

Univerzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet Departman za fiziku



Goran Štrbac

# Tehnologija dobijanja i karakterizacija nekristalnih poluprovodnika iz sistema Sb(As)-S-I

-magistarski rad-

Novi Sad, 2007.

# SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Amorfni materijali	3
3. Tehnologija dobijanja uzoraka	9
3.1. Sinteza stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	9
3.2. Provera amorfnosti dobijenih uzoraka	17
3.3. Zapreminska masa	19
4. Termička analiza	21
4.1. Termodilatometrija	24
4.2. Dilatometrijska ispitivanja stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	29
4.3. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)	37
4.3.1. Razmekšavanje	39
4.3.2. Specifični toplotni kapacitet	45
4.3.3. Ostakljavanje i kristalizacija	49
4.3.3.1. Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model	51
4.3.3.2. Kissingerova metoda	53
4.3.4. Termička stabilnost	55
4.4. DSC analiza stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	56
5. Optička svojstva halkogenidnih materijala	66
5.1. Elektronska stanja u amorfnim sistemima	66
5.2. Disperzija indeksa prelamanja	71
5.3. Disperzija indeksa prelamanja stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	75
5.4. Apsorpcija i transparencija	81
5.4.1. Apsorpciona granica	86
5.4.2. Određivanje širine optički zabranjene zone	88
5.5. Transparencija stakala iz sistema Sb <sub>x</sub> As <sub>37-x</sub> S <sub>48</sub> I <sub>15</sub>	90
6. Zaključak	102
7. Literatura	104

# 1. UVOD

mešnost izrade stakla je jedna od najlepših ljudskih veština. Prirodno dobijeno staklo, kao što je obsidian, korišćeno je još u kameno doba. Prvo dokumentovano pravljenje stakla vezano je za Egipat oko 1500 godina pre Hrista. U prvom veku pre nove ere je razvijena tehnika duvanja stakla. Za vreme Rimskog Carstva razvijene su mnoge nove tehnologije za proizvodnju stakla i kako se Carstvo širilo tako se širila i popularnost stakla. Kroz osvajanja i trgovinu upotreba stakla i tehnike za njegovu proizvodnju su se širile sve do Skandinavije i Britanskih ostrva na severu i Kine na istoku. Ono što se nekada smatralo ekstremno retkim i vrednim predmetom postalo je uobičajeno. Staklo je postalo nezamenjiv produkt civilizacije. Međutim, iako staklo predstavlja jedan od najdrevnijih materijala ljudske delatnosti, tek u poslednjih nekoliko decenija počelo je razvijanje teorija, specijalno posvećenih objašnjenju amorfnog, staklastog stanja.

Poslednjih nekoliko decenija posebna pažnja posvećena je, o čemu svedoči izuzetan broj radova, novim "neoksidnim" staklima, a među njim, posebno, halkogenidnim staklima (stakla u čiji sastav obavezno ulaze sulfidi, selenidi ili teluridi elemenata IV i V grupe periodnog sistema elemenata, a u kombinaciji može biti i većina drugih).

Sredinom pedesetih godina prošlog veka Б. Т. Коломиец і Н. А. Горюнова /1/ otkrili su novu klasu materijala - *halkogenidne nekristalne poluprovodnike*. Pri izučavanju sistema Tl<sub>2</sub>Se·Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>Se·As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> otkrili su poluprovodničko staklo TlAsSe<sub>2</sub>. Ovo otkriće predstavljalo je moćan stimulans za pojavu jednog celog, novog pravca u fizici - *fizike neuređenih poluprovodnika*.

Pokazalo se da ova stakla, u poređenju sa oksidnim staklima imaju lošije mehaničke karakteristike i slabiju termičku stabilnost, ali u isto vreme poseduju i



Slika 1.1. Nova generacija infracrvenih sočiva baziranih na halkogenidnim staklima

mnogo veće koeficijente termičkog širenja. Pri tome prozračnost za infra-crvene zrake značajno je pomerena u oblast većih talasnih dužina, što je objašnjeno atomskim masama i manje jakim postojećim vezama /2, 3/. Smanjenje srednje energije veze sa povećanjem atomske mase u jednoj grupi periodnog sistema, dovodi do toga da se u poređenju sa oksidnim staklima kod ovih stakala sužava zabranjena zona.

Pod dejstvom termičkog pobuđenja nosilaca naelektrisanja kod halkogenida se javlja značajna električna provodljivost. Na taj način halkogenidna stakla obrazuju drugu grupu amorfnih materijala sa poluprovodničkim svojstvima, dok oksidna stakla čine prvu grupu /4/.

Predmet istraživanja ovog rada su amorfni poluprovodnički materijali sastava Sb(As)-S-I. Ovaj sistem je odabran sa ciljem da se ispita uticaj variranja odnosa arsena i antimona u sastavu stakala na termičku indukciju izuzetno značajnih feroelektričnih centara sulfjodida antimona (SbSI), odnosno na očekivane feroelektrične karakteristike tako nastalog staklokeramičkog materijala, sitala.

Sama stakla tipa Sb-S-I imaju usku oblast amorfnosti, ostrvskog karaktera /5/, te je bilo za očekivati da će dodatak atoma arsena, s obzirom na široku oblast amorfnosti stakala iz sistema As-S-I, omogućiti lakše dobijanje amorfnog materijala unutar kojeg bi se termički indukovali feroelektrični centri SbSI. To bi sa sobom nosilo i sve prednosti neuređenosti strukture na karakteristike dobijenih materijala, pri tome se pre svega misli na feroelektrične karakteristike.

Ovaj magistarski rad, pod naslovom *"Tehnologija dobijanja i karakterizacija nekristalnih poluprovodnika iz sistema Sb(As)-S-I"*, predstavlja uvod u složena i sveobuhvatna ispitivanja ovog izabranog sistema, i podrazumeva:

- određivanje temperature razmekšavanja iz kalorimetrijskih merenja,
- analizu zavisnosti temperature razmekšavanja od procentualnog udela atoma antimona u sastavu stakala na bazi rezultata dobijenih kalorimetrijskim merenjima,
- analizu opšte sposobnosti kristalizacije pojedinih kristalnih centara u datoj amorfnoj matrici, a posebno potencijalnog feroelektričnog centra SbSI,
- određivanje termomehaničkih parametara na bazi dilatometrijskih merenja,
- određivanje širine optički zabranjene zone na bazi snimljenih spektara transparencije,
- određivanje disperzije indeksa prelamanja,
- proračuni eventualne korekcije na refleksiju pri proceni odgovarajuće širine optički zabranjene zone,
- analiza i interpretacija dobijenih rezultata u smislu poređenja sa srodnim sistemima halkogenidnih poluprovodnika i
- iznalaženja najboljih analitičkih modela koji opisuju ponašanje pomenutih fizičkih karakteristika

# 2. AMORFNI MATERIJALI

**morfnim materijalima** se naziva posebna vrsta materijala koji po nekim osobinama podsećaju na kristalne materijale, dok su po drugim osobinama bliži tečnostima. Uslovno se može reći da je amorfno stanje zamrznuto tečno stanje.

Kod tečnosti molekuli se nalaze u stalnom haotičnom kretanju i u svakom trenutku menjaju svoj položaj u odnosu na susedne molekule.

Atomi u amorfnim materijalima, slično kao kod kristala međusobno jako interaguju te se može smatrati da su ovi materijali formirani od međusobno povezanih otvorenih celina, *strukturnih jedinica* kao elemenata građe.

Osnovna odlika strukture kristalnih materijala, koja implicira i odgovarajuće fizičke i hemijske karakteristike, jeste stroga prostorna uređenost njenih osnovnih motiva.

Brojna ispitivanja stakala difrakcijom X-zraka pokazala su da stakla imaju *kratkodometnu uređenost* i iz tog razloga se moraju svrstati u specifičnu vrstu čvrste materije, čije je atomsko uređenje sličnije tečnostima nego kristalima. Ova činjenica je upućivala na to, da ako se tečnost dovoljno brzo ohladi, tako da atomi nemaju dovoljno vremena da se urede u kristalnu formu, odnosno pre nego što više ne budu mogli da vrše termičko kretanje, doći će do formiranja stakla /6/.

Većina tečnosti kada se ohladi do tačke topljenja, odnosno očvršćavanja, formira kristalnu čvrstu formu. Tipično, transformacija tečnosti u kristal odigrava se formiranjem kristalne klice i zatim njenim rastom. Budući da ovi procesi zahtevaju izvesno vreme, može se zaključiti da će, ako je vreme odvođenja toplote kraće od vremena potrebnog za kristalizaciju, doći do formiranja stakla.

Mikroskopski, amorfno stanje karakteriše kratkodometno uređenje strukture, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Osnovne jedinice karakteristične za čvrsto stanje, elementarne ćelije, kod amorfnog stanja su dezorijentisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih, i ako bliski vrednostima kristala, odstupaju od konstantnih vrednosti (slika 2.1). Zbog tog odstupanja u uređenju dugog dometa dolazi do značajnih poremećaja koji se ne mogu aproksimirati, te se može govoriti samo o uređenosti u prvoj kordinacionoj sferi.



Slika 2.1. Kratkodometno (a) i dugodometno (b) uređenje strukture jedinjenja tipa  $A_2B_3$ 

Osnovne razlike u strukturnoj povezanosti atoma kod kristalnog, tečnog i amorfnog stanja ilustrovane su na slici 2.2 na primeru  $Sb_2S_3$  /5/.



Slika 2.2. Strukturna povezanost atoma kod kristalnog (a), tečnog (b) i amorfnog stanja (c) na primeru  $Sb_2S_3$ 

Raspored konstituenata u materijalima kondenzovanog stanja po pravilu ima uređen karakter, što je posledica održavanja distribucije unutrašnjih sila i spontane tendencije ka uspostavljanju geometrijskih uslova za ostvarivanje minimuma energijskog stanja u svakom sistemu. Tako se konstituišu kristalne strukture sa visokim stepenom reproducibilnosti svakog periodično uređenog sistema i određenim fizičkim karakteristikama koje se u principu održavaju u dugom vremenskom intervalu.

Međutim, uspostavljanje barem delimično neuređenog rasporeda konstituenata u nekom kondenzovanom stanju, dovodi do sistema koji neće biti u minimumu energije. On će tako biti u svojevrsnom metastabilnom stanju, sa po pravilu izraženom tendencijom ka *spontanom preuređenju* u dužem vremenskom periodu i sa teško ostvarljivom punom reproducibilnošću svih relevantnih parametara. Kako je ranije rečeno, "zamrznuto" stanje koje karakteriše strukturu amorfnih materijala i koje je bilo ravnotežno za neku višu temperaturu (u blizini temperature ostakljavanja) uslovljava da ovi materijali, na sobnoj temperaturi budu u *neravnotežnom stanju*, te se nikad ne

nalaze u minimumu potencijalne energije. Iz tog razloga su amorfni materijali podložni naknadnim prostorno-strukturnim promenama koje vode daljoj stabilizaciji materijala, mada većina ovih materijala ispoljava visok stepen vremenske stabilnosti i neosetljivosti u odnosu na spoljašnje uticaje.

No, ovaj problem pruža amorfnim materijalima i niz prednosti u perspektivama njihove primene. One proističu pre svega iz mogućnosti variranja bitnih fizičkih i fizičko-hemijskih parametara u okviru istog opšteg sastava, variranjem odnosa komponenti, ili podešavanjem samog tehnološkog postupka sinteze. To se po pravilu može činiti u relativno širokim intervalima i gotovo u potpunosti programirano u skladu sa unapred definisanim zahtevima.

Ovo su bitni razlozi koji su doveli do ogromnog porasta interesovanja, pa i rezultata vezanih za razne oblike neuređenih sistema i velikog broja različitih klasa materijala ovog tipa.

Amorfni poluprovodnički halkogenidi i halkohalidi svakako spadaju u ovakve materijale, sa izvanredno velikim bogatstvom specifičnih osobina i mogućnosti njihovog podešavanja za različite mogućnosti aplikacije.

Velika grupa neorganskih supstanci pri određenim uslovima može da se nalazi u staklastom stanju. Tako na primer, relativno lako se u neuređenoj fazi mogu dobiti elementarni sumpor, selen i telur. Pri određenim uslovima stakla takođe formiraju i mnoga binarna jedinjenja: oksidi B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, halkogenidi arsena i antimona (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), berilijum-fluorid BeF<sub>2</sub> i cink-hlorid ZnCl<sub>2</sub>/4/.

Uobičajeno je da se struktura stakla prikazuje krivom raspodele verovatnoće koja predstavlja verovatnoću nalaženja određenog atoma na nekoj udaljenosti od datog atoma. Ove krive se još nazivaju i *radijalne funkcije raspodele* (*radial distribution function - RDF*) i predstavljaju jednodimenzionu sliku trodimenzionalne atomske strukture kalkulisane na osnovu Furijeove transformacije, a na osnovu korišćenja eksperimentalnih podataka intenziteta rasejanja iz spektra X-zraka, neutrona i elektrona /7/.

Korišćenjem Furije transformacije, dakle, može se dobiti funkcija raspodele atoma kao gustina srednjeg broja atoma na rastojanju r i r+dr od datog proizvoljno izabranog atoma.

Makroskopska izotropnost amorfne supstance omogućava da se za opisivanje njene atomske strukture koristi funkcija jedne promenljive. S obzirom da RDF daje broj atoma u sferi poluprečnika r, za  $r < r_a$  (gde je  $r_a$  poluprečnik atoma) ona je jednaka nuli. Potpuno amorfni materijal imaće paraboličan dijagram radijalne gustine pošto mogućnost nalaženja drugog atoma na nekoj razdaljini od prvog zavisi samo od raspoložive zapremine na tom rastojanju. Svi atomi na razdaljini r od početka moraju imati svoje centre na površini sfere poluprečnika r i broj atoma koji se može smestiti je proporcionalan  $4\pi r^2$ . Za velika rastojanja radijalna funkcija teži ka  $4\pi r^2 \rho_0$ , gde je  $\rho_0$  srednja gustina atoma po jedinici zapremine.

Sa druge strane, dijagram radijalne gustine savršenog kristala imaće izražene pikove na mogućim međuatomskim rastojanjima. Zato svaki pik RDF krive iznad parabole odgovara velikoj verovatnoći nalaženja drugog atoma na datom rastojanju. Površina ispod pika je merilo broja atoma unutar rastojanja od referntnog atoma do atoma čiji položaj je određen posmatranim RDF pikom. Na slici 2.3. data je radijalna kriva raspodele za čisto staklo SiO<sub>2</sub> i za natrijumovo silikatno staklo sa sadržajem Na<sub>2</sub>O u količini 35% /7/.





Postoje različiti kriterijumi na osnovu kojih se vrši klasifikacija amorfnih materijala.

U zavisnosti od forme i načina na koji se nekristalni sistem priprema, postoji podela na *staklo* ili *balk* i *filmove*. Najčešće se materijali neuređene srukture koji se dobijaju u masivnoj formi nazivaju stakla ili balk (bulk, eng.), a u formi slojeva debljine reda veličine do nekoliko µm nazivaju se filmovima.

Stakla su masivni uzorci koji se dobijaju *hlađenjem iz rastopa*. Osnovni cilj prilikom sintetisanja je da se u procesu hlađenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa, tj. da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i odvijanje procesa kristalizacije. Ovo se, po pravilu, postiže brzinom hlađenja koja je dovoljno velika da onemogući poklapanje maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala, u oblasti gde je proces kristalizacije konkurent obrazovanju amorfnog stanja.

Postoji i podela na osnovu električne provodljivosti. Prema tom kriterijumu amorfni materijali se dele na:

- amorfne dielektrike
- amorfne metale ili metalna stakla
- amorfne poluprovodnike

Amorfni poluprovodnici, odnosno amorfni materijali koji imaju provodljivost poluprovodničkog karaktera, se prema svom sastavu mogu podeliti na:

- oksidna stakla
- halkogenidna stakla (chalcogenide vitreous CV)

• amorfni poluprovodnici, čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju

Oksidna stakla grade bor, aluminijum, silicijum i fosfor i ova stakla, ako u sebi nemaju primesa, su dielektrici.

Halkogenidna stakla grade sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe Periodnog sistema, a u kombinaciji može biti i većina drugih elemenata. Dvokomponentna stakla su tipa: A(IV) - B(V) ili A(V) - B(VI); trokomponentna: A(V) - B(VI) - C(VII) ili M - A(V) - B(VI); četvorokomponentna: M - A(V) - B(VI) - C(VII), ili još složenija: A(IV) - A(V) - B(VI)1 - B(VI)2 - C(VII), gde je M - bilo koji element Periodnog sistema elemenata; A(IV) - Si, Ge, Pb; A(V) - P, As, Sb, Bi; B(VI) - S, Se, Te; C(VII) - Cl, Br, I.

Binarni sistemi tipa As-B(VI) su veoma dobro istraženi, što je od neprocenjivog značaja za svako dalje usložnjavanje sistema. Naime, oni se mogu razmatrati kao modeli pri ispitivanju strukture i osobina složenijih staklastih sistema, jer su praktično sastavni deo svih perspektivnih višekomponentnih neuređenih materijala. Za praktične potrebe složeni staklasti sistemi su od ključnog značaja, budući da se kod njih može u značajnim razmerama varirati sastav i time uticati na strukturu i svojstva stakla.

Najveću sposobnost za formiranje stakala, u hemijskom smislu, imaju elementi i legure kod kojih se veza ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova – *kovalentna veza* /8/. Suštinska odlika ove veze koja se ostvaruje preko zajedničkih lokalizovanih elektronskih parova jeste njena usmerenost. Jonska hemijska veza, kao i metalizacija hemijskih veza otežavaju formiranje stakla. Metalizacija se ogleda u delokalizaciji veza u prostoru, a to je praćeno razmazivanjem talasnih funkcija usled čega se olakšava pregrupisavanje komponenata u staklu u kritičnoj oblasti temperatura i uvećava se sposobnost rastopa ka kristalizaciji /8/.

Sama vrsta polaznih elemenata nije dovoljan uslov da se od nijh može sintetisati amorfni materijal. U praksi se pokazalo da je oblast formiranja stakala mahom vezana za određene oblasti međusobnih koncentracija polaznih elemenata u kojima egzistira amorfno stanje, dok se van te oblasti deo materijala javlja u obliku sitnodispergovanih kristalnih centara. Takođe se pokazalo da višekomponentna jedinjenja više odstupaju od idealnih struktura zbog raznovrsnosti strukturnih jedinica i tako lakše formiraju amorfne materijale.

Halkogenidni staklasti poluprovodnici su posebno interesantna klasa materijala prvenstveno zbog širokih mogućnosti relativno jednostavne sinteze sa osobinama na koje se može uticati na različite načine.

Upravo činjenica da sinteza najdirektnije može da utiče na strukturu, a struktura, naravno na osobine od značaja za savremena istraživanja u tehnici, tehnologiji i industriji doprinela je da halkogenidni amorfni poluprovodnici budu veoma aktuelni kao područije za nove pozitivne pomake.

#### 3. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA UZORAKA

#### 3.1 Sinteza stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>

Osnovni zadatak pri sintezi uzoraka je da se u procesu hlađenja očuva **homogeno** i **izotropno** stanje rastopa, odnosno da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i proces kristalizacije. O problemima i karakteristikama procesa kristalizacije biće više reči u okviru poglavlja o termičkim karakteristikama materijala (glava 4).

Binarna i trokomponentna stakla iz sistema As-S-I, odnosno Sb-S-I poseduju poluprovodnički karakter i transparentna su u širokoj oblasti infracrvenog zračenja. Pored toga poseduju izrazito visoke vrednosti indeksa prelamanja što ih čini veoma pogodnim za pravljenje elemenata infracrvene optike /9/.

U ovom odeljku je opisana sinteza četvorokomponentnih stakala iz sistema Sb-As–S-I, tipa Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za x = 0, 7, 12, 22, 32 i 37 at%. Treba istaći da su nekim ranijim istraživanjima već bila sintetisana dva uzorka ovog tipa iz posmatranog sistema i to za x = 10 i 20 at% /10/. Ovaj presek je odabran sa osnovnim ciljem da se ispita uticaj zamene atoma antimona atomima arsena na termičku indukciju izuzetno značajnih feroelektričnih centara koje poseduju sulfjodidi antimona (SbSI), odnosno na očekivane feroelektrične karakteristike tako nastalog staklokeramičkog materijala (sitala). Sa druge strane prisustvo atoma arsena trebalo je da obezbedi lakše dobijanje amorfne matrice u datom sistemu.

Oblast formiranja stakla u sistemu As-S-I (slika3.1.a) određena je od strane grupe istraživača pod rukovodstvom S. Flašena. Utvrđeno je da je ona relativno velika i da se stakla zadovoljavajućeg kvaliteta mogu dobiti u procesu koji ima samo dve razliučite etape zagrevanja (brzinom od 50 K/h do 523 K i brzinom od 100 K/h do 837-857K, sa odgrevom u trajanju od 5-6 sati na prvom platou, odnosno 8-10 sati na maksimalnoj temperaturi) i hlađenjem na vazduhu /11/.

Stakla tipa Sb-S-I mogu se dobiti u relativno uskoj oblasti međusobnih koncentracija metodom hlađenja, što se po pravilu čini iz rastopa elementarnih komponenti velike čistoće. Na taj način se mogu sintetizovati relativno veliki, kompaktni i homogeni uzorci pogodni za dalje termičke, mehaničke i druge analize, kao i za obradu u adekvatnu formu prilagođeno odgovarajućoj nameni.

Ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu Sb-S-I /5/ utvrdila su da se kompaktno staklo može dobiti u uskoj oblasti, ostrvskog karaktera (slika3.1.b), u okolini sastava  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ . Dijagram stanja iz ovog sistema odredili su Turjanica i Koperles /12/.



Ovakve karakteristike faznih dijagrama ukazivale su na realne šanse da se pažljivim izborom tehnološkog procesa i u četvorokomponentnom sistemu sintetišu kvalitetna stakla.

Postoje različiti mehanizmi sinteze amorfnih materijala, a oni su uslovljeni prvenstveno karakteristikama samih komponenti, ali i potrebama daljih istraživanja i primene.

Na bazi niza eksperimentalnih istraživanja u literaturi /8, 9, 13/ je pokazano da je veća sklonost ka nastanku amorfnog stanja pri očvršćavanju rastopa ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini tempeature likvidusa i kada viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature, kao i da se režim zagrevanja i hlađenja svakog pojedinačnog rastopa određuje u zavisnosti od sastava, odnosno njegove kristalizacione sposobnosti. Takođe je poznato da se do maksimalne temperature pri sintezi nekog sastava može doći na dva načina: zagrevanjem uzorka u peći u nekoliko etapa ili kontinualno, odgovarajućom brzinom. U prvom slučaju se uzorak zagreva najoptimalnijom brzinom u svakom od temperaturnih intervala koji su određeni osobinama elementarnih komponenti u rastopu, a na kritičnim temperaturama se rastop održava nekoliko časova. Ukoliko se primenjuje drugi način zagrevanja, tada je neophodno izvršiti dopunsko odgrevanje dobijenog amorfnog uzorka u cilju homogenizacije pri temperaturama koje su nešto ispod temperatura kristalizacije stakla datog sastava.

Proces hlađenja rastopa je uslovljen karakteristikama komponenti u sistemu. U nekim slučajevima je čak moguće dobiti staklo i u režimu sporog hlađenja. Međutim, pri sporom hlađenju dolazi do postepene izmene strukture te nastaje takvo "zamrznuto" stanje strukturnih jedinica koje se ne može uvek reprodukovati, što izuzetno utiče na fizičko-hemijske osobine dobijenih stakala.

Zato je prihvatljiviji metod brzog hlađenja rastopa (metod kaljenja). To podrazumeva izvlačenje ampule sa uzorkom pri maksimalnoj temperaturi iz peći na sobnu temperaturu sa ciljem da se očuva određena struktura stakla koja odgovara građi rastopa na temperaturi sinteze. U slučajevima kada se dobijaju stakla koja lako kristališu, neophodno je primeniti režim brzog hlađenja rastopa u hladnoj vodi ili mešavini vode i leda.

