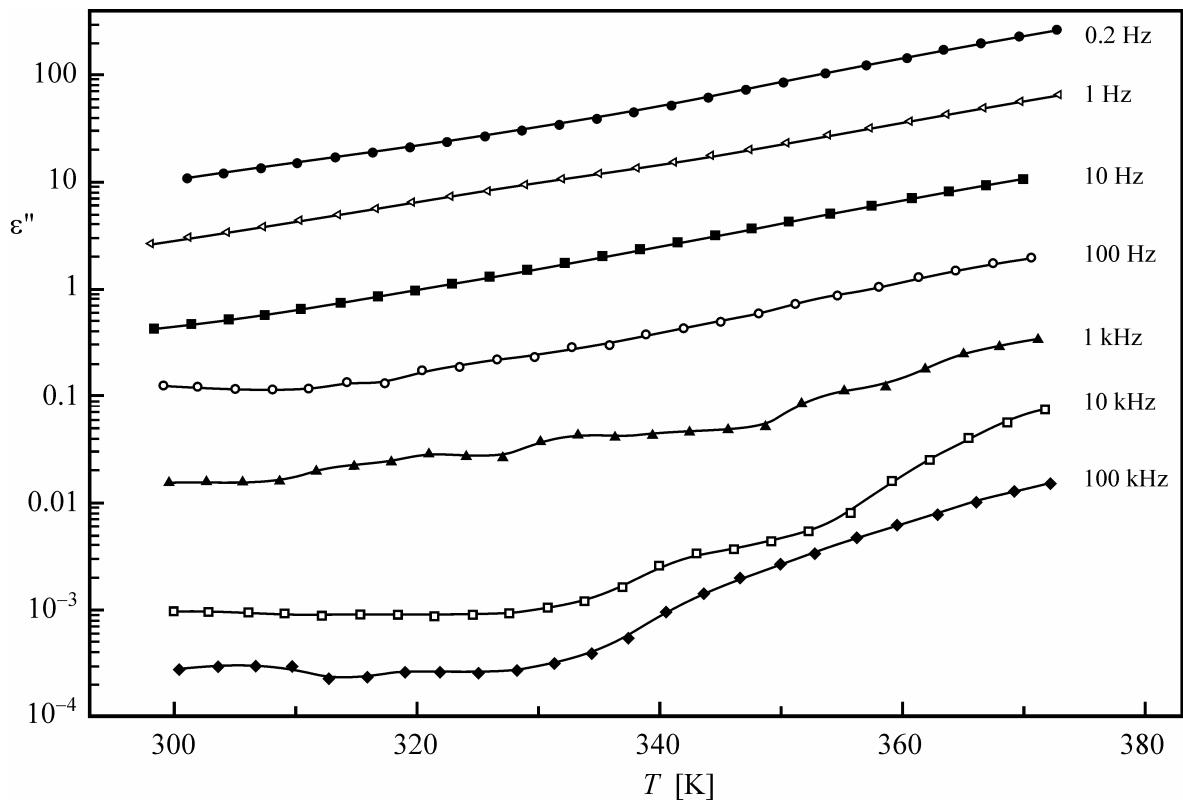


Slika 6.28. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' odgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

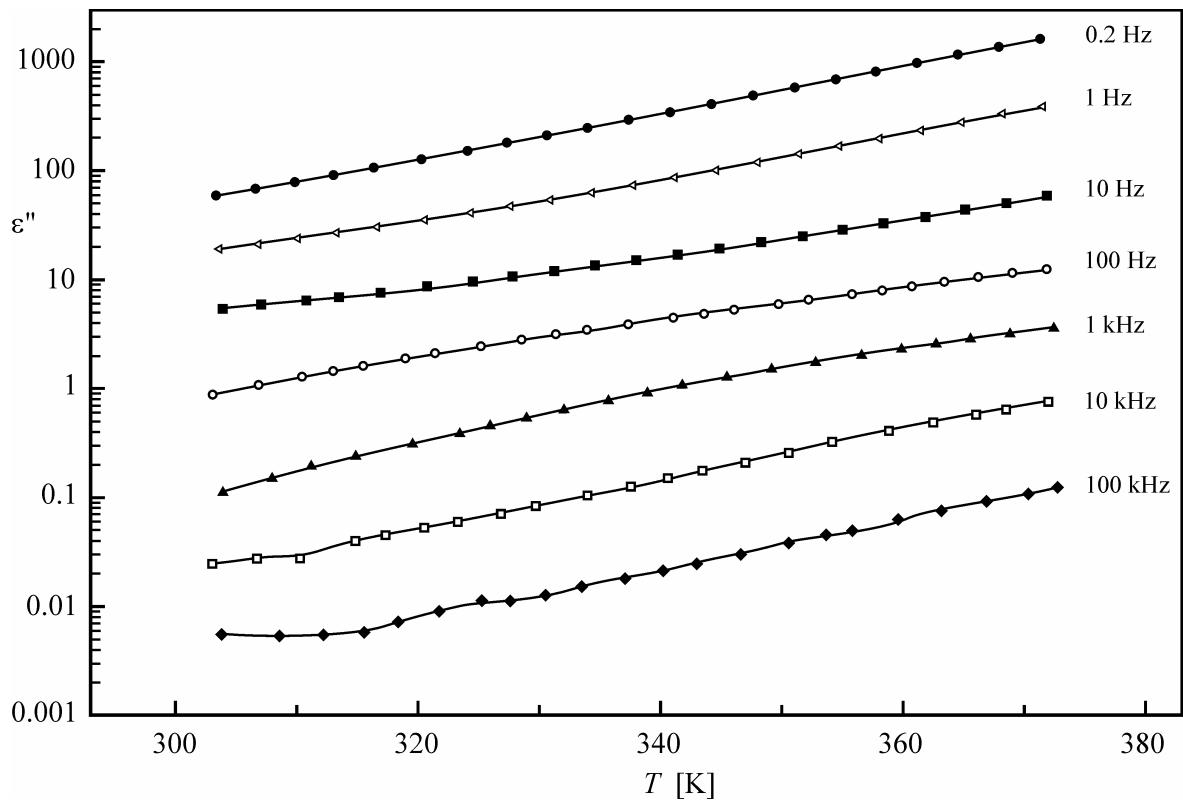
Opadanje ε' sa porastom učestanosti električnog polja je dokaz postojanja oblasti disperzije u datom intervalu frekvencija i posledica je otežane rotacije dipola usled stalnih promena smera polja. Postavlja se pitanje od čega potiče polarizacija u uzorcima materijala. Teško je pretpostaviti da je u uzorcima prisutna polarizacija prostornim naelektrisanjem jer u mreži halkogenidnih stakala nema graničnih površina ili granica zrna gde bi se pojavilo prostorno naelektrisanje, ili barem ne u tolikoj meri da bi ova vrsta polarizacije imala veći značaj. Osim toga, činjenica da su materijali ispitivanog sistema stakala jedinjenja sa kovalentnim hemijskim vezama i izuzetno malim procentom jonosti veza navodi na zaključak da se i jonski tip polarizacije može pre zanemariti nego ubrojati kao značajan činilac. Prema tome, u ovom materijalu samo se dva doprinosa ukupnoj polarizaciji mogu izdvojiti: dipolna i elektronska polarizacija.

Elektronska polarizacija je praktično uvek prisutna u ukupnoj polarizaciji materijala, u celom intervalu frekvencija polja sve do 10^{17} Hz, što prevazilazi i optičke frekvencije (reda 10^{14} Hz) na kojima je ona jedini činilac koji doprinosi polarizaciji. U ovoj oblasti je dielektrična propustljivost jednak kvadratu indeksa prelamanja [474,482] $\varepsilon'_\infty = n_\infty^2$. Iz tog razloga se može, na osnovu izmerenog indeksa prelamanja u dugotalasnom delu spektra (bliska infracrvena oblast), proceniti procentualni udio elektronskog mehanizma u polarizaciji materijala. U trokomponentnom sistemu stakala $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ [474], recimo, na ovaj način je određeno da elektronska polarizacija učestvuje sa približno 76–78 %, dok se preostali deo odnosi na dipolnu polarizaciju. Za materijal čije su dielektrične osobine ispitivane u ovom radu, $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$, veličina indeksa prelamanja, određena pomoću modela Sellmeier-a ili Wemple-DiDomenico-a, iznosi 2.673, a odgovarajuća dielektrična propustljivost 7.14. Frekventna zavisnost $\varepsilon'(f)$ za neodgrevani uzorak na sobnoj temperaturi (na kojoj su vršena merenja i indeksa prelamanja) teži vrednosti 8.23, što ukazuje na to da elektronska polarizacija učestvuje sa skoro 87 % u ukupnoj polarizaciji, dok na dipolnu otpada nešto više od 13 %.

Za faktor dielektričnih gubitaka, odnosno imaginarni deo kompleksne dielektrične propustljivosti ε'' za izvorni i termički tretirani uzorak ispitivanog sastava temperaturna zavisnost je prikazana na slikama 6.29. i 6.30., respektivno. Očekivani porast dielektričnih gubitaka sa porastom temperature je uobičajen i za ovu klasu materijala, a promene u trendu ponašanja nakon izvršenog odgreva materijala nisu zapažene. Veće vrednosti ε'' pri višim temperaturama su posledica veće pokretljivosti prisutnih dipola, odnosno elemenata u građi koji prate promene smera električnog polja, i većeg otpora koji se pri tome javlja. U cilju sveobuhvatnijeg prilaza analizi zapaženih karakteristika, može se ukazati i na Stevels-ovo tumačenje porasta dielektričnih gubitaka prilikom grejanja materijala [19,483]. On je predložio da se pojave relaksacije podele u tri grupe, u zavisnosti od toga na šta se odnose. Tako postoje gubici usled provodljivosti, zatim dipolni gubici i, na kraju, vibracioni gubici. Na nižim temperaturama gubici usled provodljivosti materijala, koji su proporcionalni (σ/ω), imaju male vrednosti, tačnije dostižu minimum. Kako temperatura raste, povećava se provodljivost, a s njom i odgovarajući gubici, što utiče na porast ε'' .



Slika 6.29. Temperaturna zavisnost faktora dielektričnih gubitaka ϵ'' neodgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 6.30. Temperaturna zavisnost faktora dielektričnih gubitaka ϵ'' odgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

U pogledu frekventne zavisnosti $\epsilon''(f)$ (slike 6.31. i 6.32.), u celom intervalu učestanosti primjenjenog polja zapaža se opadanje ove veličine, pri čemu se prepostavlja da se u oblasti disperzije maksimum dielektričnih gubitaka, ako postoji, nalazi izvan opsega koji pokriva merni uređaj. Ovakvo ponašanje je primećeno i u drugim klasama staklastih materijala [484]. Prema tome, određivanje karakteristične frekvencije polja ω_m (ili f_m) za koju faktor gubitaka ϵ'' ima maksimum nije moguće u ovom slučaju. Međutim, uočeno je analizom promene karakteristične frekvencije f_m sa temperaturom (tačnije, promene položaja maksima dielektričnih gubitaka) da Arrhenius-ova temperaturna zavisnost osim za ovu, važi i za frekvencije f_r koje su niže ili više od f_m [485,486]:

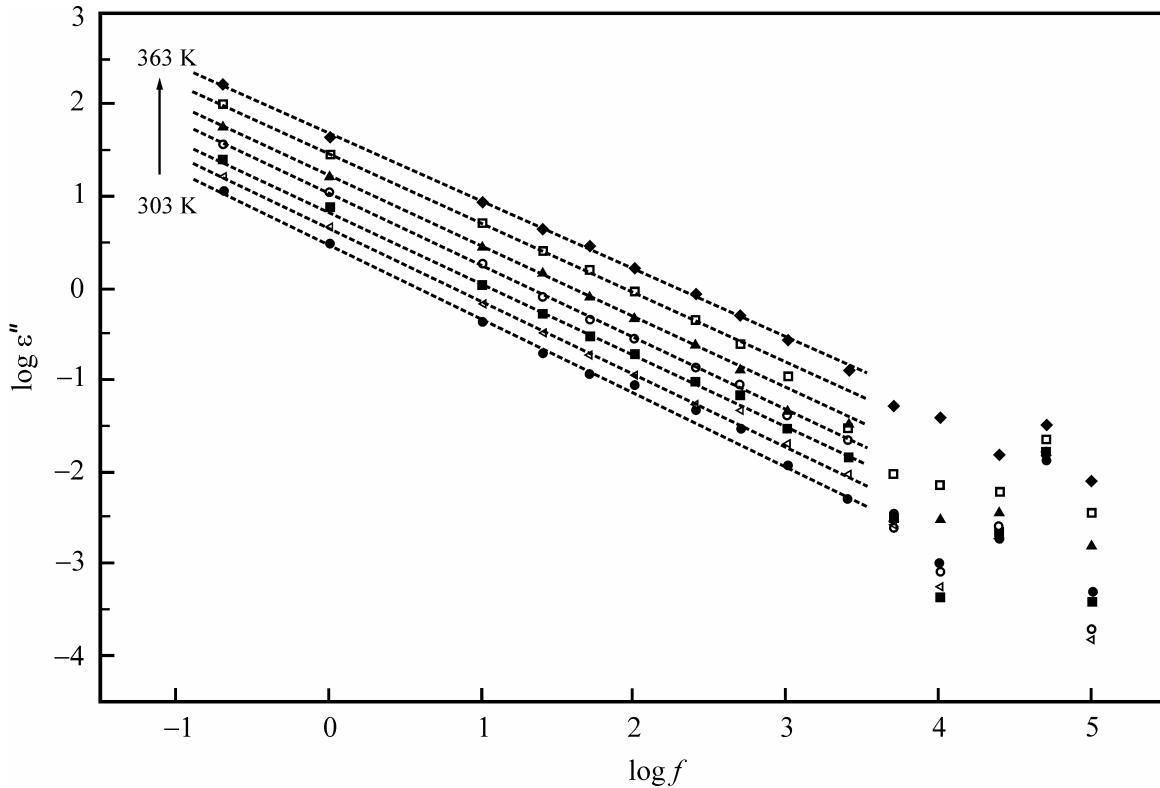
$$f_r = f_{r0} \exp\left(-\frac{W_f}{kT}\right) \quad (6.42)$$

gde je f_{r0} – predeksponecijalna konstanta, a W_f – energija aktivacije povezana sa procesom dielektričnih gubitaka. Iz tog razloga su očitavane one vrednosti frekvencija električnog polja f_r za koja faktor dielektričnih gubitaka ϵ'' na datim temperaturama T dostiže ne maksimalne već odabrane vrednosti. U slučaju ispitivanog sastava izabrane su vrednosti $\epsilon''=0.1$, 1 i 10 i za neodgrevani i za odgrevani materijal. Na slikama 6.33. i 6.34. su prikazane linearne zavisnosti $\log f_r = f(1/T)$ za date vrednosti dielektričnih gubitaka ϵ'' , a na osnovu koeficijenata pravaca ovih funkcija određene su energije aktivacije procesa relaksacije. Srednje vrednosti veličine W_f za odgrevani i neodgrevani uzorak ispitivanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ iznose 0.64(2) eV i 0.61(2) eV, respektivno. Ove energije su donekle uporedljive sa energijom aktivacije električne provodljivosti koja je određena u stacionarnom režimu i koja iznosi 0.779(3) eV za dati sastav. Time je, u izvesnoj meri, potvrđena valjanost primene ovog pristupa za aproksimativno određivanje aktivacione energije na osnovu relaksacionih procesa zapaženih u oblasti disperzije, kojom se približno može proceniti aktivaciona energija stacionarne provodljivosti [484].

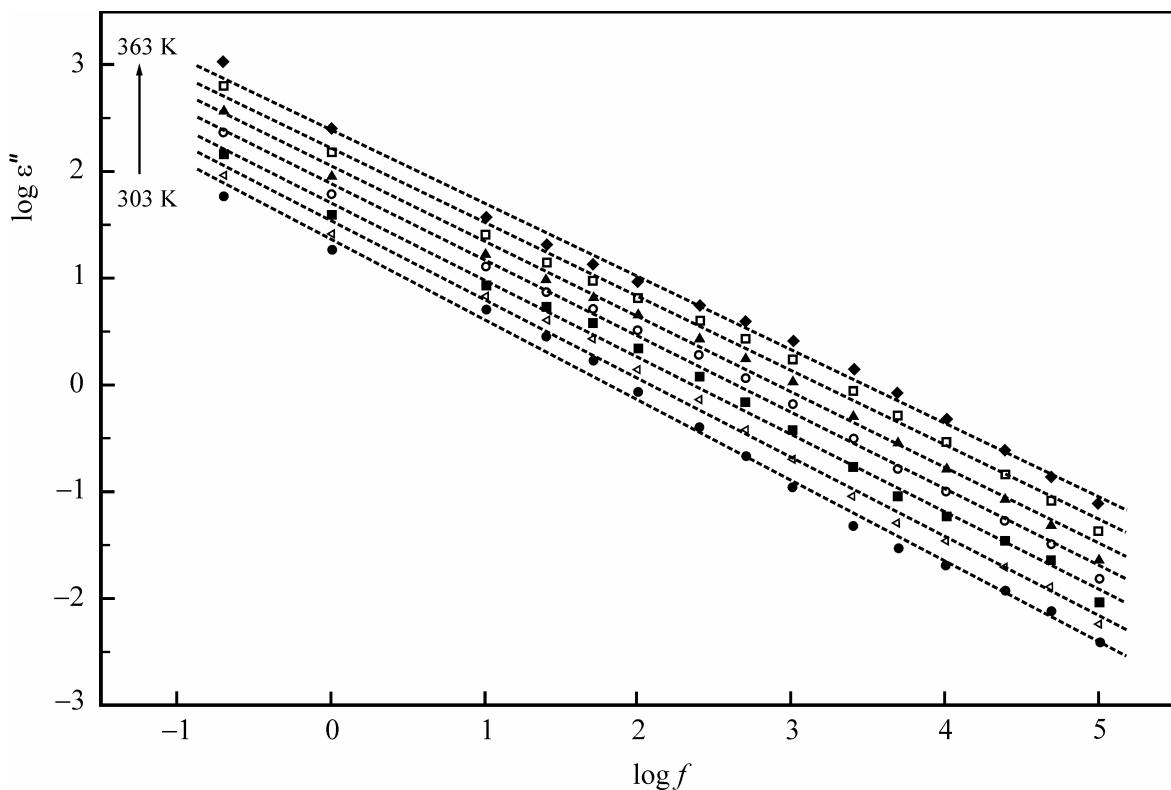
Analize frekventne zavisnosti dielektričnih gubitaka kod mnogih amorfnih materijala pokazuju da ona često zadovoljava stepenu opadajuću funkciju oblika [481,487,488]:

