

Универзитет у Новом Саду  
Природно-математички факултет  
Институт за физику

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	- 8 ЈУЛ 2002
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	Б Р О Ј
0603	3/206

**Горан Штрбац**

Дипломски рад

**Утицај замене атома сумпора селеном на  
стабилност стакала из система Ge-As-(S, Se)-I**

Ментор: проф. др Светлана Р. Лукић

јул 2002.

*Овим путем желим да се захвалим:*

*Проф. др Светлани Лукић, редовном професору Природно-математичког факултета у Новом Саду, ментору овог рада, на свесрдној помоћи око избора теме, реализације експерименталног дела рада и интерпретације резултата. Посебно јој се захваљујем на савесном прегледу рукописа и изузетно корисним сугестијама.*

*Проф др Драгославу Петровићу, редовном професору Природно-математичког факултета у Новом Саду, шефу Катедре за експерименталну физику кондензоване материје Института за физику, на помоћи око интерпретације резултата, као и корисним сугестијама које су утицале на побољшање квалитета рада.*

*Мр Соњи Скубан, мр Федору Скубану и мр Жељки Цвејић, асистентима на Катедри за експерименталну физику кондензоване материје Института за физику, на указаној помоћи око савлађивања методике испитивања и техничкој обради резултата.*

# САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
1.1. Општа својства стакала.....	1
1.2. Могућност примене халкогенидних стакала.....	2
2. СПОСОБНОСТ ХАЛКОГЕНИДНИХ СИСТЕМА ЗА ФОРМИРАЊЕ СТАКАЛА.....	5
2.1. Утицај метализације хемијске везе.....	5
2.2. Аморфни селен.....	6
2.3. Систем арсен- селен.....	6
2.4. Систем арсен- сумпор.....	7
2.5. Аморфне легуре $SSe_x$ .....	7
2.6. Стакла типа $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ .....	8
3. СТАБИЛНОСТ СТАКАЛА ТИПА $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ У ХЕМИЈСКИМ РЕАГЕНСИМА.....	11
3.1. Карактеристике процеса растварања халкогенидних стакала.....	11
3.2. Брзина растворљивости стакала типа $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ у КОН.....	13
3.2.1. Припрема узорака.....	13
3.2.2. Методика мерења.....	14
3.2.3. Растворљивост узорка.....	15
4. СТАБИЛНОСТ СТАКАЛА ТИПА $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ НА ПОВИШЕНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА.....	28
4.1. Карактеристике термичке декомпозиције.....	28
4.2. Дилатометријска анализа.....	31
4.2.1. Припрема узорака.....	32
4.2.2. Методика мерења.....	32
4.3. Зависност термичког коефицијента линеарног ширења од садржаја сумпора у стаклу.....	36
4.4. Зависност карактеристичних температура од садржаја сумпора у стаклу.....	37
5. ЗАКЉУЧАК.....	41
6. ЛИТЕРАТУРА.....	42

# 1. УВОД

## 1.1. Општа својства стакала

Аморфно (стакласто, некристално) стање је специфична, метастабилна фаза, коју не карактерише минимум унутрашње енергије. Њега карактеришу прекиди структуре класичног чврстог стања и јасно развијене површине.

Микроскопски, аморфно стање карактерише краткодметно уређење структуре, односно одсуство тродимензионалне периодичности и велики број незасићених хемијских веза. Дужине веза и углови између њих унутар основних јединица грађе одступају од константних вредности.

Одсуство уређености дугог домета, хаотичан распоред атома и атомских група, односно узајамни распоред најближих координационих сфера у стаклу, је у првој апроксимацији као код течности. Такође, изотропност у односу на оптичке, електричне и механичке особине указује на сличност аморфних материјала са течностима. Међутим, многа друга својства, као што су вискозност која тежи бесконачности, еластичност, кртост или тврдоћа, указују на то да се аморфни материјали могу сматрати чврстим телима.

На основу електричне проводљивости аморфни материјали се деле на:

- аморфне диелектрике
- аморфне метале или метална стакла
- аморфне полупроводнике

Аморфни полупроводници се даље могу поделити према свом саставу на:

- оксидна стакла
- халкогенидна стакла (*chalcogenide vitreous* - CV)
- аморфне полупроводнике, чији је састав аналоган саставу полупроводника у кристалном стању

Оксидна стакла граде бор, алуминијум, силицијум и фосфор и ова стакла, ако у себи немају примеса су диелектрици.

Халкогенидна стакла граде сулфиди, селениди и телуриди елемената IV и V групе Периодног система, а у комбинацији може бити и већина других елемената. Двокомпонентна стакла су типа:  $A^{IV}-B^V$  или  $A^V-B^{VI}$ ; трокомпонентна:  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$  или  $M-A^V-B^{VI}$ ; четворокомпонентна:  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ , или још сложенија:  $A^{IV}-A^V-B^{VI}1-B^{VI}2-C^{VII}$ , где је M- било који елемент Периодног система елемената, најчешће метал;  $A^{IV}$ -Si, Ge, Pb;  $A^V$ -P, As, Sb, Bi;  $B^{VI}$ -S, Se, Te;  $C^{VII}$ -Cl, Br, I.



Постоји и подела на основу модела представљања структуре аморфног система. Према тој подели постоје четири групе аморфних система и то:

- системи којима одговара *модел непрекидне њродимензионалне мреже* са статистички распоређеним и без реда оријентисаним областима кратकोдометног уређења.
- системи којима одговара *модел неуређених слојева молекула или њолимерних ланаца*.
- системи којима одговара *модел ѓусњо њакованих ањома*.
- системи којима одговара *модел класњера*

Аморфни полупроводници се, генерално, могу добити на два начина:

- хлађењем из растопа
- кондензацијом из гасовите фазе (при термичком испаравању, пражњењем кроз гасове или распршивањем)

У зависности од форме и начина на који се некрystalни систем припрема, постоји подела на: *сњакло* или *балк* и *филмове*.

Стакла су масивни узорци, који се добијају хлађењем из растопа. Основни циљ, приликом синтетисања је да се у процесу хлађења очува хомогено и изотропно стање растопа, тј. да се онемогуђи формирање кристалizacionих клица и одигравање процеса кристалizacionе. Ово се постиже брзином хлађења, која је довољно велика да онемогуђи поклапање максималне вредности брзине образовања клице и брзине раста кристала, у области где је процес кристалizacionе конкурент образовању аморфног стања.

## 1.2. Могуђности примене халкогенидних стакала

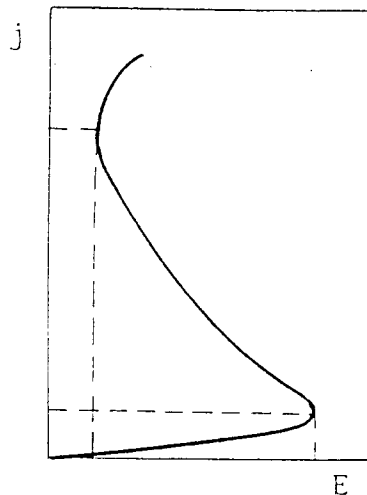
Велики број истраживања последњих деценија је показао да постоји изузетно широк спектар стабилних бинарних или сложенијих халкогенидних стакала. Показало се да се углавном ради о полупроводницима.

Халкогенидна стакла имају низ повољних особина у погледу могуђности њихове практичне примене. У том смислу следеће особине халкогенидних полупроводничких стакала су од значаја:

- слаба осетљивост електронских својстава приликом уношења примеса, што не изискује веома строге захтеве у погледу чистоће полазних компоненти,
- велика стабилност на дејство јонизујућег зрачења,
- релативно једноставан технолошки поступак добијања,
- хемијска стабилност у односу на већину агресивних супстанци.

Халкогенидна стакла такође могу имати особине значајне за апликацију, које су својствене датој групи материјала:

- Халкогенидна стакла на бази телура ( M-As-Te-X, где је М-метал X-допанд до 5%[1]) одликују се тзв. S-негативном диференцијалном отпорношћу, слика 1.1. Ова особина их чини апликативним у електроници, односно техници прекидања и меморисања[1].



Слика 1.1. Шематски приказ зависности густине струје од јачине електричног поља за произвољан систем са S-негативном отпорношћу.