U svakom slučaju, brzina zagrevanja, odnosno hlađenja, predstavlja najbitniji faktor procesa, mada je konkretan rezultat vezan za specifičnosti svakog sistema. Programiranje dobijanja amorfnog poluprovodnika se ne završava na problemu odabira jedne brzine, nego se u nizu eksperimenata pokazalo da se radi o složenim problemima koji najčešće iziskuju posebnu analizu u raznim temperaturnim intervalima.

Na bazi dosadašnjeg iskustva, za dobijanje stakla čiji je režim sinteze predmet ovog rada, odabran je *metod kaskadnog zagrevanaja* do maksimalne temperature i *kaljenja na vazduhu*, kao metod dovoljno brzog hlađenja. Kaskadni način zagrevanja koji se sastoji od sukcesivnog zagrevanja i održavanja na određenoj temperaturi omogućava da na minimalnim temperaturama potrebnim za reakciju dođe do sjedinjavanja nekih komponenti, kao i da se izbegne nagli porast pritiska pare u samoj ampuli /9, 14/.

Osnovna ideja ove metode je zamrzavanje statističkog i haotičnog rasporeda atoma i molekula koji prirodno egzistira u tečnoj fazi, odnosno da se u procesu hlađenja očuva izotropno i homogeno stanje rastopa. Pri prevođenju tečne faze u čvrstu amorfnu fazu osnovni i najveći problem koji se javlja je kristalizacija, kao prirodna tedencija materije za zauzimanjem minimuma energije /15, 16/. Proces kristalizacije je okarakterisan brzinom formiranja kristalinh klica, brzinom rasta kristala, kao i indukcionim vremenom zaostajanja obrazovanja klica. U temperaturnom intervalu ispod likvidus krive maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klica i brzine rasta kristala su na različitim temperaturama. To je razlog što je za formiranje amorfne čvrste faze neophodna dovoljno velika brzina hlađenja, kako bi se onemogućilo preklapanje tih dveju krivih u kritičnoj oblasti, odnosno u oblasti gde je kristalizacija konkurentna obrazovanju amorfne faze. Osnovne elementarne komponente za sintezu stakala sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  bile su visoke čistoće (99,999%). U zavisnosti od željenog sastava odmeravane su mase elementarnih komponenti potrebnih za formiranje 8 g stakla (tabela 3.1).

alamant	masa (g)					
element	x=0	x=7	x=12	x=22	x=32	x=37
Sb	0	1.0421	1.7248	2.9577	4.0409	4.5347
As	3.5685	2.7484	2.2112	1.24098	0.3885	0
S	1.9810	1.8818	1.8167	1.6993	1.5961	1.5491
Ι	2.4505	2.3277	2.2473	2.1020	1.9744	1.9162

Tabela 3.1. Mase elementarnih komponenti potrebnih za sintezu 8 g stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ 

Sama sinteza se odvijala u tri faze:

- odmeravanje elementarnih komponenti i njihovo unošenje u prethodno pripremljene ampule, vakumiranje i zatapanje kvarcne ampule
- zagrevanje polaznih komponenti prema odabranom režimu i homogenizacija
- hlađenje

Masa je merena pomoću analitičkih terazija METTLER B-6 sa tačnošću od  $2.5 \cdot 10^{-8}$  kg. Nakon ovoga polazni materijal je unošen u prethodno pripremljene kvarcne ampule, dužine 10-15 cm, unutrašnjeg prečnika oko 15 mm i debljine zidova oko 1.5 mm. Značajna debljina zidova je potrebna zbog izuzetno visokih pritisaka para koji se stvaraju tokom zagrevanja materijala u ampuli. Takođe treba istaći i da je mali termički koeficijent širenja kvarcnog stakla bitan preduslov za izbor baš ovakvih ampula.

Prethodna priprema ampula sastojala se u njihovom čišćenju radi eliminisanja nepoželjnih nečistoća. Čišćenje je obuhvatalo pranje ampula, njihov tretmana u hromsumpornoj kiselini u trajanju od najmanje 24 sata, zatim ispiranja destilovanom vodom i alkoholom, i na kraju sušenje od nekoliko časova u standardnoj laboratorijskoj sušnici.

Termička obrada ampula se vrši u cilju eliminisanja eventualno prisutnih OHgrupa u kvarcnom staklu /17, 18/.

Nakon unošenja odmerenih elementarnih komponenti ampule su vakumirane do pritiska od oko  $10^{-2}$  Pa, a zatim zatapane u kiseonično-acetilenskom plamenu.

Sinteza stakla je vršena u automatskoj peći za žarenje CARBOLITE CTF 12/65 sa temperaturnim kontrolorem EUROTERM 91-3 (slika 3.2). U grejnom prostoru peći postavljen je cilindar od visokotemperaturnog nerđajućeg čelika debljine zidova od oko 1 cm u koji se stavlja ampula za sintezu uzorka. Uloga ovog cilindra je da obezbedi ravnomernije zagrevanje uzorka, ali on ujedno predstavlja zaštitni plašt u slučaju eksplozije ampule pri sintezi. Elektronika termoregulatora meri aktuelnu temperaturu na mestu termoelementa i prema zadatim parametrima sinteze vrši regulaciju napajanja grejača u cilju termostatiranja ili povišenja temperature.



Slika 3.2. Blok šema peći za sintezu stakla:
1) peć, 2) metalni cilindar, 3) ampula sa supstancom, 4) blok za kontrolu temperature, 5) izvor stabilisanog napona

Kao što je već istaknuto, temperaturni režim sinteze zavisi od temperatura topljenja i ključanja polaznih supstanci, parcijalnih pritisaka pojedinih elementarnih komponenti, karakteristika očekivanih strukturnih jedinica u sastavu stakla, itd. Relevantne vrednosti temperatura elementarnih komponenti i jedinjenja koja ulaze u sastav ispitivanih stakala date su u tabelama 3.2 i 3.3 /19, 20/.

element	$T_{m}(K)$	$T_{h}(K)$	ten	nperatura (P	K) pri kojoj	je napon pa	re:
erentent	1 m (11)	1 % (11)	133 Pa	2.66 kPa	13.3 kPa	100 kPa	500 kPa
Sb	903	2023	1004	/	1562	1898	/
S	388.4	717.8	457	537.9	600.4	717.8	916.4
Ι	386.1	457.6	311.9	357.9	389.7	456.2	/
As	1090*	886 sub	/	/	/	/	/

Tabela 3.2. Temperature topljenja  $(T_m)$  i ključanja  $(T_k)$  komponenti i temperature pri kojima se postižu određene vrednosti napona pare

\*pri pritisku od 28 atmosfera

jedinjenje	$As_2S_3$	AsI3	$Sb_2S_3$	SbI <sub>3</sub>	SbSI	AsSI
$T_m(K)$	580	419	823	447	665	483
$T_k(K)$	980	676	1423	/	/	/

Tabela 3.3. Temperature topljenja  $(T_m)$  i ključanja  $(T_k)$  jedinjenja u sistemu As-Sb-S-I

Tehnološka karta, odnosno temperaturno-vremenski dijagram procesa koji predstavlja odabrani režim sinteze za četvorokomponentne uzorke prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Temperaturski režim procesa sinteze stakala iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ 

Brzina zagrevanja u prvoj etapi iznosila je 100 K/h. Nakon zagrevanja elementarnih komponenti od sobne temperature do 473 K, one se održavaju na tom temperaturnom platou naredna 4 časa. Sublimisani jod i sublimisani/istopljeni sumpor /21/, čiji je fazni dijagram prikazan naslici 3.4, reaguju sa ostalim komponentama u sistemu, arsenom i antimonom i grade različite strukturne jedinice, pri čemu se visoki pritisak gasovitih faza u ampuli znatno snižava i time se sprečava pucanje ampule. Takođe, dolazi i do topljenja formiranih strukturnih jedinica AsI<sub>3</sub> i SbI<sub>3</sub>.

Nakon toga je vršeno zagrevanje do 573 K, brzinom od 50 K/h. Pri tome dolazi do topljenja strukturne jedinice AsSI. Na ovom temperaturnom platou temperatura je održavana 9 časova.

Sledeći temperaturni plato je na 673 K i do njega se dolazi zagrevanjem brzinom od 50 K/h. Ova brzina zagrevanja primenjena je i u ostalim fazama zagrevanja. Na ovim temperaturama formirane strukturne jedinice  $As_2S_3$  i SbSI su u tečnom stanju.

Na platou od 823 K su i strukturne jedinice  $Sb_2S_3$  u rastopu. Temperatura je održavana konstantnom naredna 3 časa.

Maksimalna temperatura sinteze iznosila je 923 K. Do krajnje temperature svi elementi izreaguju međusobno i materijal se nalazi u nekoj dinamičkoj ravnoteži tečnost-para pod velikim pritiskom i visokoj temperaturi. Na maksimalnoj temperaturi ampula je održavana duže vreme (ne kraće od 12 časova) radi što bolje homogenizacije.

Nakon završene faze homogenizacije, vršeno je naglo hlađenje uzorka - kaljenje na vazduhu. To je podrazumevalo da se ampula vadi iz peći sa maksimalne temperature sinteze na vazduh, a potom stavlja u termički inertan materijal (prah glinice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) radi odgrevanja. Naime, glinica zadržava povišenu temperaturu uzorka kako bi se smanjila mehanička naprezanja u materijalu koja se javljaju kao posledica skupljanja materijala pri naglom hlađenju. Kada se ampula u potpunosti ohladi ona se razbija i uzorak se vadi napolje.



Slika 3.4. Fazni dijagram stanja sumpora

Granični sastavi, odnosno trokomponentna stakla  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$  i  $As_{37}S_{48}I_{15}$ , dobijena su u modifikovanim procesima koji su prilagođeni prisutnim elementarnim komponentama. Na slici 3.5 i 3.6 prikazani su ovi dijagrami. U sastavu bez arsena izostao je plato na 573 K, dok su u sličaju sinteze uzoraka bez antimona u sastavu izostali platoi na 673 K i 823 K s obzirom na činjenicu da u trokomponentnim sastavima nemaju nikakav značaj.



Slika 3.5. Temperaturski režim procesa sinteze stakla  $As_{37}S_{48}I_{15}$ 



Slika 3.6. Temperaturski režim procesa sinteze stakla  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ 

#### 3. 2. Provera amorfnosti dobijenih uzoraka

Poznato je da se kontrola strukturne neuređenosti može izvršiti na različite načine. Kao prvi pokazatelji staklaste forme ovih uzoraka bila je pojava školjkastih izloma /9/. Školjkasti izlomi posledica su zaostalih naprezanja u samom materijalu pri naglom hlađenju.

Svakako da ovo nije dovoljna potvrda neuređene unutrašnje strukture, te je uobičajeno da se nakon sinteze izvrši rendgenska i optička kontrola neuređenosti. Ove dve metode se međusobno dopunjuju. Naime, ukoliko postoje kristalni centri, rendgenska provera strukturne građe omogućuje da se najdirektnije odredi o kojim se kristalnim formama radi, ali se prisustvo kristalnih oblasti registruje sa sigurnošću tek ako ih ima preko nekoliko procenata. S druge strane, optička kontrola amorfnosti sintetisanih uzoraka metodom polarizacione mikroskopije može da ukaže na pojavu i najmanje anizotropije.

Dobijeni uzorci su, posle vizuelne kontrole, pripremljeni na adekvatan način za kontrolu strukturne neuređenosti pomoću difrakcije rendgenskog zračenja. Korišćen je automatski difraktometarski sistem PW 1373-PW1965/50 (Philips). Izvor rendgenskog zračenja bio je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa bakarnom antikatodom, a zračenje je monohromatizovano niklenim filterom te je u eksperimentu korišćena talasna dužina  $\lambda(Cu_{K\alpha}) = 0.154178$  nm.



Slika 3.7. Rendgenogrami praha uzorka  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  na sobnoj temperaturi za: 1) x=5, 2) x=15, 3) x=37 at%

Difraktogrami sintenisanih uzoraka, od kojih su neki prikazani na slici 3.7 ne sadrže nikakve difrakcione pikove iznad fona uređaja i samim tim ukazuju na visok stepen njihove amorfnosti. Pri snimanju uzorka sa 37 at% antimona korišćen je platinski nosač, od koga potiču pikovi na dobijenim rendgenogramu.

Kod uzoraka sa 0, 7 i 12 at% antimona u sastavu za snimanje difraktograma korišćen je difraktometar za prah Brucker D8. Kao izvor zračenja takođe je korišćeno zračenje bakarne antikatode. Dobijeni difraktogrami prikazani su na slici 3.8.

Razlike u eksperimentalnoj postavci i pripremi preparata za snimanje odrazile su se na izgeled spektara datih na slikama 3.7 i 3.8. No oba rezultata ukazuju na neuređenost ispitivanih struktura.

Za optičku proveru amorfnosti korišćen je polarizacioni mikroskop MIN-8. Pri tome korišćeni su objektivi uvećanja 20, 40 i 60, kao i okulari uvećanja 5 i 15. Kako bi se sa što većom sigurnošću moglo proveriti eventualno prisustvo kristalnih centara u matrici dobijenih halkohalidnih materijala, izvršena je dopunska optička kontrola i uz pomoć specijalnog adaptera (*sto Fedorova STF-1*).

Posmatranjem uzoraka u polarizovanoj svetlosti pomoću ovog mikroskopa nisu primećeni nikakvi optički aktivni centri u njima.



Slika 3.8. Rendgenogrami praha uzorka  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ na sobnoj temperaturi za: 1) x=0, 2) x=7, 3) x=12 at%

#### 3.3. Zapreminska masa

Zapreminska masa (gustina) svih uzoraka iz ispitivanog sistema Sb-As–S-I određena je metodom hidrostatičkih terazija. Masa uzoraka je odmeravana analitičkim terazijama METTLER B-6. Merenja su vršena u vazduhu i destilovanoj vodi. Vrednosti zapreminskih masa stakala sa odgovarajućim greškama merenja date su u tabeli 3.4, dok je grafički prikaz zavisnosti gustine u funkciji njihovog sastava prikazan na slici 3.9.

Grafička ilustracija jasno ukazuje na tendenciju linearnog rasta gustine sa porastom udela antimona u sastavu što je direktna posledica odnosa relativne atomske mase antimona i arsena.

r.br.	uzorak	gustina ( $\kappa g/m^3$ )
1.	$Sb_{37}S_{48}I_{15}$	4435(23)
2.	$Sb_{32}As_5S_{48}I_{15}$	4322.2(9)
3.	$Sb_{27}As_{10}S_{48}I_{15}$	423(9)·10
4.	$Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$	4086(6)
5.	$Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$	3803(8)
6.	$Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$	3694(20)
7.	$As_{37}S_{48}I_{15}$	3523(5)

Tabela 3.4. Zapreminska masa uzoraka iz sistema Sb-As-S-I

Analitički oblik grafički prikazane funkcije je:

$$\rho = 3521(7) + 25.03(22) \cdot x \tag{3.1}$$

gde je x sadržaj antimona u at %.

Linearna i monotona funkcija ukazuje na karakter ispitivanog sistema, odnosno da se radi o čvrstim rastvorima /22/.



Slika 3.9. Korelacija između gustine i procentualnog udela antimona u staklima sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ 

# 4. TERMIČKA ANALIZA

ermička analiza obuhvata grupu metoda pomoću kojih se fizičke i hemijske karakteristike supstanci, njihova raznolikost i/ili raznolikost reakcija određuje kao funkcija temperature ili vremena, pri čemu se uzorak izlaže određenom temperaturnom programu. Taj program može biti hlađenje ili zagrevanje (dinamički), ili održavanje konstantne temperature (izotermski) ili pak bilo koja njihova kombinacija.

Nagli razvoj termičke analize šezdesetih godina XX veka ukazao je na potrebu za osnivanjem svetskog udruženja iz ove oblasti. Tako je 1965. godine došlo do sastanka grupe termoanalitičara pod vodstvom R. C. Mekenzie i J. P. Redferen, koji su organizovali prvu internacionalnu konferenciju o termičkoj analizi u Aberdeen u Schotland. Ova konferencija bila je osnov za osnivanje internacionalnog udruženja za termičku analizu – *International Confederation for Thermal Analysis – ICTA*, koje je zvanično osnovano 22. avgusta 1968. godine u Worcesteru u USA, kada je donešen statut ICTA.

Zbog široke primene metoda termičke analize u mnogim granama nauke, radovi iz ove oblasti su publikovani po mnogobrojnim časopisima tako da je sistematizacija postignutih rezultata bila dosta teška. Iz tog razloga učinjena je inicijativa pokretanja časopisa koji bi bili specijalizovani za oblast termičke analize. Kao rezultat ove inicijative 1969. godine počinje publikovanje časopisa *Journal of Thermal Analysis*, 1970. godine *Thermochimica Acta*, a 1972. godine *Thermal Analaysis Abstract*.

Termička analiza je definisana od strane ICTA kao opšti pojam za tehnike koje omogućavaju praćenje različitih fizičko-hemijskih promena u materijalu kao funkcije temperature. Osnovni cilj primene metoda termičke analize je proučavanje fizičkih i hemijskih promena u uzorku koji je izložen programiranom toplotnom režimu, pa se i interpretacija termoanalitičkih podataka/krivih zasniva na povezivanju merenih svojstava sa odigravanjem fizičkih i/ili hemijskih transformacija u uzorku u određenom temperaturnom režimu.

*Fizičke promene* koje se prate termičkom analizom dele se u dve osnovne grupe: *promene prvog reda* karakterišu se naglom promenom entalpije sistema (topljenje, sublimacija, isparavanje, polimorfne transformacije); *promene drugog reda* se karakterišu naglom promenom specifičnog toplotnog kapaciteta,  $c_p$  (staklasti prelaz, Curie–ova temperatura).

*Hemijske reakcije*: primenom metoda termičke analize moguće je odrediti temperature početka spontanog odigravanja reakcija, temperaturne intervale u kojima se

one odvijaju, topolotu reakcija, stehiometriju određenih reakcija, stepen reagovanja, kao i kinetičke podatke.

Termička analiza obuhvata različite tehnike za proučavanje termičkog ponašanja materijala. Kada se materijal zagreva ili hladi njegova struktura i hemijski sastav se menjaju: topljenje, kristalizacija, oksidacija, termička razgradnja, promena dimenzija, razmekšavanje,... Ovaj pojam, u užem smislu, obuhvata nekoliko klasičnih tehnika kao što su: termogravimetrija (TG), diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), derivatografija, dilatometrijska analiza (TD), analiza izdvojenog gasa (EGA) kao i neke druge metode: termomehanička analiza (TMA), dinamička mehanička analiza (DMA), termomikroskopska analiza, visokotemperaturna rendgenska analiza,...

Pri tome treba reći da nijedna metoda, po pravilu ne daje konačno rešenje već je potrebna kombinacija različitih tehnika i to ne samo iz sfere termičkih metoda nego i iz drugih sfera karakterizacije materijala.

Neke individualne tehnike termičke analize, zajedno sa fizičkim veličinama čiju promenu prate (detektuju), prikazane su na slici 4.1 /23/.





Rezultati termičkih metoda mogu da se koriste za ocenu stabilnosti supstance u određenom temperaturnom intervalu, kao i za kvantitativna i kvalitativna određivanja prisutnih faza u složenim sistemima. U kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi termičke metode se često kombinuju sa drugim fizičko-hemijskim i hemijskim metodama (spektroskopske metode, rendgenostrukurna analiza).

Metode termičke analize primenjuju se u mnogim oblastima nauke i industrije, a između ostalog su izuzetno važan izvor informacija unutar fizike materijala, te samim tim i fizike nuređenih poluprovodnika.

Kako amorfni materijali predstavljaju sisteme u čvrstom agregatnom stanju sa neuređenom unutrašnjom strukturom, logično se nameće potreba da se kao termičke karakteristike uvedu neki fizički parametri koji bi mogli da budu uporedivi sa analognim za kristale. Zato se kao osnovna termička svojstva stakala i drugih strukturno neuređenih materijala izdvajaju:

- termičko širenje, odnosno koeficijent termičkog širenja;
- molarni toplotni kapacitet;
- toplotna provodljivost;
- oblast egzistencije staklaste faze;
- temperaturni interval omekšavanja (ostakljavanja);
- temperatura omekšavanja (ostakljavanja);
- tendencija ka kristalizaciji;
- mehanizam termičke dekompozicije

Poznato je da termičke oscilacije atoma, molekula i motiva strukturne mreže imaju za posledicu povećanje dimenzija, odnosno širenje svih čvrstih tela, pa svakako i staklastih. Za ocenu tog efekta definisan je koeficijent termičkog širenja.

Razlika u ponašanju kristalne i nekristalne faze se uočava kada temperatura dostigne vrednost specifičnu za dati sistem, a kada on prelazi iz čvrstog u tečno, odnosno viskoznoplastično stanje. Naime, za kristalnu fazu je karakteristično da na temperaturi topljenja dolazi do istovremenog kidanja hemijskih veza uređene strukture, pa prema tome i naglog povećanja zapremine. Odgovarajuće razmatranje neuređenog strukturnog skeleta sa svim pratećim karakteristikama stakla (dozvoljena razlika u dužinama hemijskih veza i uglovima između njih) omogućuje da se tumači postepeno povećanje zapremine stakla u oblasti omekšavanja.

U temperaturnom intervalu ostakljavanja (omekšavanja) anomalne izmene pokazuje i toplotni kapacitet. Nastajanje vakancija pri prelazu stakla u stanje

pothlađenog rastopa dovodi do skokovitog rasta molarnog toplotnog kapaciteta definisanog u uslovima konstantnog pritiska, što se eksperimentalno relativno lako detektuje metodama termičke analize.

O ovim termičkim karakteristikama biće više reči u okviru metoda koje su korišćene za njihovo određivanje.

Termičke metode koje su korišćene za ispitivanje halkogenidnih stakala odabrane serije su: *termodilatometrija (TD)* i *diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC)*.

#### 4.1. Termodilatometrija

Dilatometrija je jedna u nizu metoda termičke analize materijala. Ona u osnovi predstavlja određivanje promene dimenzija uzorka u funkciji temperature. Kod čvrstih uzoraka po pravilu se misli na jednu dimenziju i aproksimativno se za najveći deo temperaturnog opsega promena dužine uzorka izražava u obliku:

$$l = l_o (1 + \alpha \left( T - 273.16 \right)) \tag{4.1}$$

gde je: *l* - dužina uzorka na temperaturi *T*, izraženo u (*K*),  $l_0$  - dužina uzorka na temperaturi 273.16 *K*,  $\alpha$  - *linearni koeficijent temperaturnog širenja ispitivanog materijala*. Dakle,  $\alpha$  je određeno relacijom:

$$\alpha = \frac{l}{\ell_o} \frac{\Delta \ell}{\Delta T} \tag{4.2}$$

Očito da je l=l(T) prava linija čiji nagib odgovara koeficijentu toplotnog širenja. Međutim, ako u ispitivanom temperaturnom intervalu postoji fazni prelaz, linearna zavisnost se gubi.

U takvim slučajevima savremene aparature omogućuju da se analizom ovog efekta izvode zaključci od velikog značaja za određivanje niza, pre svega mehaničkih, karakteristika na različitim temperaturama. Tako se često ovaj metod podrazumeva i pod pojmom *termomehaničke analize* (*TMA*).

Kod kristalnih supstanci one obuhvataju detekciju temperature topljenja, analize deformacija pri zagrevanju pod opterećenjem, karakterizaciju modula elastičnosti i niz drugih parametara.

Kod neuređenih sistema osnovni fazni prelaz se ne registruje na određenoj temperaturi, već se radi o *intervalu razmekšavanja*. U tom procesu dolazi do brzih promena fizičkih svojstava pri čemu se kroz egzistenciju viskoznog stanja mogu detektovati temperature:

- početka isčezavanja krtosti materijala, pri kojoj se uočava prvo odstupanje od fizičkih zakonitosti uočenih na nešto nižim temperaturama
- tačka razmekšavanja, sa naglim promenama fizičkih parametara,
- granica viskozno-plastične i tečne faze,
- temperatura početka pune fluidnosti, pri kojoj nestaju i poslednji znaci čvrstog stanja.