$$\epsilon'' = A\omega^m \quad (6.43)$$

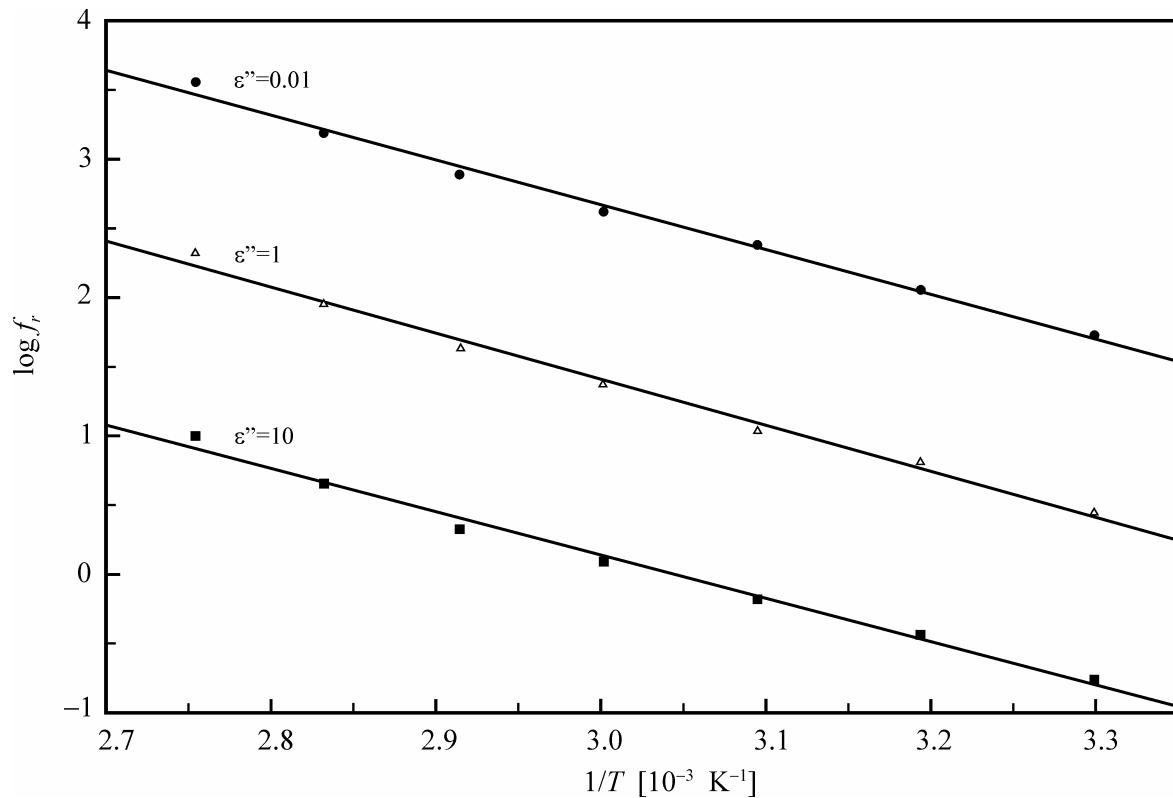
gde je A – neka konstanta koja zavisi od temperature, a m – eksponent stepene funkcije ugaone frekvencije ω . S tim u vezi, Giuntini [489,490] je predložio model za opisivanje dielektrične disperzije u halkogenidnim staklima, koji se zasniva na ideji Elliott-a [461] o preskocima nosilaca nanelektrisanja preko potencijalne barijere između nanelektrisanih defektnih stanja (D^+ i D^-). Uzima se da svaki par stanja formira dipol, koji ima relaksaciono vreme τ zavisno od njegove energije [491], koja se može dovesti u vezu sa postojanjem potencijalne barijere preko koje se vrše preskoci nosilaca [492]. U saglasnosti sa tim modelom, dielektrični gubici ϵ'' pri datoj temperaturi T i frekvenciji polja ω su dati preko izraza:



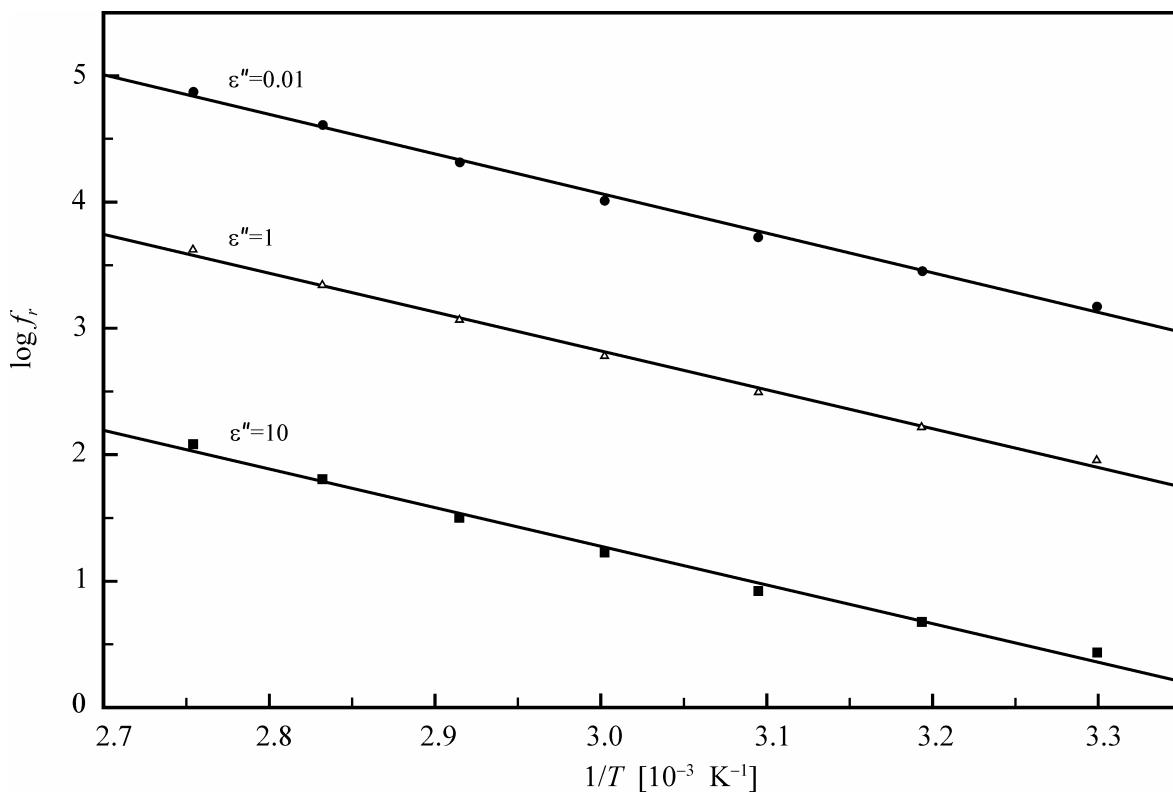
Slika 6.31. Frekventna zavisnost faktora dielektričnih gubitaka ϵ'' neodgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$. Isprekidane linije su fitovi kroz odabране tačke.



Slika 6.32. Frekventna zavisnost faktora dielektričnih gubitaka ϵ'' odgrevanog stakla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$. Isprekidane linije su fitovi kroz odabранe tačke.



Slika 6.33. Logaritamska zavisnost karakteristične frekvencije f_r (određene za $\epsilon'' = \text{const.}$) od $1/T$ za neodgrevano staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.



Slika 6.34. Logaritamska zavisnost karakteristične frekvencije f_r (određene za $\epsilon'' = \text{const.}$) od $1/T$ za odgrevano staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$.

$$\epsilon'' = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) 2\pi^2 N \left(\frac{ne^2}{\epsilon'_0} \right)^3 kT \tau_0^m W_M^{-4} \omega^m \quad (6.44)$$

gde su ϵ'_0 i ϵ'_∞ – statička i optička dielektrična propustljivost (pri “beskonačno visokim” frekvencijama), n – broj elektrona koji vrše preskoke, N – koncentracija lokalizovanih stanja, τ_0 – predeksponencijalni množitelj u Arrhenius-ovoj zavisnosti relaksacionog vremena (relaksaciono vreme za $T \rightarrow \infty$; reprezentuje oscilaciju dipola u potencijalnoj jami) W_M – visina potencijalne barijere (energija neophodna za premeštanje elektrona iz datog stanja u beskonačnost), odnosno energija aktivacije relaksacionog procesa. Veličina eksponenta m je negativna veličina, jer se radi o opadajućoj zavisnosti $\epsilon''(\omega)$ i sa temperaturom je povezana relacijom:

$$m = -\frac{4kT}{W_M} \quad (6.45)$$

Parametar m se određuje preko nagiba linearne zavisnosti $\log \epsilon'' = f(\log \omega)$ ¹, koje su na slikama 6.31. i 6.32. za staklo $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{SbSI})_{70}$ predstavljene isprekidanim linijama.

Tabela 6.2. Parametri analize frekventne zavisnosti $\epsilon''(f)$: m – eksponent stepene funkcije; W_M – visina potencijalne barijere, tj. energija aktivacije relaksacionih procesa.

T [K]	neodgrevani uzorak		odgrevani uzorak	
	m	W_M [eV]	m	W_M [eV]
303	-0.805	0.130	-0.753	0.139
313	-0.797	0.135	-0.739	0.146
323	-0.776	0.144	-0.721	0.154
333	-0.783	0.147	-0.714	0.161
343	-0.770	0.154	-0.705	0.169
353	-0.758	0.161	-0.694	0.175
363	-0.738	0.170	-0.686	0.182

Prema jednim autorima [481,493], parametar m je linearno zavisao od temperature materijala i na osnovu nagiba ove zavisnosti određuje se konstantna energija aktivacije preskoka između dva lokalizovana stanja W_M . Drugi autori [494], međutim, što je možda celishodnije, dozvoljavaju i da se veličina W_M menja sa temperaturom, pa tako svakom eksponentu m pri odgovarajućoj temperaturi T odgovara jedna energija aktivacije. Metodom najmanjih kvadrata su određene veličine eksponenta m stepene funkcije (6.43) i predstavljene u tabeli 6.2. zajedno sa pripadajućim energijama aktivacije W_M , shodno drugom spomenutom pristupu. Zapaža se opadanje u nagibu zavisnosti $\log \epsilon'' = f(\log \omega)$ sa porastom temperature i pri izvornom i pri termički tretiranom, tj. delimično kristalnom

¹ Uместо kružne frekvencije $\omega=2\pi f$, često se na apscisu nanosi samo frekvencija polja f .

uzorku. Energije aktivacije su po veličini mnogo manje od energija aktivacije preskočne provodljivosti po lokalizovanim stanjima repova energetskih zona (tabela 6.1.) i pre bi se moglo reći da odgovaraju mehanizmu preskoka nosilaca između lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa koja potiču od nanelektrisanih defektnih centara u strukturnoj matrici stakla, koji je predložio Elliott [461] za klasu halkogenidnih stakala. Ove vrednosti su u granicama zapaženih i kod drugih halkogenidnih stakala [487,493,495]. U celom ispitivanom intervalu temperatura veličine W_M su za oba uzorka blago porasle, približno za 0.04 eV, što se može objasniti temperaturnim promenama u koncentraciji nanelektrisanih defektnih centara i u gustini odgovarajućih lokalizovanih energetskih stanja [494].

Na kraju se može izvesti sledeći zaključak. Ispitivano staklo je nakon termičkog tretmana i delimične kristalizacije antimon sulfojodida pokazalo znatan porast dielektrične propustljivosti pri svim primenjenim temperaturama i frekvencijama električnog polja, što je i bio cilj sinteza u ovom sistemu $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, uz očekivan porast i dielektričnih gubitaka. Pozitivni rezultat je dokazana mogućnost uticanja na dielektrične osobine, uz istovremeno "podešavanje" i drugih svojstava, putem promene sastava u izvesnim granicama. Da bi se eventualno još poboljšale ove karakteristike, neophodno je izvršiti dodatne sinteze i istraživanja sastava u intervalu $40 \leq x < 70$, izvršiti eksperimente sa različitim temperaturama i vremenima odgrevanja i uporediti rezultate sa gore navedenim za sastav $x=70$.

7. Magnetne osobine stakala

7.1. Magnetne osobine kondenzovane materije

Magnetne karakteristike kondenzovanih sredina spadaju u grupu osobina koje su neposredno povezane sa magnetnim karakteristikama sastavnih elemenata građe koji čine njihovu strukturu. Posledica su specifičnosti elektronske strukture atoma, jona i molekula, pa čak i elektrona ukoliko su u pitanju materijali sa izraženim elektroprovodnim osobinama. U najvećem broju slučajeva ove osobine su slabo izražene bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja i većina materijala ne ispoljava uočljiv makroskopski magnetni moment. Unošenjem čvrstih tela u magnetno polje, elementarni magnetni momenti elektrona, atoma, jona ili molekula se orijentišu u pravcu polja. Za kvantitativno opisivanje ponašanja materijala u spoljašnjem magnetnom polju jačine \vec{H} uvode se izvesne fizičke veličine. Magnetizacija \vec{M} je magnetni moment \vec{p} po jedinici zapremine materijala V (u $[Am^{-1}]$), a odnos magnetizacije i jačine primjenjenog polja je tzv. zapreminska magnetna susceptibilnost χ [496]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (7.1)$$

Količnik ove veličine sa gustom materijala ρ predstavlja masenu susceptibilnost χ^m (u $[m^3 kg^{-1}]$), veličinu koja se najčešće koristi za definisanje ponašanja materijala u magnetnom polju. U kondenzovanoj sredini magnetna indukcija se definiše preko dva doprinosa. Prvi sabirak je сразмерan intenzitetu spoljašnjeg polja \vec{H} , a drugi zavisi od veličine unutrašnje magnetizacije \vec{M} :

$$\vec{B} = \mu_o \vec{H} + \mu_o \vec{M} = \mu_o \vec{H} + \mu_o \chi \vec{H} = \mu_o (1 + \chi) \vec{H} = \mu_o \mu_r \vec{H} \quad (7.2)$$

gde je $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7} N/A^2$ – konstanta, magnetna permeabilnost vakuuma, $\mu_r = 1 + \chi$ – relativna magnetna permeabilnost materijala (bezdimenziona veličina). Magnetna susceptibilnost (zapreminska χ , masena χ^m , ili molarna $\chi^M = \chi^m \cdot M$, gde je M molarna masa) na najbolji način opisuje šta se dešava sa materijalom postavljenim u magnetno polje. Njena temperaturna, koncentracionala ili zavisnost od jačine polja ili od nekih drugih spoljašnjih parametara pruža neophodne informacije o osobinama strukturne građe, o

eventualnom postojanju primesa, o osobinama uzajamnog dejstva između magnetnih momenata itd. Iz tog razloga je izučavanje magnetnih svojstava materijala, zajedno sa ostalim fizičkim i hemijskim metodama izučavanja osobina lokalnog okruženja atoma ili jona, veoma korisno za kompletiranje slike o međusobnim interakcijama strukturnih elemenata i promenama koje ih prate pri delovanju spoljašnjih faktora.

Klasifikacija materijala prema magnetnim osobinama uslovljena je, pre svega, magnetnim osobinama atoma, jona i molekula i, kao prvo, izdvaja materijale koje karakteriše stalni magnetni moment (i bez prisustva spoljašnjeg polja) i materijale u kojima se makroskopski magnetni moment indukuje tek unošenjem u spoljašnje polje. Sa druge strane, prema veličini i znaku magnetne susceptibilnosti, materijali se mogu podeliti na: slabe magnetike ($|\chi| \ll 1$) u koje spadaju dijamagneti ($\chi < 0; |\chi''| \sim 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$) i paramagneti ($\chi > 0; |\chi''| \sim 10^{-5} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$) i na jake magnetike, u koje spadaju feromagneti ($\chi > 0; |\chi''| \geq 1 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$), antiferomagneti i ferimagneti.

Dijamagnetizam

Kada se materijal postavi u spoljašnje magnetno polje, javljaju se dva osnovna efekta: dijamagneti i paramagneti efekat. Dijamagnetizam je posledica spoljašnjim poljem indukovanih precesionih pomeranja elektronskih orbita sparenih elektrona oko pravca polja (tzv. Larmor-ova precesija). U primjenjenom polju operator energije bilo kog sistema elektrona trpi izvesne promene, prvenstveno u kinetičkoj energiji usled promene impulsa elektrona, a osim toga interaguju i spinovi svakog elektrona sa poljem. Drugim rečima, spoljašnje polje menja brzinu precesije elektrona, a molarna magnetna susceptibilnost je, prema Langevin-ovojoj teoriji [497] i u slučaju sferno-simetrične distribucije elektrona, data izrazom:

$$\chi_{d,prec} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad \left[4\pi \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (7.3)$$

gde je N_A – Avogadrovoj broj, e – elementarno nanelektrisanje, c – brzina svetlosti u vakuumu, m – masa elektrona, Z – ukupan broj elektrona u atomu, a $\langle r_i^2 \rangle$ – srednji kvadrat rastojanja i -tog elektrona od jezgra atoma. Reč je o tzv. Langevin-ovom ili precesionom dijamagnetizmu. Magnetni moment koji se pri tome javlja suprotno je usmeren u odnosu na spoljašnje polje i magnetna susceptibilnost ima negativan predznak. Ova vrsta magnetnog ponašanja je karakteristična za sve atome, jone i molekule, kako za izolovane, tako i u kondenzovanim sredinama. Iz tog razloga se može reći da sva tela poseduju dijamagnete osobine, samo što su one često maskirane, tj. u senci mnogo izraženijeg paramagnetičnog efekta. Treba dodati i to da se u slučaju asimetričnih atoma i molekula javlja dopunski član (tzv. Van Vleck-ov (polarizacioni) paramagnetizam) [498,499] koji u izvesnoj meri umanjuje dijamagnetični efekat i daje pozitivan doprinos ukupnoj magnetnoj susceptibilnosti.

Relacija (7.3) važi kod svih atoma u kondenzovanim sredinama koje su u termodinamičkoj ravnoteži i kada je verovatnoća nalaženja atoma u pobuđenim stanjima zanemarljiva, što je ispunjeno u širokom intervalu temperatura [500]. Atomi većih dimenzija i sa većim brojem elektrona okarakterisani su većim dijamagnetnim susceptibilnostima od dimenzionalno manjih atoma. Kako je precesioni dijamagnetizam povezan sa unutrašnjim kretanjima elektrona sa “sparenim spinovima” u omotaču atoma, uticaj toplotnog kretanja, odnosno sudara između atoma biće zanemarljiv sve dok ne dolazi do ekscitacije i do deformisanja orbita elektrona. Langevin-ov dijamagnetizam, prema tome, praktično ne zavisi od temperature, a takođe ni jačina magnetnog polja nema efekta na njegovu veličinu ($\chi_{d,prec.} \neq f(H,T)$).

Osim Langevin-ovog precesionog dijamagnetizma, u čvrstim telima koja sadrže veliku koncentraciju slobodnih nosilaca nanelektrisanja (u metalima) ili provodnih (pobuđenih) elektrona (u poluprovodnicima) pojavljuje se i dijamagnetizam uslovljen njihovim translacionim ili orbitalnim kretanjem u magnetnom polju [496,500]. Radi se o tzv. Landau-ovom dijamagnetizmu elektronskog gasa χ_L , koji je takođe temperaturno nezavisан i za red veličine manji od precesionog dijamagnetizma. Najčešće je maskiran izraženijim elektronskim paramagnetizmom ili magnetizmom jonskih ostataka.