- Халкогенидни танки филмови, који се добијају напаравањем двокомпонентних и вишекомпонентних система (нпр. As-S, As-Se, M-Se(S)-I итд.) имају особину фотоиндукованих измена структуре, односно формирања фотозаписа. Фотозапис је праћен променом низа параметара, који карактеришу ову форму халкогенидних материјала, као што су коефицијент апсорпције, индекс преламања, густина, микротврдоћа итд.[2]. Из тог разлога халкогенидни танки филмови имају примену у изради логичких кола, дифракционих решетки, као материјали у ксерографији, холографији итд.
- Халкогенидна стакла система As-S, As-Se, As-S-I, Sb-S-I итд. показују ефективна акусто-оптичка својства. Примењују се за модулацију ласерског зрачења путем двојног преламања или дифракцијом светлости на звучним таласима.
- Халкогенидна стакла на бази сумпора и селена имају високу транспаренцију у инфрацрвеној области. Додавањем примеса могуће је постићи и независност индекса преламања од температуре за одређене таласне дужине електромагнетног зрачења. Овакви халкогенидни материјали могу се примењивати у стабилним оптичким уређајима, у областима светлости за коју је дати материјал транспарентан.

Стакла петоконпонентног система  $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ , која су испитивана у овом раду, имају реалне могућности за практичну примену. Широка примена испитиваних система базира се на низу физичко-

хемијских особина, као што су релативно једноставан поступак добијања и ниска кристаличност која се нарочито испољава код састава са малом концентрацијом сумпора. Врло значајна особина је и релативно велика хемијска стабилност, која је у раду испитивана.

Битна карактеристика за апликацију ових материјала је њихова транспарентност у видљивој и блиској инфрацрвеној области. Краткоталасна граница транспарентности зависи од састава стакла и протеже се све до 510 nm. Дуготаласна граница се протеже све до 12.5  $\mu\text{m}$ , што обухвата и таласну дужину светлости коју емитује  $\text{CO}_2$  ласер. Ова особина пружа могућност примене за израду оптичких елемената у ласерској техници. Испитивани узорци поседују и релативно велике вредности индекса преламања, док поједина стакла испитиваног система могу имати и температурно независан индекс преламања. Ова особина може бити значајна за рад ласера већих снага.

На основу свих наведених особина, може су закључити да се стакла типа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  могу примењивати у оптици као материјали за израду стабилних оптичких система посебних намена.

Како би се у потпуности процениле употребне карактеристике ових стакала, пре свега у односу на дејство спољашњих параметара (температуре, механичких напона, хемијских реагенаса), у овом раду је испитивана хемијска и термичка стабилност пет узорака из поменутог система.

## 2. СПОСОБНОСТ ХАЛКОГЕНИДНИХ СИСТЕМА ЗА ФОРМИРАЊЕ СТАКЛА

### 2.1. Утицај метализације хемијске везе

Познато је да највећу способност за формирање стакала имају хемијски елементи и легуре код којих се веза остварује преко локализованих електронских парова - *ковалентна веза*. Ковалентна веза је такође основна карактеристика елемената са полупроводничким својствима, те се зато положаји елемената способних да граде стакла и елемената са полупроводничким карактеристикама у Периодном систему елемената практично поклапају.

Најмању способност за образовање стакала у бинарним системима имају легуре са стехиометријским односом компонената. Са повећањем броја компонената у легури њихова способност ка формирању стакала расте. Што је већи број компонената то је већа могућност формирања различитих структурних јединица.

У халкогенидним легурама може доћи до изражаја *јонска* хемијска веза међу атомима. Ова веза значајно снижава способност халкогенидних легура ка образовању стакала.

Други фактор који отежава формирање стакала у халкогенидним системима је *метализација хемијске везе*. Док је битна одлика ковалентне везе строга усмереност веза, метализација се испољава у делокализацији тих веза. Делокализација веза у простору праћена је размазивањем таласних функција услед чега се олакшава прегруписавање компонената стакла у критичној области температура и увећава се способност растопа ка кристализацији. Тако на пример, код бинарних система арсен - сумпор и арсен - селен степен метализације хемијске везе је мали што потврђује чињеница да код њих постоји велика област формирања стакла. То није случај са системом арсен - телур, где постоји значајнија делокализација хемијских веза. Стакла овог типа могу се добити само при наглом каљењу.

Делокализација хемијских веза, а самим тим и измењена способност ка формирању стакала условљена је хемијском природом атома и њиховог узајамног електронског дејства. При замени елемената четврте, пете и шесте групе Периодног система елемената, у сагласности са увећањем степена делокализације хемијских веза по реду  $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ ,  $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ ,  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ , доводи до наглог снижавања способности за образовање стакала, а о томе сведоче и умањења области формирања стакала на фазним дијаграмима[3].



С обзиром да не постоје поуздане методе за оцену броја ковалентних и јонских веза, као ни степена метализације ковалентних веза, овај проблем се решава једино на основу квалитативних поређења.

## 2.2. Аморфни селен

У стакластом стању селен се добија загревањем било које његове кристалне модификације изнад  $220^{\circ}\text{C}$  и потом наглим хлађењем растопа. Аморфни селен има температуру омекшавања од  $40^{\circ}\text{C}$ . Интензивна кристализација са образовањем хексагоналне модификације одиграва се у интервалу температура од  $50^{\circ}\text{C}$  до  $90^{\circ}\text{C}$ .

Повезани прстенови и ланци, а такође и ланци затворени у кругове чине структуру аморфног селена. Она је у основи очувана структура течног стања. При затварању ланаца могу се образовати кругови са сто и више атома селена. Односи ланаца и прстенова у структури аморфног селена биће различити у зависности од температуре од које зависи брзина хлађења растопа.

У каљеном аморфном селену постоје прстенасти молекули селена  $\text{Se}_8$ , цикличне структуре  $\text{Se}_n$  и одређен проценат размакнутих спиралних ланаца  $\text{Se}_{ni}$ . При обичним условима селен је најстабилнији у хексагоналној ланчаној форми. Део тих ланаца може да формира сложене лавиринте са прекидима ланаца унутар стакла далеко од површине. На тај начин формирају се препреке за носиоце наелектрисања. Препреке као и цикличне структуре блокирају носиоце наелектрисања и могу служити као извор поларизационих појава[4]. Оваква сложена структура селена нарочито је осетљива на термичку обраду која доводи до уређења грађе са прелазом цикличних структура и лавирината у кристалну хексагоналну модификацију.

Брзина кристализације аморфног селена расте са повишењем температуре.

## 2.3. Систем арсен - селен

Из области образовања стакла за овај систем добијене су легуре састава  $\text{AsSe}_x$  где је  $0.8 \leq x \leq 20$ [5]. Подаци о области формирања стакала овог типа дати су у раду [6]. Карактеристике ових аморфних легура битно су одређене вредношћу  $x$ . При садржају арсена мањем од 40 ат. % у структури стакла преовладава селен у облику полимерних ланаца и прстенова. Структурне јединице  $\text{AsSe}_{1.5}$  блокиране су обилним присуством селена. Када је садржај арсена у стаклу 40 ат.% и више, образује се просторно непрекидни аморфни скелет у коме преовладавају тригоналне структурне јединице  $\text{AsSe}_{3/2}$  и тетраедарске  $\text{AsSe}_{4/2}$ .

За систем арсен - селен који садржи до 10 ат. % арсена висок садржај селена условљава ланчану структуру карактеристичну за елементарни селен. Са повећањем удела арсена јавља се повећан број As-Se веза, а са њима и одговарајућа промена карактеристика стакала.

## 2.4. Систем арсен - сумпор

Сумпор по својим изолационим способностима спада у диелектрике. Сумпор који у облику паре има прост молекуларни састав, у кондензованом стању је знатно усложњен многобројним структурно-хемијским трансформацијама. Основне, најстабилније модификације сумпора су осмочлани прстени  $S_8$  ( $S_\lambda$ ) и бирадикалне ланчане структуре  $-S_n-$  ( $S_\mu$ ) које карактеришу састав на високим температурама. При нижим температурама сумпор је најстабилнији у форми прстенастих молекула  $S_8$ .

Систем арсен - сумпор има границу образовања стакла у области од  $AsS_{1.17}$  до  $AsS_{18.3}$  [6]. Стабилна стакла добијају се у области од  $AsS_{1.17}$  до  $AsS_{5.4}$ . Стакла богатија сумпором склона су растакљавању са образовањем слоја кристалног сумпора. Стакла од  $AsS_{1.25}$  до  $AsS_{3.00}$  су стабилна и нерастакљавају се при спором хлађењу растопа. Стакла од  $AsS_{4.00}$  до  $AsS_{18.00}$  при спором хлађењу растопа раслојавају се на светло-жути горњи слој са постепеним преласком на тамно-црвени нижи слој који је осиромашен сумпором.