Za donju granicu oblasti razmekšavanja uslovno se uzima temperatura početka isčezavanja krtosti, a za gornju granicu temperatura isčezavanja poslednjih znakova čvrstog stanja, npr. isčezavanje zaostale sposobnosti ka povratnim deformacijama pri malim opterećenjima. Temperatura razmekšavanja određuje se kao tačka preseka ekstrapoliranih zavisnosti fizičkih veličina od temperature zapaženih u oblasti ostakljavanja i viskozno-plastičnoj oblasti. Ako se za određivanje temperature omekšavanja koristi metoda dilatometrije, onda je ta posmatrana fizička veličina promena dužine uzorka sa temperaturom.

Termička ekspanzija čvrstog stanja je posledica anharmonijskih oscilacija atoma (molekula) strukturne mreže, a parametar koji karakteriše veličinu tog širenja je upravo koeficijent  $\alpha$ . Sam linearni koeficijent termičkog širenja može se u opštem obliku izraziti preko izvoda međuatomske potencijalne energije /24/:

$$\alpha = \frac{kU^{\prime\prime\prime}}{2x_o(U^{\prime\prime})^2} \tag{4.3}$$

gde je *k* – Boltzmann-ova konstanta.

Na osnovu relacije 4.3 može se zaključiti da kod veza kod kojih postoji velika promena energije veze sa promenom rastojanja, a samim tim i velika vrednost II izvoda energije veze po međuatomskom rastojanju x, a kakva je i *kovalentna veza* koja dominira u oblastima kratkodometnog uređenja u strukturi halkogenidnih stakala, treba očekivati male vrednosti linearnog koeficijenta širenja  $\alpha$ . S druge strane, kod *slabih međumolekularnih sila* koje povezuju strukturne jedinice u mrežu stakla, energija veze opada sa šestim stepenom međuatomskog rastojanja i karakterišu ih male vrednosti U''(x), odnosno velike vrednosti za  $\alpha$  /25/. Dakle najveći doprinos termičkoj ekspanziji potiče od promena u dužini veza između postojećih strukturnih jedinica do kojih dolazi pri zagrevanju. Termička ekspanzija stakala je, dakle, prvenstveno povezana sa njihovim sastavom, termičkom istorijom i unutrašnjom strukturom, zbog njene osetljivosti na broj i veličinu sastavnih strukturnih 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 dvodimezionalne, slojevite strukture poseduju nešto više vrednosti veličine  $\alpha$ , 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.

Činjenica da se stakla odlikuju izotropnošću fizičkih svojstava ukazuje na mogućnost da se kod njih može definisati i *termički koeficijent zapreminskog širenja*  $\beta$ , definisan kao:

$$\beta = \frac{1}{V_o} \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{4.4}$$

gde je  $V_0$  zapremina na 273.16 K. Pri tome je  $\beta \approx 3\alpha$ .

Eksperimentalno je pokazano da se vrednosti termičkih koeficijenata širenja stakla i njemu odgovarajućeg kristala u velikom broju slučajeva tek neznatno razlikuju. Ovo važi sve do temperature na kojoj počinje proces razmekšavanja, kada se ispoljavaju velike razlike u ponašanju ove dve klase materijala /4/.

Dok kristale karakteriše tačno određena temperatura topljenja na kojoj dolazi do istovremenog raskidanja hemijskih veza i naglog povećanja zapremine, to nije slučaj sa amorfnim materijalima. Strukturne karakteristike stakala, a pre svega dozvoljene varijacije u dužinama hemijskih veza i uglovima između njih, uslovljavaju da ovde dolazi do postepenog raskidanja hemijskih veza i postepenog povećanja zapremine-oblast razmekšavanja, kako je već rečeno.

Kod amorfnih sistema moguće je odrediti dva linearna ( $\alpha$ ), odnosno zapreminska ( $\beta$ ) koeficijenta termičke ekspanzije:

- α<sub>g</sub>, β<sub>g</sub> koji se odnose na čvrstu fazu neuređenih materijala i uslovljeni su povećanjem srednjeg rastojanja između čestica
- $\alpha_l, \beta_l$ -koji se odnose na viskozno-plastično stanje.

Iako se pri razmekšavanju, po pravilu strukturna mreža u celini održava, odnosno održavaju se koordinacioni broj i srednja međučestična rastojanja, za očekivati

je da i dinamika toplotnog kretanja u čvrstom staklu i njegovom rastopu treba da je, u principu, približno ista. Međutim, iznad temperature razmekšavanja  $(T_g)$  se pojavljuju doprinosi koji su uzrok skokovite promene veličina  $\alpha$  (odnosno  $\beta$ ) i koji su na određeni način povezani sa pokretljivošću mreže stakla /26/. Zato se koeficijent termičkog širenja rastopa koji formira staklo  $\beta_i$ , u prvoj aproksimaciji, može predstaviti preko zbira dva člana: koeficijenta termičkog širenja stakla  $\beta_g$  i njegove promene na temperaturi  $T_g$ ,  $\Delta\beta$ .

Prema teoriji slobodne zapremine, u okviru koje se pod terminom slobodna zapremina podrazumeva zapremina unutar koje se težišta čestica tela pomeraju iz svojih položaja ravnoteže usled toplotnog kretanja /27, 28/, 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 /28/. Prema Coenen-u /29/, ovo povećanje slobodne zapremine u temperaturnoj oblasti omekšavanja, tj. iznad  $T_g$ , nalazi uzrok u prekidima međuatomskih hemijskih veza i u povećanju sadržaja vakantnih pozicija, što utiče na povećanje unutrašnje energije sistema.

Na osnovu brojnih eksperimenata, Simha i Boyer /30/ su predložili relaciju:

$$\Delta\beta T_g \cong const. \tag{4.5}$$

Pored toga, i niz autora /31, 32, 33/ je ukazao na činjenicu da su proizvodi  $\Delta\beta T_g$ i  $\beta T_g$ , u stvari, funkcije samo Poisson-ovog koeficijenta  $\mu$ :

$$\Delta\beta T_g = a_1 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) + a_2 \tag{4.6}$$

$$\beta_{g} T_{g} = b_{1} \left( \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + b_{2}$$
(4.7)

gde su  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  i  $b_2$  empirijske konstante koje zavise od vrste stakala. Pri tome treba naglasiti da je za stakla iste klase Poasonov koeficijent, veličina određena uglavnom tipom strukture i prirodom elementarnih komponenti koje ulaze u sastav stakala /34/, približno konstantan.

Što se tiče realizacije dilatometarskih merenja, treba reći da postoje različite aparature koje se koriste u te svrhe. Klasični dilatometri rade na principu pomeranja šipke koja je naslonjena na ispitivani uzorak. Dilatometri nove generacije umesto šipke koriste laserski zrak i rade po principu Majkelsonovog interferometra (slika 4.2). Ovakvi uređaji se nazivaju još i pikometri, što implicira da je njihova tačnost reda pikometra. Tačnost je naročito visoka ako se koristi kompjuterska kalibracija sistema.



Slika 4.2. Slika konstrukcije savremenog dilatometra

### 4.2. Dilatometrijska ispitivanja stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>

Dilatometrijska merenja izvršena su na staklima iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za vrednosti x = 0, 7, 12, 22, 32 *i* 37, kako bi se odredili termomehanički parametri  $\alpha_g, \alpha_l, T_g$  i  $T_{\omega}$ , utvrdila njihova zavisnost od sastava stakala ispitivanog sistema, izveli zaključci o jačini hemijskih veza između strukturnih jedinica, te u krajnjoj istanci odredile i aplikativne mogućnosti ovih stakala.

Šematski prikaz klasičnog dilatometra dat je na slici 4.3.

Merenja su vršena na Perkin-Elmer dilatometru TMA7. Pre merenja vrši se



kalibracija uređaja, i to kalibracija mase, dužine i temperature. Pogodnim kombinovanjem snage grejača i vodenog hlađenja, kontrolna jedinica, pomoću termoelementa, određuje temperatru i diktira režim zagrevanja prostora unutar peći. Unutar peći nalazi se uzorak i sonda koja registruje promene njegove dužine.

#### Slika 4.3. Principijelna šema termomehaničkog analizatora za merenje efekata linearnog širenja materijala.

- 1 opterećenje;
- 2 amortizeri;
- 3 induktivni pokazivač položaja;
- 4 magnetno jezgro;
- 5 spoj merne sonde sa detektorom;
- 6 cev za držanje uzoraka;
- 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.

Priprema uzorka se sastoji u tome da se pomoću abraziva naprave dve planparalelne strane, jedna na kojoj će ležati uzorak i druga na koju će nalegati sonda čiji je prečnik 3.66 *mm*.

Visine uzoraka su bile značajne za ovaj tip aparata i iznosile nekoliko milimetara  $(3 \ do \ 4 \ mm)$  u cilju povećanja osetljivosti merenja.

Promene dimenzije uzorka uzrokuju podiznje merne sonde, što se preko induktivnog pokazivača položaja registruje u kontrolnoj jedinici i zajedno sa trenutnom temperaturom prosleđuje računaru.

Ispitivanja termičkog širenja su vršena u intervalu temperatura od sobne do temperature deformacije pri kojoj počinje obrušavanje uzorka pod sopstvenom težinom. Brzine zagrevanja su kod svih uzoraka bile identične (2 K/min), kao i sile opterećenja (10 mN). Vrednost sile opterećenja je tako odabrana da obezbedi stalni kontakt sonde sa uzorkom, ali da ne utiče na vrednosti registrovanih termomehaničkih parametara.

Greške merenja linearnog pomeranja sonde, odnosno osetljivost detekcije je iznosila 3 nm, a tačnost definisanja temperatura unutar peći je  $\pm 1 K$ .

Na slikama 4.4-4.9 prikazane su dobijene dilatometrijske krive stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>, za vrednosti x = 0, 7, 12, 22, 32 *i* 37 at%.



Slika 4.4. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $As_{37}S_{48}I_{15}$ 



Slika 4.5. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$ 



Slika 4.6. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$ 



Slika 4.7. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$ 



Slika 4.8. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $Sb_{32}As_5S_{48}I_{15}$ 



Slika 4.9. Promene dimenzije uzorka stakla sastava  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ 

Visine ispitivanih uzoraka kao i vrednosti određenih termomehaničkih parametara linearnog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj ( $\alpha_g$ ) i viskozno-plastičnoj fazi ( $\alpha_l$ ) prikazane su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Početne visine uzoraka  $(l_0)$  i vrednosti linearnog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj  $(\alpha_g)$  i viskozno-plastičnoj

$(\alpha_l)$	fazi
--------------	------

LINEARNI KOEFICIJENTI ŠIRENJA				
uzorak	$l_0 (mm)$	$\alpha_{g} ( \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} )$	$\alpha_{l} (\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	
$As_{37}S_{48}I_{15}$	3.4570	35.4(9)	79(4)	
$Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$	3.642	32.9(8)	70(4)	
$Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$	4.2650	30.1(7)	70(3)	
Sb <sub>22</sub> As <sub>15</sub> S <sub>48</sub> I <sub>15</sub>	3.9680	26.3(5)	71(4)	
$Sb_{32}As_5S_{48}I_{15}$	3.3300	22.8(4)	58.7(27)	
$Sb_{37}S_{48}I_{15}$	3.0534	23.7(4)	57.6(23)	

U tabeli 4.2 prikazane su vrednosti temperatura razmekšavanja  $(T_g)$  i temperature deformacije  $(T_{\omega})$  dobijene iz dilatometrijskih merenja.

KARAKTERISTIČNE TEMPERATURE				
uzorak	$T_{g}(K)$	$T_{\omega}(K)$		
As <sub>37</sub> S <sub>48</sub> I <sub>15</sub>	387(2)	404(2)		
$Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$	392(2)	408(2)		
$Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$	403(2)	417(2)		
$Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$	420(2)	434(2)		
$Sb_{32}As_5S_{48}I_{15}$	433(2)	444(2)		
Sb <sub>37</sub> S <sub>48</sub> I <sub>15</sub>	437(2)	449(2)		

Tabela 4.2. Vrednosti temperatura razmekšavanja  $(T_g)$  i temperatura deformacija  $(T_{\omega})$ dobijene iz dilatometrijskih merenja

Kao što se može primetiti, linearni koeficijent termičkog širenja, temperatura razmekšavanja i temperatura deformacije pod sopstvenom težinom pokazuju značajnu zavisnost od sastava stakla i to:

- linearni koeficijent termičkog širenja u čvrstoj fazi opada sa povećanjem udela Sb u sastavu stakla (izuzev sastava sa x = 37 at%) i ima vrednosti od 35.4(9)  $\cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> za x = 0 at%, do 22.8(4) $\cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> za x = 32 at%.
- linearni koeficijent termičkog širenja u viskoznoplastičnoj fazi takođe pokazuje tendenciju opadanja sa povećanjem udela antimona, ali sama metoda uslovljava da su greške pri određivanju ovog parametra znatno veće
- temperatura razmekšavanja raste sa porastom udela Sb i za x = 0 at% ima vrednost 387(2) K, dok je za x = 37 at% njena vrednost 437(2) K
- temperatura deformacije pod sopstvenom težinom takođe raste sa povećanjem udela Sb i to u intervalu od 404(2) K do 449(2) K

Uočene zavisnosti vrednosti termomehaničkih parametara od udela antimona u sastavu ispitivanih stakala prikazane su na slikama 4.10-4.12.

Na slici 4.10 je prikazana zavisnost temperature razmekšavanja, kao i temperature deformacije u funkciji udela atoma antimona u sastavu stakla. Zavisnosti su fitovane na linearne funkcije. Povećanje udela antimona dovodi do značajnog povišenja
temperature razmekšavanja, kao i temperature deformacije pod sopstvenom težinom, a samim tim i do povećanja termičke stabilnosti. Uočena zavisnost je linearnog karaktera što ukazuje da se ovi sastavi mogu smatrati čvrstim rastvorima /22/.

Analitički oblici ovih funkcionalnih zavisnosti su:

$$T_g(K) = 385.5(18) + 1.45(8) \cdot x$$
  

$$T_{o}(K) = 402.2(18) + 1.30(8) \cdot x$$
(4.8)



Slika 4.10. Grafički prikaz zavisnosti temperature razmekšavanja  $(T_g)$  i temperature deformacije  $(T_{\omega})$  od procentualnog atomskog udela antimona u sastavu stakala

Vrednosti linearnog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj fazi odgovaraju vrednostima ovog parametra kod amorfnih halkogenida. Na primer, vrednost  $\alpha_g$  kod dvokomponentnog As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> iznosi 23.9(13) K<sup>-1</sup>/4/.

Ako se posmatra zavisnost linearnog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj fazi od udela antimona u sastavima ispitivanih stakala (slika 4.11), takođe se uočava linearna, ali opadajuća funkcionalna zavisnost, što takođe ukazuje na povećanje termičke stabilnosti sa povećanjem udela antimona, odnosno na jaču strukturnu povezanost unutar matrice stakla. Analitički oblik ove funkcionalne zavisnost je:

$$\alpha_g(10^{-6} \ K^{-1}) = 35.2(3) - 0.391(14) \cdot x \tag{4.9}$$



Slika 4.11. Zavisnost koeficijenta linearnog širenja u čvrstoj fazi od procentualnog atomskog udela antimona u sastavu ispitivanih stakala

Kao što se može primetiti, od linearne zavisnosti odstupa uzorak bez arsena u svom sastavu.

Na slici 4.12 prikazana je zavisnost linearnog koeficijenta termičkog širenja u viskozno plastičnoj fazi od udela antimona u sastavu stakala, gde se takođe može govoriti o tendenciji opadanja ovog koeficijenta sa povećanjem udela antimona u sastavu.



Slika 4.12. Zavisnost koeficijenta linearnog širenja u viskozno-plastičnoju fazi od procentualnog atomskog udela antimona u sastavu ispitivanih stakala

## 4. 3. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Metoda diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), definiše se kao tehnika koja registruje energiju, odnosno energetski fluks, potrebnu da se dobije nulta vrednost razlike temperature između uzorka koji se ispituje i referentne supstance, kao funkcija temperature ili vremena, pri unapred definisanoj brzini grejanja ili hlađenja, a pod pretpostavkom da se i uzorak i referentna supstanca nalaze pod istim uslovima. Kod DSC krivih je površina ispod pikova direktno proporcionalna ukupnoj količini energije, razmenjenoj u toku procesa. Smatra se da je termin diferencijalna skenirajuća kalorimetrija prvi put upotrebljan od strane Watsona da bi se opisala instrumentalna tehnika razvijena od strane Perkin-elmer korporacije 1963 godine /35/. Na slici 4.13 šematski je prikazan uređaj za DSC analizu.

Sistem DSC uređaja može kalorimetrijski pratiti odgovarajuće promene na dva principa, **izotermski** ili **adijabatski**.

Suština izotermskog pristupa je u obezbeđivanju uslova da se temperature ispitivanog uzorka i temperatura referentnog materijala, održavaju jednakim u toku zagrevanja, ili, ređe, hlađenja. Tako se uzorak, u tiglu 1 (slika 4.13), da bi bio sve vreme na istoj temperaturi kao materijal u tiglu 2, mora nalaziti u uslovima da mu se dodatno odvodi, odnosno, po potrebi, dovodi odgovarajuća količina toplote. Odgovarajuća promena toplote se na pisaču registruje kao negativno ili pozitivno odstupanje od horizontalnog položaja osnovne



Slika 4.13. Šema uređaja za DSC analizu: 1- tigl sa uzorkom, 2- tigl sa referentnim materijalom, 3- termopar za uzorak, 4- termopar za referentni materijal, 5- grejno telo, 6- termoelektrični disk, 7- poklopac

linije, odnosno pikovi ukazuju na endotermne ili egzotermne efekte.



egzotermnog efekta kod DSC analize

Ovo je ilustrovano na slici 4.14. Treba imati u vidu da je signal na proporcionalan temperaturi apscisi koja se kontroliše dodatnim termoparom smeštenim na tiglu uzorka. S obzirom da je apsorbovana, oslobođena odnosno energija, proporcionalna toploti reakcije, amplituda pikova neposredno ukazuje na brzinu promene - (dH/dt).

Kod drugog tipa DSC ćelije, naziv adijabatski potiče od toga što se između uzorka i reference održava konstantan toplotni fluks.

Za pravilan rad i tačnost dobijenih podataka veoma je bitno sledeće:

- mora postojati frontalni put zagrevanja do uzorka i referentnog materijala;
- temperaturno osetljivi element mora biti smešten u neposrednoj blizini uzorka.

Ispunjenje ovih uslova omogućeno je korišćenjem precizno dimenzionisanog termoelektričnog diska, koji predstavlja glavni put toplotnog protoka, a ujedno i deo termoelementa. Drugi deo termoelementa su žice koje su termoelektrično komplementarne sa materijalom diska i povezane sa njim na postoljima na koja se stavljaju uzorak i referentni materijal. Ovi termoparovi mere razliku temperatura uzorka i reference, koja je proporcionalna razlici u toplotnim protocima, a registruje se na pisaču.

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).

DSC merenja koriste se za:

- detekciju procesa koji se odigravaju u uzorku i određivanje temperature na kojima se oni odigravaju,
- određivanje kinetike pojedinih procesa i energije njihove aktivacije,
- određivanje promene toplotnog kapaciteta uzorka,
- određivanje energije koja odgovara detektovanim procesima,
- određivanje stepena čistoće supstance, itd

Temperaturni opseg rada većine komercijalnih DSC uređaja kreće se od 83 K do 873K. Masa korišćenog uzorka može biti od 0.1-100 mg, a osetljivost je i do približno 10 mJ/s.

Pre samih rezultata merenja na ispitivanim uzorcima biće opisane neke termičke karakteristike amorfnih materijala interesantnih sa tačke gledišta DSC metode.

#### 4.3.1. Razmekšavanje

Jedna od osnovnih karakteristika amorfnih tela je da pri zagrevanju postepeno prolaze od čvrstog, preko viskozno-plastičnog u kapljično-tečno stanje.

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  $\ell$  (ili zapremine), električna provodljivost  $\sigma$ , konfiguraciona entropija  $S_c$  ili viskoznost  $\eta$ , dok se skokovite izmene zapažaju kod veličina koje su proporcionalne II izvodu termodinamičkih osobina, tj. Gibbs-ove energije G: termički koeficijent linearnog širenja  $\alpha$ , specifična toplota  $c_p$ (toplotni kapacitet), izotermska stišljivost  $\kappa_T/36$ , 4/

Staklo - prelaz se ne može u pravom smislu reči svrstati u fazne prelaze II reda jer je za takve prelaze neophodno ravnotežno postojanje obe faze na svakoj temperaturi prilikom prelaza /34/. Stakla su zamrznuti neravnotežni sistemi nastali očvršćavanjem termodinamički stabilnog pothlađenog rastopa.

Razmekšavanje je fenomen koji se u principu opaža kod svih nekristalnih materijala. Potreban je dovoljno velik stepen molekularne neuređenosti u najmanje jednom pravcu. Da bi se objasnili procesi koji se dešavaju u toku razmekšavanja stakla, uobičajeno je da se zbog jednostavnosti posmatra homogena tečnost.

Kod tečnosti, pored molekularnih vibracija i rotacija (atoma ili grupa atoma) koji se zapažaju, postoje i kooperativna kretanja ili pregrupisavanja u kojima učestvuje nekoliko molekula ili segmenata molekularnih lanaca. Veličina tih kooperativnih jedinica je tipično nekoliko nanometara. Karakteristična dužina opada sa porastom



Slika 4.15. Teorijska kriva entalpije pri termičkom razmekšavanju

temperature. Još jedan parametar je vreme potrebno za kooperativna pregrupisavanja i ono se opisuje sa unutrašnjim relaksacionim vremenom  $\tau$ .

Razmekšavanje stakala je veoma osetljivo na promene u molekularnim interakcijama. Istraživanja procesa razmekšavanja mogu se koristiti za određivanje i karakterizaciju strukturnih razlika između uzoraka ili izmena u jednom uzorku.

Termičko razmekšavanje stakala se opaža kada rastop koji nije sklon kristalizaciji prolazi kroz hlađenje. Taj fenomen može se objasniti ako se uzme u obzir da se u toku hlađenja karakteristično vreme za kooperativno pregrupisavanje približava istom redu veličine kao i vreme određeno uslovima merenja (odnosno brzinom hlađenja). Kretanja specifična za tečnost se "zamrzavaju" (vitrifikacija). To dovodi do redukcije toplotnog kapaciteta. Temperatura na kojoj se ovaj efekat opaža pomera se ka nižim vrednostima sa opadanjem brzine hlađenja. Razmekšavanje stakla je dinamički prelaz od pothlađenog rastopa ili gumastog stanja, iz metastabilne ravnoteže, u *neravnotežno stanje - staklo*.

Pri zagrevanju, molekularni procesi se "odmrzavaju" (devitrifikacija), ali na temperaturi koja je malo viša od one na kojoj se oni "zamrzavaju" pri hlađenju.

Na slici 4.15 prikazana je teorijska promena entalpije u toku termičkog razmekšavanja stakla. Uzorak se hladi od A do C konstantnom brzinom. U okolini B on prolazi kroz region razmekšavanja sa temperaturom razmekšavanja  $T_{g1}$ . Ako se uzorak, nakon toga, odmah zagreva do tačke A, onda se meri ista temperatura razmekšavanja. Svaka razlika koja se pojavi između temperatura razmekšavanja uslovljena je efektima termičke provodljivosti unutar uzorka. Ako se uzorak održavao neko vreme na temperaturi  $T_{a}$ , onda njegova entalpija postaje manja. On dolazi do stanja označenog tačkom D. Pri ponovnom zagrevanju, entalpija preseca liniju tečnosti na temperaturi  $T_{g2}$  (tačka E). Temperatura  $T_{g2}$  može biti dostignuta pri hlađenju rastopa pri manjoj brzini hlađenja /37/.