Paramagnetizam

Atomi i joni sa nepotpunjenim elektronskim ljsuskama i koji sadrže nesparene elektrone (spinove) poseduju sopstvene (nekompenzovane) magnetne momente. Oni su posledica, sa jedne strane, orbitalnog kretanja elektrona (orbitalni magnetni moment), i, sa druge strane, spina elektrona (spinski magnetni moment). Kada se čvrsta tela, koja sadrže opisane atome ili jone postave u magnetno polje, dolazi do orijentacije ovih magnetnih momenata, što rezultira izvesnom magnetizacijom usmerenom kao i polje. Ovo je uzrok tzv. “normalne” ili orijentacione paramagnetne susceptibilnosti. Uređivanju magnetnih momenata u magnetnom polju se suprotstavlja toplotno kretanje atoma, što je opisano temperaturnom zavisnošću paramagnetne susceptibilnosti (Curie-jev zakon) [499,500]:

$$\chi_p = \frac{N_A \mu^2 \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (kT \gg \mu_B H) \quad \left[4\pi \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (7.4)$$

gde je $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$ – efektivni magnetni moment ili efektivni broj magnetona Bohr-a¹, a C – Curie-jeva konstanta. Relacija je ispunjena u širem intervalu temperatura i jačina polja

¹ Konstanta Bohr-ov magneton je dogovorno definisana jedinica magnetnog momenta [496] i iznosi $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.273 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$; h – Planck-ova konstanta, e i m_e – nanelektrisanje i masa elektrona, respektivno.

Parametar g je Landé-ov faktor i njegova veličina je funkcija sumarnog spinskog momenta S , orbitalnog momenta L i ukupnog momenta J , $g(J, L, S) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ [343].

pri čemu termička energija koja dezorientiše magnetne momente treba da je mnogo veća od njihove magnetne energije, $kT \gg \mu_B H$ [498]. Ovo je ispunjeno za temperature reda sobne i za polja do 1 T. Paramagnetska susceptibilnost je, pri ovim uslovima, približno $10^2\text{--}10^3$ puta veća od Langevin-ove dijamagnetne susceptibilnosti. Curie-jev zakon važi za sisteme u kojima nema tzv. interakcije razmene, tj. gde magnetni momenti ne trpe uzajamno dejstvo. Sa druge strane, u slučaju da takva interakcija postoji ili da tzv. kristalno polje (lokalno okruženje) deluje na posmatrani paramagnetski ion (atom) u strukturnoj rešetki, približno važi relacija Curie-Weiss-a [498]:

$$\chi_p \approx \frac{C}{T - \Theta} \quad (T > \Theta) \quad (7.5)$$

pri čemu je Θ – paramagnetska Curie-jeva temperatura.

Drugi oblik paramagnetskog ponašanja materijala javlja se u slučaju višeatomskih molekula ili strukturnih jedinica u građi amorfnih tela. Radi se o kvantno-mehaničkom efektu deformacije elektronskih oblaka kod atoma (jona) koji grade molekul (strukturnu jedinicu) pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja, odnosno o svojevrsnoj magnetnoj deformacionoj polarizaciji atoma (molekula) izazvanoj magnetnim poljem [501]. Usled toga se pojavljuje pozitivan doprinos magnetnoj susceptibilnosti oblika [499,502]:

$$\chi_{p,pol.} = \frac{2N_A}{3} \sum_{\ell \neq k} \frac{|\langle k | M | \ell \rangle|^2}{E_\ell - E_k} \quad \left[4\pi \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (7.6)$$

gde je $|\langle k | M | \ell \rangle|$ – matrični nedijagonalni element operatora sumarnog magnetnog momenta svih elektrona sistema, a E_ℓ i E_k – su energije neperturbovanih stanja (pri $H=0$), pri čemu indeks k označava osnovno, a ℓ susedna pobuđena stanja atoma, jona ili molekula [498]. Ova polarizaciona ili, kako se još naziva, Van Vleck-ova komponenta paramagnetizma, koja “otežava” Larmor-ovu precesiju elektronskih orbita, uzrok nalazi u asimetričnosti atoma i molekula u čvrstim telima. Njegova veličina reflektuje osobine atoma i jona u lokalnom okruženju i ukoliko se ono menja, dolazi i do promena $\chi_{p,pol.}$. Van Vleck-ov paramagnetizam je, za razliku od orijentacionog, temperaturno nezavisан uz uslov da nema temperaturno izazvanih strukturnih promena u čvrstom telu koje dovode do promena u koordinaciji odgovarajućeg atoma. Polarizaciona paramagnetska susceptibilnost je po veličini uporedljiva sa veličinom precesionog dijamagnetizma (naročito kod halkogenidnih stakala) i najčešće je maskirana temperaturno zavisnim orijentacionim paramagnetizmom.

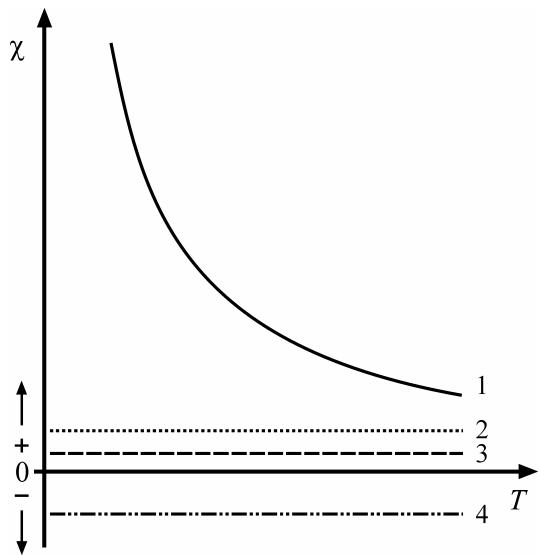
Treći oblik paramagnetizma je prisutan kod materijala sa većom koncentracijom slobodnih nosilaca naielktrisanja, kao što su metali. Provodni delokalizovani elektroni poseduju sopstvene nesparene spinove, odnosno magnetne momente koji mogu interagovati sa spoljašnjim poljem i orijentisati se u njemu. Ovaj tzv. Pauli-jev paramagnetizam elektronskog gasa χ_P je, u prvoj aproksimaciji, temperaturno nezavisан i, po redu veličine, uporedljiv sa precesionim dijamagnetizmom [496,500]. U opštem slučaju, ukupna magnetna

susceptibilnost sistema atoma (jona) kod klasičnih paramagnetičnih jedinjenja, uz zanemarivanje Landau-ovog dijamagnetizma χ_L i Pauli-jevog paramagnetizma χ_P kolektiviziranih elektrona, najčešće se sastoji od tri doprinosova i opisana je Langevin-Debye-evom relacijom [496,498]:

$$\chi = \frac{N_A \mu^2 \mu_B^2}{3kT} + \frac{2N_A}{3} \sum_{\ell \neq k} \frac{|\langle k | M | \ell \rangle|^2}{E_\ell - E_k} - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad \left[4\pi \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (7.7)$$

Prvi član je orientacioni paramagnetizam χ_p koji je, ako postoji, najizraženiji i koji opada sa porastom temperature. Drugi član se odnosi na Van Vleck-ov paramagnetizam $\chi_{p,pol.}$, a treći na Langevin-ov dijamagnetizam $\chi_{d,prec.}$, oba nezavisna od temperaturnih promena. Na slici 7.1. ilustrovana je funkcionalna zavisnost nekih pomenutih doprinosa ukupnoj susceptibilnosti materijala od temperature [343].

Ovde treba ukazati na činjenicu da se u eksperimentalnim merenjima uvek određuje ukupna magnetna susceptibilnost i da ne postoji direktna metoda razdvajanja na pojedine doprinose, uglavnom zbog toga što ni $\chi_{p, pol.}$ ni $\chi_{d, prec.}$ ne zavise ni od polja ni od temperature. Iz tog razloga su razvijene neke aproksimativne poluempirijske metode za analizu merenih rezultata. Često je u slučaju upotrebi metoda Dorfman-a i Kirkwood-a, koja dijamagnetne susceptibilnosti iz eksperimentalno [503]. Veza između ovih veličina je data relacijom:



Slika 7.1. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti:

- 1 – orijentacioni paramagnetizam;
 - 2 – Van Vleck-ov paramagnetizam;
 - 3 – Paulijev paramagnetizam;
 - 4 – Langevin-ov dijamagnetizam [343].

gde je Z – ukupan broj elektrona u datom atomskom sistemu, a a_o – Bohr-ov radijus. Izraz je izведен za centralno-simetrične sisteme i primenljiv je isključivo na atome. Međutim, ako se višatomski sistemi posmatraju kao skup odvojenih celina, ovaj postupak se može iskoristiti za približno računanje $\chi_{d,prec}$. i u takvim slučajevima. Navedeno razdvajanje doprinosa ukupnoj magnetnoj susceptibilnosti je veoma korisno za dobijanje informacija o promenama u strukturi materijala prilikom promene sastava. Naime, na ovaj način izdvojena veličina polarizacionog paramagnetizma $\chi_{p,pol}$. je strukturno osetljiva, tj. ukazuje na svaku

izmenu u unutrašnjoj građi iz razloga što zavisi od stepena deformacije elektronskih oblaka lokalnim okruženjem i svaka promena okruženja se reflektuje i na veličinu $\chi_{p,pol}$.

Feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam

U nekim materijalima se može javiti spontana magnetizacija i bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja. Spontanoj orientaciji sopstvenih atomskih magnetnih momenata se, u opštem slučaju, suprotstavlja dezorientišuće delovanje termičkog kretanja. Međutim, ako u kondenzovanoj sredini postoji jaka interakcija između postojećih momenata, dolazi do magnetnog uređivanja. Radi se o tzv. interakciji razmene koja omogućuje paralelnu orientaciju magnetnih momenata i stvaranje feromagnetskog uređenja. Feromagneti su ispod neke granične temperature Θ (feromagnetska Curie-jeva temperatura) spontano namagnetisani. Iznad ove temperature spontana magnetizacija nestaje i feromagnetik se ponaša kao običan paramagnetski materijal, čija se temperaturna zavisnost susceptibilnosti opisuje Curie-Weiss-ovim zakonom [343]. Magnetizacija feromagnetičara ima i složenu zavisnost od jačine spoljašnjeg polja, opisanu histerezisnom petljom.

Drugi slučaj je kada interakcija razmene uzrokuje antiparalelnu orientaciju susednih magnetnih momenata. Ako su susedni suprotno usmereni magnetni momenti jednaki po veličini, oni se potpuno kompenzuju i reč je o materijalu sa antiferomagnetskim karakteristikama. Iako uređenost momenata postoji, spontana magnetizacija, makroskopski gledano, odsustvuje. Najprostiji slučaj antiferomagnetizma je kada lokalni momenti formiraju dve podrešetke iste strukture koje se međusobno prožimaju. U svakoj podrešetki su srednja usmerenost i veličina magnetnih momenata jednake, ali zbog činjenice da ukupni momenti podrešetki imaju suprotan smer, ukupna magnetizacija materijala je jednak nuli [500]. Iznad neke granične temperature T_N (Néel-ova temperatura) temperaturna zavisnost susceptibilnosti antiferomagnetičara se može opisati relacijom:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (T > T_N) \quad (7.9)$$

gde je Θ – temperatura, asimptotska vrednost prema kojoj teži funkcija $\chi(T)$ pri snižavanju temperature u oblasti $T > T_N$ i nije obavezno jednak T_N [343]. Ispod Néel-ove temperature magnetizacija takođe opada, što ukazuje da u oblasti oko T_N ima maksimalnu vrednost.

Kada kompenzacija magnetnih momenata nije potpuna, već samo delimična, reč je o nekompenzovanom antiferomagnetizmu ili ferimagnetizmu. Ili susedni magnetni joni nisu jednakili ili zauzimaju različite položaje u struktornoj mreži (razlika u podreštkama), pa ni njihovi suprotno usmereni magnetni momenti nisu jednakili, što za posledicu ima samo delimičnu njihovu kompenzaciju. Kao i kod feromagnetičara, iznad neke kritične (Curie-jeve) temperature susceptibilnost se opisuje Curie-Weiss-ovim zakonom (paramagnetska faza ferimagnetičara).

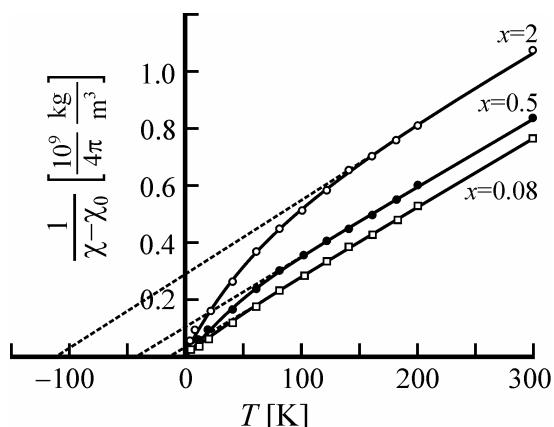
Iz gore navedenog se može izvesti zaključak da na magnetne osobine mogu uticati mnogi činioci. Osim sastava i stepen uređenosti strukture, fazno stanje, a naravno i spoljašnji uticaji, kao što je jačina magnetnog polja, temperatura i sl., veoma utiču na oblik magnetnog stanja materije. Iz tog razloga je od značaja poznavati sve relevantne parametre pri izučavanju magnetnih karakteristika i umesto klasifikacije po veličini magnetne susceptibilnosti, ispravnije je ograničiti se na definisanje magnetnog ponašanja ispitivanog materijala u datim uslovima.

7.2. Magnetna svojstva amorfnih materijala

Amorfni i staklasti materijali se, kao i u slučaju strukturno uređenih čvrstih tela, generalno mogu klasifikovati prema veličini i ponašanju magnetne susceptibilnosti u funkciji spoljašnjih faktora. Najreda je pojava feromagnetizma u amorfnim sredinama, koja je moguća samo u slučaju feromagnetičnih primesa ili pri povećanoj koncentraciji mikronehomogenosti strukturne građe, odnosno prekinutih hemijskih veza, kada je izražena interakcija razmene između postojećih magnetnih momenata. Uglavnom se radi o metalnim staklima, gde je svakako prisutan i Pauli-jev paramagnetizam elektronskog gasa.

Antiferomagnetno i ferimagnetno ponašanje pokazuju mnoga halkogenidna stakla sa prelaznim metalima (Co, Fe, Mn, ...) u svom sastavu, a paramagnetizam je karakterističan za stakla sa oksidima prelaznih metala i retkih zemalja. Na slici 7.2. je dat primer temperaturne zavisnosti susceptibilnosti stakala u sistemu $\text{Fe}_x(\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60})_{100-x}$ [504], koje po svom obliku upućuju na antiferomagnetni karakter interakcije razmene između atoma gvožđa.

Kada u sastav, na primer, halkogenidnih poluprovodničkih stakala ne ulaze prelazni metali koji poseduju sopstveni magnetni moment, može se pretpostaviti da se magnetna

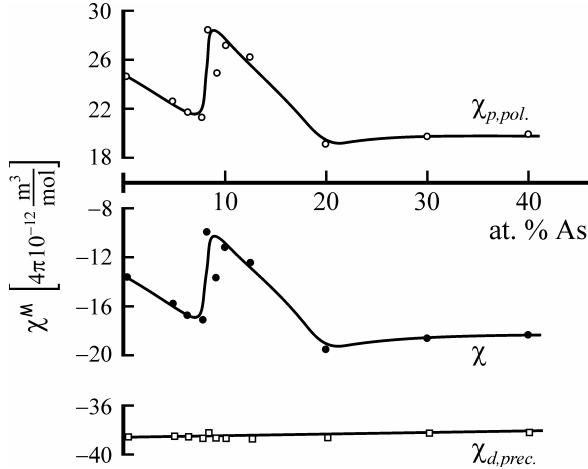


Slika 7.2. Temperaturna zavisnost paramagnete komponente magnetne susceptibilnosti kod stakala sistema $\text{Fe}_x(\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60})_{100-x}$ [240]; χ_0 – dijamagnetna komponenta susceptibilnosti.

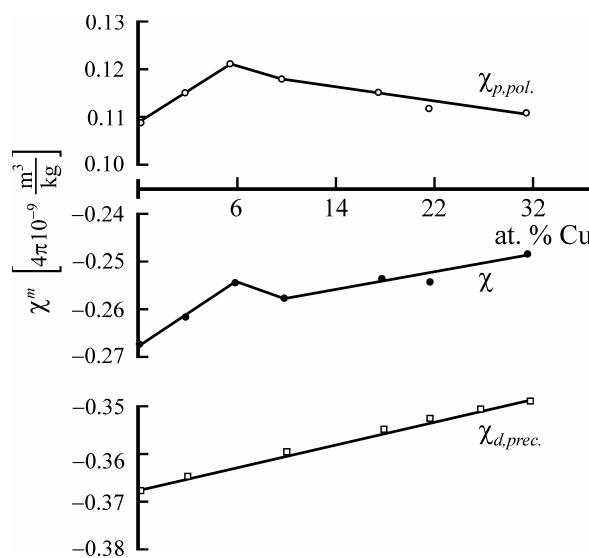
susceptibilnost sastoji od sledećih doprinosova: Langevin-ovog (precessionog) dijamagnetizma, Van Vleck-ovog (polarizacionog) paramagnetizma, dija- i paramagnetizma slobodnih nosilaca nanelektrisanja i paramagnetizma lokalnih prekida mreže kovalentnih veza [505]. Međutim, s obzirom da pomenuta poluprovodnička stakla imaju takve širine zabranjene zone (reda većeg od 0.3–0.4 eV) koje ne omogućavaju postojanje delokalizovanog i kolektiviziranog elektronskog gasa, Pauli-jev paramagnetični i Landau-ov dijamagnetični doprinos ne igraju značajnu ulogu u njihovim magnetnim osobinama. Osim

toga, i pored činjenice da halkogenidna stakla sadrže zнатне koncentracije prekinutih hemijskih veza i nanelektrisanih defektnih centara, istraživanja su ukazala na odsustvo temperaturno zavisne komponente paramagnetizma.

U skupu pomenutih materijala najviše je zastupljeno dijamagnetsko temperaturno nezavisno ponašanje, a ukupna susceptibilnost (negativnog predznaka) sadrži dva doprinosa. Prvi potiče od Langevin-ovog dijamagnetizma ($\chi_{d,prec.}$), a drugi od Van Vleck-ovog paramagnetizma ($\chi_{p,pol.}$), koji je izuzetno osjetljiv na promene strukturne mreže [506]. Određivanjem zavisnosti $\chi_{p,pol.}$ od sastava materijala, mogu se dobiti značajne informacije o unutrašnjoj građi i eventualno o valentnim stanjima atoma, kao i o promenama u hemijskom povezivanju elemenata strukture.



Slika 7.3. Promena magnetne susceptibilnosti stakala sistema As–Se u funkciji sastava [506].



Slika 7.4. Promena magnetne susceptibilnosti stakala sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{100-x}$ u funkciji sastava [508].

Na slici 7.3. je prikazan primer zavisnosti ukupne (dijamagnetske) susceptibilnosti stakala sistema As–Se od sadržaja, kao i odgovarajućih komponenti ($\chi_{d,prec.}$ i $\chi_{p,pol.}$) [506]. Dijamagnetski doprinos je, po apsolutnom iznosu, veći od paramagnetskog, što određuje ukupnu susceptibilnost stakala. Sa druge strane, samo se paramagnetizam Van Vleck-a menja sa promenom sastava i reflektuje izmene u stepenu simetrije elektronskih oblaka usled promena u povezivanju strukturalnih jedinica [507]. Slično ponašanje se može prikazati i na primeru trokomponentnog sistema stakala $\text{Cu}_x(\text{As}_{50}\text{Te}_{50})_{100-x}$ (slika 7.4.) [508]. Ovde promena u veličini $\chi_{p,pol.}$ pri uvođenju početnih količina bakra nastupa zbog pojave i promene u simetriji novih oblasti kratkodometne uređenosti (sa Cu u svom sastavu) i njihovoj implementaciji u rešetku stakla AsTe. Istovremeno, dijamagnetska komponenta $\chi_{d,prec.}$ ukupne susceptibilnosti stakala ne pokazuje odstupanje od monotonog porasta u celom intervalu koncentracija Cu.