За структуру система As-S важи да:

- код стакла са учешћем арсена до 13 ат.% у мрежи стакла коју граде структурне јединице елементарног сумпора статистички су распоређене структурне јединице сулфида арсена
- стакла са учешћем арсена од 13 до 22 ат.% имају микрохетерогену структуру услед асоцијације структурних јединица истог типа
- стакла са 25 ат.% арсена ( $AsS_3$  и блиска по саставу) имају ланчану структуру
- стакло састава  $As_2S_5$  (28 ат.% As) имају просторну структуру која се састоји од тетраедарских структурних јединица
- стакла са 30-40 ат.% арсена имају структуру одређену тригонално-равним структурним јединицама  $As_2S_3$ .

## 2.5. Аморфне легуре $SSe_x$

Сумпор и селен се у течном стању мешају један са другим у било ком односу [7]. У стању паре они образују молекуле типа  $SSe_2$  [8]. У кондензованом стању сумпор и селен могу образовати ред чврстих раствора [9, 10], а такође и хемијска једињења [11, 12, 13].

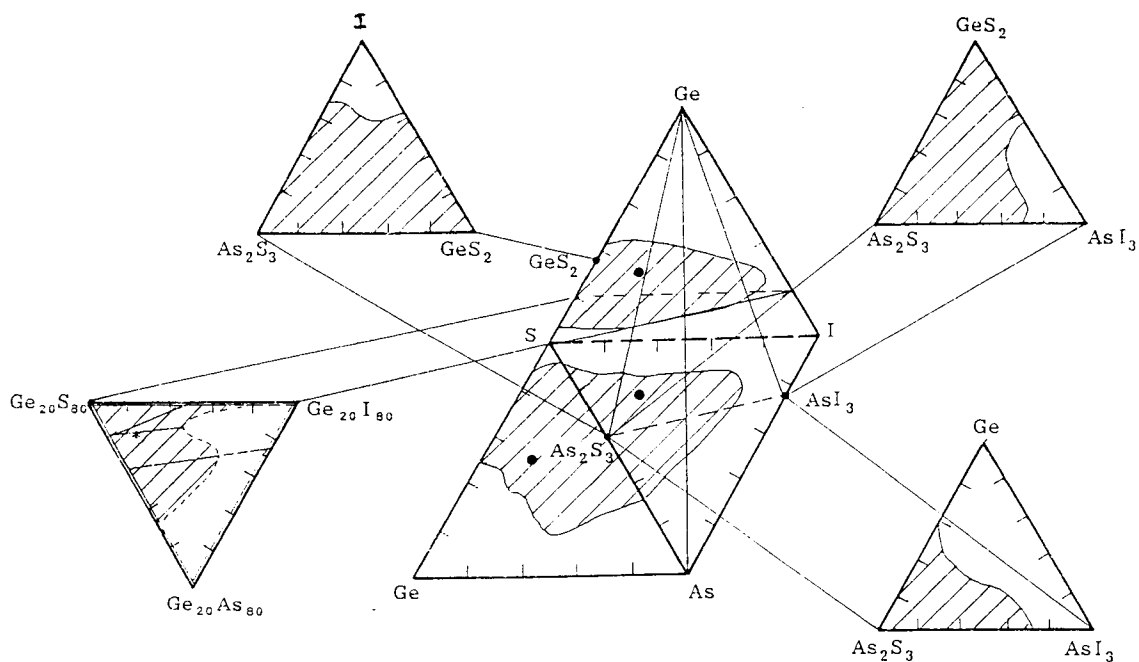
Из целокупне аморфне области система селен-сумпор (од  $SSe_{0.42}$  до Se) [6] добијена су стакла три састава:  $SSe_{0.75}$ ,  $SSe_{1.5}$  и  $SSe_{2.5}$ . Стакла састава  $SSe_{1.5}$  и

$S\text{Se}_{2.5}$  добијена су у процесу спорог хлађења, док је стакло  $S\text{Se}_{0.75}$  добијено каљењем на ваздуху. При спором хлађењу растопа стакло састава  $S\text{Se}_{0.75}$  се раслојава, док се каљењем на ваздуху постепено раслојава при температури од око  $40^\circ\text{C}$ .

Стакла  $S\text{Se}_{1.5}$  и  $S\text{Se}_{2.5}$  добијена при спором хлађењу садрже цикличне мешане структуре сумпора и селена.

## 2.6. Стакла типа $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$

Слика 2.1. представља област аморфности у систему  $\text{Ge-As-S-I}$  [14]. На слици 2.1. звездичом је означен гранични састав стакла из система  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ , који се налази у равни троугла  $(\text{Ge}_{20}\text{As}_{80}, \text{Ge}_{20}\text{S}_{80}, \text{Ge}_{20}\text{I}_{80})$  и припада области аморфног стања.



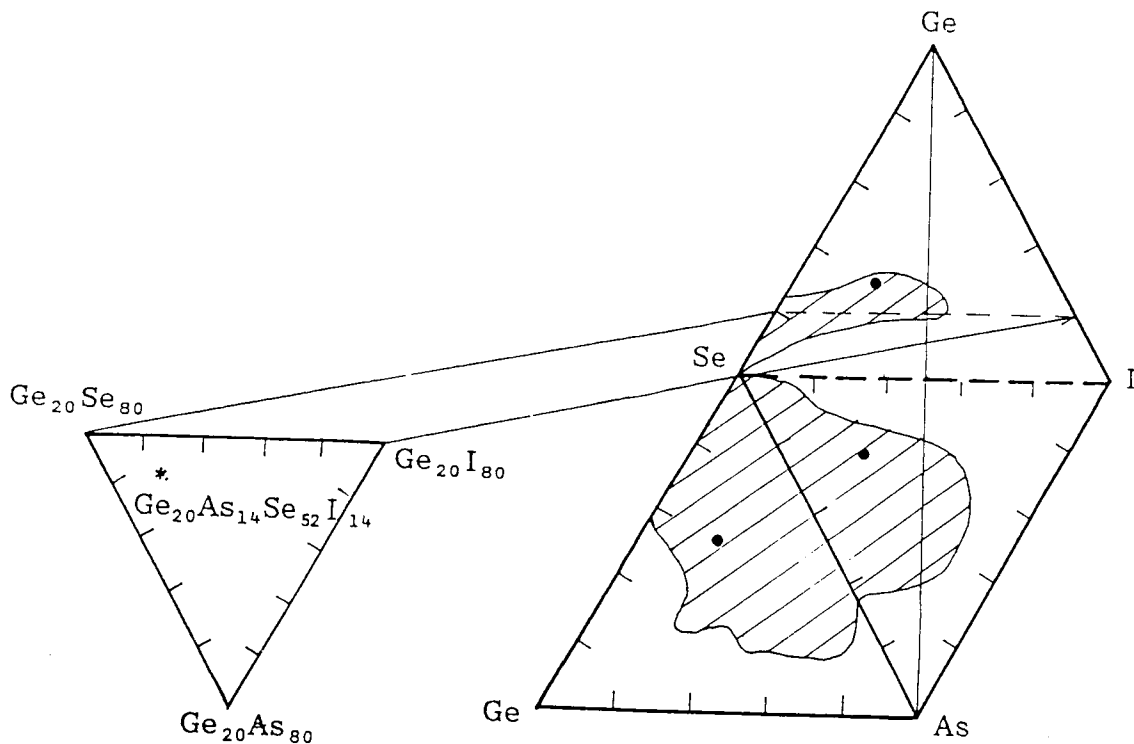
Слика 2.1. Области аморфности у систему  $\text{Ge-As-S-I}$ . Шрафиране области представљају области аморфности. У равни троугла  $(\text{Ge}_{20}\text{As}_{80}, \text{Ge}_{20}\text{S}_{80}, \text{Ge}_{20}\text{I}_{80})$  њеним линијама су повучени правци дуж којих је утврђен аморфни карактер, а дуж исцркених кристални карактер [14].

С обзиром на чињеницу да се пројекција ове тачке на бочне стране тетраедра налази у области аморфног стања одговарајућих трокомпонентних

система, може се закључити да се испитивани састав налази у области аморфног стања, удаљен од граничне површине кристал- стакло.