Slika 4.16 pokazuje razlike između krivih grejanja i hlađenja na dijagramu zavisnosti entalpije od vremena /37/. Kriva 1 je kriva hlađenja. Nikakvi efekti pregrevanja, odnosno entalpijski relaksacioni pikovi se ne opažaju. Temperatura razmekšavanja  $T_{\sigma 1}$  je tačka preseka ekstrapoliranih krivih tečnosti i stakla. Kriva 2 je odgovarajuća kriva zagrevanja kada su brzine zagrevanja i hlađenja iste. Na ovoj krivoj se može primetiti samo relativno mali efekat pregrejavanja. Naime, povećana brzina zagrevanja dovešće do toga da brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja bude manja od brzine



Slika 4.16. Teorijska kriva entalpije pri razmekšavanju stakla koja ilustruje razlike između krivi zagrevanja i hlađenja

zagrevanja, javlja se kašnjenje. Entalpija počinje da odstupa od ravnotežnih vrednosti i nižim vrednostima entalpije odgovaraće više temperature, te se pojavljuju efekti pregrevanja, odnosno entalpijski relaksacioni pikovi. Temperatura razmekšavanja je  $T_{g1}$ . Kriva 3 se razlikuje od krive 2 samo po većoj brzini zagrevanja. To dovodi do većeg efekta pregrejavanja, ali temperatura razmekšavanja ostaje ista. Ako je brzina grejanja niža od brzine hlađenja, temperatura razmekšavanja se ne menja samo efekat pregrevanja postaje manji. Kriva 4 predstavlja merenja uzorka koji je zagrevan istom brzinom kao i u slučaju krive 2, ali koji je zadržan neko vreme na temperaturi  $T_a$  ispod temperature razmekšavanja. Dva efekta se mogu uočiti: temperatura razmekšavanja je niža  $T_{g2}$  i pik pregrevanja je veći za iznos jednak vrednosti entalpije relaksacije.

Razmekšavanje stakla je *kinetički efekat* koji se opaža pri prelazu iz superhladne tečnosti u čvrsto staklasto stanje.

Pri hlađenju, uzoraka koji formira staklo, karakteristično relaksaciono vreme  $\tau$ raste sa opadanjem temperature. To znači da kooperativno pregrupisavanje postaje sporije. Kao što se može videti na slici 4.17 /37/ jedan kontinuiran proces hlađenja podeljen je na seriju malih koraka. Na višim temperaturama (tačka označena sa 1 na slici 4.17) relaksaciono vreme  $\tau(T)$  je toliko kratko da se uzorak može u potpunosti relaksirati u ravnotežno stanje u toku tog koraka. Tada je uzorak u ravnotežnom stanju (tečnost). U tački 2, relaksaciono vreme je već znatno veće. Molekularna prestruktuiranja su i dalje dovoljno brza da uzorak dostiže ravnotežno stanje u toku koraka. U tački 3, kooperativna prestruktuiranja su toliko spora, tako da nema dovoljno vremena za uzorak da se relaksira u ravnotežno stanje. Molekularna prestruktuiranja se zamrzavaju. Toplotni kapacitet se na taj način smanjuje za iznos koji odgovara tim



Slika 4.17. Ilustracija termičke relaksacije sa hlađenjem u seriji koraka u oblasti razmekšavanja

prestruktuiranjima ( $c_p$  korak). Samo su kretanja specifična za čvrsto stanje preostala. Sa ove tačke gledišta stakla se ponašaju kao čvrsti materijali, dok njihova struktura odgovara tečnosti.

**Deborah broj**, *D*, se koristi da okarakteriše vremensku zavisnost događaja i on predstavlja odnos karakterističnog vremena kooperativnog prestruktuiranja,  $\tau$  i vremena posmatranja,  $\tau_b$  /37/.

$$D = \frac{\tau}{\tau_b}$$

Vreme  $\tau$  je kraće na višim temperaturama, dok vreme  $\tau_b$  zavisi od parametara merenja (brzina hlađenja, frekvencija,...)

Za D < I, karakteristično vreme za kooperativno prestruktuiranje je kraće od vremena posmatranja. Materijal se može nalaziti u tečnom ili viskozno-plastičnom stanju. U čvrstom staklastom stanju D > I i prestruktuiranja su toliko spora da se ne opažaju u toku merenja.

Temperatura staklo-prelaza  $T_g$  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 strukturna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu /38/. Zato je logična veza ovog parametra sa jačinom kohezionih sila između gradivnih elemenata stakla. Posledica ove činjenice je pojava u literaturi niza pokušaja da se poveže veličina  $T_g$  sa nekim parametrima koji strogo zavise od jačine povezanosti strukturne mreže, kao što su srednji koordinacioni broj /39/, ukupna srednja energija veze /40/ ili procep pokretljivosti ili širina optički zabranjene zone /39/.

Različit broj metoda se koristi za određivanje temperature razmekšavanja. Obično svaka metoda daje u neku ruku, različite rezultate. Za temperaturu razmekšavanja najčešće se uzimaju vrednosti temperature koje odgovaraju sledećim tačkama:

- 1. *Onset tačka* se definiše kao tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangete povučene na merenu krivu u tački prevoja.
- 2. *Bisektor tačka* koja se definiše kao tačka preseka merene krive i simetrale ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja (na slici 4.18 označeno sa STAR)
- 3. Tačka prevoja
- 4. *Richardsonova tačka* koja se definiše kao tačka koja odgovara preseku merne krive i normale postavljene tako da važi jednakost površina A + C = B (slika 4.19)/37/
- 5. tačka u kojoj DSC kriva deli promenu  $\Delta c_p$  na dve jednake polovine.

Ako se ne opažaju pikovi pregrejavanja, temperature određene na bilo koji način su gotovo iste. Veće razlike među temperaturama razmekšavanja se javljaju ako postoje pikovi pregrejavanja.

Ovi različiti pristupi pri determinaciji temperature razmekšavanja prikazani su na slici 4.18.





Slika 4.19. Šematski prikaz određivanja Richardsonove tačke

Slika 4.18. Šema različitih pristupa pri određivanju temperature razmekšavanja

Svakako treba voditi računa da veličina temperature staklo - prelaza  $T_g$  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 u eksperimentima /41, 42, 43/, brzina hlađenja rastopa /43, 44/, fizičko starenje materijala praćeno opadanjem entalpijskog sadržaja /42, 45, 46/ takođe opredeljuju  $T_g$ . Veće brzine grejanja ili hlađenja, kao i duži periodi starenja znače i više vrednosti temperature staklo-prelaza. Osim pomenutog, i izlaganje materijala različitim spoljašnjim fizičkim uticajima (odgrevanje, osvetljavanje /47, 48/, ...), može uticati na kinetiku starenja, 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.

Kao što je rečeno, prilikom "zamrzavanja" kooperativnih prestruktuiranja dolazi do smanjenja toplotnog kapaciteta, smanjuju se stepeni slobode. Kako se prestruktuiranja ne "zamrzavaju" na tačno određenoj temperaturi, ove promene u toplotnom kapacitetu se opažaju u određenom temperaturnom intervalu i one su relativno male. Generalno, DSC krive pokazuju samo male promene prilikom razmekšavanja materijala, ali se ova metoda najčešće koristi za određivanje temperature razmekšavanja jer je osetljivost dovoljno velika u većini slučajeva i preparacija uzorka je laka.

Slobodna zapremina u staklastom stanju je manja nego u tečnom jer kooperativna prestruktuiranja zahtevaju dodatni prostor, što ujedno dovodi i do promene

termičkog koeficijenta ekspanzije  $\alpha_g$  prilikom razmekšavanja. Ovaj efekat se meri termomehaničkom dilatimetrijom.

Dok se specifični toplotni kapacitet pri razmekšavanju stakla menja za 5 do 30%, promene linearnog koeficijenta termičkog širenja su od 50 do 300% /37/. Uporedne karakteristike ove dve metode (DSC i TMA) prikazane su u tabeli 4.3.

tehnika	prednosti	mane	važne tačke
DSC	<ul> <li>-lako za korišćenje;</li> <li>-standardna metoda;</li> <li>-nije potrebna posebna priprema uzoraka;</li> <li>-takođe pogodna za materijale niske viskoznosti</li> </ul>	-meri samo male brzine zagrevanja i hlađenja	<ul> <li>-potreban je dobar prenos toplote između uzorka i senzora;</li> <li>-moguće je preklapanje različitih efekata</li> </ul>
TMA	-lako rukovanje sa uzorkom; -čak i male brzine zagrevanja daju dobre rezultate; -standardna metoda	<ul> <li>-iznad T<sub>g</sub> viskoznost</li> <li>mora biti dovoljno</li> <li>velika;</li> <li>-moguća su preklapanja</li> <li>zbog efekta relaksacije</li> </ul>	<ul> <li>-pritisak merne son- de na uzorak;</li> <li>-određivanje tangen- ti;</li> <li>-ove planparalelne površine uzorka</li> </ul>

Tabela 4.3. Uporedne karakteristike DSC i TMA metode pri određivanju temperature razmekšavanja

Entalpija relaksacije u staklu zavisi od mehaničkih i termičkih uslova u toku dobijanja, ali i od starenja. To utiče na pik pregrejavanja na krivoj grejanja. Metod koji se često koristi da se odredi entalpija relaksacije zasniva se na tome da se uzorak prvo zagreva, a zatim hladi istom brzinom i na kraju odmah zagreva po drugi put. Oduzimanje druge krive zagrevanja od prve daje entalpiju relaksacije /37/.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (c_1(T) - c_2(T)) dT$$
(4.10)

Ovaj metod je ilustrovan na slici 4.20. Direktno određivanje entalpije relaksacije iz oblasti pika pregrejavanja može da unese velike greške.



Slika 4.20. Određivanje entalpije relaksacije: 1) prvo zagrevanje, 2) drugo zagrevanje istog uzorka, 3) razlika ove dve krive

## 4.3.2. Specifični toplotni kapacitet

Toplotni kapacitet se definiše kao specifična toplota, koja se meri kao iznos energije potreban za povećanje temperature 1g ili 1mol supstance za 1 K.

Uobičajeno je da se on ne meri u toku promena prvog reda, kao što je topljenje, gde on može biti beskonačno velik.

Postoje različite mogućnosti za određivanje specifične toplote pomoću DSC merenja, a ovde će biti prikazana direktna metoda i metoda safira.

Generalne napomene o uslovima merenja:

- DSC ćelija mora biti čista. Najpre se ćelija drži zagrejana na 873 K oko 10 min. Nakon ovog procesa čišćenja prah i nečistoće se pažljivo oduvavaju komprimovanim vazduhom.
- Kako je specifična toplota funkcija vremena potrebno, je izvršiti kalibraciju temperature i ako je neophodno, podesiti je.
- Pri dobijanju najvećeg broja rezultata za specifičnu toplotu korišćeni su standardni aluminijumski penovi (tiglovi) zapremine 40 µl. Veći penovi davali su lošije rezultate. Manji penovi zapremine 20 µl imaju prednost jer je kod njih uzorak jače pritisnut za dno pena i time je poboljšan termički kontakt. Nedostatak ovih penova je lošija mehanička stabilnost.

- Referentni pen treba da ima istu poziciju u toku svih merenja. Ako on nema pin (ispupčenje na dnu posude za fiksiranje položaja) potrebno je vizuelno proveriti njegov položaj s' vremena na vreme. Takođe je potrebna ili atmosfera statičnog vazduha ili atmosfera azota sa protokom od 50 *ml* / min.
- Kao što je rečeno za merenje je od izuzetne važnosti dobar kontakt uzorka sa dnom. Veličina uzorka potrebna za merenje je različita. Veličina merenog signala je proporcionalna količini uzorka. Cilj je da se dobije signal od najmanje 5 mW, a maksimalno od 10 mW. To otprilike zahteva 30 mg uzorka čiji je  $c_p = 1J/gK$  pri brzini zagrevanja od 10 K/min.
- Ocena greške je veoma važna pri  $c_p$  merenjima.
- Za sva c<sub>p</sub> merenja treba izvršiti korekciju baznom krivom. Merenje tri bazne krive se preporučuje pre merenja uzorka. Prve dve se koriste za podešavanje merne ćelije. Treća se koristi za proračune.
- Brzina grejanja od 10 K/min se uobičajeno koristi za ova merenja. I brzine od 20 K/min daju dobre rezultate. Veće brzine se ne preporučuju jer nema dovoljno vremena za relaksaciju.

### a) Direktni metod

Direktni metod se zasniva na dinamičkoj definiciji specifične toplote koja je jednaka količniku toplotnog fluksa  $H_f$  (heat flow) i proizvoda brzine grejanja i mase uzorka (slika 4.21)/37/:

$$c_p = \frac{H_f}{\beta m} \tag{4.11}$$

Serije merenja u temperaturnom intervalu od 323 K do 473 K sa uzorkom dobre termičke provodnosti pokazuju greške u intervalu od -5.5% do +2%.



Slika 4.21. Toplotni protok  $H_f$  dobijen iz DSC signala  $H_{for}$ korekcijom baznom linijom

#### b) Metod safira

Metod korišćenja safira za određivanje  $c_p$  koristi se još od šezdesetih godina dvatestog veka. DSC signal uzorka poredi se sa DSC signalom kalibracionog uzorka sa poznatim  $c_p$ .

Specifični toplotni kapacitet se određuje preko relacije (slika 4.22):

$$c_{p} = \frac{H_{f} \cdot m_{saf}}{m \cdot H_{f_{saf}}} \cdot c_{p}(saf)$$
(4.12)

Potrebno je izvršiti tri merenja: «bazno merenje» kada je pen prazan, merenje safira (tri mala diska od safira sa diametrom od 4.8 *mm* kao kalibracioni uzorak) i merenje samog uzorka. Korekcija krivih baznom krivom je i ovde nezaobilazna.

Merna nesigurnost sa signalom uzorka od 5 mW je oko  $\pm 2\%$ . Serija merenja sa uzorcima dobre toplotne provodljivosti daje grešku od -1.4% do +0.7% u intervalu od 323 *K* do 473 *K*. Pogodno je da segmenti merenja nebudu veći od 373 *K* do 473 *K*. Ako se meri u širem intervalu, bolje je podeliti ga na segmente do 473 *K* koji će biti odvojeni izotermskim segmentima 5 min.



Slika 4.22. DSC krive safira i uzorka korigovane baznom krivom

U temperaturnom intervalu ostakljavanja (staklo-prelaza), kao što je već rečeno, specifična toplota (toplotni kapacitet) trpi skokovitu promenu. Prilikom "zamrzavanja" kooperativnih prestruktuiranja dolazi do smanjenja toplotnog kapaciteta, smanjuju se stepeni slobode.

Zapažene skokovite promene specifične toplote pri zagrevanju i prelasku 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 ( $\Delta c_p$ ) /4/:

$$c_p = c_{pg} + \Delta c_p \tag{4.13}$$

Veličina  $\Delta c_p$  karakteriše termodinamički aspekt klasifikacije rastopa koji ostakljavaju na "jake" i "slabe", odnosno "lomljive". Termodinamički jake rastope karakteriše mala promena specifične toplote u okolini temperature  $T_g$ , tj. za vreme prelaza rastop  $\leftrightarrow$  staklo (male vrednosti  $\Delta c_p < 0.3$  J/gK, mala gustina energetskih minimuma i mala visina prosečne potencijalne barijere) /49/. Primer su stehiometrijska halkogenidna stakla As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> i Pb<sub>20</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>60</sub> /50, 51/. Za razliku od njih, termodinamički slabi rastopi koji formiraju stakla pokazuju velike promene  $\Delta c_p \ge 0.3$  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 /36, 52/.

Promena specifičnog toplotnog kapaciteta ( $\Delta c_p$ ) nakon procesa razmekšavanja se može odrediti sa DSC snimka, preko relacije /37/:

$$\Delta c_{p} = \frac{\Delta H_{f}}{\beta m} \tag{4.14}$$

gde je  $\Delta H_f$  promena toplotnog fluksa pre i nakon procesa razmekšavanja. Slično kao i kod definisanja same temperature razmekšavanja, i ovde se vrednost za  $\Delta H_f$  može određivati u različitim tačkama samog procesa, te se dobijaju i različite vrednosti za  $\Delta c_p$  (slika 4.23)/37/.



Sika 4.23. Različiti kriterijumi za određivanje promene specifičnog toplotnog kapaciteta pri razmekšavanju, zavisno od izabranog standarda (DIN, Rich., ASTM, STAR)

#### 4.3.3. Ostakljavanje i kristalizacija

Centralni problem u procesu ostakljavanja, dobijanju stakla iz rastopa, jeste pojava kristalizacije. Po Tammanu /53, 54, 55/ proces kristlizacije se sastoji od formiranja kristanih klica i procesa rasta kristala.

Na slici 4.24 su prikazani primeri krivih brzine nukleacije, brzina formiranja kristalnih klica I i brzine rasta kristala U u funkciji sniženja temperature za jedan halkogenidni materijal /56/. U temperaturnom intervalu ispod likvidus krive

maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala su na različitim temperaturama. Zbog toga, za formiranje amorfne čvrste faze brzina hlađenja mora biti dovoljno velika da onemogući poklapanje tih dvaju krivih u kritičnoj oblasti, odnosno u oblasti gde je kristalizacija konkurent obrazovanju amorfne faze. Pošto procesi

formirania kristalne klice i kristalizacije imaju statistički karakter, neophodno je odgovarajućih ispunjavanje i dopunskih uslova vezanih za karakteristike odabranog sistema.

Neki autori smatraju da je uslov za formiranje stakla potpuno odsustvo kristalizacionih centara



Slika 4.24. Temperaturna zavisnost brzine nukleacije I i brzine rasta kristala U za Cu[As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>]<sub>95</sub>

/57/, pri čemu kritična brzina hlađenja zavisi od količine polaznog rastopa. Drugi međutim, staklo određuju kao produkt topljenja u kome koncentracija kristalizacionih centara nije veća od jednog centra po kubnom centimetru /58/. Kao kritična vrednost u literaturi se pominje i prostorna frakcija centara kristalizacije od 10<sup>-6</sup> /59/.

Sve ovo ukazuje da su za formiranje stakla iz rastopa neophodni takvi uslovi koji sprečavaju pojavu kristalizacionih centara, ili, barem, bitno usporavaju rast kristala. Pored naglog hlađenja dobijanju amorfnog materijala doprinosi i postojanje određenog nesklada u prisutnim hemijskim vezama. Naime, raznolikost veza i strukturnih jedinica i konkurencija 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 /60/. Eksperimentalno je utvrđeno da je veća sklonost ka nastanku amorfnog stanja pri očvršćavanju rastopa ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i što viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature, jer to bitno doprinosi ograničavanju pokretljivosti strukturnih jedinica. Na taj način se može objasniti i izrazita dominacija kovalentne veze unutar materijala koji formiraju staklast fazu.

Poluempirijski izraz za približnu procenu kritične brzine hlađenja na osnovu temperature topljenja  $T_m$  i viskoznosti  $\eta$  (odnosno, vremena relaksacije  $\tau$ ) predložili su Sargeant i Roy /61/:

$$q_k = \frac{cRT_m^2}{\eta V} \tag{4.15}$$

Zagrevanje stakala iznad temperature razmekšavanja omogućava da u njima dođe do procesa devitrifikacije, odnosno kristalizacije, koji se odigravaju kako u izotermnom tako i u dinamičkom termičkom režimu. Proučavanje kristalizacije u staklima podrazumeva određivanje karakterističnih temperatura, entalpija i odgovarajućih aktivacionih energija pomenute transformacije /62/, pri čemu se DSC metoda ispitivanja pokazala kao veoma korisna.

#### 4.3.3.1. Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model

Sve kinetičke metode zasnovane su na sledećoj polaznoj zavisnosti:

$$\frac{d\chi}{dt} = f(\chi, t) \tag{4.16}$$

gde je  $\chi$  količina izreagovane materije, odnosno u slučaju kristalizacije to je kristalizovana frakcija, a *t* je vrema za koje je iskristalisala ta količina materije.

Istraživanja kinetike procesa kristalizacije amorfnih materijala zasnovana su na klasičnom modelu Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model /63, 64, 65, 66/ po kome je:

$$\chi(t) = 1 - \exp(-(Kt)^{n})$$
(4.17)

gde je n Avrami eksponent koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti rasta kristala, a K je definisano kao kostanta brzine reakcije i smatra se da ima Arenijusuvu temperaturnu zavisnost:

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \tag{4.18}$$

pri čemu je E aktivaciona energija za kristalizaciju, a  $K_0$  je frekventni faktor.

Proces kristalizacije je generalno dobro određen kada se odrede tri kinetička parametra E,  $n i K_0$ .

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 ( $E_G$ ) /67/. Izražena je opštom relacijom /68/:

$$E = \frac{E_N + mE_G}{n} \tag{4.19}$$

gde su  $E_N$  i  $E_G$  efektivne aktivacione energije nukleacije i rasta, respektivno.

Ako se uzme da i brzina rasta kristala i frekvencija stvaranja kristalizacionih centara imaju Arrhenijus-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 doprinosa energije aktivacije procesa nukleacije ( $E_N$ ) i energije aktivacije rasta kristala ( $E_G$ ) /68, 69/.

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 neizotermnog eksperimenta. Prema nekim autorima /70/, 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 /71, 72/. Pretpostavka 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 /72, 73, 74, 75/, vodi zaključku da se ukupna aktivaciona energija  $E_c$  svodi na doprinos samo energije aktivacije kristalnog rasta data izrazom:

$$E \approx \frac{m}{n} E_G \tag{4.20}$$

Veličina n uzima vrednosti 1, 2, 3 ili 4 u zavisnosti od mehanizma kristalizacije /75/: 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 /69/. 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/76/. Pored ova dva slučaja, mogu se razlikovati još dva, u praksi veoma česta, kada parametar *n* ne uzima celobrojnu vrednost:

- kada je brzina nukleacije opadajuća funkcija vremena, m < n < m+1;
- kada brzina nukleacije raste, n > m+1/77/.

Polazeći od JMA modela različiti autori su razvili različite modele za izračunavanje parametara koji karakterišu kinetiku procesa kristalizacije. Njihovi modeli zasnovani su na pretpostavci da je temperatura konstantna u toku kristalizacije, što podrazumeva da su one primenjive samo na podatke dobijene iz izotermskih merenja. Međutim pokazano je /78/ da primena metoda zasnovanih na izotermskim uslovima na neizotermske eksperimentalne podatke daje zadovoljavajuće rezultate, uz izvesna ograničenja.

Kod neizotermskih metoda temperatura T je funkcija vremena i ona se kontroliše od strane eksperimentatora, pomoću različitih temperaturnih programa. Pretpostavlja se da je brzina grejanja konstantna u toku merenja, relacija između temperature uzorka i brzine grejanja  $\beta$  data je sa:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \tag{4.21}$$

gde je  $T_0$  početna temperatura

Izraz za brzinu kristalizacije dobija se kada se relacija 4.17 diferencira po vremenu, uz uslov da je brzina reakcije konstantna:

$$\dot{\chi} = n(Kt)^{n-1}(K+Kt)(1-\chi)$$
(4.22)

Izvod od *K* dat je izrazom:

$$\stackrel{\cdot}{K} = \left(\frac{dK}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\beta E / RT^2\right) K$$
(4.23)

tako da relacija 4.23. dobija oblik:

$$\chi = nK^{n}t^{n-l}(l+at)(l-\chi)$$
(4.24)

gde je  $a = \left(\beta E / RT^2\right)$ 

#### 4.3.3.2. Kissingerova metoda

Polazeći od pretpostavke da je  $E/RT^2 \ll 1$  relacija 4.25. se transformiše u:

$$\chi = AnK(1-\chi) \tag{4.25}$$

Gde je  $A = [-\ln(1-\chi)]^{n-1/n}$ 

Kissinger je pokazao da se za reakcije prvog reda, n = 1, dobija linearna zavisnost između  $ln \beta / T_p^2$  i  $1/T_p$ , pri čemu je  $T_p$  temperatura pika kristalizacije /79/.