7.3. Rezultati merenja magnetne susceptibilnosti ispitivanog sistema

Na staklima sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ ($x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %) izmerena je veličina magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperaturi. Generalno uzevši, metode za njeno određivanje, a koje se zasnivaju na merenju sile koja deluje na uzorak materijala postavljenog u magnetno polje, mogu se podeliti u dve osnovne grupe. Prva grupa metoda, koja se zasniva na Faraday-evoj metodi, koristi malu količinu ispitivane supstance postavljene u nehomogeno magnetno polje. Postavka eksperimenta je, međutim, prilično složena jer zahteva da mali uzorak bude postavljen u određenu tačku između specijalno konstruisanih i oblikovanih polnih nastavaka elektromagneta, koji stvara nehomogeno polje, a oblast nehomogenosti je po razmerama uporedljiva sa veličinom uzorka. Osim toga, metoda zahteva i pažljivu kalibraciju uz pomoć standarda sličnih dimenzija i postavljenog u istu tačku između polova magneta. Prednosti Faraday-eve metode je velika osetljivost, korišćenje malih količina ispitivanog materijala i mogućnost merenja susceptibilnosti na visokim temperaturama i u vakuumu [509]. Druga grupa metoda (zasnovana na Guy-jevoj metodi) zahteva postavljanje veće količine materijala u obliku dovoljno dugačkog cilindra jednim svojim delom u homogeno magnetno polje, a drugim izvan oblasti delovanja polja. U ovom postupku se ne koristi referentni standard, ali je količina raspoloživog materijala često ograničavajući faktor.

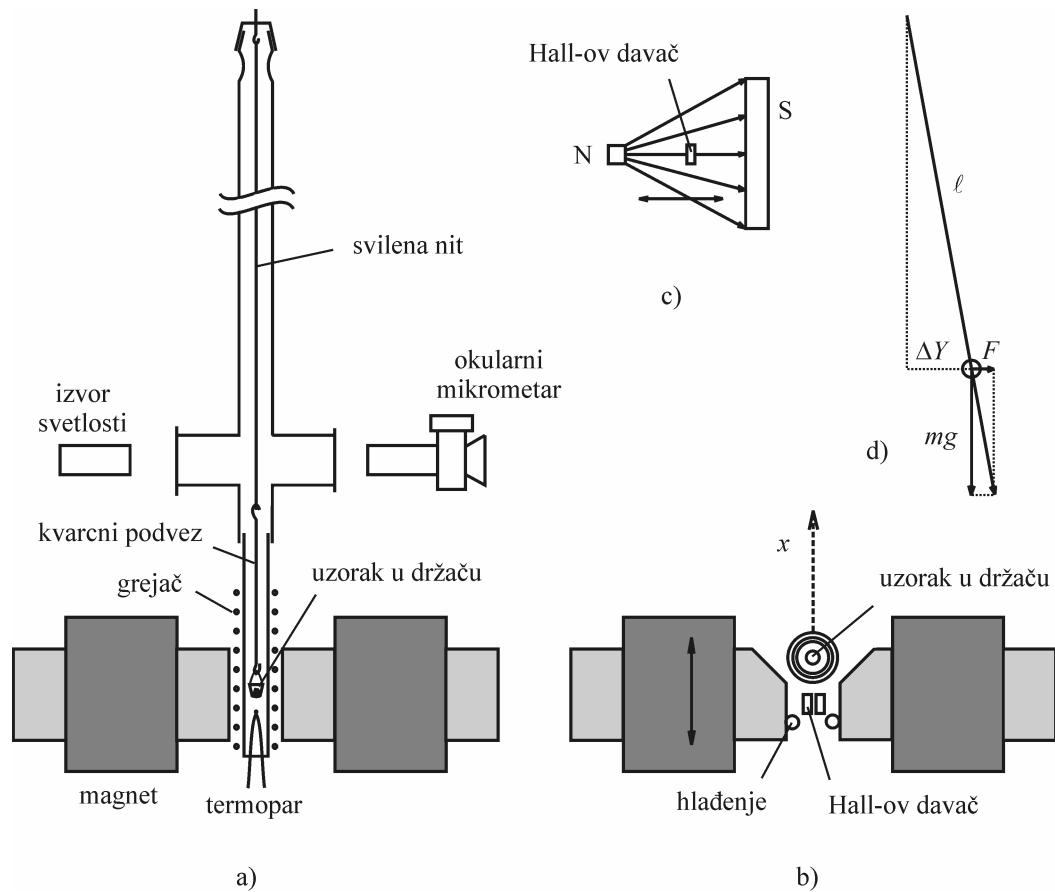
U slučaju stakala ispitivanog sistema, zbog manje količine uzoraka, korišćena je metoda Faraday-a. Od svakog sastava su odabrana po dva uzorka, od kojih je jedan termički tretiran u trajanju od 15 min pri temperaturi od 490 K. Cilj je iniciranje delimične kristalizacije antimon sulfojodida SbSI i analiza uticaja pojave uređene frakcije u staklastoj matrici na ponašanje magnetne susceptibilnosti. Mase pripremljenih uzoraka, bilo u izvornom ili staklo-kristalnom obliku, su se kretale u intervalu od 80–130 mg. Osim toga, izvršeno je merenje susceptibilnosti i na čistom As_2Se_3 sa ciljem provere i poređenja sa podacima u literaturi, što može ukazati na eventualne sistematske greške.

Magnetna merenja su vršena na posebno konstruisanoj aparaturi (slika 7.5.) opisanoj u [510,384] pri prosečnoj jačini magnetne indukcije od $0.65 \div 0.66$ T. Uzorak se okači na svilenu nerastegljivu nit pomoću specijalnog lepka i postavlja u staklenu cev da bi se izbegao uticaj strujanja vazduha¹. Staklena cev sa uzorkom je u prostoru između polova elektromagneta. Nakon uključenja polja indukcije B (u [T]) dolazi do otklona niti u horizontalnom pravcu usled indukovana magnetizacije u uzorku. Veličina otklona ΔY (u [mm]) u odnosu na položaj pre uključenja polja se meri optičkim putem, pomoću okularnog mikrometra. Metoda je apsolutna i u slučaju materijala koji ne sadrže feromagnetne primese, ne zavisi od mase uzoraka korišćenih u analizi, kao ni od jačine применjenog magnetnog polja. Susceptibilnost materijala je izračunata prema izrazu:

¹ Na slici je šematski prikazana postavka mernog uređaja sa mogućnošću grejanja uzorka koji je smešten u posebnom držaču.

$$\chi = \frac{k^* \Delta Y}{L B^2} \quad \left[4\pi \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (7.10)$$

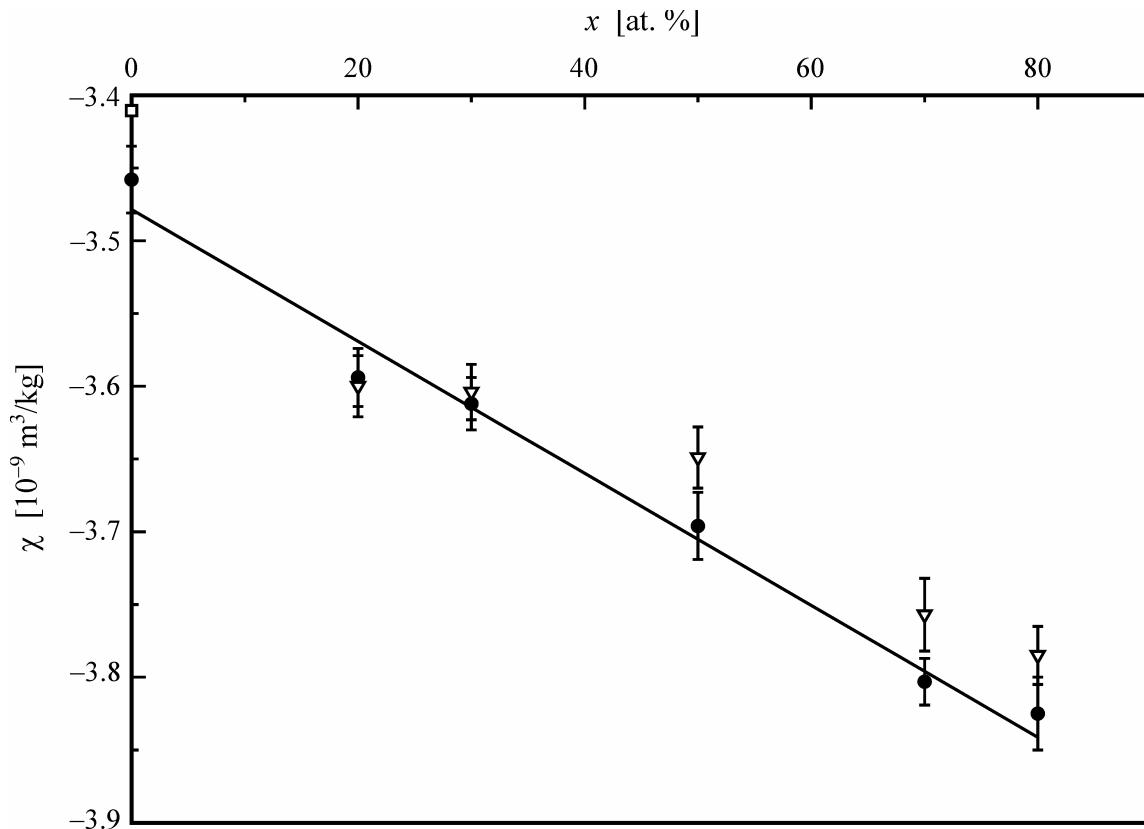
gde je $k^* = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ T}^2 \text{m}^3/\text{kg}$ – konstanta koja karakteristiše geometriju magneta i nezavisna je od uzorka i jačine polja, a L – je dužina niti na koju je okačen analizirani uzorak (u [mm]). Merenja susceptibilnosti su ponavljana 8–10 puta na svakom materijalu, a rezultati su statistički obrađeni. Relativna greška pojedinačnog merenja, kao i vrednosti standardne devijacije za serije merenja, nisu prelazili 1 %.



Slika 7.5. Šema uređaja za merenje magnetne susceptibilnosti [384]:

- a) vertikalni presek; b) horizontalni presek;
- c) način kontrole magnetnog polja; d) geometrija eksperimenta.

Merenje magnetnih karakteristika je pokazalo da se radi o dijamagneticima. Veličina susceptibilnosti je u okviru očekivanih vrednosti na osnovu literaturnih podataka za staklo As_2Se_3 ($3.39 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ [511], $3.41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ [512]), a menja se vrlo slabo sa promenom sastava (slika 7.6., tabela 7.1.) [513]. Veći sadržaj SbSI povećava dijamagnetičnost. Ovo može biti posledica smanjenja paramagnetne komponente u ukupnim magnetnim karakteristikama, tačnije polarizacionog paramagnetizma. Usložnjavanje strukture i pojava novih strukturalnih jedinica u građi ponekad može dovesti do povećanja prekinutih veza i veće izobličenosti matrice stakala što je uzrok povećanju paramagnetizma. Međutim, u ovom slučaju je verovatnije da statistička raspodela pomenutih elemenata građe dovodi do



Slika 7.6. Zavisnost merenih vrednosti susceptibilnosti od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ pre (●) i nakon termičkog tretmana (▽) [513]. Sa □ je obeležena vrednost iz literature [512].

toga da njihov međusobni uticaj povećava simetriju elektronskih oblaka kod postojećih atomskih grupa. To u čvrstim rastvorima, u koje možemo svrstati ispitivani sistem stakala, utiče na smanjenje polarizacionog paramagnetizma [29,503,505,514].

Analiza dobijenih rezultata pokazuje da postoji neznatna promena (smanjenje) dijamagnetizma stakala nakon odgreva na 490 K (Slika 7.6., Tabela 7.1.). Uzroci mogu biti različiti. Između ostalog, mogu se objasniti promenama u paramagnetizmu materijala.

Tabela 7.1. Vrednosti magnetne susceptibilnosti za stakla sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ (u jedinicama [10^{-9} m³/kg])

χ_{exp1} – stakla pre termičkog tretmana; χ_{exp2} – stakla nakon termičkog tretmana;

$\chi_{\text{d}}^{\text{calc}}$ – kalkulisane vrednosti dijamagnete susceptibilnosti.

x [at. %]	χ_{exp1}	χ_{exp2}	$\chi_{\text{d}}^{\text{calc}}$
0	-3.46	—	-5.26
20	-3.59	-3.60	-5.15
30	-3.61	-3.60	-5.10
50	-3.70	-3.65	-5.00
70	-3.80	-3.76	-4.91
80	-3.83	-3.79	-4.87

Pojava kristalnih centara u matrici stakala nakon odgreva, pre svega SbSI, izaziva takve promene u izobličenju rešetke, tj. u stepenu simetrije elektronske gustine parnoelektronske kovalentne veze, da to utiče na Van Vleck-ovu komponentu susceptibilnosti [29,503,505,514]. Kao drugo, odrev ponekad dovodi do pomeranja nekih primesnih elemenata bliže površini i do sparivanja spinova, kao da postoji neki oblik feromagnetsnog ponašanja materijala. No, ovde je to malo verovatno jer su promene toliko male da ne daju osnova za takav zaključak. Pored toga, kod sastava sa $x=20$ i 30 at. % SbSI, koji sadrže mali procenat kristalizacije sklene komponente, promene paramagnetizma skoro da i nema, jer se pomenutim odgrevanjem neznatno utiče na mrežu stakala. Linearnost veličine χ u funkciji sastava je sasvim prihvatljiva, a uklapa se i sa podacima iz literature za staklasti As_2Se_3 .

Na kraju, da bi se procenila dijamagnetna komponenta susceptibilnosti ispitivanih stakala i staklo-kristala korišćena je metoda proračuna bazirana na doprinosu svakog pojedinačnog atoma, ili bolje reći jona. U tu svrhu su korišćene tablice u kojima su navedene vrednosti dijamagnetne susceptibilnosti za jone sa različitim stepenima oksidacije [496]. Prethodno je bilo neophodno odrediti pojavnii oblik prisutnih elemenata u strukturnoj mreži, odnosno raščlaniti je na sastavne strukturne jedinice, a za to su poslužili rezultati rendgenske difrakcione analize na povišenim temperaturama (poglavlje 2.). Analiza difraktograma dobijenih na delimično kristalisanim uzorcima navodi na zaključak da u svim ovim materijalima figurišu sledeće strukturne jedinice: SbSI, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , AsI_3 , AsSe , As_2Se_3 , ... U ovim elementima građe strukturne matrice svi joni se pojavljaju uglavnom u nepromjenjenom oksidacionom stanju: As^{3+} , Sb^{3+} , S^{2-} , Se^{2-} , Γ^- , pa su odgovarajući pojedinačni doprinosi dijamagnetnoj susceptibilnosti prikazani u tablici 7.2.

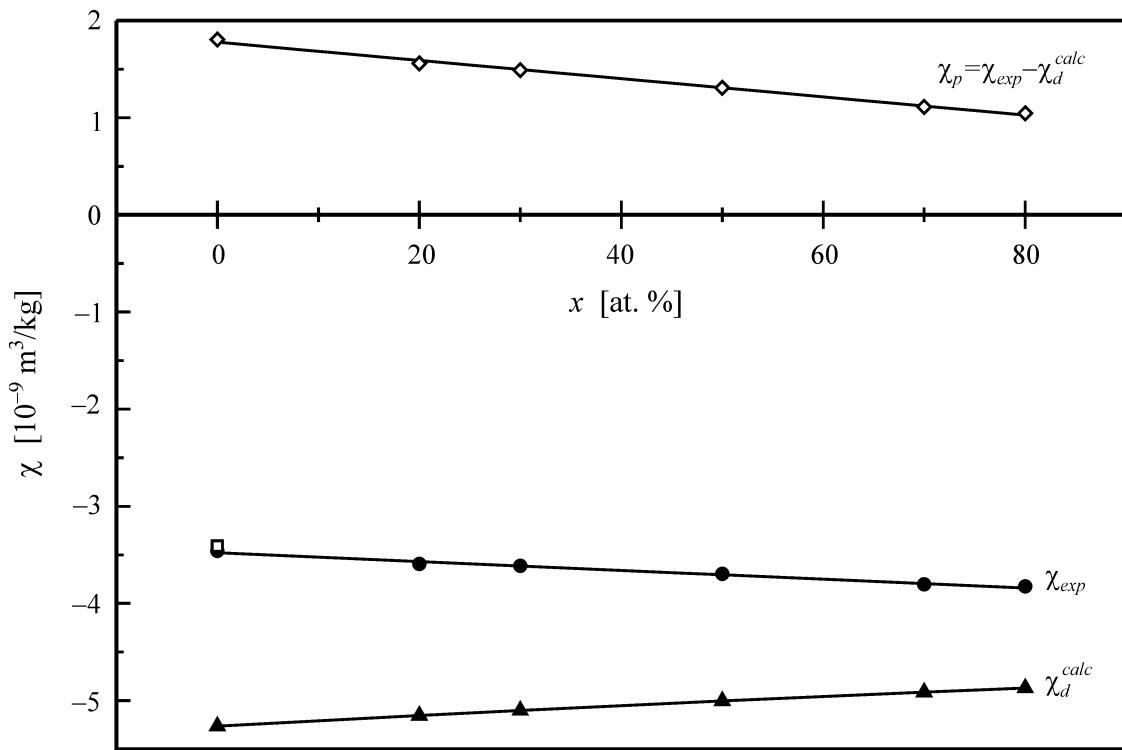
Tabela 7.2. Vrednosti molarne dijamagnetne susceptibilnosti jona koji ulaze u sastav analiziranih materijala [496].

jon	As^{3+}	Sb^{3+}	S^{2-}	Se^{2-}	Γ^-
$\chi_d [-4\pi \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{mol}]$	9	17	38	48	52

Za svaki izučavani sastav je izračunata ukupna dijamagnetičnost, prvo molarna, a zatim i masena. Molarna susceptibilnost se povećava sa povećanjem učešća SbSI, ali kako i molarna masa proučavanih sastava raste, kalkulisana masena susceptibilnost χ_d^{calc} ukupno uvezši opada (Slika 7.7.). To je u suprotnosti sa eksperimentalno utvrđenim trendom koncentracione zavisnosti masene susceptibilnosti. Ovo neslaganje rezultata je, pre svega, posledica činjenice da je proračun izведен uz niz aproksimacija, tačnije na osnovu samo jonskih doprinosa pojedinih elemenata zbog pretežno kovalentnog karaktera hemijske veze u ovim staklima. Naime, stepen jonskog karaktera veza se može odrediti preko Pauling-ove relacije [515]:

$$\% \text{ jonskog karaktera veze} = 100\% \times (1 - \exp[-0.25(x_A - x_B)^2]) \quad (7.11)$$

gde je $(x_A - x_B)$ – razlika u elektronegativnostima pojedinih elemenata. Tako se dobija da jonski ideo hemijskih veza As—Se, As—I, As—Sb, Sb—S, Sb—Se i Sb—I ne prelazi 9 %.