Такође, у систему Ge-As-Se-I постоји релативно велика област стабилног аморфног стања [2] која излази на бочне стране As-Se -I, Ge-As-Se и Ge-Se-I [15], слика 2.2.

Узимајући у обзир да оба система имају веома сличне области аморфности и да оба гранична састава система  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ , односно  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{52}\text{I}_{14}$  и  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{Se}_{52}\text{I}_{14}$  припадају овим областима, логично је да и свака комбинација сумпора и селена у систему даје аморфно стање.



Слика 2.2. Области аморфности система As- Se - I, Ge- As- Se и Ge- Se- I

Мала тенденција ка кристализацији овог система последица је настајања више двокомпонентних и трокомпонентних једињења ( $\text{AsXI}$ ,  $\text{GeX}_2$ ,  $\text{As}_2\text{X}_3$ , где је  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) различитих структура и ниских температура топљења. Поред тога, у систему  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  могу се очекивати и невезани атоми S или Se због нестехиометријског састава стакла.

Семиемпиријска формула [16] за израчунавање минималне брзине хлађења ( $v_k$ ), при којој још увек долази до образовања стакла има облик:

$$v_k = C R T_t^2 / V\eta \quad 2.1.$$

где је  $C$ - константа размере,  $R$ - универзална гасна константа,  $T_t$  – температура топљења узорка у кристалном стању,  $\eta$  - коефицијент вискозности при  $T_t$  и  $V$ - запремина узорка.

На основу 2.1. следи да ниже температуре топљења и већи коефицијент вискозности растопа условљавају мању минималну брзину при којој је синтетисани материјал још увек у кристалном облику.

Све ове карактеристике система Ge-As-S-Se-I су омогућиле да се синтеза стакала типа  $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$  изврши у процесима каскадног загревања и наглог хлађења (тзв. каљења) на ваздуху. Полазне елементарне компоненте су биле високе чистоће (99.999%), а детаљи везани за температурно-временски дијаграм синтезе су дати у радовима [17, 18].

### 3. СТАБИЛНОСТ СТАКАЛА ТИПА $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ У ХЕМИЈСКИМ РЕАГЕНСИМА

#### 3.1. Карактеристике процеса растварања халкогенидних стакала

Многобројна експериментална истраживања изведена на полупроводничким стаклима указала су на велике могућности практичне примене ових стакала. Да би се могло говорити о реалности ових очекивања потребно је извршити и испитивања која би показала колико су ова стакла стабилна у односу на влагу, киселине и базе, што је са гледишта применљивости у различитим уређајима изузетно битно.

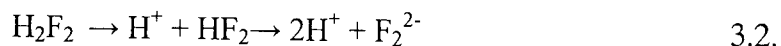
Постоје два типа разградње стакала у агресивним срединама: *испирање* (експираховање) и *расиварање*.

У процесу испирања у раствор претежно прелазе одређене компоненте и он карактерише интеракцију стакала са водом и киселинама, осим  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

За растварање стакала најчешће се користе загрејани концентровани раствори база алкалних метала као и раствор флуороводоничне киселине  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Хидроксиди алкалних метала су јаки агенси за стакло и у води су потпуно дисосовани што је представљено једначином 3.1.:



У воденом раствору флуороводоник се понаша као слаба двобазна киселина што је приказано реакцијом 3.2.:



Процес *декайирања* или *нагризања* је специјална обрада површине чврстог тела у циљу:

- образовања задатог рељефа, одстрањивања површинског слоја након површинске обраде или чишћења површине узорка, јер атоми нечистоћа и примеса на површини узорка при термичкој обради могу да дифундују унутар узорка и да изазову трајне промене карактеристика као што и саме нечистоће на површини битно утичу на електрофизичка својства полупроводника
- припреме површине за металографска испитивања при чему се као резултат добија повећање оптичког контраста између различитих делова површине. То омогућује да се посматрањем под микроскопом одреди степен хомогености, фазни састав, структура делића, појава макро- и микродефеката.

Типови процеса нагризања се према начину деловања на површину деле на: хемијско, електрохемијско, термичко, јонско и бојено нагризање[19].

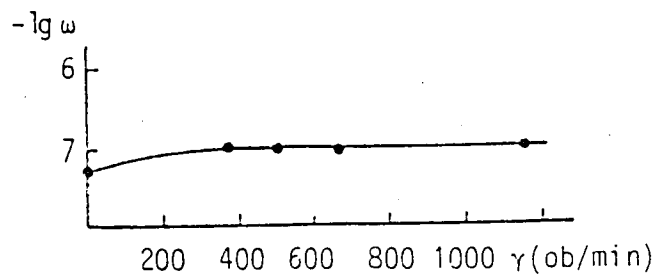
Квантитативно се хемијска стабилност најчешће изражава преко губитка масе узорка после обраде у агресивној средини за задати временски интервал или селективним одређивањем компоненти које су прешле у раствор[20]. Овај губитак масе омогућава да се одреди *брзина растварања* узорка као мера његове хемијске стабилности. Брзина растварања чврстог тела може се одредити и преко *енергије активације* прелаза површинских честица чврстог тела у раствор при интеракцији са честицама растварача. Енергија активације се дефинише степеном еластичности хемијских веза и енергијом веза честица датог чврстог тела [21].

Када енергија активације има малу вредност брзина растварања, одређена је процесима дифузије продуката растварања или реагента у слоју течности у непосредној близини чврстог тела. Уколико је вредност ове енергије већа од  $E_a \geq 40 \text{ kJ/mol}$ , на брзину растварања пресудно утиче брзина физичко-хемијских реакција на граници раздвајања фазе. Интензитет мешања раствора имаће утицај на брзину растварања само у првом случају.

Халкогенидни стакласти полупроводници су стабилни у односу на воду, водену пару, ваздух и углавном се не растварају у киселинама[22]. Процес растварања у базама можемо поделити у четири фазе:

- довођење растварача на површину материјала који се раствара
- интеракција растварача са површинским слојем узорка, што је најчешће једносмерна солватација јона, молекула или структурних јединица распоређених на површини
- прелазак овако добијених јединица у течну фазу
- одвођење раствореног материјала дубоко у раствор [23].

Растварање халкогенидних стакала у базама, у основи, се одређује брзином хетерогене хемијске реакције на површини узорка. Реакције узајамног дејства површинских честица чврстих тела са растварачем и хидратација продуката тог узајамног дејства које се одвијају при растварању чврстих тела кинетички су повезане са процесима дифузије растварача из раствора ка површини чврстог тела и дифузије хидратизованих продуката у растварач. Како процес дифузије (четврта фаза) не утиче на растворљивост халкогенидних стакала, мешање раствора нема утицај на брзину растварања. На основу експеримената је утврђено да је брзина растварања халкогенидних стакала независна од интензитета мешања раствора, те се може рећи да она имају високу енергију активације[23].



Слика 3.1. Зависнось брзине расьтварања сьтакла  $AsS_{1.5}$  од иньензийейиа мешања расьтвора  $\gamma$

Ако се са  $E_r$  означи активациона енергија растварања, са  $C_e$  предекспоненцијални коефицијент,  $R$  универзална гасна константа, а са  $T$  апсолутна температура, тада брзина растварања халкогенидних стакала има експоненцијални облик дат једначином 3.3.:

$$w = C_e \exp(-E_r/RT) \quad 3.3.$$

Из ове релације се види да брзина растварања халкогенидних стакала зависи од температуре. Логаритмовањем горњег израза 3.3. добија се релација 3.4.:

$$\ln w = B - A / T \quad 3.4.$$

где су  $A$  и  $B$  константе, односно:

$$A = E_r/R; \quad B = \ln C_e \quad 3.5.$$

Ако се сними зависност брзине растварања од температуре, тада је могуће из нагиба праве  $\ln w = f(1/T)$ , тј. одређивањем њеног коефицијента правца, одредити вредност енергије активације.

## 3.2. Брзина растворљивости стакала типа $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ у КОН

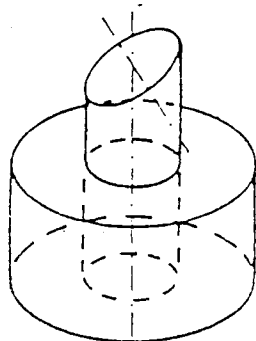
### 3.2.1. Припрема узорака

За одређивање хемијске стабилности стакала овог система коришћена је метода која базира на мерењу промена масе и површине узорка приликом третирања у агресивној средини. Ова метода захтева да узорак буде правилног геометријског облика како би се могле лако пратити промене димензија узорка. У овом раду узорци су припремани у облику квадрата.