Diferenciranjem jednačine 4.26. po vremenu i izjednačavanjem drugog izvoda sa nulom, uz pretpostavku da je A konstantno u blizini pika kristalizacije /80/ dobija se:

$$\chi = AnK(1-\chi)\left(\frac{\beta E}{RT^2} - AnK\right) = 0$$
(4.26)

Odnosno:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = C \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)$$
(4.27)

Gde je  $C = (ARnK_0 / E).$ 

Logaritmovanjem jednačine 4.28. konačno se dobija:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = Const. - \frac{E}{RT_p}$$
(4.28)

Kasnije je isti autor razmatrao i slučajeve kada je  $n \neq 1$  i uz izvesne aproksimacije je dobio isti izraz kao i u slučaju reakcija prvog reda.

Kissinger je definisao i postupak za određivanje reda reakcije iz asimetrije pika što je šematski prikazano na slici 4.25. Zavisnost između asimetrije pika B i reda reakcije data je izrazom /81/:

$$n = 1.26B^{1/2} \tag{4.29}$$

Ova metoda uzima samo jednu tačku na krivoj za analizu podataka, međutim za red reakcije različit od jedan i uz činjenicu da

se  $\chi_m$ , količina iskristalisane supstance za  $T_p$ menja sa promenom brzine zagrevanja, Kissingerova metoda dovodi do odstupanja, odnosno do greške u računu.

Koristeći različite aproksimacije mnogi autori su izvršili modifikaciju ove Kissingerove relacije /68, 75, 80, 82/.

Sa druge strane, mnogi autori su pri analizi kinetičkih parametara uzeli u razmatranje i oblik egzotermnog maksimuma, a ne samo vrednost temperature koja odgovara tom maksimumu. Dakle, oni ne razmatraju temperaturu maksimalne kristalizacije  $(T_p)$ , već temperaturu T koja odgovara različitom stepenu kristaličnosti materijala  $\chi$ .



Slika 4.25. Metod merenja asimetrije pika

Na osnovu gore navedenog može se zaključiti da se za određivanje kinetike procesa kristalizacije danas koristi veliki broj relacija izvedenih pod različitim aproksimacijama (tabela 4.3).

Autori	Relacija
Kissinger /79/	$ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = ln\left(\frac{E_G}{RK_0}\right) + \frac{E_G}{RT_p}$
Mahadevan /75/	$ln(\beta) = const \frac{E_G}{RT_p}$
Augis i Bennet /82/	$ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -ln K_0 + \frac{E_G}{RT_p}$
Matusita-Sakka /70, 83/	$ln[-ln(l-\chi)] = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE_G}{RT} + const.$
Gao-Wang /84, 85/	$\ln \chi = \ln(0.37nK_0) - \frac{E_g}{RT_p}$

Tabela 4.3. Različite relacije koje se koriste u određivanju kinetike procesa kristalizacije amorfnih materijala

#### 4.3.4. Termička stabilnost

Niz pokušaja /86, 87, 88, 89, 90/ da se eksplicitno izrazi tedencija ka formiranju staklastog stanja je pokazao da za pojavu staklaste faze najviše odgovaraju strukturni 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.

Što se tiče termičke stabilnosti, za njenu procenu korišćene su vrednosti temperatura karakteristične za fazne transformacije koje se odigravaju u staklima prilikom zagrevanja ( $T_g$ -temperatura razmekšavanja,  $T_{ons}$ -onset temperatura kristalizacije,  $T_p$ -temperatura koja odgovara maksimumu procesa kristalizacije i  $T_m$ -temperatura topljenja). Pokazano je da, što je veća temperatura razlika izmeću procesa razmekšavanja i kristalizacije  $\Delta T = T_{ons} - T_g$ , to je veća i termička stabilnost- *Dietzelov kriterijum* /91/.

Drugi kriterijum koji se zasniva na temperaturnim razlikama je relacija Hrubyja /92/:

$$Hr = \frac{T_{ons} - T_g}{T_m - T_p} \tag{4.30}$$

Veće vrednosti parametra *Hr* ukazuju na veću usporenost procesa formiranja kristalnih klica i kristalizacije, a time i na veću stabilnost i sklonost ka ostakljavanju.

Međutim, nije moguće 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 svrsishodnije uzeti u obzir više faktora istovremeno, koji bi upoređivanjem tačnije ukazali na veličinu stabilnosti i na moguću sklonost ka devitrifikaciji.

# 4.4. DSC analiza stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>

Priprema uzoraka za merenja sastojala se u odabiru komada mase oko 5 mg sa ravnom površinom kako bi se ostvario što bolji kontakt između uzorka i površine pena u koji se uzorak stavlja. Nakon merenja mase na Perkin-Elmer AD-4 vagi sa tačnošću od 0.005 mg uzorak se stavlja u aluminijski pen zapremine  $40 \mu l$ , pokriva aluminijumskim poklopcem, na kom je prethodno probušen mali otvor i zatvara pod presom (slika 4.26.a).

Merenja su vršena na DSC uređaju Mettler Toledo, model 822 (slika 4.26.b) i to u atmosferi azota sa protokom od  $50 \, ml / min$ . Brzine zagrevanja su iznosile  $10,15,20 i 30 \, K / min$ , a snimanja su obuhvatala temperaturni interval od 300 K do 780 K. Dobijeni DSC snimci, normalizovani na masu uzoraka, prikazani su na slikama 4.27-4.32.



Slika 4.26. Fotografija prese za zatvaraje penova (a) i DSC uređaja Mettler Toledo 822 (b)



Slika 4.27. DSC snimak za uzorak  $Sb_{37}S_{48}I_{15}$  za različite brzine grejanja



Slika 4.28. DSC snimak za uzorak  $Sb_{32}As_5S_{48}I_{15}$  za različite brzine grejanja



Slika 4.29. DSC snimak za uzorak  $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$  za različite brzine grejanja



Slika 4.30. DSC snimak za uzorak  $Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$  pri brzini grejanja od 10 K / min



Slika 4.31. DSC snimak za uzorak  $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$  pri brzini grejanja od 10 K / min



Slika 4.32. DSC snimak za uzorak As<sub>374</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> pri brzini grejanja od 10 K / min

Vrednosti fizičkih parametara dobijenih direktno sa snimaka prikazane su u tabeli 4.4.

Prvo što se može uočiti sa pikazanih grafika jeste postojanje procesa razmekšavanja kod svih uzoraka, okarakterisanog specifičnim oblikom DSC krivih. Da bi se lakše analizirala veza između procesa razmekšavanja i sastava stakla, na slici 4.33 izdvojen je temperaturni interval u kojem se kod svakog uzorka mogla zapaziti ova fazna transformacija. Može se primetiti da temperatura razmekšavanja raste sa povećanjem udela antimona u sastavu ispitivanih stakala. Temperatura razmekšavanja je određena kao onset temperatura. Zavisnost temperature razmekšavanja od udela atoma antimona fitovana je na linearnu, prikazana je na slici 4.34 i određena je relacijom 4.31. Greške pri određivanju temperature razmekšavanja, zavisno od oblika DSC krivih i definisanja samog pika razmekšavanja procenjene su na  $\pm 0.5 K$ .

$$T_{g}(K) = 384.5(24) + 1.50(11) \cdot x \tag{4.31}$$

Vrednost temperature razmekšavanja, dobijene DSC metodom pokazuju veoma blisku funkcionalnu zavisnost od sastava uzorka, kao što je to dobijeno iz dilatometrijskih merenja (relacija 4.8).

Činjenica da se radi o različitom tipu merenja, odnosno različitom načinu detektovanja iste pojave, uslovljava da se dobijene vrednosti za temperature razmekšavanja gotovo poklapaju i ako se radi o različitim brzinama zagrevanja.

Efekti razmekšavanja su relativno mali, što je i očekivano i opadaju sa povećanjem udela antimona u sastavu stakala (slika 4.33).

C snimaka	
DS	
dobijenih	
na osnovu	
h n	
unati	
prorac	
veličina	
fizičkih	
Vrednosti	
4.	
Tabela 4	
5 J.	

uzorak	β (K/min)	T <sub>g</sub> (K)	Δc <sub>p</sub> (J/gK)	T <sub>onset</sub> (K)	T <sub>p</sub> (K		H <sub>krist</sub> (	(J/g)	$T_m(K)$	H <sub>m</sub> (J/g)
	10	437.1	0.199	536.05	550.7	695.79	64.84	32.27	667.11	-88.18
1 5 45 Ch	15	439.4	0.257	548.7	563.54		77.63	28.21	670.72	-52.64
2037248115	20	440.7	0.246	549.46	564	92	71.	12	670.59	-61.93
	30	443.0	0.237	548.26	565.	42	68.	74	675.96	-59.68
	10	432.8	0.228		575.	62	76.	12	649.95	-52.52
Ch. Ac C. 1	15	433.6	0.215	561.73	597.	32	72.	75	652.19	-47.71
118202018115	20	436.9	0.257	571.52	604	8.	67.	63	653.97	-45.29
	30	439.5	0.206	563.28	606	06	66.	12	655.68	-43.63
	10	420.6	0.272	533.9	574	48	18.	01	618.76	-12.11
Ch. Ac. C. L.	15	423.1	0.233	533.29	576.	18	18.	96	619.21	-14.14
51184c51cc/20c	20	425.1	0.188	549.53	578.	24	15.	90	620.15	-10.56
	30	426.6	0.218	549.31	579.	87	11.	94	622.10	-9.55
$Sb_{12}As_{25}S_{48}I_{15}$	10	406.4	0.233							
$Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$	10	391.1	0.204							
$As_{37}S_{48}I_{15}$	10	383.7	0.180							



Slika 4.33. Temperatura razmekšavanja stakala iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  pri brzini zagrevanja od 10 K / min za vrednosti x: 1) x=0, 2) x=7, 3) x=12, 4) x=22, 5) x=32 i 6) x=37 at%



Slika 4.34. Zavisnost temperature razmekšavanja od procentualnog atomskog udela Sb u sastavu stakala

Kod uzoraka, gde je snimanje vršeno različitim brzinama može se primetiti da temperatura razmekšavanja raste sa porastom brzine zagrevanja što je u skladu sa teorijom.

Takođe, veoma značajan parametar pomenute fazne transformacije omekšavanja je karakteristična skokovita promena specifične toplote  $\Delta c_p = c_{pl} - c_{pg}$ , gde su  $c_{pl}$  i  $c_{pg}$ specifične toplote rastopa i stakla, respektivno. Ova skokovita promena, kao što je već rečeno, može se povezati sa pojavom vakancija što povećava toplotni sadržaj sistema. Osim toga, skok specifične toplote se može odnositi i na dodatne konfiguracione stepene slobode kretanja atoma. Vrednosti promene specifičnog toplotnog kapaciteta  $\Delta c_{p}$  u toku procesa razmekšavanja kreću se u intervalu od 0.155 do 0.272 J/gK, ali su svakako manje od 0.3 J / gK, te se prema prethodno navedenom kriterijumu (poglavlju 4.3.2) ova stakla mogu svrstati u termodinamički jake rastope. Sa termodinamičke tačke gledišta  $\Delta c_p$  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. Za određivanje vrednosti  $\Delta c_p$  korišćena je razlika u toplotnom protoku između onset i endpoint tačke (slike 4.18 i 4.23). Endpoint tačka se definiše kao tačka preseka bazne linije posle razmekšavanja i tangente na DSC krivu u toku razmekšavanja postavljene u prevojnoj tački.

Kada se govori o procesima kristalizacije može se uočiti da se procesi kristalizacije značajno smanjuju sa smanjenjem udela antimona u sastavu stakala, tako da se kristalizacioni pikovi mogu uočiti samo kod uzoraka sa 37, 32 i 22 at% antimona, dok je kod uzorka sa 12 at% antimona ovaj proces jedva uočljiv i nije moguća bilo kakva kvantitativna analiza. Na slici 4.35 prikazani su načinjeni snimci za sve uzorke pri brzini zagrevanja od 10 K/min.

Na ovom mestu trebalo bi skrenuti pažnju da se energetska vrednost procesa kristalizacije proporcionalna površini pika sa snimka, ali u vremenskoj, a ne temperaturnoj skali, tako da prikazani snimci, na slikama 4.27-4.32, koji su prikazani u temperaturskoj skali ne oslikavaju ovaj odnos između površina pikova.



Slika 4.35. DSC snimci stakala iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  pri brzini zagrevanja od 10 K / min za vrednosti x: 1) x=0, 2) x=7, 3) x=12, 4) x=22, 5) x=32, 6) x=37 at%

Oblik pikova ukazuje da u toku procesa kristalizacije kristališe više komponenti. Na osnovu ispitivanja visokotemperaturskom rendgenostrukturnom analizom na sličnim sistemima sastava Sb-As-S-Se-I /93/ očekuje se da se radi o kristalizaciji strukturnih jedinica SbSI i Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ono što se još može očekivati jeste pojava strukturnih jedinica As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. To je svakako u saglasnosti sa gore navedenim zaključkom da se sa smanjenjem udela antimona smanjuju efekti kristalizacije na DSC snimcima.

Takođe treba obratiti pažnju da se sa povećanjem brzine zagrevanja procesi pomeraju ka višim temperaturama, dok se energetski efekti smanjuju.

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 što širem temperaturnom intervalu i pod uticajem što raznorodnijih termičkih uticaja bez pojave promena u strukturi koje bi uticale na opšte fizičko-hemijske osobine.

Za određivanje termičke stabilnosti korišćen je Hrubyjev kriterijum, relacija 4.30. Na prikazanim DSC snimcima može se uočiti da se pored položaja pika kristalizacije u temperaturskoj skali, sa promenom udela antimona menja i položaj pika koji odgovara procesu topljenja. Dok je kod sastava Sb<sub>37</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> proces kristalizacije jasno odvojen od procesa topljenja, sa smanjenjem udela antimona ova dva procesa se značajno približavaju. Kod sastava Sb<sub>22</sub>As<sub>15</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> je pikove ova dva procesa praktično nemoguće jasno razgraničiti, već se oni praktično u jednom delu prepokrivaju.

U tabeli 4.5 su prikazane vrednosti za Hr, relacija 4.30, za stakla iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>, za x=37, 32 i 22 at%.

Može se zaključiti da su stakla sa smanjenim udelom antimona u svom sastavu termički stabilnija. Pri tome se u ovom slučaju termička stabilnost odnosi na procese kristalizacije unutar samog materijala.

x (at%)	$\beta(K / min)$	Hr
22		2.56054
32	15	2.36486
37		1.02006
22	20	2.96946
32		2.73866
37		1.04183
22	30	2.9067
32		2.49395
37		0.95187

Tabela 4.5. Vrednosti za Hrubyjev parametar za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  pri različitim brzinama zagrevanja

# 5. OPTIČKA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH MATERIJALA

eliki aplikativni značaj amorfnih materijala, a posebno halkogenidnih stakala kao optičkih elemenata, zasnovan je pre svega na karakteristikama osnovnih optičkih parametara - *apsorpcionog koeficijenta* ( $\alpha$ ), *koeficijenta transparencije* (T), *koeficijenta refleksije* (R) i *indeksa prelamanja*, tj. *indeksa refrakcije* (n).

Eksperimentalni rezultati su ukazali na visoku transparenciju u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra kod ovih materijala i na mogućnost dobijanja optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije /94, 95/. Pažljivim izborom vrste i odnosa elementarnih komponenti u složenim višekomponentnim halkogenidnim poluprovodničkim staklima (*chalcogenide vitreous semiconductors - CVS*), kao i optimalnim postupkom dobijanja stakla, mogu se sintetizovati materijali sa vrlo visokim indeksom refrakcije ( $n \ge 3,5$ ). Treba istaći činjenicu da neuređena struktura amorfnih sistema pruža mogućnost izbora vrednosti optičkih konstanti, što je od posebnog značaja pri izradi specijalnih sočiva i prizmi u optičkim instrumentima.

Svakako bi za što potpunije razumevanje optičkih karakteristika amorfnih halkogenida najsvrsishodnije bilo upoznati se sa *elektronskim stanjima* u amorfnim sistemima.

## 5.1. Elektronska stanja u amorfnim sistemima

Čvrsta tela sadrže veliki broj čestica te nema osnova posmatrati pojedinačna stanja osnovnih konstituenata. Zato se u pristupima izgradnje odgovarajućih modela misli na srednje energije konstituenata i definišu odgovarajuće zavisnosti.

Atomi na dovoljno velikoj udaljenosti nemaju značajniju međusobnu interakciju,



Slika 5.1. Šematski prikaz cepanja atomskih nivoa ugljenika prilikom ulaska u kondenzovani sistem

odnosno imaju svoju energijsku konfiguraciju karakterističnu za određeni element i njegovo jonsko stanje. Međutim, u kristalu su rastojanja takva da postoji značajna mađusobna interakcija svih atoma koji pripadaju tom

Е

jedinstvenom sistemu, što dovodi do cepanja kvantnih stanja. Pošto postoji realan međusobni uticaj svih konstituenata, stanja slobodnih atoma se cepaju na N nivoa (gde N odgovara broju atoma koji čine kondenzovan sistem). Ovo je ilustrovano na slici 5.1, gde su na dovoljnom rastojanju prikazani energijski nivoi slobodnog ugljenikovog atoma i distribucija bliskih energijskih nivoa, a nastaje približavanjem ansambla atoma na manja rastojanja.

Cepanja osnovnih energijskih nivoa na N bliskih, u određenim energijskim opsezima, dovode do formiranja *energijskih zona* koje se ponekad preklapaju, a u nekim slučajevima nalaze na izvesnoj udaljenosti u energijskom dijagramu. U drugom slučaju javljuju se energijski procepi koji ukazuju na odsustvo mogućnosti da se tu nađu elektroni, te se ta područja nazivaju *zabranjene zone* (*Wg*). Takva reprezentacija ilustrovana je na slici 5.2 uz napomenu da se ovde radi o jednodimenzionalnom modelu koji, u opštem slučaju, kod kristala biva različit u svakom pravcu, odnosno oblik ove zone u prostoru može biti veoma različit.



Slika 5.2. Šematski prikaz zonalnog modela

Takođe treba istaći da su zone kod uređenih sistema posledica prisustva periodičnosti što svaki atom dovodi u iste uslove od značaja za cepanje nivoa.

Sama gustina stanja unutar dozvoljenih zona je izuzetno visoka. Kao ilustracija reda veličine, može da posluži podatak da je širina zone reda  $10 \ eV$ , a da je realno operisati sa  $10^{28}$  konstituenata koji interaguju, odnosno generišu toliki broj podnivoa. Na ovaj način se može proceniti da je energijska razlika između podnivoa samo  $10^{-27}$  eV, odnosno da su toliko bliski da se zona može smatrati praktično kontinuirano popunjena dozvoljenim stanjima. Polazeći od ovakve slike, često se energetski spektar unutar zone naziva *kvazikontinualnim*.

Primena ovakvog modela na materijale sa neuređenom strukturom pokazala je niz nedostataka, te se u pokušajima tumačenja elektronskih stanja u takvim materijalima pojavio čitav niz novih modela. P. W. Anderson /96/, N. F. Mott /97/, M. H. Cohen /98/ su 1958., odnosno 1967. i 1969. godine, pokazali da u neuređenim sistemima mogu egzistirati "*rasplinuta*" *stanja*, odnosno stanja sa talasnom funkcijom koja se rasprostire na oblast makroskopskih dimenzija. Pored toga postoje i *"vezana*" stanja sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblastima dimenzija nešto većih od međuatomskih rastojanja. Za datu energiju ne postoje oba stanja.

Rasplinuta stanja daju energijsku zonu slično kao kod kristala, dok lokalizovana stanja definišu energijske nivoe u blizini krajeva zona. Na taj način dobijamo sliku koja bi se mogla opisati kao slika zabranjene zone sa proširenim energijskim nivoima. Pokazano je da se ivice provodne i valentne zone rasplinjuju na račun lokalizovanih fluktuacionih stanja, čiji je spektar kvazineprekidan i distribuiran po Gaussovom zakonu sa gustinom stanja koja opada pri pomeranju dublje u zabranjenu zonu (slika 5.3.a) /99, 100/. Takvo razmatranje je zasnovano na ideji o odlučujućoj ulozi bliskog uređenja, prema kojoj su glavni faktori u energijskoj raspodeli stanja nosilaca naelektrisanja za dati sistem, prvi koordinacioni broj i srednje međuatomsko rastojanje. Neuređenost u strukturi dovodi do izmene i raspodele gustine stanja u konfiguraciji zona /101/.

Treba istaći da do pojave lokalizovanih stanja, pored defekata povezanih sa narušavanjem periodičnosti na račun fluktuacionih deformacija potencijala, mogu dovesti i primese na bazi ugrađivanja ili zamene atoma u rešetki, zatim atom osnovne supstance u međučvorovima rešetke, dislokacije, površinska stanja i druga narušavanja strukture koja su karakteristična i za kristalne poluprovodnike /102, 103/.



Slika 5.3. Zavisnost gustine stanja N(E) (a) i pokretljivosti nosilaca  $\mu(E)$  (b) od energije kod amorfnih poluprovodnika; (c) gustina stanja naelektrisanih defektnih centara u procepu (pukotini) pokretljivosti saglasno modelu M - CFO ( $E_F$  - Fermijev nivo;  $E_A$ ,  $E_B$  - granice provodne i valentne zone poluprovodnika u kristalnom stanju,  $E_V$ ,  $E_C$  - granice rasplinutih i lokalizovanih stanja)

Uobičajeno je da se granica između delokalizovanih i lokalizovanih elektronskih stanja označava kao  $E_C$  i  $E_V$ . Kada energija nosilaca prolazi kroz graničnu vrednost, dolazi do skokovite izmene pokretljivosti  $\mu$  (slika 5.3.b), a procep te veličine se određuje kao razlika energija ( $E_C - E_V$ ).

Polazeći od osnovnih ideja Motta, zatim eksperimentalnih rezultata koji su ukazivali na veliku gustinu lokalizovanih stanja u procepu pukotine pokretljivosti ( $N(E) \sim 10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3} eV^{-1}$ ) i pretpostavke da se Fermijev nivo nalazi približno na sredini ovog procepa, Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky su predložili jedan od prvih modela energijske strukture - *model CFO* /98/.

Osnovne pretpostavke na kojima se bazira model, a od kojih su se neke kao ideje pojedinačno već pojavile i kod drugih autora, su:

- amorfni poluprovodnički materijali se ponašaju kao "sopstveni", tj. sve valentne veze atoma su zasićene;
- u neuređenim materijalima postoje provodna i valentna zona;
- rasplinute ivice zona imaju "repove" lokalizovanih stanja;
- lokalizovana i nelokalizovana stanja su razdvojena graničnim vrednostima energije  $E_C$  i  $E_V$ ;
- granične energije  $E_C$  i  $E_V$  ukazuju takođe na izmenu karaktera provodnosti. Naime, ispod  $E_C$ , odnosno iznad  $E_V$  transport nosilaca ima skokovit karakter, dok je iznad  $E_C$  (ispod  $E_V$ ) mehanizam prenosa analogan prenosu u zonama u kristalu;
- neuređenost vezana za dopunske translacione defekte zbog haotičnosti strukturne mreže, može biti čak toliko upadljiva da se "repovi" lokalizovanih stanja preklapaju (slika 5.3.c);
- lokalizovana stanja u "repovima" zadržavaju svoju prirodu čak i ako se preklapaju;
- stanja u "repovima" su lokalno neutralna kada su zauzeta za nivoe valentne zone i prazna za nivoe provodne zone.

Sa stanovišta CFO modela može se objasniti većina eksperimentalnih činjenica, pre svega kod halkogenidnih stakala. Pri tome se polazi od hipoteze da se zbog neuređenosti strukture "repovi" zona prekrivaju (slika 5.3.c), mada i u toj oblasti one zadržavaju svoje specifičnosti koje su posledice njihove prirode. Zbog toga se kod ovih stakala pojavljuju suštinski nova svojstva, pošto valentni "rep" može da ima eneriju koja je viša od "repa" provodne zone i elektroni valentne zone bivaju zahvaćeni neutralnim nivoima provodne zone, tj. prelaze u stanje sa nižom energijom. Na taj način

će "rep" valentne zone imati pozitivno naelektrisana lokalizovana prazna stanja iznad Fermijevog nivoa, a "rep" provodne zone - negativno naelektrisane nivoe popunjene elektronima.