Slika 7.7. Zavisnost merenih vrednosti (χ_{exp}) susceptibilnosti od sastava stakala sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ pre termičkog tretmana i kalkulisanih vrednosti dijamagnetizma (χ_d^{calc}). Sa \square je obeležena vrednost iz literature [512].

Tu je i nemogućnost uzimanja u obzir dijamagnetskog doprinosa međuatomskih veza zbog nepostojanja dovoljno pouzdanih podataka za njih, kao i zbog otežane kvantitativne analize materijala sa brojnim strukturnim jedinicama u sastavu.

Osim toga, još se uočava i smanjenje razlike između proračuna i eksperimenta kako se povećava sadržaj SbSI. Verovatno da paramagnetska Van Vleck-ova komponenta opada pri usložnjavanju materijala, kao što je već rečeno, jer brojne i statistički ravnomerno raspoređene strukturne jedinice usled međusobnog uticaja povećavaju simetričnost elektronskih oblaka, i ovo može biti dovoljan razlog za uočeno ponašanje magnetičnih svojstava u ovom pseudobinarnom sistemu.

Zaključak

Predmet ovog eksperimentalnog rada bila je sinteza i ispitivanja niza relevantnih fizičkih osobina petokomponentnih halkogenidnih stakala iz pseudobinarnog sistema $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$. Izbor baš ovog preseka u faznom dijagramu je imao za cilj da se analizira:

- kombinacija jednog tipičnog materijala koji veoma lako gradi neuređenu strukturu, kao triselenid arsena As_2Se_3 , i kristalizaciji veoma sklonog antimon sulfojodida, SbSI, koji je u monokristalnom obliku nosilac feroelektričnih osobina;
- nalaženje pogodnih uslova delimične kristalizacije dobijenih stakala, pre svega strukturne jedinice SbSI;
- dobijanje staklo-keramičkih materijala sa što je moguće boljim termičkim, mehaničkim, dielektričnim i ostalim osobinama.

Sinteza halkogenidnih stakala iz pomenutog sistema sa sastavima koji pokrivaju širi interval koncentracija ($x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %) izvršena je u evakuisanim kvarcnim ampulama metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenjem uzoraka u prahu glinice i na vazduhu. Izvršena kontrola amorfnosti na polarizacionom mikroskopu i uz pomoć difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima je potvrdila strukturnu neuredenost i visok stepen homogenosti dobijenih materijala.

Gustina stakala je određena metodom hidrostatičkih terazija i njene vrednosti se slabo menjaju sa sastavom u intervalu od 4560 kg/m^3 do 4644 kg/m^3 . Analiza veličine kompaktnosti δ (porast) i procenta slobodne zapremine FVP (opadanje) nije ukazala na značajnije nagle promene u povezanosti strukturne mreže.

Na osnovu visokotemperaturne rendgenske difrakcione analize utvrđena je pojava kristalnih oblika strukturnih jedinica prilikom zagrevanja stakala koja bliže definiše (ne)uređenost materijala u prvoj koordinacionoj sferi. U staklima sa $x=20$ i 30 at. % dominiraju elementi građe na bazi selenida arsena i antimona, tačnije As_2Se_3 , AsSe i Sb_2Se_3 . Tek se u sastavima sa $x \geq 50$ pojavljuje i antimon sulfojodid SbSI, a umesto selenida, na značaju dobija sulfid antimona Sb_2S_3 . Sa povećanjem sadržaja Sb, S i I usložnjava se građa

stakala, tako da su u staklu sa $x=80$ registrovane čak četiri strukturalna motiva, u poređenju sa ostalim sastavima u kojima su zapažena tri ($x=50$ i 70) ili samo dva elementa grade ($x=20$ i 30). Sklonost ka kristalizaciji raste sa porastom x i u materijalima sa 70 i 80 at. % SbSI prvi znaci kristalne faze se pojavljuju već na temperaturama 423 K, odnosno 373 K, respektivno. Optimalnu koncentraciju sa uravnovešenim kristalnim afinitetom i termičkom stabilnošću treba tražiti u oblasti $x=50\text{--}70$ at. %, pa čak možda proširiti i na sastave sa $x>40$ at. %.

Od mehaničkih osobina najpre je određena mikrotvrdoća po Vickers-u (H_V), što je omogućilo proračun i nekih drugih značajnih mehaničkih parametara. Pokazano je da se uvođenjem antimona, sumpora i joda u sastav stakla As_2Se_3 mikrotvrdoća linearno smanjuje od 1.35 GPa do 0.92 GPa, povezanost mreže slabi i stakla postaju sklona stvaranju pukotina pri mehaničkom delovanju na njih. Ovu činjenicu potvrđuju i rezultati određivanja veličine žilavosti loma K_{Ic} koja opada sa usložnjavanjem strukture (od 0.37 MPa $\text{m}^{1/2}$ do 0.17 MPa $\text{m}^{1/2}$), a takođe i rezultati za krtost B koja maksimalnu vrednost ($6.66 \cdot 10^3$ m $^{-1/2}$) dostiže kod sastava $x=50$ u kojem se prvi put pojavljuje strukturalni element SbSI. Izvršena je analiza “efekta veličine otiska” (ISE) pomoću nekoliko najčešće korišćenih modela. Modifikovani model “otpora proporcionalnog uzorku” (PSR) je dao najbolje rezultate u povezivanju veličine otiska i sile opterećenja na indentor.

U okviru termičkih istraživanja izvršena je derivatografska (simultana TG i DTA) analiza, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) i dilatometrijska analiza. Derivatografija je ukazala na usložnjavanje dekompozicionih procesa praćenih entalpijskim promenama do kojih dolazi pri zagrevanju materijala pri povećanju sadržaja antimona, kao i na pomeranje početka ovih procesa na temperaturnoj skali u smeru nižih temperatura (od 570 K za $x=20$ do 510 K za $x=80$). Na osnovu proračuna masa predložen je mehanizam dekompozicije koji se jedino kod sastava sa najmanje antimona odvija u jednom koraku. U početnim fazama je gubitak mase stakala pri zagrevanju vezan za isparavanje joda, arsena i selena, a kraj razlaganja se odnosi na raspad sulfida i selenida antimona i eventualnu oksidaciju ostatka. Kao ostatak procesa razlaganja detektovan je elementarni antimon i oksid antimona Sb_2O_4 .

DSC analiza je obavljena sa ciljem detekcije i proučavanja predkristalizacionih i kristalizacionih procesa i tačnog određivanja temperatura i energija karakterističnih za fazne transformacije do kojih dolazi u staklima pri zagrevanju. Sa porastom brzine skeniranja, efekti se na temperaturnoj skali pomeraju u smeru viših temperatura. Osim na uzorku sa $x=20$ u kojem nisu detektovani procesi kristalizacije, kod ostalih sastava ispitivanog sistema sa porastom sadržaja antimona efekti kristalizacije postaju složeniji i izraženiji. Tako su u staklima sa $x=70$ i 80 at. % zapažena po dva entalpijska maksimuma kristalizacije. Takođe je uočeno da porast x povlači za sobom pomeranje oblasti omekšavanja i kristalizacije ka nižim temperaturama, tako da u staklu sa $x=80$ dolazi do pojave kristalne faze odmah nakon omekšavanja. Kinetika kristalizacionih procesa je analizirana pomoću nekoliko modela u kojima se, kao rezultat, dobijaju energije aktivacije kristalizacije i dimenzionalnost rasta kristala. U sastavima gde je detektovan samo jedan entalpijski maksimum kristalizacije

($x=30$ i 50 at. %) pretežno se radi o površinskoj jednodimenzionalnoj kristalizaciji, a u slučaju pojave drugog maksimuma ($x=80$) rast kristalne faze se obavlja unutar uzorka (zapreminska jednodimenzionalna kristalizacija). Energije aktivacije E pojedinih procesa kristalizacije su približne po veličini za sastave sa $x=30$ i $x=50$, iako različiti pristupi daju različite vrednosti. U staklu sa $x=70$ prvi od dva zapažena procesa kristalizacije ima znatno veću aktivacionu energiju. Drugi, koji odmah za njim sledi, okarakterisan je manjom vrednošću E i ona je približna energiji odgovarajućeg procesa kod stakla sa $x=80$. Materijali sa većom koncentracijom Sb znatno su skloniji kristalizaciji i ispoljavaju složeniju sliku formiranja i rasta kristalnih faza u poređenju sa staklima sa $x<50$. Termička stabilnost je procenjena na osnovu nekoliko kriterijuma i svi oni nedvosmisleno upućuju na njeno izuzetno sniženje sa porastom složenosti strukture i sadržaja kristalizaciji sklonog SbSI.

U pogledu predkristalizacionih procesa određene su temperature ostakljavanja (omekšavanja) T_g , njihova zavisnost od sastava i brzine skeniranja i odgovarajuće aktivacione energije relaksacionih procesa u temperaturnoj oblasti omešavanja. Temperature ostakljavanja se snižavaju sa porastom antimona (od 432.7 K za $x=20$ do 402.6 K za $x=70$, pri brzini grejanja od 10 K/min). Kod sastava sa $x=80$ pod tim uslovima temperatura T_g nije određena iz razloga delimičnog prekrivanja procesa omešavanja i kristalizacije. Energije aktivacije procesa omešavanja E_t takođe opadaju sa porastom x , a od ove tendencije odstupa jedino sastav sa $x=50$. Kod ovog stakla podjednako prisustvo različitih elemenata građe donekle vodi otežanoj promeni metastabilnog stanja u procesu omešavanja, što se reflektuje na nešto više vrednosti aktivacione energije E_t za ovaj sastav. Zapažene skokovite promene specifične toplice Δc_p u oblasti oko temperature ostakljavanja bliske su međusobno i praktično ne zavise od sastava (reda 0.19–0.24 J/gK, pri 10 K/min). Prema veličini indeksa "lomljivosti" m rastopi stakala ispitivanog sistema se mogu svrstati u kinetički lomljive (slabe, $m>16$), a prema veličini Δc_p u termodynamički jake ($\Delta c_p<0.3$ J/gK), sklone očvršćavanju u struktorno neuređenom obliku. Razlog za razliku u veličini indeksa lomljivosti po ova dva kriterijuma treba tražiti u prirodi međumolekulskih hemijskih veza koje u ovakvim višekomponentnim sistemima sa mnoštvom elemenata građe omogućavaju njihovu veću pokretljivost i dozvoljavaju veće konfiguracione promene u temperaturnoj oblasti omešavanja (ostakljavanja).

Dilatometrijskom analizom su određeni termički koeficijenti linearog širenja čvrste α_g i viskozno-plastične α_ℓ faze, kao i temperature ostakljavanja T_g i početka deformisanja stakala pri zagrevanju T_ω . Osnovni uticaj na veličinu termičkog koeficijenta širenja imaju hemijske veze između struktturnih jedinica, za razliku od usmerenih kovalentnih veza unutar oblasti kratkodometnog uređenja, čiji efekat je u drugom planu. Vrednosti parametra α_g u ispitivanom sistemu stakala linearno rastu (u intervalu od 24.7 K^{-1} , za $x=20$, do 30.7 K^{-1} , za $x=80$, pri brzini grejanja od 2 K/min), a odgovarajuće dilatometrijske temperature ostakljavanja T_g linearno opadaju (od 435.1 K do 397.5 K). Uočena je i međuzavisnost između α_g i T_g , odnosno između mikrotvrdće H_V i T_g . Takođe su, slično kao u DSC analizi, određene energije aktivacije procesa omešavanja, ali je pokazano da nesklad u dobijenim

rezultatima može biti uzrokovana jedino izborom eksperimentalne tehnike, koja u slučaju dilatometra ipak nije ni dovoljno efikasna i osetljiva za takvu vrstu analize.

Optička ispitivanja su obuhvatila snimanje spektara透parencije, određivanje položaja kratkotalasne granice oblasti transparencije, širine optički zabranjene zone i veličine i disperzije indeksa prelamanja. Porast koncentracije Sb, S i I u sastavu stakala pomera apsorpcionu granicu u oblast većih talasnih dužina, što znači i manju širinu optičkog procepa E_g^{opt} , koja slabo opada od 1.78 eV do 1.64 eV. Širine oblasti lokalizovanih energetskih stanja u repovima zona kreću se u intervalu od 69 meV do 88 meV. Smanjenje širine procepa reflektuje promene u strukturi. Povećanje dominacije Sb—S hemijskih veza u sastavima sa $x \geq 50$ nauštrb veza As—Se rezultira slabijom povezanošću strukturne mreže i blagim približavanjem valentne i provodne zone. Uočena je i korelacija između E_g^{opt} i T_g , veličina koje neposredno oslikavaju stanje u unutrašnjoj povezanosti matrice stakala.

Indeks prelamanja n ima obrnutu zavisnost od sastava u poređenju sa širinom optičkog procepa, tačnije slabo raste od 2.59 do 2.71 (u oblasti odsustva disperzije). primenjena su i tri modela analize disperzije, koja kao krajnji rezultat daju parametre u funkcijama $n(\lambda)$, ali i neke relevantne veličine koje posredno daju informacije vezane za uticaj strukture na indeks prelamanja.

Indeks prelamanja je iskorišćen za korekciju vrednosti koeficijenta apsorpcije stakala na uticaj refleksije. Iz korigovanih krivih $\alpha(h\nu)$ određene su širine optičkog procepa koje se praktično ne razlikuju u odnosu na vrednosti bez uzimanja u obzir refleksije (razlika je 0.01–0.02 eV).

Električna svojstva su opisana preko merenja električne provodljivosti u stacionarnom režimu na različitim temperaturama, određivanja energije aktivacije E_σ i mehanizama provodljivosti. Veličine energija aktivacije slabo opadaju sa promenom sastava (od 0.842 eV, za $x=20$, do 0.733 eV, $x=80$) i manje su od polovina širina odgovarajućih optičkih procepa ($E_g^{opt} / 2$), što ukazuje na pomerenu Fermijevog nivoa u odnosu na sredinu procepa pokretljivosti. Provodljivost raste uvođenjem antimona u sastav. U temperaturnom intervalu od sobne do temperature nešto ispod T_g na osnovu veličine predeksponencijalnog množitelja σ_0 u funkciji $\sigma(1/T)$ izведен je zaključak da osnovni mehanizam prenosa predstavlja provođenje putem nosilaca nanelektrisanja pobuđenih u lokalizovana stanja repova zona. Pokazana je, takođe, i validnost Meyer-Neldel.ovog pravila o eksponencijalnoj međuzavisnosti veličine σ_0 od aktivacione energije E_σ , što realno upućuje na eksponencijalni oblik funkcije gustine lokalizovanih stanja u repovima zona.

Od dielektričnih karakteristika izmereni su temperaturna i frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti ϵ' i faktora dielektričnih gubitaka ϵ'' na jednom od sastava ((As₂Se₃)₃₀(SbSI)₇₀) i to na izvornom i na termički tretiranom (delimično kristalnom) uzorku. Utvrđeno je da elektronska polarizacija, u odnosu na dipolnu učestvuje u odnosu

87:13. Sa porastom temperature i ε' i ε'' očekivano rastu. Zapažena je oblast disperzije veličine ε' kod oba uzorka proučavanog sastava, u kojoj ona opada sa porastom frekvencije primjenjenog električnog polja. Takođe je potvrđen, što je najvažnije, i znatan porast dielektrične propustljivosti nakon indukovane pojave kristalnih centara SbSI. Dielektrični gubici ε'' opadaju sa frekvencijom električnog polja, a na osnovu analize ovih funkcija određene su energije aktivacije W_f (0.64 eV i 0.61 eV), povezane sa procesima dielektričnih gubitaka koje se mogu iskoristiti za približnu procenu energija aktivacije provodljivosti E_σ . Na kraju, analizom istih funkcija $\varepsilon''(f)$ procenjene su i energije aktivacije W_M (reda 0.13–0.18 eV), koje se odnose na preskočni mehanizam provodljivosti po lokalizovanim stanjima u okolini Fermijevog nivoa, koji su posledica nanelektrisanih defektnih centara u strukturnoj matrici stakla. Temperaturna promena ovih energija aktivacije W_M je posledica promena u gustini lokalizovanih energetskih stanja.

Ispitivanja magnetne susceptibilnosti χ na sobnoj temperaturi su pokazala dijamagnetni karakter kod svih stakala i praktičnu nezavisnost od naknadnog termičkog tretmana. U ukupnim magnetnim efektima učešće uzimaju Langevin-ov precesioni dijamagnetizam χ_d i Van Vleck-ov polarizacioni paramagnetizam χ_p . Promenom sastava neznatno se menja i veličina χ , tačnije raste dijamagnetičnost. Na osnovu jonskih doprinosa dijamagnetizmu, procenjen je iznos Langevin-ovog dijamagnetizma u ukupnoj susceptibilnosti materijala. Na ovaj način je izdvojena i komponenta polarizacionog paramagnetizma, veličina osetljiva na strukturne promene u materijalu. Činjenica da nisu zapažene nikakve nagle promene χ_p , upućuje na postojanje tek postepene promene u povezanosti strukturne rešetke i rasporeda strukturnih motiva sa promenom sastava.

Sva ova ispitivanja sa ciljem opšte karakterizacije stakala tipa $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ su pokazala da indukovana naknadna kristalizacija antimon sulfojodida u matrici stakala sa $x \geq 50$ evidentno poboljšava njihova dielektrična svojstva. Međutim, porast sadržaja antimona, sumpora i joda povlači za sobom i nepovoljan uticaj na mehaničke, a naročito na termičke osobine, posebno na stabilnost prema daljoj kristalizaciji. Iz tog razloga optimalnost sastava i uravnoteženost između termičkih i dielektričnih karakteristika treba tražiti unutar intervala koncentracija $40 < x \leq 70$ at. %, variranjem i pažljivim odabirom uslova pod kojima se vrši delimična kristalizacija (vreme i temperatura odgrevanja).