Међу синтетисаним узорцима одабрани су комади довољне величине чија се даља обрада састојала у брушењу помоћу абразива различите крупноће зрна. Брушење се изводи на стакленој плочи на којој је претходно, коришћењем воде и праха абразива, припремљена паста. Најпре је вршена груба обрада (велика крупноћа зрна), а потом фина обрада абразивима чија је крупноћа зрна мања.

Да би се добили правилни геометријски облици (квадар), са међусобно паралелним странама, приликом брушења коришћен је одговарајући метални држач који се састоји од два коаксијална цилиндра и приказан је на слици 3.2. Ужи, масивни цилиндар пречника 30 mm пролази кроз шупљину већег цилиндра пречника 60 mm. Пречник шупљине већег цилиндра одговара пречнику ужег цилиндра. Приликом обраде узорак се лепи помоћу неутралног лепка (Салол) на равну површину ужег цилиндра. Након обраде узорак је одлепљиван помоћу ацетона који раствара лепак.



Слика 3.2. Метални држач за израду паралелних плочица

### 3.2.2. Методика мерења

Узорци припремљени на начин описан у 3.2.1. коришћени су за утврђивање зависности хемијске стабилности, односно брзине растварања стакала типа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  од међусобног односа S и Se као и од јачине водених раствора базе KOH. Мерења су извршена на саставима са  $x = 6, 18, 40, 46$  и  $48$ . Јачине база биле су 1N, 2N и 5N.

Брзина растворљивости одређена је коришћењем релације:

$$w = \left| \frac{\Delta m}{MS\Delta t} \right| \quad 3.6.$$

где је  $\Delta m/\Delta t$  промена масе узорка  $\Delta m$  за време растварања  $\Delta t$ , M је моларна маса условне хемијске јединице, а S је површина узорка.

Експеримент се одвијао на следећи начин: најпре су измерене почетне димензије и почетна маса узорка. Мерење димензија извршено је са прецизношћу од  $10^{-5}$  m микрометарским завртњем, док је мерење масе извршено помоћу аналитичке ваге Mettler B-6 са тачношћу од  $5 \cdot 10^{-8}$  m. Након

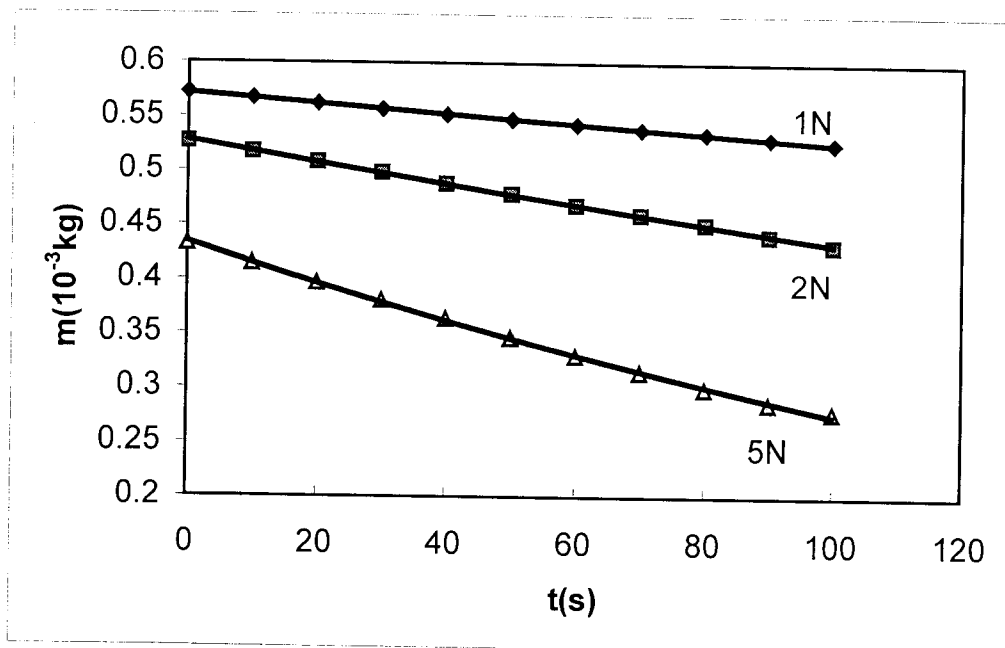
тога узорак је третиран у бази у временском интервалу од 10 s, а потом је вађен из базе и стављан у дестиловану воду ради прекидања хемијске реакције. Након овог узорак је сушен и поново су му мерене маса и димензије. Поступак је након тога понављан око десетак пута, при чему су мерења најпре вршена у најслабијим растворима базе (1N), потом у јачим (2N) и тек онда у најјачим (5N). Због веће растворљивости у јачим растворима базе описани поступак најчешће није било могуће поновити већи број пута.

Површина узорака је на основу измерених димензија, висине (a), ширине (b) и дебљине (c), рачуната по формули 3.7.:

$$S = 2(ab + bc + ac) \quad 3.7.$$

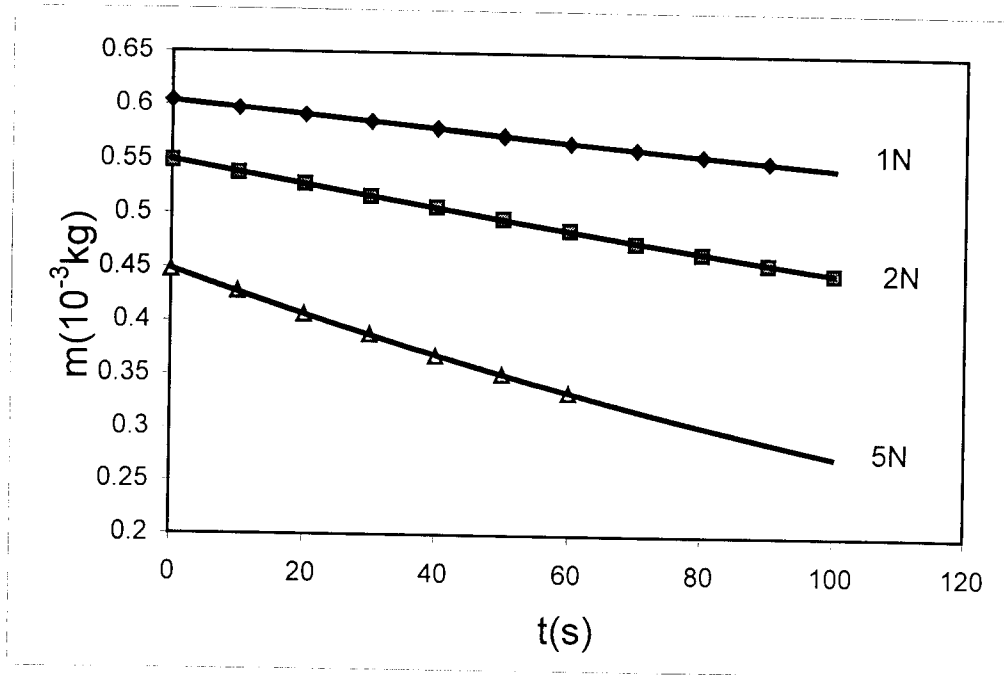
### 3.2.3. Растворљивост узорака

Експериментални резултати указали су да се промене површина узорака могу апроксимирати линеарном, а промене масе врло благом експоненцијалном зависношћу. На експоненцијалну зависност промена масе указује, пре свега понашање узорака у 5N воденим растворима база. На сликама 3.3.а-3.3.д дате су промене маса узорака у све три јачине база.