Predloženi model omogućava da se kvalitativno objasni niz eksperimentalnih rezultata, a istovremeno daje elemente za produbljivanje teorijskih postavki. Sa zadovoljavajućom tačnošću ovim modelom se može objasniti aktivacioni karakter provodnosti i njen tip, zavisnost fotoprovodnosti od frekvencije, rekombinaciono zračenje, radijaciona stabilnost, efekti jakog polja, kontaktne omske karakteristike i niz drugih pojava u amorfnim poluprovodnicima /103/.

U modelu CFO je značajno uvođenje pojma *"pukotina pokretljivosti*" (slika 5.3.b) koja je analogna zabranjenoj zoni u kristalu i kao što je već pomenuto, ograničena je energijama  $E_C$  i  $E_V$ . To je od suštinskog značaja, jer bi u realnim sistemima repovi lokalizovanih stanja u potpunosti prekrili interval  $E_C - E_V$ , tako da bi zabranjena zona, proistekla iz odsustva energijskih nivoa, bila eliminisana. Pri prolasku kroz ove granične vrednosti, pokretljivost nosilaca se menja i do hiljadu puta, što je uslovljeno različitim karakterom transporta nosilaca naelektrisanja u neuređenim sistemima. Moglo bi se uprošćeno reći da je energijski procep u neuređenim sistemima, analogan zabranjenoj zoni kod kristala, posledica odsustva pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u tom području.

Međutim, modelom CFO se ne može objasniti različit znak provodnosti koji sledi iz odredjivanja termo-elektromotorne sile i Hallovog efekta i ne postoji saglasnost



Slika 5.4. Raspodela gustine stanja prema Davis-Mottovom modelu

sa rezultatima merenja provodnosti u promenljivim električnim poljima i njene temperaturne zavisnosti /103/. Sem toga, interpretacija visoke transparentnosti pomenutih halkogenidnih stakala u optičkom intervalu nema čvrstu osnovu u postavkama ovog modela.

E. A. Davis i N. F. Mott su publikovali 1970. godine modifikaciju CFO modela koja bi pružila šire mogućnosti za interpretaciju nekih pomenutih fenomena. Naime, predložili su drugu konfiguraciju raspodele gustine stanja po energijama (slika 5.4) /104/.

U ovom slučaju polazna hipoteza je da u blizini sredine zabranjene energijske zone, odnosno oko sredine pukotine pokretljivosti, postoji dovoljno uska zona lokalizovanih stanja (reda veličine 0.1 eV) u kojoj je gustina stanja toliko velika da fiksira Fermijev nivo u tom energijskom području u dovoljno širokom temperaturnom intervalu.
Ova stanja potiču od defekata u strukturi (prekinute veze, primese) čiji broj zavisi od metoda dobijanja uzorka i odgreva koji potom sledi. Lokalizovana stanja izmedju  $E_C$  i  $E_A$ , a takođe između  $E_B$  i  $E_V$  se interpretiraju kao fluktuacioni nivoi povezani sa narušavanjem uređenja dugog dometa. Model pretpostavlja postojanje realne pukotine u kojoj je gustina lokalizovanih nivoa praktično jednaka nuli, što sledi iz zahteva da su prvi koordinacioni broj i srednje međuatomsko rastojanje očuvani pri prelasku materijala iz kristalnog u amorfno stanje. Ukoliko je  $E_B - E_V < E_C - E_A$ , Fermijev nivo se pomera bliže valentnoj zoni.

Ovaj model bolje objašnjava transparenciju pri energijama fotona manjim od apsorpcione granice. Na postavkama ovog modela se bazira i objašnjenje mehanizma provodnosti kod amorfnih poluprovodnika pri naizmeničnoj struji i skokovite provodnosti pri jednosmernoj struji na niskim temperaturama.

## 5.2. Disperzija indeksa prelamanja

Na slici 5.5.a je prikazana teorijska kriva zavisnosti indeksa prelamanja od talasne dužine (frekvencije svetlosti) - *disperzija*. Zapaža se da indeks prelamanja raste sa porastom frekvencije do izvesnog maksimum, a zatim naglo opada i potom opet počinje da raste, što se može ponoviti više puta. Fenomen ovog postepenog porasta indeksa prelamanja sa porastom frekvencije naziva se *normalna disperzija*, a fenomen naglog opadanja je *anomalna disperzija*, koja je uvek praćena izrazitom apsorpcijom svetlosti. Veličina apsorpcije okarakterisana je vrednošću koeficijenta absorpcije k, čija je zavisnost od frekvencije svetlosti prikazana na slici 5.5.b. Visoke vrednosti koeficijenta absorpcije poklapaju se sa oblašću anomalne disperzije.

Pokazalo se da efekti disperzije, ali i rasejanja, apsorpcije i emisije svetlosti predstavljaju rezultat uzajamnog dejstva elektromagnetnog polja upadnog zračenja sa naelektrisanim česticama posmatrane supstance, te nije bilo moguće objasniti ove pojave samo na osnovu *Maxwell-Lorentzove teorije* bez dopunskog atomističkog tumačenja.

Za elementarno tumačenje ovih optičkih pojava potrebno je formulisati neki pogodan model baziran na atomističkoj strukturi i na tome se zasniva molekularna optika. Tako je formulisan *model oscilovanja elektrona*, gde se pretpostavlja da elektroni vrše oscilatorno kretanje oko svojih ravnotežnih položaja pod uticajem izvesne "kvazielastične" sile i električnog polja upadne svetlosti kao prinudne sile, a u slučaju anomalne disperzije svetlosti na njih dejstvuje i izvesna "otporna" sila. Pri tome u klasičnoj fizici se ne postavlja pitanje kakava je priroda ovih sila koje dejstvuju na

elektrone i uzima se da se elektroni, kao i druge čestice pokoravaju zakonima klasične mehanike.



Slika 5.5. Indeks prelamanja (a) i koeficijent absorpcije (b) u funkciji frekvencije svetlosti

Dosledno tumačenje ovih pojava moguće je samo na bazi kvantne mehanike. S obzirom da ne postoje nikakve "kvazielastične" i "otporne" sile u atomima, korektna teorija disperzije mora da uzme u obzir samo realno postojeće sile i da na takve atomske sisteme primeni zakone kvantne mehanike. Na taj način formulisana teorija dobijenim rezultatima pokazala je da se atomi i molekuli neke supstance u odnosu na disperziju svetlosti, u prvoj aproksimaciji, ponašaju tako da ova supstanca predstavlja *skup linearnih oscilatora* sa različitim sopstvenim frekvencijama i koeficijentima amortizacije koji se pokoravaju zakonima kretanja klasične mehanike. U klasičnoj teoriji ove sopstvene frekvencije i koeficijente amortizacije treba smatrati za formalno uvedene konstante.

U oblasti normalne disperzije (oblast u kojoj je za funkciju  $n = n(\lambda)$  ispunjen uslov da je  $dn/d\lambda < 0$ ) zavisnost indeksa prelamanja n od talasne dužine  $\lambda$  se može predstaviti na sledeći način /4/:

$$n^{2} - 1 = \frac{\sum_{i} A_{i} \lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{i}^{2}}$$
(5.1)

gde je  $\lambda_i$  talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija u datoj sredini,  $A_i$  - empirijske konstante ili "sile oscilatora".

Za određivanje parametara  $A_i$  i  $\lambda_i$  neophodna su izuzetno precizna merenja indeksa prelamanja u što je moguće široj spektralnoj oblasti.

Jasno je da na parametre  $A_i$  i  $\lambda_i$ , pa prema tome i na disperziju bitno utiče struktura materijala, uslovi sinteze, kao i spoljašnji uticaji (prvenstveno temperatura) /105, 106/. Variranjem sastava i uslova sinteze moguće je dobiti halkogenidne amorfne poluprovodničke materijale sa negativnim ili pozitivnim temperaturnim koeficijentom indeksa prelamanja. Pokazano je da se kod halkogenidnih stakala sa povećanjem maksimlne temperature sinteze i brzine hlađenja vrednosti indeksa prelamanja materijala smanjuju /107/.

Obzirom da, generalno, halkogenidna stakla imaju vrlo složen sastav i strukturu, veoma je teško ustanoviti odgovarajuće korelacije.

Da bi se modeliralo optičko ponašanje ispitivanih stakala na bazi teorije elektronskih oscilatora, posmatra se idealno staklo. U tom slučaju vezani i lokalizovani elektroni su isključeni iz procesa. Uz pretpostavku da dominantni valentni elektroni osciluju sa veoma bliskim, praktično istim frekvencijama, relacija 5.1 se svodi na običnu algebarsku jednačinu:

$$\mathbf{n}^{2} - 1 = \sum_{i} \mathbf{A}_{i} \cdot \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{0}^{2}} = \mathbf{A} \cdot \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{0}^{2}}$$
(5.2)

gde je sa A obeležena *ukupna sila oscilatora elektronskog sistema*, a  $\lambda_0$  talasna dužina koja odgovara *sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija*.

Da bi se odredile vrednosti A i  $\lambda_0$  polazi se od linearizacije jednačine 5.2 na oblik:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A}\lambda^2 - \frac{1}{A}\lambda_0^2$$
(5.3)

te se iz linearne zavisnosti  $\frac{\lambda^2}{n^2-1}$  od  $\lambda^2$  mogu odrediti ovi parametri.

Za karakterizaciju optičkih sistema koji ne zadržavaju konstantnim optička svojstva pri neravnomernoj izmeni temperature, neophodno je poznavati termooptičke karakteristike stakla.

Ukoliko temperatura optičkih elemenata u celokupnoj zapremini stakla nije ista i nije konstantna, to dovodi do deformacije talasnog fronta i pogoršavanja kvaliteta slike. Takva deformacija se naziva *termotalasna aberacija*. Uticaj optičkog materijala na deformaciju talasnog svetlosnog fronta na račun izmene indeksa prelamanja materijala i geometrijskih razmera optičkih elemenata pri nehomogenoj raspodeli temperature u njima, u prvoj aproksimaciji može se okarakterisati vrednošću termotalasne konstante (W) /108/:

$$W = \gamma + \alpha_L \ (n-1) \tag{5.4}$$

gde je  $\gamma$  - termički koeficijent indeksa prelamanja  $\Delta n/\Delta T$ ,  $\alpha_L$  - koeficijent linearnog širenja.

Stakla sa minimalnom termotalasnom konstantom povoljna su za korišćenje u specijalnim optičkim sistemima.

Temperaturna zavisnost indeksa prelamanja može se predstaviti izrazom oblika /109, 110/:

$$\frac{l}{n^{3}}\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{l}{6} \left\{ \frac{l}{R}\frac{\Delta R}{\Delta T} - 3\frac{l}{I}\frac{\Delta l}{\Delta T} \right\}$$
(5.5)

gde je R - koeficijent refrakcije atoma,  $\Delta l/(l \cdot \Delta T)$  - koeficijent temperaturnog linearnog širenja.

Prvi član u ovom izrazu karakteriše izmene *n* na račun izmena refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, tj. meru elektronske polarizacije. Ovaj član je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale. Druga komponenta je odgovorna za toplotno širenje materijala. Značajno je da se u slučaju halkogenidnih stakala mogu dobiti materijali kako sa pozitivnim, tako i nultim ili čak negativnim vrednostima  $\Delta n/\Delta T$ .

Disperzija indeksa prelamanja  $n(\omega)$  amorfnih materijala može se fitovati pomoću relacije Wemple i DiDomenika /111/:

$$n^{2}(\omega) = I + \frac{E_{d}E_{o}}{E_{o}^{2} - (\hbar\omega)^{2}}$$
(5.6)

gde su  $E_o$  i  $E_d$  fitujuće konstante kao mere energije, odnosno sile jednostrukog oscilatora. Ako se grafički predstavi zavisnost  $(n^2-1)$  od  $(\hbar\omega)^2$  i fituje na pravu liniju konstante  $E_o$  i  $E_d$  se mogu direktno odrediti iz nagiba  $(E_d E_o)^{-1}$  i odsečka  $E_o/E_d$  na vertikalnoj osi.

Pokazano je da za fitujuću konstantu E<sub>d</sub> važi jednostavna empirijska relacija:

$$E_d = \beta N_C Z_a N_e[eV] \tag{5.7}$$

gde je  $\beta$  - konstanta koja za kovalentne kristale i amorfne materijale iznosi 0.37±0.04 eV, N<sub>C</sub> - koordinacioni broj katjona, Z<sub>a</sub> - valenca anjona, a N<sub>e</sub> efektivni broj valentnih elektrona po anjonu.

# 5.3. Disperzija indeksa prelamanja stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>

Ispitivanja disperzije indeksa prelamanja stakala  $Sb_{27}As_{10}S_{48}I_{15}$  i  $Sb_{17}As_{20}S_{48}I_{15}$ su pokazala da ovi materijali u oblasti bliskog IC zračenja poseduju normalnu disperziju i visoke vrednosti indeksa prelamanja, čak oko 3 /112/. Iz tog razloga, budući da se ovolike vrednosti indeksa prelamanja ne mogu izmeriti standardnim refraktometrima, u ovom radu je, u te svrhe, korišćena *direktna metoda prizme*.

Na slici 5.6 data je šema odgovarajuće aparature koja direktnom metodom prizme omogućuje merenja vrednosti indeksa prelamanja i njegove disperzije.



Slika 5.6. Šema aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja direktnom metodom prizme: 1-ksenonska lampa, 2, 6 i 7 sočiva. 3 i 5 ulazna i izlazna pukotina, 4-monohromator, 8-uzorak u obliku polirane prizme, 9-fotodiode, 10-pisač

Eksperiment zahteva preciznu izradu pravougle trostrane prizme sa izuzetno dobro obrađenim i poliranim površinama. Ukoliko se obezbedi da zrak pada normalno na stranicu prizme (slika 5.7), standardna jednačina prelamanja se transformiše u oblik:

$$n = n(\lambda) = \frac{\sin(\delta + \varphi)}{\sin(\varphi)}$$
(5.8)

gde je  $\delta$  ugao skretanja prelomljenog zraka u odnosu na pravac upadnog snopa, a  $\varphi$  ugao prizme.

Relacija 5.8 ukazuje da se određivanje indeksa prelamanja svodi na određivanje ugla prizme i merenja ugla skretanja.

Pri ovome treba imati u vidu da maksimalan ugao prelamanja  $(\delta + \varphi)$ , može biti samo  $\pi/2$ , jer za veće



Slika 5.7. Prelamanje svetlosnog zraka na prizmi

vrednosti zrak ne napušta prizmu u tački A, kako je to dato na slici 5.7. Za taj granični slučaj sledi da je:

$$\varphi_{max} = \arcsin(1/n) \tag{5.9}$$

Poslednja relacija ukazuje da se prilikom izrade prizme mora proceniti maksimalna očekivana vrednost za indeks prelamanja i time limitirati moguća vrednost ugla prizme. Samo njegovo određivanje ima isti značaj za tačnost određivanja indeksa prelamanja kao i merenje ugla skretanja. Najčešće se ugao prizme dovoljno precizno određuje optičkim goniometrom.

Dakle, priprema uzoraka za merenja disperzije indeksa prelamanja se sastojala u tome da se, pomoću specijalnog držača (slika 5.8) i prahova različite krupnoće, izbruse prizme, a potom da im se strane fino ispoliraju. Za to su korišćeni abrazivi za fino poliranje kao i finalno poliranje na svili.



Slika 5.8. Držač za uzorak koji omogućuje da se šlifovanjem naprave željene prizme



Slika 5.9. Prizma uzorka pričvršćena za goniometarsku glavu

Pripremljena prizma se lepi na goniometarsku glavu (slika 5.9). Ugao prizme  $\varphi$  između optički poliranih površina prizmi je određen metodom refleksije dvokružnim optičkim goniometrom Enraf Nonius Y-881, sa tačnošću od ±1°. Od sintetisanih stakala pripremljene su prizme dimenzija reda 5 mm, čiji su uglovi bili 15, 15.01, 15.30, 15.17 i 15.67 za stakla sa x = 0, 12, 22, 32 *i* 37 *at*% antimona u svom sastavu respektivno.

Kao izvor zračenja je korišćena ksenonska lampa pod visokim pritiskom Osram XBO 450W. Sabirnim sočivima se svetlost fokusira na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2. Kolimisana monohromatska svetlost pada normalno na površinu prizme napravljene od ispitivanog materijala. Za detekciju prelomljenog snopa korišćene su Si i Ge fotodiode.

Tela fotodioda su čvrsto vezana za pokretni deo XY plotera Philips PM 8120. Ova konstrukcija omogućava pomeranje detektora duž x ose plotera, pri čemu se, istovremeno, signal sa detektora vodi na vertikalni ulaz plotera i, na taj način, obezbeđuje simultano zapisivanje intenziteta fotostruje pri pomeranju diode duž x ose.

Kao što se može videti sa slike 5.6 ugao skretanja  $\delta$  određuje se iz izmerenih vrednosti udaljenosti prizme od detektora l i udaljenosti između pikova sa i bez prizme s, preko relacije:

$$\delta = \operatorname{arctg} \frac{s}{l} \tag{5.10}$$

Merenja disperzije indeksa prelamanja izvršena su na staklima iz ispitivanog sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za x = 0, 12, 22, 32 i 37 at %.

Vrednosti indeksa prelamanja za različite talasne dužine prikazane su u tabeli 5.1. Može se zapaziti da na nekim talasnim dužinama nije bilo moguće odrediti vrednosti indeksa prelamanja kod svih uzoraka, a što je posledica njihove različite transparentnosti i eksperimentalnih poteškoća vezanih za pripremu prizmi sa dovoljno malim uglovima, odnosno sa dovoljno malom debljinom na samom vrhu prizme.

Grafički prikaz disperzije indeksa prelamanja za ispitivane uzorke prikazan je na slici 5.10.

Kao što se može videti sa slike 5.10, vrednosti indeksa prelamanja rastu sa povećanjem udela antimona u sastavu ispitivanih stakala, što je pokazano i za sastave  $Sb_{27}As_{10}S_{48}I_{15}$  i  $Sb_{17}As_{20}S_{48}I_{15}$  /112/.

2(nm)	n				
<i>x</i> (IIII)	x = 0	x = 12	x = 22	x = 32	x = 37
600	-	2.694(23)	-	-	-
650	-	2.632(22)	-	-	-
700	2.491(20)	2.592(22)	2.79(3)	-	-
750	2.463(20)	2.562(22)	2.76(3)	2.977(26)	3.034(26)
800	2.435(19)	2.532(21)	2.73(3)	2.937(25)	2.986(25)
850	2.425(19)	2.520(21)	2.71(3)	2.912(25)	2.958(25)
900	2.416(19)	2.507(21)	2.69(3)	2.880(25)	2.923(25)
950	2.406(19)	2.495(21)	2.67(3)	2.864(24)	2.898(24)
1000	2.396(19)	2.485(21)	2.67(3)	2.843(24)	2.886(24)
1050	-	-	2.66(3)	2.847(24)	2.873(24)
1100	2.377(19)	2.474(21)	2.65(3)	2.843(24)	2.860(24)
1150	2.367(19)	2.470(21)	2.65(3)	2.837(24)	2.854(24)
1200	2.367(19)	2.470(21)	2.64(3)	2.826(24)	-
1250	2.357(19)	2.467(21)	2.64(3)	2.819(24)	-
1300	2.347(18)	2.463(21)	2.64(3)	2.812(24)	-
1350	2.347(18)	2.457(21)	2.63(3)	2.809(24)	-
1400	2.347(18)	2.451(21)	2.62(3)	2.809(24)	-
1450	2.347(18)	2.451(21)	2.62(3)	2.798(24)	-
1500	2.347(18)	2.451(21)	2.614(29)	2.798(24)	-
1550	2.337(18)	2.451(21)	2.614(29)	2.791(23)	-
1600	2.337(18)	2.448(21)	2.62(3)	2.788(23)	-
1650	2.337(18)	2.444(20)	-	2.791(23	-
1700	2.337(18)	2.438(20)	-	2.788(23)	-
1750	2.337(18)	2.438(20)	-	-	-
1800	2.337(18)	2.438(20)	-	2.781(23)	-
1850	2.337(18)	2.438(20)	-	-	-
1900	2.337(18)	2.438(20)	-	-	-

Tabela 5.1. Izmerene vrednosti indeksa preamanja za različite talasne dužine za uzorke iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ 



*Slika 5.10. Disperzija indeksa prelamanja za stakla iz sistema*  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ : *1)* x=0, *2)* x=12, *3)* x=22, *4)* x=32, *5)* x=37 at%

Za analizu ponašanja indeksa prelamanja kao funkcije sastava materijala, izabrana je prva vrednost talasne dužine na granici vidljivog dela spektra na kojoj je eksperimentalna postavka omogućila da se izmere parametri za sve ispitivane sastave. Na talasnoj dužini od 750 nm, za ispitivani sistem Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> vrednosti indeksa prelamanja se kreću u intervalu od 2.463(20) za sastav bez Sb, do 3.034(26) za sastav bez As, slika 5.11. Pri tome je zavisnost od sastava fitovana na linearnu:

$$n = 2.43(4) + 0.0161(16) \cdot x \tag{5.11}$$

gde je x dato u at% udela antimona u sastavu stakala.

Ovakva funkcionalna zavisnost ukazuje, kao što su i druga merenja pokazala da se sintetisana stakla u odabranom preseku ponašaju kao čvrsti rastvori /22/.



Slika 5.11. Zavisnost indeksa prelamanja za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  na talasnoj dužini od 750 nm

Polazeći od relacije 5.3, kako je već rečeno, mogu se odrediti i parametri: Aukupna sila oscilatora elektronskog sistema, kao i talasna dužina svojstvenih oscilacija elektrona. Na slici 5.12 prikazana je linearizacija indeksa prelamanja za ispitivane sastave.

Vrednosti, na ovaj način proračunatih parametara A i  $\lambda_0$  i vrednosti energija  $(E_{osc})$  i frekvencija  $(v_{osc})$  sopstvenih oscilacija prikazane su u tabeli 5.2.

x (at %)	$\lambda_0 $ (nm)	$E_{osc}(eV)$	$\nu_{\rm osc} \left( \cdot 10^{14}  {\rm Hz} \right)$	А
0	286(3)	4.3	10.5	4.335(8)
12	272(9)	4.6	11.0	4.819(28)
22	286(3)	4.3	10.5	5.634(13)
32	299(4)	4.2	10.0	6.544(17)
37	342(4)	3.6	8.8	6.477(29)

Tabela 5.2. Vrednosti talasnih dužina, energija i frekvencija oscilovanja elektrona i sile oscilatora za stakla iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> na sobnoj temperaturi



Slika 5.12. Linearizacija disperzije indeksa prelamanja za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  za: 1) x=0, 2) x=12, 3) x=22, 4) x=32 i 5) x=37 at%

Proračuni su pokazali da se frekvencije elektronskih oscilatora, za ispitivane uzorke nalaze u UV oblasti i pokazuju tendenciju opadanja pri zameni atoma As atomima Sb u sastavu stakala, što je u saglasnosti sa ranije određenim vrednostima za stakla ovog sistema /112/.

#### 5.4. Apsorpcija i transparencija

Dijapazon visoke transparencije tipičnih halkogenidnih stakala je ilustrovan na slici 5.13 /113/.

Očito je da postoji potpuna apsorpcija negde u vidljivom delu spektra i niz apsorpcionih pikova u bliskom infracrvenom (IC), u standardnom IC i dalekom IC području ( $\tilde{v} < 600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dugotalasnu granicu intervala optičke propustvljivosti izaziva apsorpcija vezana za kombinovane i složene oscilacije (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja. Pri daljem povećavanju talasnih dužina počinje kontinualni spektar fononske apsorpcije kao posledica neuređene strukture stakla (odsustvo daljeg uređenja).

U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva *se apsorpcionom granicom* (apsorpcioni kraj ili ivica) i odgovara širini optički zabranjene zone /4/.