Literatura

- [1] Feltz A., *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
- [2] Сморгонская Э.А., Цэндин К.Д., и: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996)
- [3] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск, (1982)
- [4] Тамман Г., *Стеклообразное состояние*, Москва, ОНТИ, (1935)
- [5] Mackenzie J.D., *Modern aspects of the vitreous state*, London, (1960)
- [6] Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В., *Курс физики полимеров*, Ленинград, Химия, (1976)
- [7] Elliott S.R., *Physics of amorphous materials*, Longman, London, (1990)
- [8] Zarzycki J., *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University, Cambridge, (1991)
- [9] Немилов С.В., Физика и химия стекла, 17, 3, (1991), 511
- [10] Мазурин О.В., Физика и химия стекла, 17, 3, (1991), 514
- [11] Лебедев А.А., Труды госуд. опт. инст., 2, 10, (1921), 57
- [12] Randall I.T., Rooksby H.P., Cooper B.S., Z. Krist., 75, (1930), 196
- [13] Walenkow N.N., Porai-Koshits E.A., Z. Krist., 95, (1936), 195
- [14] Zachariasen W.H., J. Am. Ceram. Soc., 54, (1932), 3841
- [15] Wright A.C., и: *Amorphous insulators and semiconductors*, eds.: Thorpe M.F., Mitkova M.I., Kluwer, (1997)
- [16] Chubynsky M.V., Thorpe M.F., Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 5, (2001), 525
- [17] Gupta P.K., J. Non-Cryst. Solids, 195, (1996), 158
- [18] Stevels J.M., *Progress in the theory of the physical properties of glass*, New York, (1948)
- [19] Стевелс Дж., *Электрические свойства стекол*, Москва, (1961)
- [20] Тарасов В.В., *Проблемы физики стекла*, Москва, (1979)
- [21] Бартенев Г.М., *Строение и механические свойства неорганических стекол*, Наука, Москва, (1966)
- [22] Goodman C.H.L., Proc. Conf. Structure of Non-Cryst. Mat., Cambridge, (1976), 197
- [23] Kleman M., Sadoc J.F., J. Physique Lett., 40, 6, (1979), 569
- [24] Kleman M., J. Physique Lett., 43, 3, (1982), 1389
- [25] Лихачев В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е., *Континуальная теория дефектов*, ЛГУ, Ленинград, (1986)
- [26] Савранский С.Д., Бартенев Г.М., Физика и химия стекла, 14, 6, (1988), 923
- [27] Аппен А.А., *Химия стекла*, Химия, Ленинград, (1970)
- [28] Seddon A.B., J. Non-Cryst. Solids, 184, (1995), 44

- [29] Борисова З.У., *Химия стеклообразных полупроводников*, ЛГУ, Ленинград, (1972)
- [30] Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., *Новые стеклообразные полупроводники*, Известия АН СССР, Физика, 20, 12, (1956)
- [31] Johnson R.B., Proc. Conf. Photo-Optical Instrumentation Engineers, SPIE, 915, (1988), 106
- [32] Vogel W., *Kemija stakla*, Zagreb, (1985)
- [33] Сморгонская Э.А., Шпунт В.Х., и: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996)
- [34] Katsuyama T., Matsumura H., *Infrared optical fibres*, Adam Hilger, Bristol, (1989)
- [35] Э.А. Лебедев, Л.П. Казакова, и: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996)
- [36] Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д. и др., *Сложные стеклообразные халькогалогениды*, Вища школа, Львов, (1987)
- [37] Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett., 21, 20, (1963), 1450
- [38] Химинец В.В., *Халькогенидные стекла – перспективные материалы для квантовой электроники*, Ужгород, (1983)
- [39] Mott N.F., Philos. Mag., 19, (1969), 835
- [40] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic processes in non-crystalline materials*, 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1979)
- [41] Varshneya A.K., J. Non-Cryst. Solids, 273, (2000), 1
- [42] Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошай Н.И., *Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике*, Наукова думка, Киев, (1992)
- [43] Lukić S.R., Petrović D.M., *Složeni amorfni halkogenidi*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi sad, (2002)
- [44] Попов А.И., Воронцов В.А., Попов И.А., Физика и техника полупроводников, 35, 6, (2001), 665
- [45] Fatuzzo E., Harbeke G., Merz W.J., Nitsche R., Roetschi H., Ruppel W., Phys. Rev., 127, 6, (1962), 2036
- [46] Fridkin V.M., *Segnetoelektrični – poluprovodniki*, Nauka, Moscow, (1976)
- [47] Jonker W.P., Z. Anorg. Allg. Chem., 62, (1909), 89
- [48] Роусон Г., *Неорганические стеклообразующие системы*, Мир, Москва, (1970)
- [49] Blachnik R., Hoppe A., Wickel U., Z. Anorg. Allg. Chem., 463, (1980), 78
- [50] Mullen D.J.E., Nowacki W., Z. Kristallogr., 136, (1972), 48
- [51] Morimoto N., X-Rays, 5, (1949), 115
- [52] Lucovsky G., Martin R.M., J. Non-Cryst. Solids, 8, (1972), 185
- [53] Flashen S.S., Pearson A.D., Northover W.R., J. Am. Ceram. Soc., 42, 9, (1959), 450
- [54] Whitfield H.J., J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1, (1970), 1800
- [55] Ito T., Morimoto N., Sadanaga R., Acta Crystallogr., 5, (1952), 775
- [56] Tsuchihashi S., Kawamoto Y., Adachi K., J. Non-Cryst. Solids, 5, (1971), 286
- [57] Flashen S.S., Pearson A.D., Northover W.R., J. Am. Ceram. Soc., 43, 1, (1960), 271
- [58] Hruby A.A., J. Non-Cryst. Solids, 28, (1976), 139
- [59] Petz J.J., Kruh R.F., Amotutz G.C., J. Chem. Phys., 34, 2, (1961), 526
- [60] Вайполин А.А., Порай-Кошиц А.А., Физика твердого тела, 5, 1, (1963), 246
- [61] Вайполин А.А., Порай-Кошиц А.А., Физика твердого тела, 5, 2, (1963), 683
- [62] Полтавцев Ю.Г., Позднякова В.М., Рубцов В.П., Укр. физ. журнал, 18, 6, (1973), 915
- [63] Полтавцев Ю.Г., Журнал физ. хим., 49, 6, (1975), 1425
- [64] Bermudez V.M., J. Chem. Phys., 57, 7, (1972), 2793

- [65] Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Culeac I.P., Iovu M.S., J. Phys. Chem. B, 101, (1997), 11061
- [66] Дембовский С.А., Лужная Н.П., Журнал неорган. химии, 9, 3, (1964), 660
- [67] Myers M.B., Felty E.F., Mater. Res. Bull., 2, 7, (1967), 535
- [68] Carron G.J., Acta Crystallogr., 5, (1963), 338
- [69] Renninger A.L., Averbach B.L., Acta Crystallogr., B29, (1973), 1583
- [70] Goldstein P., Paton A., Acta Crystallogr., B30, (1974), 915
- [71] Feltz A., Aust H., J. Non-Cryst. Solids, 55, (1983), 179
- [72] Тимофеева Н.В., Виноградова Г.З., Фекличев Е.М., Журнал неорган. химии, 15, 12, (1970), 3391
- [73] Leadbetter A.J., Apling A.J., J. Non-Cryst. Solids, 15, (1974), 250
- [74] Amin G.A.M., J. Phys. Chem. Solids, 62, (2001), 921
- [75] Jaeger F.M., van Klooster H.S., Z. Anorg. Chem., 78, (1912), 246
- [76] Дембовский С.А., *Исследование в области химии халькогенидных стеклообразующих соединений и систем на их основе*, Автореф. дис. д-ра хим. наук, ИОНХ АН СССР, Москва, (1971)
- [77] Мелех Б.Т., Маслова С.В., Аблова М.С., Жукова Т.Б., Андреева А.А., Физика и химия стекла, 2, 2, (1976), 189
- [78] Калякин Ю.В., Ангелов И.И., *Чистые химические вещества*, Химия, Москва, (1974)
- [79] Полтавцев Ю.Г., Захаров В.П., Кристалография, 19, 3, (1974), 668
- [80] Wobst M., Scr. met., 5, 7, (1971), 583
- [81] Виноградова Г.З., *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*, Наука, Москва, (1984)
- [82] Губская Г.Ф., Ефимовский И.В., Журнал неорган. химии, 7, 12, (1962), 2782
- [83] Орлова Г.М., Кожина И.И., Короленко В.Г., Вестн. ЛГУ сер. физ. и хим., 4, (1973), 90
- [84] Satow T., Uemura O., Akaike S., J. Non-Cryst. Solids, 29, (1978), 215
- [85] Červinka L., Hruby A., J. Non-Cryst. Solids, 48, (1982), 231
- [86] Kawamoto Z., Tsuchihashi S., Yogyo Kyokai Shi, 77, (1969), 328
- [87] Kawamoto Z., Tsuchihashi S., Yogyo Kyokai Shi, 79, (1971), 264
- [88] Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., Шило В.П., Журнал техн. физики, 28, 5, (1958), 981
- [89] Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А., Шило В.П., и: *Стеклообразное состояние*, Изд-во АН СССР, Москва, (1960)
- [90] Чернов А.П., Виноградова Г.З., Шелкова А.Ф. и др., Журнал неорган. химии, 22, 1, (1977), 198
- [91] Литвин А.П., Поваренных А.С., и: *Конституция и свойства минералов*, т. 2, Наук. думка, Киев, (1967)
- [92] Орлова Г.М., Расина О.З., Кривенкова Н.П., Журнал прикл. химии, 47, 3, (1974), 510
- [93] Platakis N.S., Sadagopan V., Gatos H.C., J. Elektrochem. Soc., 116, (1969), 1436
- [94] Туряница И.Д., Коперлес Б.М., Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 9, 5, (1973), 851
- [95] Беляев Л.М., Ляховицкая В.А., Нетесов Г.Б., Мохосоев М.В., Алейкина С.М., Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1, 12, (1965), 2178
- [96] Рязанцев А.А., Вареха Л.М., Позукин Б.А., Ляховицкая В.А., Новоселова А.В., Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 5, (1969), 1206
- [97] Хасабов А.Г., Никифоров И.Я., Изв. АН СССР, Сер. физ., 34, 12, (1970), 2480
- [98] Никифоров И.Я., Хасабов А.Г., и: *Химическая связь в полупроводниках и полуметалах*, Минск, (1972)
- [99] Kikuchi A., Oka Y., Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Jap., 23, 2, (1967), 337

- [100] Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д., *Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства)*, Вища школа, Львов, (1983)
- [101] Берча Д.М., Небола И.И., Сливка В.Ю., и: *Химическая связь в полупроводниках и полуметалах*, Минск, (1972)
- [102] Łukaszewicz K., Pietraszko A., Stępień-Damm J., Kajokas A., Polish J. Chem., 71, (1997), 1345
- [103] Grigas J., *Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials*, Gordon and Breach Publ., Amsterdam, (1996)
- [104] Łukaszewicz K., Pietraszko A., Stępień-Damm J., Kajokas A., Polish J. Chem., 71, (1997), 1852
- [105] Химинец О.В., Туряница И.Д., Герасименко В.С., Химинец В.В., Физика и химия стекла, 2, 6, (1976), 500
- [106] Туряница И.Д., Сливка В.Ю., Козманко И.И. и др., и: *Полупроводниковая электроника*, Ужгород, (1971)
- [107] *Handbook of chemistry and physics*, ed.: Weast R.C., CRC Press, Cleveland, (1974)
- [108] Mikkelsen J.C., Galeener F.L., J. Non-Cryst. Solids, 37, (1980), 71
- [109] Vlček M., Frumar M., J. Non-Cryst. Solids, 97&98, (1987), 1223
- [110] Savova E., Skordeva E., Vateva E., J. Phys. Chem. Solids, 55, (1994), 575
- [111] Skordeva E., Arsova D., J. Non-Cryst. Solids, 192&193, (1995), 665
- [112] Saffarini G., Matthiesen J., Blachnik R., Physica B, 305, (2001), 293
- [113] Saffarini G., Physica B, 253, (1998), 52
- [114] Saffarini G., Matthiesen J., Appl. Phys. A, 73, (2001), 621
- [115] Vázquez J., Wagner C., Villares P., Jiménez-Garay R., J. Non-Cryst. Solids, 235-237, (1998), 548
- [116] López-Alemany P.L., Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., J. Alloys Comp., 285, (1999), 185
- [117] López-Alemany P.L., Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., Thermochim. Acta, 374, (2001), 73
- [118] Lukša O.V., Fircak J.J. et al., Neorg. mat., 14, 7, (1978), 1236
- [119] Sehgal J., Ito S., J. Non-Cryst. Solids, 253, (1999), 126
- [120] Doremus R.H., *Glass Science*, Wiley, New York, (1973), p. 281
- [121] Яворский Б.М., Детлаф А.А., *Справочник по физике*, Наука, Москва, (1990)
- [122] Le Bourhis E., Gadaud P., Guin J.-P., Tournerie N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T., Scripta Mater., 45, (2001), 317
- [123] Littleton J.T., Phys. Rev. 22, (1923), 510
- [124] Watanabe M., Caporali R.V., Mould R.E., Phys. Chem. Glasses, 2, (1961), 12
- [125] Bückle I.H., Metall. Rev., 4, (1959), 49
- [126] Bastick R.E., J. Soc. Glass Techn., 34, (1950), 69
- [127] Douglas R.W., J. Soc. Glass Techn., 42, (1958), 206
- [128] Дертев Н.К., *Некоторые механические свойства поверхностного слоя стекла*, Докт. дис., ИХС АН СССР, Ленинград, (1953)
- [129] Peter K.W., Glasstech. Ber., 37, (1964), 333
- [130] Bridgman P.W., Simon I., J. Appl. Phys., 24, (1953), 405
- [131] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., Разумовская И.В., и: *Стекла и стекловидные покрытия*, Зинатне, Рига, (1970)
- [132] Hach C.T., Cerqua-Richardson K., Varner J.R., LaCourse W.C., J. Non-Cryst. Solids, 209, (1997), 159
- [133] Petzold A., Silikattechnik, 26, 8, (1975), 278
- [134] Wiederhorn S.M., Hockey B.J., J. Non-Cryst. Solids, 38&39, (1980), 433
- [135] Sargent P.M., Page T.F., Proc. Brit. Ceram. Soc., 26, (1978), 209

- [136] Clinton D.J., Morell R., Mater. Chem. Phys., 17, (1987), 461
- [137] Mott B.W., *Micro-indentation Hardness Testing*, Butterworths Scientific Publication, London, (1956)
- [138] Buckle H., in: *The Science of Hardness Testing and its Research Application*, Westbrook J.H., Conrad H. (Eds.), ASME, Metal Park, OH, (1973)
- [139] Fröhlich F., Grau F.P., Grellmann W., Phys. Status Solidi (a), 42, (1977), 79
- [140] Li H., Bradt R.C., J. Mater. Sci., 28, (1993), 917
- [141] Brown A.R.G., Ineson E., J. Iron & Steel Institute, 169, (1959), 376
- [142] Mason M., Johnson N.W., Varner J.R., J. Mater. Sci., 26, (1991), 6576
- [143] Gane N., Cox J.M., Phil. Mag., 22, (1970), 881
- [144] Hays C., Kendall E.G., Metallography, 6, (1973), 275
- [145] Tate D.R., Trans. Am. Soc. Met., 35, (1945), 374
- [146] Marshall D.B., Lawn B.R., in: *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, Blau P.J., Lawn B.R. (Eds.), ASTM, Philadelphia, PA, (1986)
- [147] Roesky R., Varner J.R., J. Amer. Ceram. Soc., 74, (1991), 1129
- [148] Bull S.J., Page T.F., Yoffe E.H., Phil. Mag. Lett., 59, (1989), 281
- [149] Pajares A., Guiberteau F., Dominguez-Rodriguez A., Heuer A.H., J. Amer. Ceram. Soc., 71, (1988), C332
- [150] Li H., Bradt R.C., J. Non-Cryst. Solids, 146, (1992), 197
- [151] Li H., Han Y.H., Bradt R.C., J. Mater. Sci., 29, (1994), 5641
- [152] Hirao K., Tomozawa M., J. Amer. Ceram. Soc., 70, (1987), 497
- [153] Guin J.-P., Rouxel T., Sanglebœuf J.-C., J. Am. Ceram. Soc., 85, 6, (2002), 1545
- [154] Lawn B.R., Marshall D.B., J. Am. Ceram. Soc., 62, (1979), 347
- [155] Quinn J.B., Quinn G.D., J. Mater. Sci., 32, (1997), 4331
- [156] Palmqvist S., Jernkontorets Ann., 141, 5, (1957), 300
- [157] Matsumo R.L.K., J. Am. Ceram. Soc., 70, (1987), 366
- [158] Glandus J.C., Rouxel T., Tai Q., Ceram. Int., 17, (1991), 129
- [159] Gong J., Guan Z., Mater. Lett., 49, (2001), 180
- [160] Marshall D.B., Evans A.G., Khuri Yakub B.T., Tien J.W., Kino G.S., Proc. R. Soc., A385, (1983), 461
- [161] Ponton C.B., Rawlings R.D., Mater. Sci. Technol., 5, (1989), 865
- [162] Chicot D., Pertuz A., Roudet F., Staia M.H., Lesage J., Mater. Sci. Technol., 20, (2004), 877
- [163] Дунаев А.А., Борисова З.У., Михайлов М.Д., Братов А.В., Физика и химия стекла, 6, 2, (1980), 174
- [164] Prod'homme M., Phys. Chem. Glasses, 9, 3, (1968), 101
- [165] Ainsworth L., J. Soc. Glass Technol., 38, 185, (1954), 501
- [166] Skuban F., Šiđanin L., Lukić S.R., 4th Conf. YUCOMAT, Herceg-Novi, (2001), 54
- [167] Lukić S.R., Petrović D.M., Skuban F., Šiđanin L., Gúth I.O., Appl. Surf. Sci., 252, (2006), 7917
- [168] Skuban F., Šiđanin L., Baloš S., Lukić S.R., Petrović D.M., Int. Conf. ICEE-2005, PSU-UNS, Novi Sad, (2005), T12-3.3
- [169] Meyer E., Phys. Z., 9, (1908), 66
- [170] Sargent P.M., in: *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, Blau P.J., Lawn B.R. (Eds.), ASTM, Philadelphia, PA, (1986)
- [171] Lawn B.R., Wilshaw T.R., J. Mater. Sci., 10, (1975), 1049
- [172] Peng Z., Gong J., Miao H., J. Eur. Ceram. Soc., 24, (2004), 2193

- [173] Gong J.H., Zhao Z., Guan Z.D., Miao H.Z., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, (2000), 1895
- [174] Sangwal K., Surowska B., Błaziak P., *Mater. Chem. Phys.*, 77, (2002), 511
- [175] Lawn B.R., Howes V.R., *J. Mater. Sci.*, 16, (1981), 2745
- [176] Tarkanian M.L., Neumann J.P., Raymond L., in: *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications*, Westbrook J.H., Conrad H. (Eds.), ASME, Metal Park, OH, (1973)
- [177] Weiss H.J., *Phys. Status Solidi*, 99, (1987), 491
- [178] Hays C., Kendall E.G., *Metallography*, 6, (1973), 275
- [179] Gane N., Bowden F.P., *J. Appl. Phys.*, 39, (1968), 1432
- [180] Kick F., *Das Gesetz der Proportionalen Widerstände und Wissenschaftsanwendung*, Felix Edition, Leipzig, (1885)
- [181] Gong J.H., Wu J.J., Guan Z.D., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, (1999), 2625
- [182] Bückle H., "Mikrohärteprüfung", Berliner Union Verlag, Stuttgart, 1965
- [183] Bernhardt E.O., *Z. Metallkde*, 33, (1941), 135
- [184] Gong J., Li Y., *J. Mater. Sci.*, 35, (2000), 209
- [185] Kokura S., Tomozawa M., MacCrone R.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 111, (1989), 269
- [186] Frischat G.H., in: *Strength of Inorganic Glass*, Kurkjian C.R. (Ed.), Plenum, New York, (1986)
- [187] Tarasov L.P., Thibault N.W., *Trans. Am. Soc. Met.*, 38, (1947), 331
- [188] Mason W., Johnson P.F., Varner J.R., *J. Mater. Sci.*, 26, (1991), 6576
- [189] Gong J., Miao H., Zhao Z., *Mater. Sci. Eng.*, A303, (2001), 179
- [190] Gong J., *J. Mater. Sci. Lett.*, 19, (2000), 515
- [191] Young T., Rhee S.K., *J. Test. Eval.*, 6, (1978), 221
- [192] Atkinson M., *J. Test. Eval.*, 19, (1991), 368
- [193] Atkinson M., *J. Mater. Res.*, 10, (1995), 2908
- [194] Gong J.H., Wu J.J., Guan Z.D., *Mater. Lett.*, 35, (1998), 58
- [195] Gong J.H., Wu J.J., Guan Z.D., *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, (1998), 473
- [196] Samuel R., Chandrasekar S., Farris T.N., Licht R.H., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72, (1989), 1960
- [197] Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63, (1980), 574
- [198] Evans A.G., Charles E.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, (1976), 371
- [199] Chaudri M.M., Winter M., *J. Phys. D*, 21, (1988), 370
- [200] Zarzycki J., *Materials Science and Technology*, ed-s Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., VCH, New York, (1991), Vol. 9, Chap. 2
- [201] Suzuki M., Masaki Y., Kitagawa A., *Phys. Rev. B*, 53, 6, (1996), 3124
- [202] Senapati U., Varshneya A.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 197, (1996), 210
- [203] Moynihan C.T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 5, (1993), 1081
- [204] Moynihan C.T., Macedo P.B., Montrose C.J., Gupta P.K., DeBolt M.A., Dill J.F., Dom B.E., Drake P.W., Eastal A.J., Elterman P.B., Moeller R.P., Sasabe H., Wilder J.A., *Ann. NY Acad. Sci.*, 279, (1976), 15
- [205] Scherer G.W., *Relaxation in Glass and Composites*, Wiley-Interscience, New York, (1986)
- [206] Rekhson S.M., *J. Non-Cryst. Solids*, 95-96, (1987), 131
- [207] Gupta P.K., *Rev. Solid. State. Sci.*, 3, 3-4, (1989), 221
- [208] Scherer G.W., *J. Non-Cryst. Solids*, 123, (1990), 75
- [209] Moynihan C.T., Crichton S.N., Opalka S.M., *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133, (1991), 420
- [210] Moynihan C.T., Lee S.-K., Tatsumisago M., Minami T., *Themochim. Acta*, 280-281, (1996), 153