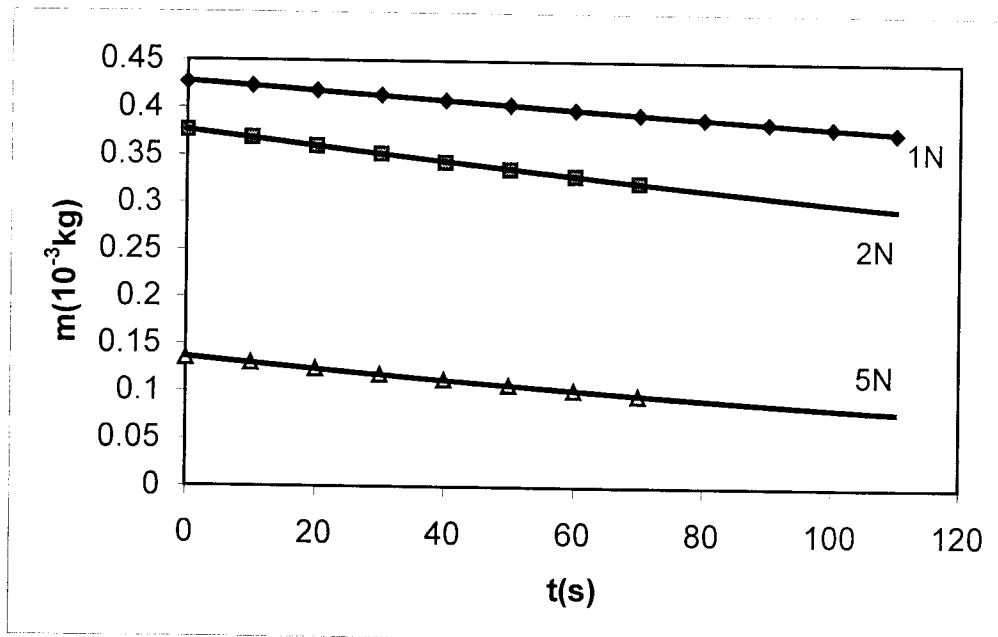


Слика 3.3.а. Промена масе узорака  $G_{20}As_{14}S_6Se_{46}I_{14}$  у воденим растворима KOH различите концентрације

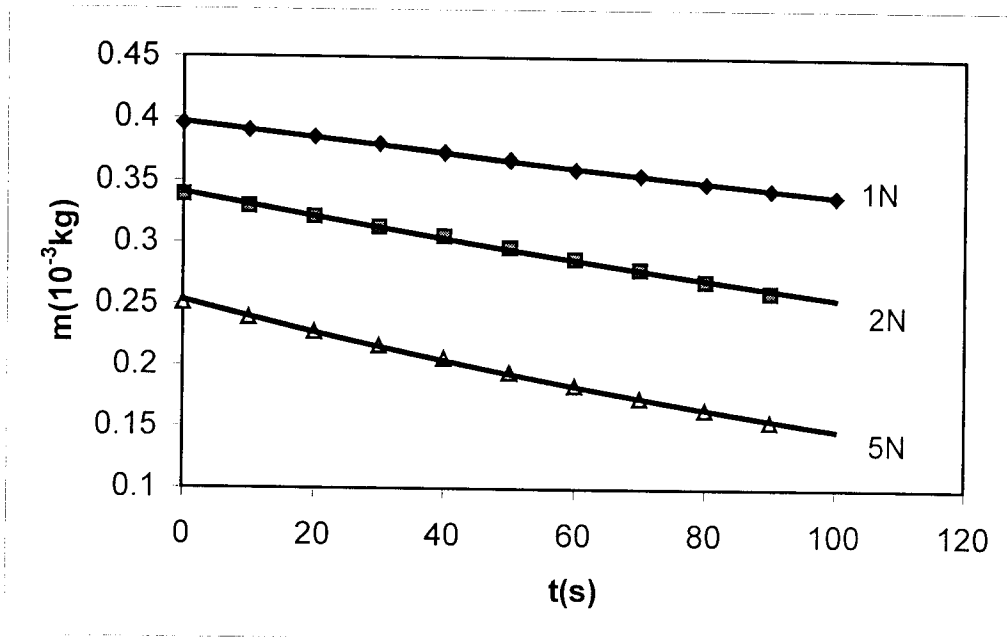




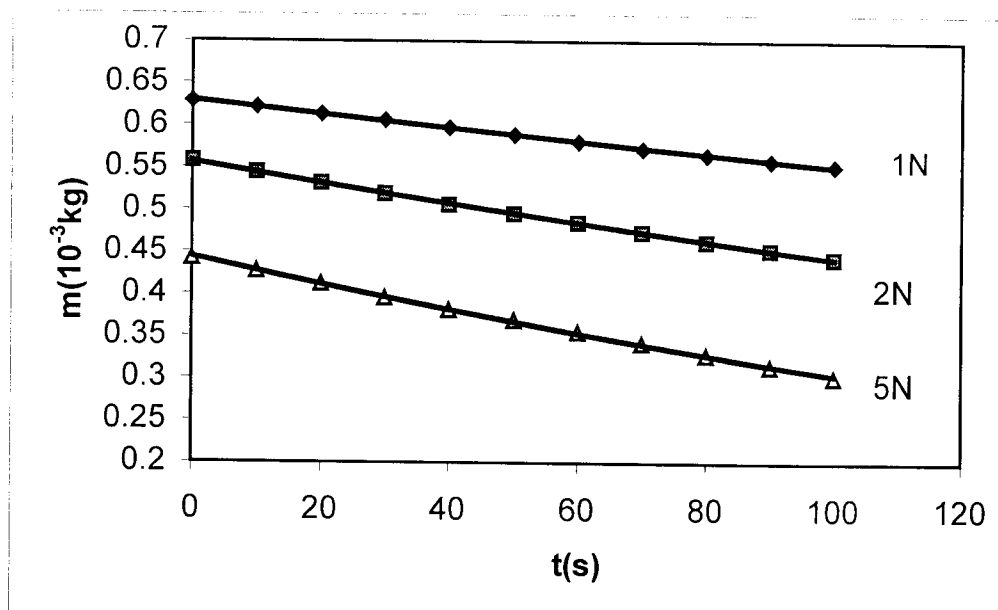
Слика 3.3.б. Промена масе узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_3I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитих концентрација



Слика 3.3.в. Промена масе узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{40}Se_{12}I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитих концентрација

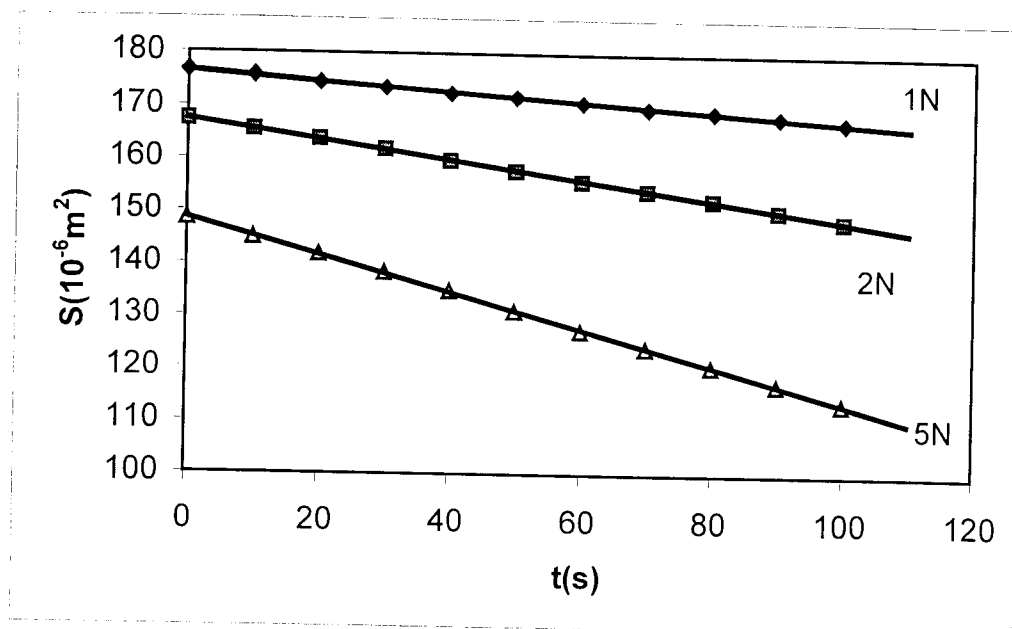


Слика 3.3.з. Промена масе узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{46}Se_6I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитије концентрације