Značajno je istaći da ozračivanje halkogenidnih stakala svetlošću čija je talasna dužina u blizini apsorpcione granice, može da izazove različite efekte kao što su fotoprovodnost, fotoluminescencija (posledica postojanja lokalizovanih nivoa defekata u zabranjenoj zoni), fotohemijske reakcije, fotostrukturne transformacije i slično.



Slika 5.13. Transparentni spektar stakla GeS<sub>2</sub>

Kao što je poznato, prostiranje elektromagnetnog zračenja kroz materijal zavisi od njegove strukture i sastava, ali i od temperature, pritiska i uticaja električnog i magnetnog polja. Merenja odgovarajućih efekata u kristalnim poluprovodnicima daju informaciju o zonskoj strukturi i energijskim nivoima. Osnovne formule za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnosi između koeficijenta refleksije i transparencije, mogu se, uz eventualne korekcije, analogno primenjivati i u amorfnim sistemima /4, 8, 103, 114/.

S obzirom da se optička svojstva kristalnih poluprovodničkih materijala mogu analizirati polazeći od opšteg izraza za jednoelektronsku kompleksnu dielektričnu propustljivost, to se čini i u tretiranju amorfnih materijala. Pri tome se mora voditi računa o činjenici da osobenosti oblika gustine energijskih stanja mogu da uzrokuju razlike u optičkim spektrima amorfne i kristalne faze. Treba istaći da se kod nekih amorfnih poluprovodničkih materijala sreću mala odstupanja u raspodeli dužina i uglova hemijskih veza u odnosu na identične strukturne jedinice kod kristala. U tim slučajevima često su razlike u karakteristikama optičkih spektara zanemarljive.

Saglasno kvantnoj mehanici, Šredingerova jednačina daje rešenje za talasnu funkciju  $\Psi$  elektromagnetnog talasa. Za jednodimenzioni slučaj, jednačina ravnog elektromagnetnog talasa koji se prostire kroz nemagnetni i optički izotropan materijal u pravcu x-ose ima oblik /115/:

$$\Psi = A e^{2\pi i v \left(t - \frac{n_k x}{c}\right)}$$
(5.12)

gde je v frekvencija talasa čija je talasna funkcija, a c brzina svetlosti u vakuumu.

Veličina  $n_k$  predstavlja kompleksni indeks prelamanja koji se može napisati preko realnog i imaginarnog dela kao:

$$n_k = n - ik \tag{5.13}$$

gde je sa *n* označen *standardni indeks prelamanja* kojim se karakteriše disperzija, a sa *k indeks apsorpcije* koji karakteriše ekstinkciju.

Na taj način se talasna funkcija može transformisati u sledeći oblik:

$$\Psi = A e^{-2\pi v \frac{kx}{c}} e^{2\pi i v \left(t - \frac{nx}{c}\right)}$$
(5.14)

Odnos c/n predstavlja faznu brzinu v, pa je količnik c/vn talasna dužina  $\lambda$ . Otuda sledi da se izraz 5.14 može napisati u formi:

$$\Psi = A e^{-\frac{\alpha x}{2}} e^{2\pi i v \left(t - \frac{x}{v}\right)}$$
(5.15)

Uvedena veličina  $\alpha$  se naziva *koeficijent apsorpcije* i sa indeksom ekstinkcije *k* je povezan na sledeći način:

$$\alpha = \frac{4\pi vk}{c} = \frac{4\pi k}{n\lambda} = \frac{4\pi k}{\lambda_o} = 4\pi k \widetilde{v}_o$$
(5.16)

U relaciji 5.16  $\lambda_0$  je talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji  $\nu$ .

Na osnovu relacija klasične teorije elektrodinamike koeficijent apsorpcije se može povezati sa relativnom dielektričnom propustljivošću  $\varepsilon$  i električnom provodljivošću  $\sigma$ . Pošto je:

$$\varepsilon = n^2 - k^2$$
 i  $\sigma = 4\pi \, vnk\varepsilon_o$  (5.17)

dobija se da je

$$\alpha = \frac{\sigma}{n\lambda v\varepsilon_o} = \frac{\sigma}{nc\varepsilon_o}$$
(5.18)

Eksperimentalno se može meriti ili intenzitet elektromagnetnog talasa koji se reflektuje od površine uzorka, ili intenzitet talasa koji prođe kroz uzorak.

Ako je upadni snop elektromagnetnog zračenja intenziteta  $I_0$ , reflektovani snop intenziteta  $I_R$ , propušteni snop intenziteta  $I_T$  i apsorbovani intenziteta  $I_A$ , za slučaj višestruke refleksije na uzorku konačne debljine d (za  $d \sim \alpha^{-1}$ ), refleksija R, transparencija T i apsorpcija A se definišu na sledeći način /116/:

$$R = \frac{I_R}{I_o} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}}$$
(5.19)

$$T = \frac{I_T}{I_o} = \frac{(1-r)^2 \ e^{-\alpha d}}{1-r^2 \ e^{-2\alpha d}}$$
(5.20)

$$A = \frac{I_A}{I_o} = (1 - r) \frac{1 - e^{-\alpha d}}{1 - r e^{-\alpha d}}$$
(5.21)

gde je r - koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji, a d - debljina uzorka. Ovako uveden koeficijent refleksije r je povezan sa indeksima n i k na sledeći način:

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(5.22)

Ukoliko je  $\alpha\lambda \leq l$ , veličina koeficijenta k praktično ne utiče na r. To bi podrazumevalo da kada nema apsorpcije, važi da je R+T=l i da se problem značajno pojednostavljuje. Ipak, mora se skrenuti pažnja na činjenicu da se na eksperimentalnim krivama zavisnosti  $R=R(\lambda)$  i  $T=T(\lambda)$  ispoljavaju interferencioni efekti. Za veoma male vrednosti  $\alpha$  (na primer,  $\alpha \leq l0^{-2}$  cm<sup>-1</sup>), apsorpcija se može zanemariti (A=0), a izrazi za refleksiju i transparenciju dobijaju sledeći oblik:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2+1}; \qquad T = \frac{2n}{n^2+1} \equiv T_o$$
(5.23)

Ako su eksperimentalni uslovi takvi da su interferencioni efekti unutar samog uzorka zanemarljivi, odnosno da nestaje udeo vezan za višestruku refleksiju zbog jake apsorpcije svetlosti u uzorku ( $R \cong r$ ), koeficijent transparencije se može izraziti kao:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$
(5.24)

Po pravilu će ova relacija biti relevantna u slučajevima kada je  $\alpha d > 1$ . To znači da se na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji *T* i refleksiji R = r, može izračunati  $\alpha$ . Sa druge strane, ukoliko je vrednost indeksa prelamanja *n* poznata veličina (a *k* se može zanemariti pri  $\lambda < 10 \mu m$  i  $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), na osnovu date relacije može se proceniti vrednost za *r*.

Tada je potpuni izraz za apsorpcioni koeficijent:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}$$
(5.25)

Često se koriste samo približni izrazi za transparenciju, odnosno koeficijent apsorpcije, s obzirom da je  $exp(-2\alpha d) \le exp(-\alpha d)$ , pa se za ovaj slučaj dobija /117/:

$$T = (1 - R)^2 \ e^{-\alpha d}$$
(5.26)

Značajno je istaći da se apsorpcioni koeficijent može odrediti iz merenih vrednosti transparencije čak i ako je koeficijent refleksije nepoznat. Naime, ukoliko se najpre odredi  $T_0$  u spektralnoj oblasti u kojoj je veličina  $\alpha$  veoma mala, tada se može iskoristiti sledeća relacija:

$$T = T_o \ e^{-\alpha d} \tag{5.27}$$

Ovakvim postupkom može se odrediti apsorpcioni koeficijent  $\alpha \ge 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , a ako eksperimentalna postavka omogućuje da se eliminiše refleksija, tada se može  $\alpha$  odrediti do vrednosti od  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}/118/$ .

Eksperimentalno se najčešće određuje relativna transparencija, koja se definiše kao odnos između transmitovanog dela upadnog snopa u nekom trenutku vremena t i transmitovanog intenziteta u trenutku t = 0:

$$T_r = \frac{I_{tt}}{I_{t0}} \tag{5.28}$$

Gornja granica određivanja apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja transparencije najčešće je  $\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . U tom slučaju su za registrovanje  $T_0 \approx 1 \%$ neophodni uzorci debljine 0.1 mm, dok za  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  uzorci moraju biti reda veličine 1 µm. U vezi sa širokom primenom stakala kao optičkih sredina, veoma su značajna ispitivanja apsorpcije vezane za kombinovane oscilacije u dugotalasnom delu spektra.

#### 5.4.1. Apsorpciona granica

U vidljivom delu spektra kriva apsorpcije za mnoge amorfne poluprovodnike  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) ima sličan tok (slika 5.14).



Slika 5.14. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona za staklo As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Kao što se sa slike 5.14 /119/ može videti, ovakav spektar se može podeliti na tri oblasti. Prva, označena kao (1) predstavlja kraj apsorpcije, odnosno niskoenergijski deo uslovljen defektnim stanjima, druga (2) je Urbahovski deo "dugotalasnog repa", a treću (3) karakteriše jaka apsorpcija.

Optička apsorpcija u niskoenergijskoj oblasti se može opisati relacijom tipa:

$$\alpha = const \cdot e^{\frac{hv}{E_i}}$$
(5.29)

Veličina  $E_t$  se do temperature omekšavanja neuređenog sistema može odrediti kao  $E_t \approx 0.8/kT / 120/.$ 

U ovom delu nagib krive optičke apsorpcije ne zavisi od temperature, izuzimajući slučajeve kada se radi o vrlo visokim temperaturama.

Kod većine amorfnih poluprovodnika, za apsorpcionu granicu u oblasti (2) i pri  $\alpha < 10^3$  cm<sup>-1</sup>, empirijski je utvrđena eksponencijalna zavisnost koeficijenta apsorpcije  $\alpha$  od energije fotona /121/:

$$\alpha(E,T) = \alpha_o \ e^{\frac{E - E_s^o}{\Gamma(T,X)}}$$
(5.30)

gde je  $\Gamma(T,X)$ - konstanta svakog konkretnog sistema koja određuje nagib apsorpcionog kraja, odnosno ukazuje na širinu eksponencijalnog repa; *X*-parametar strukturne neuređenosti; *T*-temperatura. Oznaka  $E_g^o$  se odnosi na tzv. *širinu optički*  *zabranjene zone*. Konstanta  $\alpha_0$  je eksperimentalno determinisan parametar i odgovara koeficijentu apsorpcije pri hv =  $E_g^o$ .

Treba istaći da je, po pravilu,  $E_t > \Gamma$ . Utvrđeno je da eksponencijalna zavisnost apsorpcionog koeficijenta prikazana kao linearna funkcija  $ln \alpha$  od hv ima u prvoj oblasti manji nagib od Urbahovog kraja, a prelom od većeg ka manjem nagibu se javlja u delu veoma malih vrednosti koeficijenta apsorpcije ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) /120/.

Relacija 5.30 predstavlja F.Urbachovo pravilo ili tzv. apsorpcioni kraj Urbacha. Pretpostavlja se da su za apsorpciju u ovoj oblasti odgovorni prelazi iz stanja u "repu" zone sa "lokalizovanih" stanja u blizini vrha valentne zone u "delokalizovana (rasplinuta) " u blizini dna provodne zone /121/.

Postoji nekoliko različitih pristupa kojima je pokušano da se objasni ovakvo ponašanje kraja optičke apsorpcije. U principu mogu se izdvojiti tri prilaza u tumačenju kratkotalasne granice /122, 123, 124/:

- interakcija vezanog eksitona sa oscilacijama rešetke,
- uticaj mikroelektričnog polja koje je posledica postojanja naelektrisanih primesa,
- širenje eksitonskih linija pri interakciji sa električnim poljem.

Kraj sopstvene apsorpcije kod većine halkogenidnih stakala se pri povećanju temperature sinteze ili brzine hlađenja rastopa pomera u oblast viših energija. Naime, ovi eksperimentalni faktori značajno utiču na strukturnu neuređenost stakla, a to se potom odražava na položaj i nagib kraja optičke apsorpcije.

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

$$\alpha(v) hv = B \left(hv - E_g^o\right)^m \tag{5.31}$$

gde je  $E_g^o$  širina optički zabranjene zone, a eksponent *m* uzima vrednosti 2 ili 3 u zavisnosti da li je prelaz dozvoljen ili zabranjen po kvantnomehaničkim pravilima. Parametar *B*, koji se u novijim radovima zove parametar neuređenosti zavisi od indeksa prelamanja (*n*) konkretnog sistema i minimalne vrednosti elektroprovodnosti ( $\sigma_{min}$ ). Prema istraživanjima Motta i Davisa, ovaj predeksponencijalni faktor se može izraziti kao /103, 104, 125/:

$$B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{n\,c\,\Delta E}\tag{5.32}$$

gde je c - brzina svetlosti, a  $\Delta E$  širina repa lokalizovanih stanja.

Smatra se da je apsorpcija u ovom intervalu uslovljena prelaskom elektrona iz rasplinutih (delokalizovanih) stanja valentne zone na delokalizovana stanja provodne zone. Snažna apsorpcija je karakteristična iza treće označene oblasti kada se pređe u deo visokih energija. Pojava apsorpcionih maksimuma u ovom delu odražava strukturu gustine stanja u valentnoj i provodnoj zoni.

Kraj fundamentalne apsorpcije za većinu amorfnih poluprovodnika podvrgava se eksponencijalnoj zakonitosti, tj.  $ln \alpha \sim hv$ . Eksperimentalne teškoće se javljaju zbog potrebe da se merenja vrše na vrlo tankim uzorcima, a sa velikom verovatnoćom se očuvava ovakva zakonitost samo za masivna stakla dobijena iz rastopa.

#### 5.4.2. Određivanje širine optički zabranjene zone

Veličina energijskog procepa je bitna karakteristika materijala. Energija elektromagnetnog zračenja u intervalu vidljive svetlosti (*340-780nm*) pokriva područje od *1,55 eV* do *3,65 eV*. To pruža mogućnosti da se zabranjena zona proceni i karakteriše merenjima vezanim za optički deo spektra, odnosno da se na ovaj način odredi *širina optički zabranjene zone*.

Ovi eksperimenti se po pravilu baziraju na snimanju transparencije ispitivanog uzorka u zavisnosti od talasne dužine, te se ponašanje koeficijenta apsorpcije određuje kao funkcija  $\alpha = \alpha(\lambda)$ .

Kod neuređenih sistema problem određivanja širine optički zabranjene zone  $E_g$  je relativno komplikovan, a uslovljen je pre svega složenošću disperzione zavisnosti koeficijenta apsorpcije u oblasti kratkotalasnog kraja transparencije.

U praksi se često koristi prilaz prema Štukeu, koji polazi od činjenice da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. Nakon unošenja popravke za izmenu procepa sa temperaturom, položaj praga pokretljivosti kod mnogih materijala odgovara koeficijentu apsorpcije reda veličine 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> /126/.

Na slici 5.15.a /127/, ilustrovana je primena ovakvog pristupa na primeru stakla  $As_2S_3$ , pri čemu je procenjena širina optičkog energijskog procepa na 2,43 eV.



Slika 5.15. Procena optičke širine zabranjene zone preko praga pokretljivosti (a) i ekstrapolacijom linearnog dela koeficijenta apsorpcije (b) kod amorfnog  $As_2S_3$ 

Drugi pristup da se odredi *širina optički zabranjene zone* je ekstrapolacija linearnog dela krive  $\sqrt{\alpha(hv)}$ . Na slici 5.15.b ovo je ilustrovano takođe na primeru amorfnog As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Treba naglasiti da se ovo smatra za grub pristup i da su tako dobijene vrednosti po pravilu manje od širine procepa po pokretljivosti za 0,1 do 0,2 eV /119, 127/.

Da bi se postigle visoke vrednosti koeficijenta apsorpcije, po pravilu je potrebno uzorak, pripremljen u formi planparalelne pločice stanjivati do debljina reda veličine desetog dela milimetra. Disperzione krive koeficijenata apsorpcije sukscesivno se grafički prikazuju sve do najmanjih debljina koje omogućuju mehaničko očuvanje uzorka za realizaciju merenja. Nakon toga, jednim od navedenih pristupa procenjuje se širina optički zabranjene zone.

Ukoliko je vrednost apsorpcionog koeficijenta dovoljno velika, može se koristiti metod Štukea /126/.



Slika 5.16. Disperzija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$ (d=0.11 mm (1) i 0.59 mm (2))

Kada to nije slučaj vrši se ekstrapolacija zajedničkog linearnog dela za različite debljine uzorka. Ovaj pristup je ilustrovan na slici 5.16 na primeru stakla  $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$  gde je širina optički zabranjene zone procenjena na 2.44 eV/127/.

Direktno izračunavanje koeficijenta apsorpcije na osnovu transparencije moguće je samo uz određenu aproksimaciju. Odgovarajuća korekcija može se izvršiti na osnovu poznavanja disperzije indeksa prelamanja, odnosno korišćenjem relacija 5.23 i 5.25.

Ovakve popravke unose izvesne promene i u rezultat procene širine optički zabranjene zone. Uz odgovarajuće korekcije, metodom ekstrapolacije disperzije koeficijenta apsorpcije, za staklo  $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$ , čiji je indeks prelamanja 2.34, dobija se vrednost od 2,41 eV.

#### 5.5. Transparencija stakala iz sistema Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub>

Za merenje transparencije uzoraka u intervalu talasnih dužina do 1000 nm korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 5.17. Kao izvor svetlosti korišćena je snažna lampa sa volframovim vlaknom. Kroz širokopojasni filter (WG5 za 400-600 nm i OG5 za 600-1000 nm) svetlost ulazi u monohromator SPM2 (Carl Zeiss Jena) sa optičkom rešetkom od 650 zareza po mm. Pri izlasku iz monohromatora svetlost se sukcesivno propušta kroz uzorak zalepljen za držač određenog otvora i kroz držač bez uzorka istog otvora. U prvom slučaju se meri fotostruja transmitovane, a u drugom upadne svetlosta. Fotomultiplikator EMI 9684B je priključen na izvor visokog napona. Kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora odabran je radni napon od 1 kV. Struja fotomultiplikatora merena je univerzalnim mernim instrumentom DC mikrovoltmetrom Philips PM-2436/06.



Slika 5.17. Šema uređaja za merenje transparencije u vidljivoj oblasti: 1-sijalica, 2kondenzorska sočiva, 3-širokopojasni filtar, 4-monohromator, 5-držač uzorka, 6fotomultiplikator, 7-izvor visokog napona, 8-merač fotostruje

Priprema uzoraka sastojala se u tome da se uz pomoć odgovarajućeg držača, a koji je identičan onom prikazanom na slici 5.8 izuzev što su obe strane valjka

planparalelne i abraziva različite krupnoće zrna naprave pločice sa dve planparalelne strane, a potom da se te dve strane ispoliraju na svilenoj tkanini do visokog ogledalskog sjaja.

Za svaki uzorak pločice su postupno stanjivane i merene su transparencije na različitim debljinama. Postupak je ponavljan sve dok pločice pri poliranju ne bi pukle. Dostignute debljine su bile između 0.11 i 0.22 *mm* Snimljeni transparentni spektri prikazani su na slikama 5.18-5.22.



Slika 5.18. Transparentni spektar za uzorak As<sub>37</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 1.31 mm, 2) 0.52 mm, 3) 0.14 mm i 4) 0.11 mm



Slika 5.19. Transparentni spektar za uzorak Sb<sub>12</sub>As<sub>25</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0,6 mm, 2) 0.48 mm, 3) 0.28 mm i 4) 0.22mm



Slika 5.20. Transparentni spektar za uzorak Sb<sub>22</sub>As<sub>15</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 2.17 mm, 2) 1.05 mm, 3) 0.13mm



Slika 5.21. Transparentni spektar za uzorak Sb<sub>32</sub>As<sub>5</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0.23 mm, 2) 0.12 mm



Slika 5.22. Transparentni spektar za uzorak Sb<sub>37</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0.37 mm, 2) 0.15 mm, 3) 0.12 mm

U oblasti kratkih talasnih dužina granica transparentnog intervala predstavlja apsorpciju do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu i ova *kratkotalasna granica transparencije* naziva se *apsorpciona ivica* i odgovara širini optički zabranjene zone. Naglo opadanje transparencije u oblasti većih talasnih dužina povezano je sa karakteristikama korišćenih detektora, odnosno aparature.

Na slikama 5.23-5.27 predstavljene su spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorke različite debljine, a distribucije su dobijene iz snimljenih spektara transparencije i korišćenjem relacije:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \tag{5.33}$$

a koja sledi iz relacije 5.25 ukoliko se radi o materijalima sa malim koeficijentom refleksije i velike transmisivnosti (mala debljina pločica).



Slika 5.23. Spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorak As<sub>37</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 1.31 mm, 2) 0.52 mm, 3) 0.14 mm, 4) 0.11 mm



Slika 5.24. Spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorak Sb<sub>12</sub>As<sub>25</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0.6 mm, 2) 0.48 mm, 3) 0.28mm, 4) 0.22 mm



Slika 5.25. Spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorak Sb<sub>22</sub>As<sub>15</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 1.05 mm, 2) 0.53 mm, 3) 0.18 mm, 4) 0.13 mm



Slika 5.26. Spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorak Sb<sub>32</sub>As<sub>5</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0.23 mm, 2) 0.18 mm, 3) 0.12 mm



Slika 5.27. Spektralne distribucije koeficijenata apsorpcije za uzorak Sb<sub>37</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> za različite debljine pločica: 1) 0.37 mm, 2) 0.15 mm, 3) 0.12 mm

Vrednosti koeficijenta apsorpcije i za najtanje preparirane pločice su bile daleko od vrednosti  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  za određivanje širine optički zabranjene zone metodom Štukea. Stoga su, za uzorke kod kojih je to bilo mogućno, vrednosti širine optički zabranjene zone  $E_g$ , odnosno kratkotalasne granice  $\lambda_g$  određene za vrednost koeficijenta apsorpcije od  $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}/128$ /. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Vrednosti kratkotalasne granice  $\lambda_g$  i širine optički zabranjene zone  $E_g$ stakala  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  dobijene modifikovanom metodom Štukea, za  $\alpha = 10^3$  cm<sup>-1</sup>

x (at%)	$\lambda_{g}$ (nm)	$E_g$ (eV)
0	528.4(17)	2.351(8)
32	616.9(17)	2.014(6)
37	633.7(17)	1.961(5)

Kod uzoraka sa 22 *i* 12 *at%* Sb u sastavu nisu postignute vrednosti koeficijenta apsorpcije od  $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Takođe, sa grafika prikazanih na slikama 5.23 – 5.27 može se uočiti da se linearni delovi snimljenih krivih ne poklapaju, te se ispoljava zavisnost dobijene vrednosti talasne dužine kratkotalasne granice od debljine prepariranih pločica. Iz ovih razloga, da bi se odredile vrednosti za  $\lambda_g$  i za uzorke sa 22 *i* 12 *at%* Sb i da bi se mogla izvršiti analiza zavisnosti  $\lambda_g$  od procentualnog udela antimona, kratkotalasna granica je određena na sledeći način: na linearne delove snimljenih krivih postavljene su tangente i očitane su vrednosti talasnih dužina gde te tangente presecaju pravu  $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , a dalja analiza je pokazala da, na taj način određene vrednosti talasnih dužina pokazuju linearnu zavisnost od debljine pločica sa visokim stepenom korelacije  $(R \ge 0.99)$ . To je omogućilo da se dobije vrednost kratkotalasne granice za "nultu" debljinu pločica. Ovako dobijene vrednosti za kratkotalasnu granicu  $\lambda_g$ , odnosno širinu optički zabranjene zone  $E_g$  prikazane su u tabeli 5.4. Naravno, odabrani postupak, postavljanja tangenti i fitovanja odgovarajućih zavisnosti je u značajnoj meri doprineo porastu greške merenja.

x (at%)	$\lambda_{g}$ (nm)	$E_g$ (eV)
0	588(5)	2.113(18)
12	607(5)	2.047(17)
22	638(8)	1.947(24)
32	658(8)	1.888(23)
37	684(5)	1.816(13)

Tabela 5.4. Vrednosti kratkotalasne granice  $\lambda_g$  i širine optički zabranjene zone  $E_g$ stakala  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  dobijene modifikovanom metodom ekstrapolacije

Grafički prikaz navedene zavisnosti  $\lambda_g$  od udela antimona dat je na slici 5.28. Može se primetiti da je zavisnost linearna i data je u obliku:

$$\lambda_g = 583(5) + 2.60(23) \cdot x \tag{5.34}$$

gde je x procentualni atomski udeo antimona u sastavu stakala.