- [211] Ritland H.N., J. Am. Ceram. Soc., 37, 8, (1954), 379
- [212] Moynihan C.T., Easteal A.J., Wilder J., J. Phys. Chem., 78, 26, (1974), 2673
- [213] Tool A.Q., J. Am. Ceram. Soc., 29, (1946), 240
- [214] Davies R.D., Jones G.O., Adv. Phys., 2, (1953), 370
- [215] Narayanaswamy O.S., J. Am. Ceram. Soc., 54, (1971), 491
- [216] Moynihan C.T., Easteal A.J., DeBolt M.A., Tucker J., J. Am. Ceram. Soc., 59, (1976), 12
- [217] Bartenev G., Dokl. AN SSSR, 76, (1951), 227
- [218] Laughlin W.T., Uhlmann D.R., J. Phys. Chem., 76, (1972), 2317
- [219] Alba C., Busse L.E., List D.L., Angell C.A., J. Chem. Phys., 92, (1990), 617
- [220] Lankhorst M.H.R., J. Non-Cryst. Solids, 297, (2002), 210
- [221] DeNeufville J.P., Rockstad H.K., Proc. of 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed-s Stuke J., Brenig W., Vol. 1, Taylor and Francis, London, (1974), 419
- [222] Lasocka M., Z. Phys. Chem. N. F., 156, (1988), 123
- [223] Tichy L., Ticha H., J. Non-Cryst. Solids, 189, (1995), 141
- [224] Tanaka K., Solid State Commun., 54, 10, (1985), 867
- [225] Stevels J.M., *Encyclopedia of Physics*, Ed. Flugge S., Vol. 13, Springer-Verlag, Berlin, (1962), p. 510
- [226] Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [227] Mott N.F., Philos. Mag., 19, (1969), 835
- [228] Gibbs J.H., DiMarzio E.A., J. Chem. Phys., 28, (1958), 373
- [229] Gibbs J.H., DiMarzio E.A., J. Polym. Sci., 40, (1959), 121
- [230] DiMarzio E.A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 68A, (1964), 611
- [231] Sreeram A.N., Swiler D.R., Varshneya A.K., J. Non-Cryst. Solids, 127, (1991), 287
- [232] Ray N.H., *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, (1978)
- [233] Kerner R., Micoulaut M., J. Non-Cryst. Solids, 210, (1997), 298
- [234] Varshneya A.K., Sreeram A.N., Swiler D.R., Phys. Chem. Glasses, 34, (1993), 179
- [235] Lucovsky G., Galeener F.L., Keezer R.C., Geils R.H., Six H.A., Phys. Rev. B, 10, (1974), 5134
- [236] Lucovsky G., Galeener F.L., Geils R.H., Keezer R.C., in: *The Structure of Non-Crystalline materials*, ed. Gaskell P.H., Taylor and Francis, London, (1977)
- [237] Sreeram A.N., Varshneya A.K., Swiler D.R., J. Non-Cryst. Solids, 128, (1991), 294
- [238] Sreeram A.N., Swiler D.R., Varshneya A.K., J. Non-Cryst. Solids, 130, (1991), 225
- [239] Phillips J.C., J. Non-Cryst. Solids, 34, (1979), 153
- [240] Phillips J.C., J. Non-Cryst. Solids, 43, (1981), 37
- [241] Phillips J.C., J. Non-Cryst. Solids, 44, (1981), 17
- [242] Thorpe M.F., J. Non-Cryst. Solids, 57, (1983), 355
- [243] Phillips J.C., Thorpe M.F., Solid State Commun., 53, (1985), 699
- [244] Tanaka K., J. Non-Cryst. Solids, 103, (1988), 149
- [245] Tanaka K., Phys. Rev. B, 39, (1989), 1270
- [246] Mahadevan S., Giridhar A., J. Non-Cryst. Solids, 152, (1993), 42
- [247] Tichy L., Ticha H., Mater. Lett., 21, (1994), 313
- [248] Zumailan A., Mater. Lett., 57, (2002), 94
- [249] Saffarini G., Appl. Phys. A, 59, (1994), 385
- [250] Avramov I., Gutzow I., J. Non-Cryst. Solids, 104, (1988), 148

- [251] Grenet J., Larmagnac J.P., Michon P., Vautier C., Thin Solid Films, 76, (1981), 53
- [252] Kovacs A.J., Hutchinson J.M., J. Polym. Sci., 17, (1979), 2031
- [253] Grenet J., Saiter J.M., Vautier C., Bayard J., J. Thermal Anal., 38, (1992), 557
- [254] Derrey T., Saiter J.M., Larmagnac J.P., vautier C., Mater. Lett., 3, (1985), 308
- [255] Larmagnac J.P., Grenet J., Michon P., Philos. Mag. B, 45, (1982), 627
- [256] Vautier C., Derrey T., Saiter J.M., Lebaudy P.H., J. Non-Cryst. Solids, 131-133, (1991), 520
- [257] Cohen M.H., Turnbull D., J. Chem. Phys., 31, (1959), 1164
- [258] Turnbull D., Cohen M.H., J. Chem. Phys., 34, (1960), 120
- [259] Turnbull D., Cohen M.H., J. Chem. Phys., 52, (1970), 3038
- [260] Cohen M.H., Grest G.S., Phys. Rev. B, 20, (1979), 1077
- [261] Adam G., Gibbs J.H., J. Chem. Phys., 43, (1965), 139
- [262] Angell C.A., Sichina W., Ann. N.Y. Acad. Sci., 279, (1976), 53
- [263] Goldstein M., J. Chem. Phys., 51, (1969), 3728
- [264] Moynihan C.T., Gupta P.K., J. Non-Cryst. Solids, 29, (1978), 143
- [265] Brawer S.A., J. Chem. Phys., 81, (1984), 954
- [266] Ngai K.L., Rendell R.W., Rajagopal A.K., Teitler S., Ann. N.Y. Acad. Sci., 484, (1986), 150
- [267] Hansen J.P., McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed., Academic Press, London, (1986)
- [268] Frenkel J.I., *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publ., New York, (1955)
- [269] Andrade E.N., Philos. Mag., 17, (1934), 497; 698
- [270] Waterton S.C., J. Soc. Glass Techn., 16, (1932), 244
- [271] Cornelissen J., van Leeuwen J.V., Waterman H., Chem. et Ind., 77, 1, (1957), 69
- [272] Jenckel E., Z. Physik. Chem., 184, 1, (1939), 309
- [273] Vogel H., Physik. Z., 22, (1921), 645
- [274] Fulcher G.S., J. Am. Ceram. Soc., 8, (1925), 339; 789
- [275] Tammann G., Hesse G., Z. Anorg. Allg. Chem., 156, (1926), 245
- [276] Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., J. Am. Chem. Soc., 77, 14, (1955), 3701
- [277] Тверьянович А.С., Касаткина Е.Б., Физика и химия стекла, 18, 1, (1992), 86
- [278] Rabinal M.K., Sangunni K.S., Gopal E.S.R., Subramanyam S.V., Physica B, 205, (1995), 403
- [279] Saiter J.M., J. Optoel. Adv. Mater., 3, 3, (2001), 685
- [280] Jackle J., Philos. Mag. B, 56, (1987), 113
- [281] Angell C.A., J. Non-Cryst. Solids, 73, (1985), 1
- [282] Saffarini G., Saiter J.M., J. Mater. Sci., 39, (2004), 6141
- [283] Ngai K.L., Rendell R.W., Pye L.D., LaCourse W.C., Stevens H.J., *The Physics of Non-Crystalline Solids*, Taylor & Francis, London, (1992)
- [284] Vilgis T.A., Phys. Rev. B, 47, (1993), 2882
- [285] Bohmer R., Angell C.A., in: *Disorder Effects on Relaxational Processes*, ed-s Richert R., Blumen A., Springer, Berlin, (1994)
- [286] Gibbs J.H., *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. Mackenzie J.D., vol. 19, London, (1960)
- [287] Angell C.A., J. Phys. Chem. Solids, 49, (1988), 963
- [288] Tatsumisago M., Halfpap B.L., Green J.L., Lindsay S.M., Angell C.A., Phys. Rev. Lett., 64, (1990), 1549
- [289] Tammann G., *Kristallisieren und Schmelzen*, Barth, Leipzig, (1903)
- [290] Tammann G., *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, (1933)

- [291] Tammann G., *Aggregatzustände*, 2. auflage, Voss, Leipzig, (1923)
- [292] Добош М.В., Пинзеник В.П., Туриница И.Д., Физика и химия стекла, 5, 1, (1979), 117
- [293] Zallen R., *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, (1980)
- [294] Tichy L., Ticha H., J. Non-Cryst. Solids, 261, (2000), 277
- [295] Sergeant P.T., Roy R., Mater. Res. Bull., 3, (1968), 265
- [296] Uhlmann D.R., J. Non-Cryst. Solids, 7, (1972), 337
- [297] Henderson D.W., J. Non-Cryst. Solids, 30, (1979), 301
- [298] Altounian Z., Stro-Olsen J.O., in: Thermal Analysis in Metallurgy, Eds. Shull R.D., Joshi A., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1992, p. 155
- [299] Johnson W.A., Mehl R.F., Trans. Am. Inst. Min. Met. Engng., 135, (1939), 416
- [300] Avrami M., J. Chem. Phys., 7, (1939), 1103
- [301] Avrami M., J. Chem. Phys., 8, (1940), 212
- [302] Avrami M., J. Chem. Phys., 9, (1941), 177
- [303] Yinnon H., Uhlmann D.R., J. Non-Cryst. Solids, 54, (1983), 253
- [304] Predeep P., Saxena N.S., Saksena M.P., Kumar A., Physica Scripta, 54, (1996), 207
- [305] Kemeny K., Granasy L., J. Non-Cryst. Solids, 68, (1984), 193
- [306] López-Alemany P.L., Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., Mater. Chem. Phys., 65, (2000), 150
- [307] Vázquez J., Wagner C., Villares P., Jiménez-Garay R., Acta Mater., 44, (1996), 4807
- [308] Matusita K., Sakka S., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 59, (1981), 159
- [309] Matusita K., Tashiro M., Phys. Chem. Glasses, 14, (1973), 77
- [310] Matusita K., Komatsu T., Yokota R., J. Mater Sci., 19, (1984), 291
- [311] Ranganathan S., Von Heimendahl M., J. Mat. Sci., 16, (1981), 2401
- [312] Von Heimendahl M., Kuglstatter G., J. Mat. Sci., 16, (1981), 2405
- [313] Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K., J. Non-Cryst. Solids, 88, (1986), 11
- [314] Matusita K., Sakka S., Phys. Chem. Glasses, 20, (1979), 81
- [315] Ozawa T., Polymer, 12, (1971), 150
- [316] Cahn J.W., Acta. Metall., 4, (1956), 449; 573
- [317] Jain R., Saxena N.S., Bhandari D., Sharma S.K., Rao K.V.R., Physica B, 301, (2001), 341
- [318] Dietzel A., Z. Elektrochem., 48, (1942), 9
- [319] Smekal A., Glastechn. Ber., 22, (1949), 278
- [320] Stanworth J.E., J. Soc. Glass Technol., 32, (1948), 366
- [321] Sun K.H., J. Am. Ceram. Soc., 30, (1947), 277
- [322] Winter A., J. Am. Ceram. Soc., 40, (1957), 54
- [323] Suga H., Seki S., J. Non-Cryst. Solids, 16, (1974), 171
- [324] Sugisaki M., Suga H., Seki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, (1968), 2591
- [325] Kauzmann W., Chem. Rev., 43, (1948), 219
- [326] Sakka S., Mackenzie J.D., J. Non-Cryst. Solids, 6, (1971), 145
- [327] Turnbull D., Contemporary Phys., 10, (1969), 473
- [328] Donald I., Davies H.A., J. Non-Cryst. Solids, 30, (1978), 77
- [329] Gutzow I., *Amorphous Materials*, Proc. 3rd Int. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids, ed-s Douglas R.W., Ellis B., Sheffield 1970, Wiley, London, (1972)
- [330] Гутцов И., Физика и химия стекла, 1, (1975), 431

- [331] James P.F., J. Non-Cryst. Solids, 73, (1985), 517
- [332] Zanotto E.D., J. Non-Cryst. Solids, 89, (1987), 361
- [333] Dietzel A., Glasstechn. Ber., 22, (1968), 41
- [334] Hruby A., Czech. J. Phys. B, 22, (1972), 1187
- [335] Saad M., Poulain M., Mater. Sci. Forum, 19-20, (1987), 11
- [336] Zhao X., Sakka S., J. Non-Cryst. Solids, 95-96, (1987), 487
- [337] Branda F., Marotta A., Buri A., J. Non-Cryst. solids, 134, (1991), 123
- [338] Surinach S., Baro M.D., Clavaguera-Mora M.T., Clavaguera N., J. Mater. Sci., 19, (1984), 3005
- [339] Hu L., Jiang Z., J. Chin. Ceram. Soc., 18, (1990), 315
- [340] Dong D.K., Bo Z.L., Zhu J.Q., J. Non-Cryst. Solids, 208, (1996), 282
- [341] Френкель Я.И., *Введение в теорию металлов*, Москва, (1958)
- [342] Протасова Л.Г., Кулешов А.А., Булер П.И., Власова С.Г., Физика и химия стекла, 12, 2, (1986), 168
- [343] Kittel C., *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, III izd., Beograd, (1970)
- [344] Немилов С.В., Физика и химия стекла, 6, 3, (1980), 558
- [345] Coenen M., Glasstechn. Ber., 50, 4, (1977), 74
- [346] Simha R., Boyer R.F., J. Chem. Phys., 37, 5, (1962), 1003
- [347] Сандитов Д.С., Физика и химия стекла, 6, 2, (1980), 211
- [348] Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П., *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов*, Ленинград, (1980)
- [349] Сандитов Д.С., Дамдинов Д.Г., Иданов Е.Б., Физика и химия стекла, 6, 4, (1980), 464
- [350] Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Физика и химия стекла, 10, 1, (1984), 37
- [351] Боков О.Г., Мельников Г.А., ЖСХ, 23, 2, (1982), 51
- [352] Лукша О.В., Добошай Н.И., Набока М.Н., Чепур Д.В., *Масс-спектрометрическое исследование испарения монокристаллов SbSI*, Пробл. исследования свойств сегнетоэлектриков, Б. 24, Ужгород, (1974), 68
- [353] Трифонов В.А., Дерновский В.И., Поповский Б.А., *Изучение испарения сульфоиодида сурьмы*, Деп. в Винити, №7305-73, (1973)
- [354] Kissinger H.E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 57, (1956), 217
- [355] Kissinger H.E., Anal. Chem., 29, (1957), 1702
- [356] Takhor R.L., Advanced in Nucleation and Crystallization of Glasses, Am. Ceram. Soc., Columbus, (1972), p. 166
- [357] Augis J.A., Bennett J.E., J. Therm. Anal., 13, (1978), 283
- [358] Ozawa T., Bull. Chem. Soc. Jap., 38, (1965), 1881
- [359] Šatava V., Thermochim. Acta, 2, (1971), 423
- [360] Chen H.S., J. Non-Cryst. Solids, 27, (1978), 257
- [361] Gao Y.Q., Wang W., J. Non-Cryst. Solids, 81, (1986), 129
- [362] Gao Y.Q., Wang W., Zheng F.Q., Liu X., J. Non-Cryst. Solids, 81, (1986), 135
- [363] Vázquez J., López-Alemany P.L., Villares P., Jiménez-Garay R., J. Alloys Compd., 354, (2003), 153
- [364] López-Alemany P.L., Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., J. Mat. Proc. Tech., 143-144, (2003), 866
- [365] Vázquez J., García-G. Barreda D., López-Alemany P.L., Villares P., Jiménez-Garay R., J. Alloys Compd., 390, (2005), 94
- [366] Ozawa T., J. Therm. Anal., 2, (1970), 301