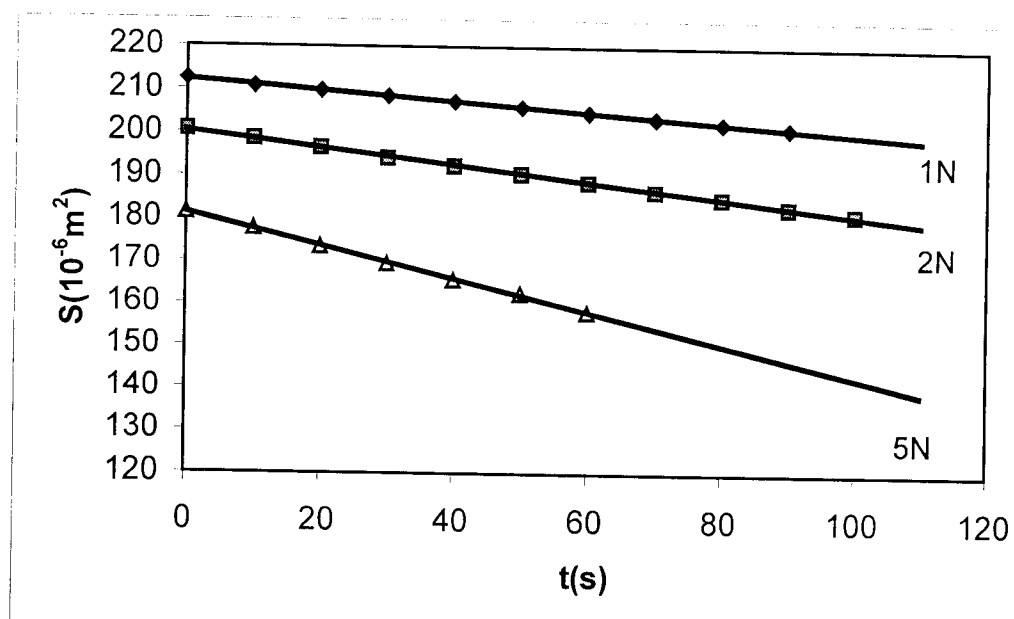


Слика 3.3.д. Промена масе узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{48}Se_4I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитије концентрације

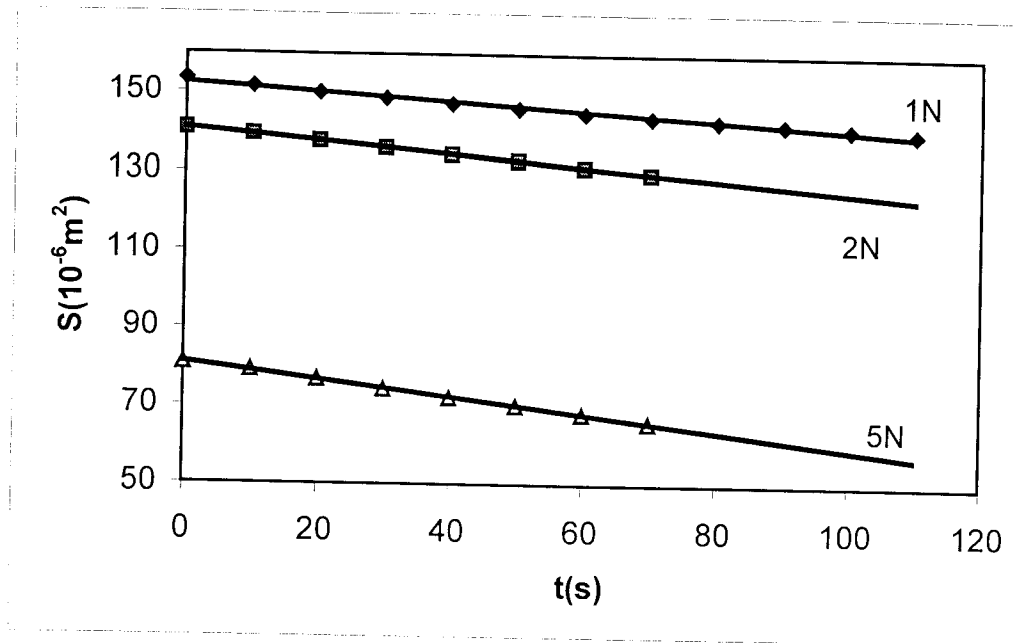
На сликама 3.4.а-3.4.д приказане су промене површина узорка као функције времена у све три јачине водених раствора база.



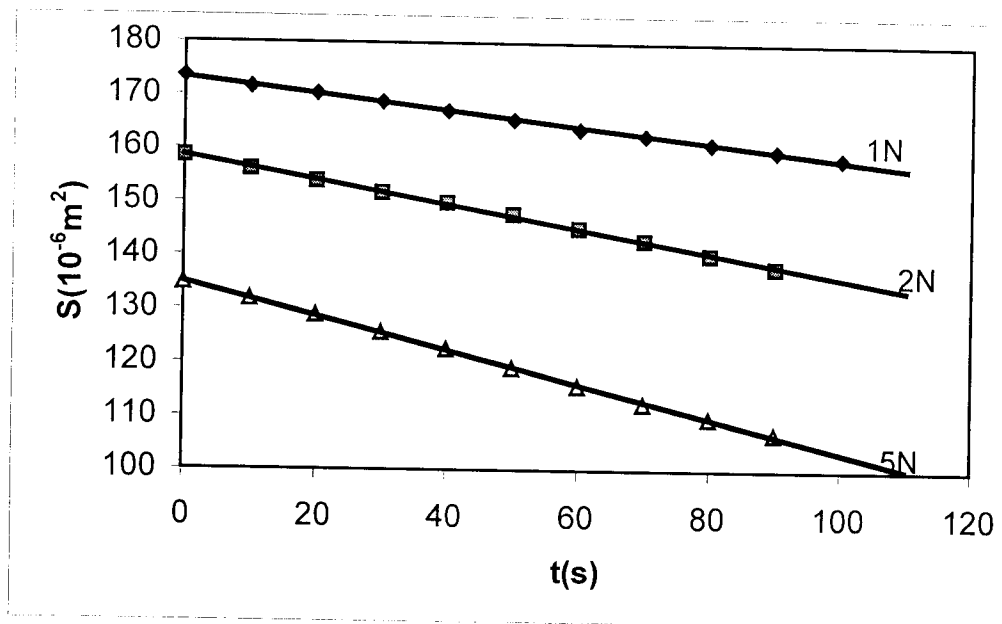
Слика 3.4.а Промена површине узорка  $Ge_{20}As_{14}S_6Se_{46}I_{14}$  у воденим растворима KOH различитих концентрација



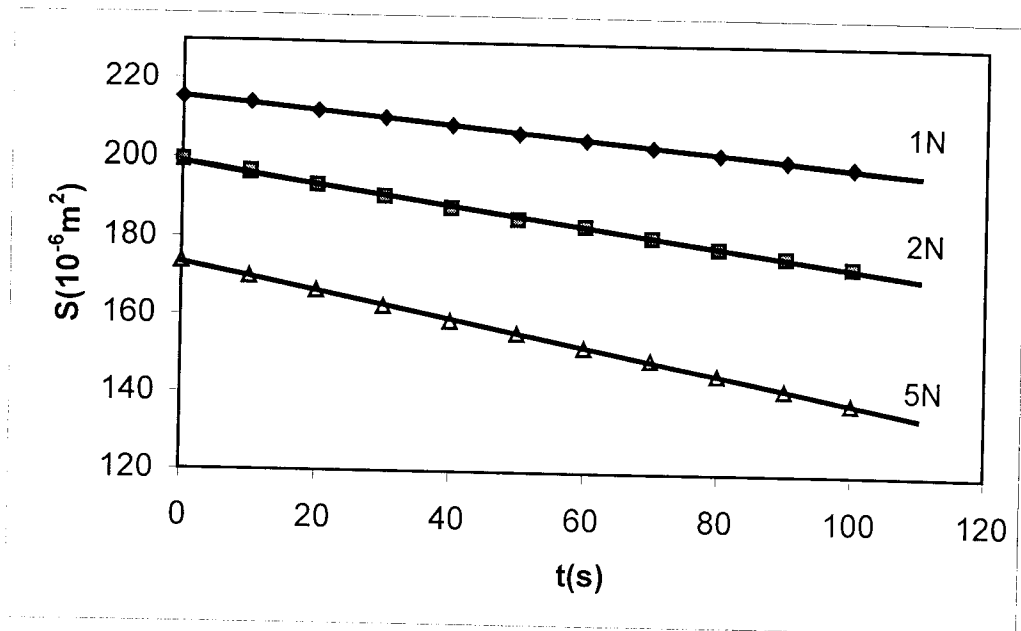
Слика 3.4.б Промена површине узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_{34}I_{14}$  у воденим растворима KOH различитих концентрација