Slika 5.28. Zavisnost kratkotalasne granice  $\lambda_g$  od procentualnoig udela antimona u sastavu stakla

Dobijene vrednosti za širinu optički zabranjene zone kreću se u očekivanim granicama u skladu sa objavljenim rezultatima koji se odnose na sisteme slične ispitivanim /128, 129/.

S druge strane ako se želi uzeti u obzir refleksija, onda se za proračun koeficijenta apsorpcije mora koristiti relacija 5.25. Na osnovu određenih vrednosti za konstante  $\lambda_0$  i A iz disperzionih merenja moguće je pomoću relacije 5.2 odrediti vrednosti indeksa prelamanja na različitim talasnim dužinama, a samim tim i vrednosti refleksije R (relacija 5.23). Na ovaj način određene spektralne distribucije koeficijenta apsorpcije za uzorke sa 0, 32 i 37 at% antimona u sastavu stakla i to za najmanje debljine pločica prikazane su na slici 5.29. Dobijene vrednosti za kratkotalasnu granicu, za vrednosti  $\alpha = 10^3$  cm<sup>-1</sup>, prikazane su u tabeli 5.5.

Na ovaj način dobijene vrednosti za kratkotalasnu granicu ne pokazuju velika odstupanja u odnosu na proračune kada refleksija nije uzeta u obzir, te je u prvoj aproksimaciji prihvatljivo zanemariti refleksiju.

Slično ponašanje pokazali su i sastavi složenih četvoro- i petokomponentnih halkogenida čija su svojstva analizirana u nekim našim ranije publikovanim radovima /130, 131, 132, 133, 134, 135/.



Slika 5.29. Spektralna distribucija koeficijenta apsorpcije za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ za najtanje preparirane pločice: 1) x = 0, 2) x = 32 i 3) x = 37

x (at%)	$\lambda_{g}$ (nm)
0	527.0(17)
32	611.0(17)
37	630.0(17)

Tabela 5.5. Kratkotalasna granica za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  dobijena uračunavanjem refleksije

Kako je već pomenuto, za vrednosti koeficijenta apsorbcije manje od  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , Urbachov rep, važi eksponencijalna zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona (relacija 5.30.). Kod struktura koje formiraju stakla, kod kojih dominira statistička razuređenost ( $\Gamma(T,X)=\Gamma_0$ ), pokazano je /136/ da se relacija 5.30 može napisati u obliku:

$$\alpha = \alpha_{st} \exp(h\nu/\Gamma_0) \tag{5.35}$$

Linearizacijom ovog izraza moguće je odrediti veličinu  $\Gamma_0$  koja se interpretira kao širina repova lokalizovanih stanja u oblasti zabranjene zone, *gepa*.

Na slici 5.30 predstavjene su zavisnosti  $ln\alpha$  u funkciji energije fotona hv, za sve uzorke (najtanje preparirane pločice) u Urbachovoj oblasti. Iz nagiba krivih određene su vrednosti veličine  $\Gamma_0$ .



Slika 5.30. Spektralna zavisnost lna za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ : 1) x=0, 2) x=12, 3) x=22, 4) x=32, 5) x=37

Dobijne vrednosti širine repova lokalizovanih stanja prikazane su u tabeli 5.6. Oblik spektra za uzorak bez antimona u sastavu stakla nije dozvoljavao da se preciznije odredi nagib linearnog dela što je moglo prouzrokovati značajnu grešku u određivanju datog parametra. Treba istaći da sve ovde pomenute vrednosti predstavljaju procenu širine repova. S druge strane, polazeći od činjenice da su vrednosti dobijene za različite debljine prepariranih pločica, kao i da je priprema površine uzoraka pri tako malim debljinama veoma otežana, opredeljivanje da se ipak učini napor u barem proceni vrednosti  $\Gamma_0$  predstavlja bitan rezultat u karakterizaciji energijskog dijagrama stanja

x (at%)	$\Gamma_0 (eV)$
0	0.174
12	0.138
22	0.09
32	0.09
37	0.124

Tabela 5.6. Vrednosti  $\Gamma_0$  za stakla iz sistema  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ 

neuređenog sistema.

Ispitivanja na trokomponentnom staklu Ge-Sb-S /128/ pokazala su da se vrednosti ovog parametra kreću oko  $0.1 \ eV$ , dok je kod stakala iz sistema Ge-As-S-Se /137/ oko  $0.08 \ eV$ .

Vrednosti procenjene za stakla koja su bila predmet istraživanja prikazanih u ovom radu pokazuju da se energijski dijagrami stanja mogu sa zadovoljavajućom tačnošću tretirati na način uobičajen kod halkogenidnih sistema.

# 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitivani amorfni poluprovodnički materijali iz sistema Sb(As)-S-I. Ovaj sistem je interesantan jer predstavlja osnovu da se variranjem sadržaja arsena i antimona u sastavu stakla nađe najpogodniji odnos koji bi omogućio indukciju feroelektričnih centara sulfjodida antimona (SbSI) u matrici stakla i tako pružio mogućnost da se u nastalom staklokeramičkom materijalu, sitalu, značajno menjaju feroelektrične karakteristike.

Na osnovu karakteristika polaznih elementarnih komponenti, karakteristika očekivanih strukturnih jedinica i uz uvažavanje ranijih iskustava sa sličnim višekomponentnim staklima, projektovan je tehnološki postupak za sintezu i izvršena je sinteza materijala opšte formule  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  i to za x = 0, 7, 12, 22, 32 i 37 at%. Amorfnost sintetisanih uzoraka proverena je metodama rendgenske difrakcije i polarizacione mikroskopije. Takođe je određena i njihova zapreminska masa metodom hidrostatičkih terazija.

Izvršena je termička karakterizacija ispitivanih stakala metodama termodilatometrije i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije. Na taj način determinisane su značajne termičke karakteristike.

Na bazi dilatometrijskih merenja određene su: temperatura razmekšavanja, temperatura deformacije pod sopstvenom težinom i termički koeficijenti širenja u čvrstoj i viskozno-plastičnoj fazi. Potvrđen je značajan uticaj sastava uzoraka na vrednosti ovih karakteristika. Vrednosti za  $T_g$  dobijene dilatometrijskom metodom kretale su se u intervalu od 387(2) K za x = 0 at% do 437(2) K za x = 37 at%, dok su vrednosti za  $T_{\omega}$  iznosile 404(2) K za x = 0 at% do 449(2) K za x = 37 at%. Linearni koeficijent termičkog širenja u čvrstoj fazi opada sa povećanjem udela Sb u sastavu stakla (izuzev sastava sa x = 37 at%) i ima vrednosti od 35.4(9)  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> za x = 0 at%. Na osnovu ovako određenih parametara bilo je moguće zaključiti da povećanje udela antimona u sastavu doprinosi povećanju jačine strukturne povezanosti u matrici stakla.

Temperature razmekšavanja određene iz kalorimetrijskih merenja pokazala su istu tedenciju. Takođe su određene i skokovite promene specifične toplote pri razmekšavanju, entalpijske vrednosti detektovanih procesa kristalizacije i topljenja, a izvršena je i analiza zavisnosti termičke stabilnosti, u smislu sklonosti ka kristalizaciji, od udela antimona u sastavu ispitivanih stakala.

Izvršena je optička karakterizacija sintetisanih stakala  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  za x = 0, 12, 22, 32 i 37 at%. Snimljene su disperzije indeksa prelamanja i dobijeni podaci su

ukazali na porast vrednosti indeksa prelamanja sa porastom udela antimona u sastavu. Na granici vidljivog dela spektra ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ ) vrednosti indeksa prelamanja kretale su se u intervalu n = 2.491(20) za uzorak bez antimona u sastavu, do n = 3.034(26) za uzorak bez arsena u sastavu. Ovako visoke vrednost indeksa prelamanja, ali i mogućnost programiranja željene vrednosti indeksa prelamanja variranjem sastava čine ove materijale, kao optičke elemente, veoma interesantnim. Iz disperzionih snimaka izvršen je proračun ukupne sile oscilatora elektronskog sistema, kao i talasne dužine svojstvenih oscilacija elektrona.

Takođe su snimljeni i transparentni spektri i iz njih je preračunata disperzija koeficijenta absorpcije. Određene su kratkotalasne granice i širine optički zabranjenih zona, kako zanemarivanjem refleksije, tako i sa njenim uračunavanjem. Merenja su pokazala opravdanost zanemarivanja refleksije u prvoj aproksimaciji. Utvrđena je linearna zavisnost kratkotalasne granice ( $\lambda_g$ ) od procentualnog udela antimona u sastavu stakla. Vrednosti kratkotalasne granice, dobijene modifikovanom metodom ekstrapolacije kretale su se u intervalu od 2.113(18) eV za x = 0 at% do 1.816(13) eV za x = 37 at%. Ove vrednosti ukazuju na poluprovodničke karakteristike stakala iz ovog sistema. Izvršena je i procena zavisnost širine repova od udela antimona. Vrednosti za  $\Gamma_0$  kreću se u intervalu od 0.174 eV do 0.09 eV. Dobijene vrednosti odgovaraju vrednostima izmerenih kod sličnih halkogenidnih materijala.

Zavisnost ispitivanih termičkih, termomehaničkih i optičkih parametara od sastava ukazuje da se ova stakla mogu tretirati kao čvrsti rastvori.

## 7. LITERATURA

- /1/ Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, Ж. техн. физ., 25 (1955) 984; Изв. АН СССР, сер. физ. 20 (1956) 1496
- /2/ A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, Phys. Chem. Glass., 7 (1966) 105
- /3/ A. Feltz, D. Linke, B. Voigt, Z. Chem., 20 (1980) 81
- /4/ A. Feltz: Amorphe und glasartige anorganische Festkörper, Akademie Verlag, Berlin (1983)
- /5/ Г. З. Виноградова: Стаклообразование и фазовы равновесия в халькогенидных системах, Издательство Наука, Москва, (1984)
- /6/ M. Barsoum: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, New York, (1997)
- /7/ W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, J. Wulff: Strukture i osobine materijala, Knjiga I-Strukture, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1975)
- /8/ З. У. Борисова: Химия стеклообразных полупроводников, Изд. Ленинградского Университета, Ленинград, (1972)
- /9/ S. R. Lukić, D. M. Petrović: *Složeni amorfni halkogenidi*, Grafo atelje, Novi Sad, (2002)
- /10/ S. R. Lukić, T. M. Ičević, B. Đurić-Stanojević, Zbornik radova konferencije Triada sinteza-struktura-osobine novih materijala, SANU, Beograd, (1999) 78
- /11/ S. S. Flashen, A. D. Pearson, W. R. Northower, J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 450, 43 (1960) 274
- /12/ И. Д. Туряница, Б. М. Коперлес, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, 9, 5 (1973) 851
- /13/ А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Тиряница, А. А. Кикинеши, Д. Г. Семак: Сложны стеклообразные халькогалогениды, Издательское объединение "Вища школа", Львов, (1987)
- /14/ D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, (2000)
- /15/ S. R. Lukić, A. F. Petrović, D. M. Petrović, I Balkan Conf. On Glasses, Volos, Grčka, (2000)
- /16/ F. Skuban, D. M. Petrović, S. R. Lukić, M. M. Garić, I. O. Gut, J. Therm. Anal. And Cal., 59 (2000) 877
- /17/ R. Bruckner, J. Non-crys. Sol., 5 (1971) 281
- /18/ J. C. Mikkelsen, F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids, 37 (1980) 71
- /19/ Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Ohio, (1974)
- /20/ Таблицы физических величин, Атомиздат, Москва, (1976)
- /21/ http://library.tedankara.k12.tr/chemistry/vol2/allotropy/z129.htm
- /22/ H. Schumann: in Metallographie, VEB Dent. Verlag f
  ür Grundstoffindustrie, Leipzig, (1975)
- /23/ R. C. Meckenzie: Differential Thermal Analysis, Vol. 1., Academic Press, London, (1970)
- /24/ Я. И. Френкель: Введение в теорию металов, Москва, (1958)
- /25/ Л. Г. Протасова, А. А. Кулешов, П. И. Булер, С. Г Власова, Физика и химия стекла, 12, 2 (1986) 168
- /26/ С. В. Немилов, Физика и химия стекла, 6, 3 (1980) 558
- /27/ J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- /28/ Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев: Физические свойства неупорядоченных структур, Наука, Новосибирск, (1982)
- /29/ M. Coenen., Glasstechn. Ber., 50, 4 (1977) 74

- /30/ R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 5 (1962) 1003
- /31/ Д. С. Сандитов, Физика и химия стекла, 6, 2 (1980) 211
- (32/ О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская: *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов*, Ленинград, (1980)
- /33/ Д. С. Сандитов, Д. Г. Дамдинов, Е. Б. Иданов, Физика и химия стекла, 6, 4 (1980) 464
- /34/ S. R Elliott: Physics of Amorphous Materials, Wiley, New York, (1989)
- /35/ E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, and N Brenner, Anal. Chem., 36 (1964) 1233
- /36/ U. Senapati, A. K. Varshneya, J. Non-Cryst. Solids, 197 (1996) 210
- /37/ User com, Information for users of Mettler Toledo Thermal analysis systems, (1998., 1999., 2003.)
- /38/ M. H. R Lankhorst, J. Non-Cryst. Solids, 297 (2002) 210
- /39/ J. P. DeNeufville, H. K. Rockstad, Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed-s Stuke J., Brenig W., Vol. 1, Taylor and Francis, London, (1974), 419
- /40/ L. Tichy, H. Ticha, J. Non-Cryst. Solids, 189 (1995) 141
- /41/ I. Avramov, I. Gutzow, J. Non-Cryst. Solids, 104 (1988) 148
- /42/ J. Grenet, J. P. Larmagnac, Michon P., C. Vautier, Thin Solid Films, 76 (1981) 53
- /43/ A. J. Kovacs, J. M. Hutchinson, J. Polym. Sci., 17(1979)2031
- /44/ C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt, J. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976)12
- /45/ J. Grenet, J. M. Saiter, C. Vautier, J. Bayard, J. Thermal Anal., 38 (1992) 557
- /46/ T. Derrey, J. M. Saiter, J. P. Larmagnac, C. Vautier, Mater. Lett., 3 (1985) 308
- /47/ J. P. Larmagnac, J. Grenet, P. Michon, Philos. Mag. B, 45 (1982) 627
- /48/ C. Vautier, T. Derrey, J. M. Saiter, P. H. Lebaudy, J. Non-Cryst. Solids, 131-133 (1991) 520
- /49/ C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, 73 (1985) 1
- /50/ M. K. Rabinal, K. S. Sangunni, E. S. R. Gopal, S. V. Subramanyam, Physica B, 205 (1995) 403
- /51/ M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, C. A. Angell, Phys. Rev. Lett., 64 (1990) 1549
- /52/ C. A. Angell, W. Sichina, Ann. N.Y. Acad. Sci., 279 (1976) 53
- /53/ G. Tammann: Kristallisieren und Schmelzen, Barth, Leipzig, (1903)
- /54/ G. Tammann: Der Glaszustand, Voss, Leipzig, (1933)
- /55/ G. Tammann: Aggregatzustände, 2. auflage, Voss, Leipzig, (1923)
- /56/ A. F. Petrović, S. R. Lukić, D. D. Štrbac, J. Optoel. Adv. Mat., 6, 4 (2004) 1167
- /57/ D. Turnbull, Contemp. Phys.10 (1969) 473
- /58/ K. A. Jackson: Nucleation Phenomena, Amer. Chem. Soc., Washington, (1966)
- /59/ D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 7 (1972) 337
- /60/ R. Zallen: The Physics of Amorphous Solids, Wiley, New York, (1980)
- /61/ P. T. Sargeant, R. Roy, Mater. Res. Bull., 3 (1968) 265
- /62/ D. W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids, 30 (1979) 301
- /63/ W. A. Johnson, R. F. Mehl, Trans. Am. Inst.Min. Met. Engng., 135 (1939) 416
- /64/ M. Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103
- /65/ M. Avrami, J. Chem. Phys., 8 (1940) 212
- /66/ M. Avrami, J. Chem. Phys., 9 (1941) 177
- /67/ P. Predeep, N. S. Saxena, M. P. Saksena, A. Kumar, Physica Scripta, 54 (1996) 207
- /68/ H. Yinnon, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 253
- /69/ J. Vázquez, C. Wagner, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Acta Mater., 44 (1996) 4807

- /70/ K. Matusita, S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 59 (1981) 159
- /71/ K. Matusita, M. Tashiro, Phys. Chem. Glasses, 14 (1973) 77
- /72/ K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, J. Mater Sci., 19 (1984) 291
- /73/ S. Ranganathan, M. Von Heimendahl, J. Mat. Sci., 16 (1981) 2401
- /74/ M. Von Heimendahl, G. Kuglstatter, J. Mat. Sci., 16 (1981) 2405
- /75/ S. Mahadevan, A. Giridhar, A. K. Singh., J. Non-Cryst. Solids, 88 (1986) 11
- /76/ J. W. Cahn, Acta. Metall., 4 (1956) 449
- /77/ R. Jain, N. S. Saxena, D. Bhandari, S. K. Sharma, K. V. R. Rao, Physica B, 301 (2001) 341
- /78/ T. Kemeny, L. Granasy, J. Non-Cryst. Solids 68 (1984) 193
- /79/ H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand., 57 (1956) 217
- /80/ R. L. Takhor: Advanced in Nucleation and Crystalizatrion of Glasses, American Ceramic Society, Columbus, (1972) 166
- /81/ H. E. Kissinger, Anal.Chemistry, 29 (1957) 1702
- /82/ J. A. Augis, J. E. Bennett, J. Therm. Anal., 13 (1978) 283
- /83/ K. Matusita, S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, 20 (1979) 81
- /84/ Y. Q. Gao, W. Wang, J. Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 129
- /85/ Y. Q. Gao, W. Wang, F. Q. Zheng, X. Liu, J. Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 135
- /86/ A. Dietzel, Z. Elektrochem., 48 (1942) 9
- /87/ A. Smekal, Glastechn. Ber., 22 (1949) 278
- /88/ J. E. Stanworth., J. Soc. Glass Technol., 32 (1948) 366
- /89/ K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., 30 (1947) 277
- /90/ A. Winter, J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957) 54
- /91/ A. Dietzel, Glasstechn. Ber., 22 (1968) 41
- /92/ A. Hruby, Czech. J. Phys. B, 22 (1972) 1187
- /93/ F. Skuban, S. R. Lukić, I. O. Guth, G. R. Štrbac, 6<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Physical Union, Book of abstracts, (2006) 845
- /94/ S. R. Lukić, D. M. Petrović, S. J. Skuban, 4<sup>th</sup> European East-West Conference and Exibition on Materials and Process, Apstract Book, St. Petersburg, F-38 (1993)
- /95/ S. R. Lukić, D. M. Petrović, V. B. Petrović, D. D. Petrović, Mat. Sci. Forum, 77 (2004) 453
- /96/ P. W. Anderson, Phys. Rev., 109 (1958) 1492
- /97/ N. F. Mott, Adv. Phys., 16 (1967) 49
- /98/ M. H. Choen, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 1065
- /99/ А. И. Губанов, ФТТ, 4, 10 (1962) 2873
- /100/ А. И. Губанов, ФТП, 6, 7 (1972) 1378
- /101/ С. А. Костылев, В. А. Шкут: Электронное переключение в аморфных полупроводниках, Наукова думка, Киев, (1978)
- /102/ А. И. Губанов: *Квантово* электронная теория аморфны полупроводников, М. Л., Изд-во АН СССР, (1963)
- /103/ N. F. Mott, E. A. Devis: Electron Processes in Non Chrystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- /104/ E. A. Davis, N. F. Mott, Phil. Mag., 22 (1970) 903
- /105/ S. J. Skuban, S. R. Lukić, M. I. Avramov, F. Skuban, Review of Research, Faculty of Sciences, Novi Sad-Physics Series, 24/25 (1995) 39
- /106/ E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez-Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, Applied Physics, 30 (1997) 690
- /107/ С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. И. Довгошей, "Сложные некристалические халькогениды и халкогалогениды и их применение в оптоелектронике", Академия Наук Украины, Киев (1992)
- /108/ Г. Г. Слюсарев, Опт. И спектр., 6, 2 (1959) 211
- /109/ R. Hilton, C. E. Jones, Appl. Optics, 9, 9 (1967) 1513
- /110/ И. И. Росола, М. И. Аврамов, Д. М. Петрович, В. В. Химинец, Зборник радова конференције "*Non-crystalline semiconductors-89*", Узхгород, (1989)
- /111/ S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B3 (1971) 1338
- /112/ S. R. Lukić, V. Manić, B. Đurić-Stanojević, Zbornik radova sa 10 kongresa fizičara Jugoslavije, (2000)
- /113/ C. C. Huang , D. W. Hewak, J. V. Badding, Optics Express, 12, 11 (2004) 2501
- /114/ A. Madan, M. Shaw: The Physics and Application of Amorphous Semiconductors London (1988)
- /115/ R. A. Smith : Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
- /116/ L. Bergmann, Cl. Schaffer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. III, Optik, Atomphysik, 1 Teil, Wallenoptik, W. De Gruyter (ed.), Berlin, (1962)
- /117/ K. Tanaka, Y. Kasanuki, A. Odajima, Thin Solid Films, 117 (1984) 251
- /118/ W. Heitmann, Appl. Optics, 14 (1975) 3047; 15 (1976) 256
- /119/ F. Košek, J. Tauc, J. Czech, J. Phys., B20 (1970) 94
- /120/ М. В. Минаев, *Стеклообразные полупроводниковые сплавы*, Металургия, Москва, (1991)
- /121/ F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324
- /122/ Y. Toyozama, Prog. Theor. Phys. Suppl., 12 (1959) 11; Prog. Theor. Phys. Suppl., 22 (1959) 455
- /123/ D. Redfield, Phys. Rev., 130 (1963) 916
- /124/ J. D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev., B1 (1970) 3358
- /125/ J. Tauc: Optical properties of solids, Amsterdam (1979)
- /126/ J. Stuke, J. Non-cryst. Sol., 4 (1970) 1
- /127/ J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, (1974)
- /128/ R. Vahalova, L. Tichy, M. Vlček, H. Ticha, Phys. Stat. Sol. 181 (2000) 199
- /129/ S. J. Skuban, S. R. Lukić, I. O. Guth, D. M. Petrović, J. Optoel. And Adv. Mat., 4 (2002) 737
- /130/ S. R. Lukić, A. F. Petrović, V. V. Khiminets, D. M. Petrović, Rev. Reaearch, Fac. Sci., Novi Sad, 16 (1986) 1
- /131/ M. I. Avramov, D. M. Petrović, O. V. Himinec, V. V. Himinec, YU-Fizika, 21 (1989) 240
- /132/ J. M. Gonzalez-Leal, E. Marquez, J. B. Ruiz-Perez, R. Jimenez, S. R. Lukić, D. M. Petrović, Phys. Scripta, 55 (1997) 108
- /133/ E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez-Garay, S. R. Lukić, D. M: Petrović, J. Phys. D: Applied Physics, 30 (1997) 690
- /134/ S. R. Lukić, D. M. Petrović, G. R. Štrbac, A. F. Petrović, M. Šiljegović, J. Phys. Chem. Solids, 66 (2005) 1683
- /135/ S. R. Lukić, D. M. Petrović, G. R. Štrbac, D. D. Štrbac, Z. Kristallogr. Suppl., 23 (2006) 281
- /136/ И. А. Вайштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Физика и химия стекла, 25, 1 (1999) 85
- /137/ M. Munzar, L. Tichy, J. Phys. Chem. Solids, 61 (2000) 1647