- [367] Imran M.M.A., Bhandari D., Saxena N.S., Physica B, 293, (2001), 394
- [368] Imran M.M.A., Bhandari D., Saxena N.S., Mat. Sci. Eng., A292, (2000), 56
- [369] Abd El-Moiz A.B., Afify N., Hafiz M.M., Physica B, 182, (1992), 33
- [370] Joshi S.R., Pratap A., Saxena N.S., Saksena M.P., J. Mater. Sci. Lett., 13, (1994), 77
- [371] Skuban F., Lukić S.R., Petrović D.M., Šiljegović M., Mat. Sci. Forum, 555, (2007), 165
- [372] Lasocka M., Mater. Sci. Eng., 23, (1976), 173
- [373] Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 34, (1979), 111
- [374] Colmenero J., Barandiaran J.M., J. Non-Cryst. Solids, 30, (1978), 263
- [375] Macmillan J.A., J. Phys. Chem., 42, (1965), 3497
- [376] Šestak J., Thermochim. Acta, 3, (1971), 150
- [377] Šestak J., Phys. Chem. Glasses, 15, (1974), 137
- [378] Saiter J.M., J. Optoelectr. Adv. Mater., 3, 3, (2001), 685
- [379] Saiter A., Devallencourt C., Saiter J.M., Grenet J., Eur. Polym. J., 37, (2001), 1083
- [380] Chebli K., Saiter J.M., Grenet J., Hamou A., Saffarini G., Physica B, 304, (2001), 228
- [381] Skuban F., Lukić S.R., Gúth I.O., Avramov M.I., XLIV Conf. ETRAN, Sokobanja, IV, (2000), 376
- [382] Petrović D.M., Skuban F., Lukić S.R., Garić M.M., Funct. Mater., 6, 3, (1999), 478
- [383] Skuban F., Petrović D.M., Lukić S.R., Garić M.M., J. Therm. Anal. Cal., 59, (2000), 877
- [384] Gúth I.O., *Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I*, doktorska disertacija, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, (2001)
- [385] Мазурин О.В., Тотеце Л.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П., *Тепловое расширение стекла*, Ленинград, (1969)
- [386] Химицец В.В., Баранова Л.П., Байсан В.И. и др., Материалы Конф. “Аморфные полупроводники – 82”, Бухарест, (1982)
- [387] Závětová M., Velický B., *Optical properties of solids. New developments.*, ed.: Seraphin, North Holand, Amsterdam, (1976)
- [388] Márquez E., Jiménez-Garay R., Zakery A., Ewen P.J.S., Owen A.E., Philos. Mag. B, 63, (1991) 1169
- [389] Márquez E., Corrales C., Ramírez-Malo J.B., Reyes J., Fernández-Peña J., Villares P., Jiménez-Garay R., Mater. Lett., 20, (1994), 183
- [390] Owen A.E., Firth A.P., Ewen P.J.S., Philos. Mag. B, 52, (1985) 347
- [391] Ewen P.J.S., Owen A.E., *High-performance glasses*, Blackie, London, (1992)
- [392] Márquez E., Ramírez-Malo J.B., Fernández-Peña J., Villares P., Jiménez-Garay R., Ewen P.J.S., Owen A.E., J. Non-Cryst. Solids, 164-166, (1993), 1223
- [393] Márquez E., Ramírez-Malo J.B., Fernández-Peña J., Jiménez-Garay R., Ewen P.J.S., Owen A.E., Opt. Mater., 2, (1993), 143
- [394] Cimpl Z., Kosek F., Phys. Stat. Sol. (a), 93, (1986), K55
- [395] Minkov D.A., Vateva E., Skordeva E., Arsova D., Nikiforova M., J. Non-Cryst. Solids, 90, (1987), 481
- [396] Wood D.L., Tauc J., Phys. Rev. B, 5, 8, (1972), 3144
- [397] Connel G.A.N., u: *Amorphous semiconductors*, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [398] Davis E.A., Mott N.F., Philos. Mag., 22, (1970), 903
- [399] Tauc J., u: *The optical properties of solids*, ed.: Abeles F., North Holand, Amsterdam, (1971)
- [400] Zanatta A.R., Chambouleyron I., Phys. Rev. B, 53, 7, (1996), 3833
- [401] Tsu R., Menna P., Mahan H., Solar Cells, 21, (1987), 189
- [402] Stuke J., J. Non-Cryst. Solids, 4, (1970), 1

- [403] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., Phys. Stat. Sol., 15, (1966), 627
- [404] Росола И.И., Зацаринная Т.А., Баранова Л.П., Химинец В.В., Укр. физ. журн., 32, 8, (1987), 1256
- [405] Varshni V.P., Physica, 34, (1967), 149
- [406] Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Физ. тверд. тела, 41, 6, (1999), 994
- [407] Pankove J.I., *Optical processes in semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971)
- [408] Fan H.Y., Phys. Rev., 78, (1950), 808
- [409] Fan H.Y., Phys. Rev., 82, (1951), 900
- [410] Tichá H., Tichy L., Nagels P., Sleenckx E., Callaerts R., J. Phys. Chem. Solids, 61, (2000), 545
- [411] Urbach F., Phys. Rev., 92, (1953), 1324
- [412] Toyozawa Y., Prog. Theor. Phys. Supl., 12, (1959), 111
- [413] Dow J.D., Redfield D., Phys. Rev. B, 1, (1970), 3358
- [414] Tichy L., Tichá H., Nagels P., Sleenckx E., Callaerts R., Mat. Lett., 26, (1996), 279
- [415] Bahgat A.A., El-Samanoudy M.M., Sabry A.I., J. Phys. Chem. Solids, 60, (1999), 1921
- [416] Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Физика и химия стекла, 25, 1, (1999), 85
- [417] Tauc J., Menth A., Wood D.L., Phys. Rev. Lett., 25, 11, (1970), 749
- [418] Vancu A., Sladaru St., Grigorovici R., Proc. 5th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Garmish-Partenkirchen, Taylor-Francis, London, (1974)
- [419] Tanaka K., Kasanuki Y., Odajima A., Thin Solid Films, 117, (1984), 251
- [420] Rosola I.J., Avramov M.I., Petrović D.M., Khiminets V.V., Rev. Res. Fac. Sci., Novi Sad – Phys. Ser., 19, (1989), 67
- [421] Skuban F., Lukić S.R., Petrović D.M., Savić I., Tver'yanovich Yu.S., J. Opt. Adv. Mat., 7, 4, (2005), 1793
- [422] Singh M., Goyal D.R., Maan A.S., J. Phys. Chem. Solids, 60, (1999), 877
- [423] Fouad S.S., Ammar A.H., Abo-Ghazala M., Physica B, 229, (1997), 249
- [424] El-Samanoudy M.M., Ammar A.H., Phys. Stat. Sol. (a), 187, (2001), 611
- [425] Soltan A.S., Abu-Sehly A.A., Abdel-Rahim M.A., J. Phys. Chem. Solids, 63, (2002), 801
- [426] Шпак И.И., Росола И.И., Укр. физ. журн., 34, 3, (1989), 361
- [427] Prod'homme L., Phys. Chem. Glasses, 1, (1960), 119
- [428] Tan C.Z., J. Non-Cryst. Solids, 238, (1998), 30
- [429] Born M., Wolf E., *Principles of optics*, pergammon Press, Oxford, (1984)
- [430] Vedam K., Limsuwan P., J. Chem. Phys., 69, (1978), 4772
- [431] Tan C.Z., Arndt J., Physica B, 229, (1997), 217
- [432] Mizouchi N., Cooper A.R., J. Am. Ceram. Soc., 56, (1973), 320
- [433] Hummel W., Arndt J., J. Non-Cryst. Solids, 109, (1989), 40
- [434] Bricaud A., Morel A., Appl. Opt., 25, (1986), 581
- [435] Solomon I., Schmidt M.P., Sénémaud C., Driss Khodja M., Phys. Rev. B, 38, 18, (1988), 13263
- [436] Wemple S.H., DiDomenico M., Phys. Rev. B, 3, 4, (1971), 1338
- [437] Wemple S.H., Phys. Rev. B, 7, 8, (1973), 3767
- [438] Tanaka K., Thin Solid Films, 66, (1980), 271
- [439] Kosa T.I., Wagner T., Ewen P.J., Owen A.E., Phil. Mag. B, 71, (1995), 311
- [440] Márquez E., Bernal-Oliva A.M., González-Leal J.M., Prieto-Alcón R., Wagner T., J. Phys. D: Appl. Phys., 39, (2006), 1793

- [441] Márquez E., Wagner T., González-Leal J.M., Bernal-Oliva A.M., Prieto-Alcón R., Jiménez-Garay R., Ewen P.J.S., *J. Non-Cryst. Solids*, 274, (2000), 62
- [442] Márquez E., González-Leal J.M., Bernal-Oliva A.M., Prieto-Alcón R., Navarro-Alcón R., Vlček M., *Surf. Coat. Tech.*, 122, (1999), 60
- [443] González-Leal J.M., Prieto-Alcón R., Angel J.A., Márquez E., *J. Non-Cryst. Solids*, 315, (2003), 134
- [444] Tichy L., Tichá H., Nagels P., Callaerts R., Mertens R., Vlček M., *Mat. Lett.*, 39, (1999), 122
- [445] Nagels P., u: *Amorphous semiconductors*, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [446] Губанов А.И., *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников*, Москва – Ленинград, Изд. АН СССР, (1963)
- [447] Davis E.A., u: *Amorphous semiconductors*, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [448] Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R., *Phys. Rev. Lett.*, 22, (1969), 1065
- [449] Marshall J.M., Owen A.E., *Phil. Mag.*, 24, (1971), 1281
- [450] Mott N.F., *Phil. Mag.*, 26, (1972), 505
- [451] Anderson P.W., *Phys. Rev. Lett.*, 34, 15, (1975), 953
- [452] Street R.A., Mott N.F., *Phys. Rev. Lett.*, 35, 19, (1975), 1293
- [453] Kastner M., Adler D., Fritzsche H., *Phys. Rev. Lett.*, 37, 22, (1976), 1504
- [454] Owen A.E., Marshall J.M., Proc. 7th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Edinburg, (1977), 529
- [455] Owen A.E., Spear W.E., *Phys. Chem. Glasses*, 17, (1976), 174
- [456] Cohen M.H., *J. Non-Cryst. Solids*, 4, (1970), 391
- [457] Mott N.F., *Phil. Mag.*, 22, (1970), 7
- [458] Austin I.G., Mott N.F., *Adv. Phys.*, 18, (1969), 41
- [459] Long A.R., *Adv. Phys.*, 31, (1982), 553
- [460] Pike G.E., *Phys. Rev. B*, 6, (1972), 1572
- [461] Elliott S.R., *Phil. Mag. B*, 36, (1977), 1291
- [462] Ivkin E.B., Kolomiets B.T., *J. Non-Cryst. Solids*, 3, (1970), 41
- [463] Рубиш В.М., Туряница И.Д., Штец П.П., Укр. физ. журн., 29, 10, (1984), 1532
- [464] Abd El-Wahab E., El-Samanoudy M.M., Fadel M., *Appl. Surf. Sci.*, 174, (2001), 106
- [465] Meyer W., Neldel H., *Z. Tech. Psyh.*, 12, (1937), 588
- [466] Shimakawa K., Abdel-Wahab F., *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997), 652
- [467] Yelon A., Movaghbar B., *Appl. Phys. Lett.*, 71, (1997), 3549
- [468] Yelon A., *Appl. Phys. Lett.*, 71, 24, (1997), 3549
- [469] Dwivedi S.K., Dixit M., Kumar A., *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, (1998), 233
- [470] Roberts G.G., *J. Phys. C*, 4, (1971), 3167
- [471] Arora R., Tripathi S.K., Kumar A., *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, (1990), 348
- [472] Petrović D.M., Lukić S.R., *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, (2000)
- [473] Nikolić P.M., Raković D.I., *Elektrotehnički materijali*, Naučna knjiga, Beograd, (1987)
- [474] Nguyen V.Q., Sanghera J.S., Lloyd I.K., Aggarwal I.D., Gershon D., *J. Non-Cryst. Solids*, 276, (2000), 151
- [475] Barsoum M., *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, New York, (1997)
- [476] Tareev B.M., *Physics of dielectric materials*, Mir, Moscow, (1979)
- [477] Борисова М.Э., Кайков С.Н., *Физика диэлектриков*, Мир, Москва, (1980)
- [478] Debye P., *Polar molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, (1929)

- [479] Jonscher A.K., Nature, 267, (1977), 673
- [480] Havriliak S., Negami S., Polymer, 8, (1967), 161
- [481] El-Wahabb E.Abd., Fouad S.S., Fadel M., J. Mater. Sci., 38, (2003), 527
- [482] Kingery W.D., *Introduction to ceramics*, 2nd Ed., Wiley, New York, (1976)
- [483] Stevels J.M., J. Non-Cryst. Solids, 73, (1985), 165
- [484] El Mkami H., Deroide B., Backov R., Zanchetta J.V., J. Phys. Chem. Solids, 61, (2000), 819
- [485] Hunt A., J. Phys. Cond. Matt., 4, (1992), 6957
- [486] Hunt A., J. Non-Cryst. Solids, 160, (1993), 183
- [487] Fouad S.S., Bekheet A.E., Farid A.M., Physica B, 322, (2002), 163
- [488] Goel D.K., Singh C.P., Shukla R.K., Kumar A., J. Mater. Sci., 35, (2000), 1017
- [489] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., J. Non-Cryst. Solids, 34, (1979), 419
- [490] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Jullien D., Ehollie R., Houenou P., J. Non-Cryst. Solids, 45, (1981), 57
- [491] Stearn A.E., Eyring H., J. Chem. Phys., 5, (1937), 113
- [492] Pollak P., Pike G.E., Phys. Rev. Lett., 28, (1972), 1449
- [493] Farid A.M., Bekheet A.E., Vacuum, 59, (2000), 932
- [494] Abou El-Hassan A., Hammad M., Phys. Stat. Sol. (a), 185, (2001), 413
- [495] Choudhary N., Kumar A., Turk. J. Phys., 29, (2005), 119
- [496] Boudreux E.A., Mulay L.N., *Theory and applications of molecular paramagnetism*, John Wiley & Sons, New York, (1976)
- [497] Langevin P., J. de Phys., 4, (1905), 678
- [498] Вонсовский С.В., *Магнетизм*, Наука, Москва, (1971)
- [499] Van Vleck J.H., *The theory of electronic and magnetic susceptibility*, Oxford, (1932)
- [500] Ашкрофт Н., Мермин Н., *Физика твердого тела*, Мир, Москва, (1979)
- [501] Дорфман Я.Г., *Магнитные свойства и строение вещества*, Москва, (1955)
- [502] Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, 12, (1957), 570
- [503] Дорфман Я.Г., *Диамагнетизм и химическая связь*, Физматгиз, Москва, (1961)
- [504] Бычков Е.А., Борисова З.У., Власов Ю.Г., Физика и химия стекла, 10, 4, (1984), 390
- [505] Тверьянович Ю.С., и: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996), с. 486
- [506] Селвуд Л., *Магнетохимия*, ИЛ, Москва, (1958)
- [507] Борисова З.У., *Халькогенидные полупроводниковые стекла*, ЛГУ, Ленинград, (1983)
- [508] Химинец В.В., Пинзеник В.П., Баранова Л.П., Туряница И.Д., Укр. хим. журн., 46, (1980), 11
- [509] Žegarac S., *Guy-jeva metoda za merenje magnetne susceptibilnosti materijala*, IF, Beograd, (1967)
- [510] Тверьянович Ю.С., Вест. ЛГУ, 2, (1977), 144
- [511] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Зубенко Ю.Н. и др., Вест. ЛГУ, Сер. Физика и химия, 4, (1966), 40
- [512] Гутенев М.С., Физика и химия стекла, 14, 6, (1988), 874
- [513] Skuban F., Lukic S.R., Tver'yanovich Yu.S., Petrović D.M., Skuban S.J., J. Res. Phy., 30, 1, (2004), 1
- [514] Гутенев М.С., Викторовский И.В., Байдаков Л.А., Пазин А.В., Физика и химия стекла, 4, 4, (1975), 350
- [515] Pauling L., *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, New York, (1960)

Biografija



Fedor Skuban je rođen 8.9.1963. godine u Ruskom Krsturu. Osnovnu školu je završio u Ruskom Krsturu, a srednju u Novom Sadu, nakon čega je upisao Prirodno-matematički fakultet, grupa Fizika. Diplomirao je 1990. godine sa diplomskim radom pod naslovom "Kristalizacioni afinitet u sistemu Cu-As-Se". Magistarske studije je završio na grupi za Eksperimentalnu fiziku kondenzovanog stanja materije na Fizičkom fakultetu u Beogradu 1997. godine sa tezom pod naslovom "Karakterizacija stakala tipa $Cu_x[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$ ". Od 1990. godine je zaposlen na Departmanu za fiziku PMF-a u Novom Sadu u Laboratoriji za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije. Angažovan je u nastavi na više opštih kurseva fizike u održavanju eksperimentalnih, demonstracionih i računskih vežbi. Fedor Skuban je koautor niza naučnih radova objavljenih u domaćim i stranim časopisima i saopštenih na naučnim skupovima. Većina ovih radova se bavi problematikom u vezi halkogenidnih amorfnih materijala, a jedan deo izučavanjem elektronskih spektara kristalnih kompleksa. Bio je na studijskim boravcima na Univerzitetu u Užgorodu (Ukrajina) i na Državnom univerzitetu u Sankt-Petersburgu (Rusija).

Novi Sad, 8.4.2007.

Fedor Skuban

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Doktorska disertacija

mr Fedor Skuban

dr Svetlana Lukić

Halkogenidne staklo-keramike u sistemu Sb-As-S-Se-I

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija

Vojvodina

2007

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

broj poglavlja – 7; broj strana – 270; broj lit.citata – 515;

broj tabela – 49; broj slika – 33; broj grafika – 196; broj priloga – 0.

Fizika

Fizika kondenzovane materije

halkogenidna stakla; amorfni poluprovodnici; staklo-keramika; sistem Sb-As-S-Se-I;

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta

“Amorfni i nanostrukturalni halkogenidi” (br. 141026) Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije

Na pseudobinarnom sistemu halkogenidnih stakala tipa $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ izvršena je opšta karakterizacija fizičkih osobina. Odgovarajućim postupkom sinteze dobijeni amorfni uzorci (sa $x=20, 30, 50, 70$ i 80 at. %) naknadnim termičkim tretmanom se mogu prevesti u delimično kristalno stanje. Analiza mehaničkih osobina je pokazala da uvođenje antimona, sumpora i joda u sastav stakala ima nepovoljan uticaj na njih, a termička ispitivanja svedoče o sniženju

stabilnosti i pomeranju temperaturnih oblasti kristalizacije u oblasti nižih temperatura. Povećan kristalizacioni afinitet kod sastava sa $x \geq 50$ sa pojavom strukturnog motiva SbSI u oblastima kratkodometne uređenosti upućuje na olakšano dobijanje staklo-kristalne faze, što je od značaja za kvalitet dielektričnih karakteristika. Širine optičkih procepa i procepa pokretljivosti ukazuju na poluprovodnički karakter materijala i imaju opadajuću tendenciju pri porastu sadržaja antimona, dok indeks prelamanja trpi blagi porast. Utvrđena je dijamagnetičnost kod svih sastava. Dielektrična propustljivost značajno raste pri termičkom tretmanu koji izaziva stvaranje kristalnih centara SbSI, a to daje osnovu za dalja istraživanja u pravcu variranja sastava i uslova odgrevanja u cilju nalaženja staklo-keramičkog materijala sa uravnoveženim, pre svega, termičkim, mehaničkim i optimalnim aplikativnim dielektričnim osobinama.

*Datum prihvatanja teme od NN
veća:*

23.9.2004.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Dragoslav Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Svetlana Lukić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Miroslav Dramićanin, viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu

član:

dr Leposava Šiđanin, redovni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu

has negative influence, while thermal analysis confirm about lower stability and shifting of thermal areas of crystallization toward lower temperatures. Increased crystallization affinity of content with $x \geq 50$ with appearance of SbSI structural motive in short-range order areas indicates easier obtaining of glass-crystalline phase, which is of importance for quality of dielectric characteristics. Optical band gaps and mobility gaps point to semi-conductive character of material and they have decreasing tendency with increase of antimony content, while refractive index undergoes a slight increase. Diamagnetic character has been determined for all compositions. Dielectric permittivity significantly increase during the thermal treatment which induces formation of SbSI crystal centers, which gives a base for further investigations regarding composition varying and annealing terms with the aim of finding a glass-ceramic material with balanced, primary, thermal, mechanical and optimal applicable dielectric properties.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

dr Dragoslav Petrović, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

dr Svetlana Lukić, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member:

dr Miroslav Dramičanin, research associate, Institute of Nuclear
Sciences "Vinča" Belgrade

Member:

dr Leposava Šidanin, full professor,
Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

23.9.2004.