Слика 3.4.в Промена површине узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{40}Se_{12}I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитије концентрације

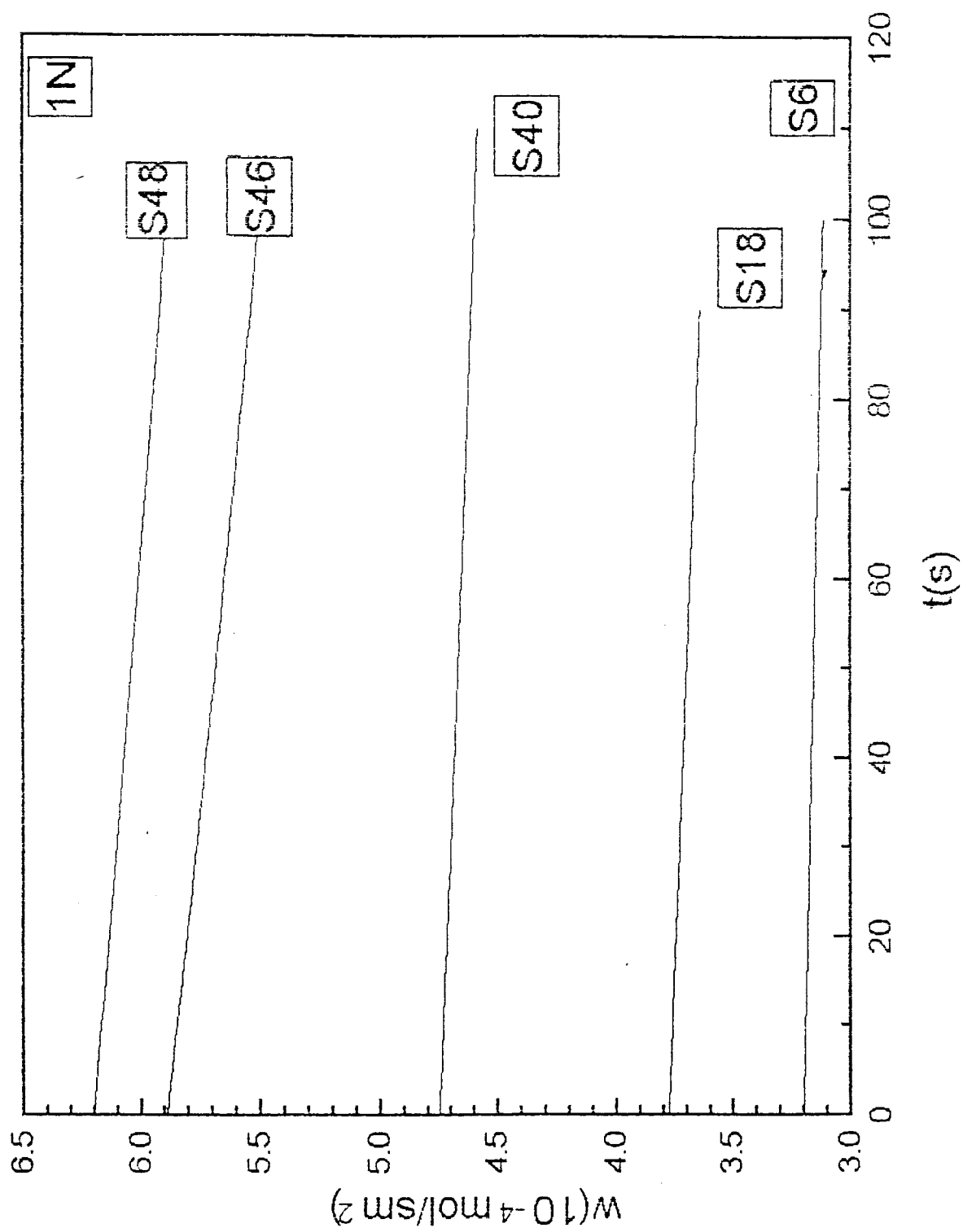


Слика 3.4.џ Промена површине узорка  $Ge_{20}As_{14}S_{40}Se_6I_{14}$  у воденим расџворима KOH различитије концентрације



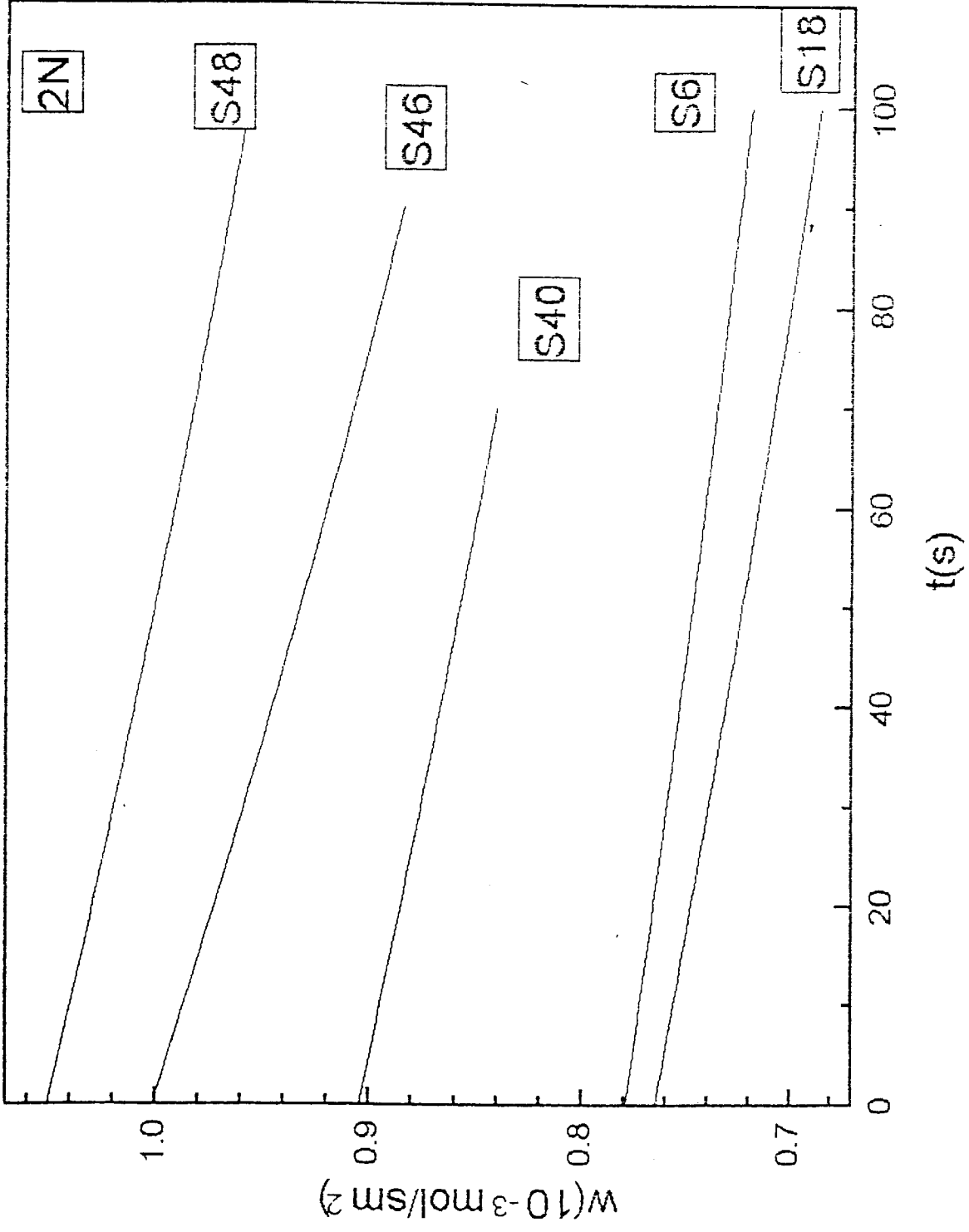
Слика 3.4.д Промена површине узорка  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{14}\text{I}_{14}$  у воденим растворима  $\text{KOH}$  различитих концентрација

На основу добијених експерименталних резултата било је могуће одредити брзине растварања стакала типа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  у 1N, 2N и 5N растворима  $\text{KOH}$ , као и да се одреде зависности брзине растварања од удела  $S$  у саставу стакала овог типа (зависност од вредности коју узима  $x$ ). На сликама 3.5.а-3.5.в графички су приказане зависности брзина растварања од времена.

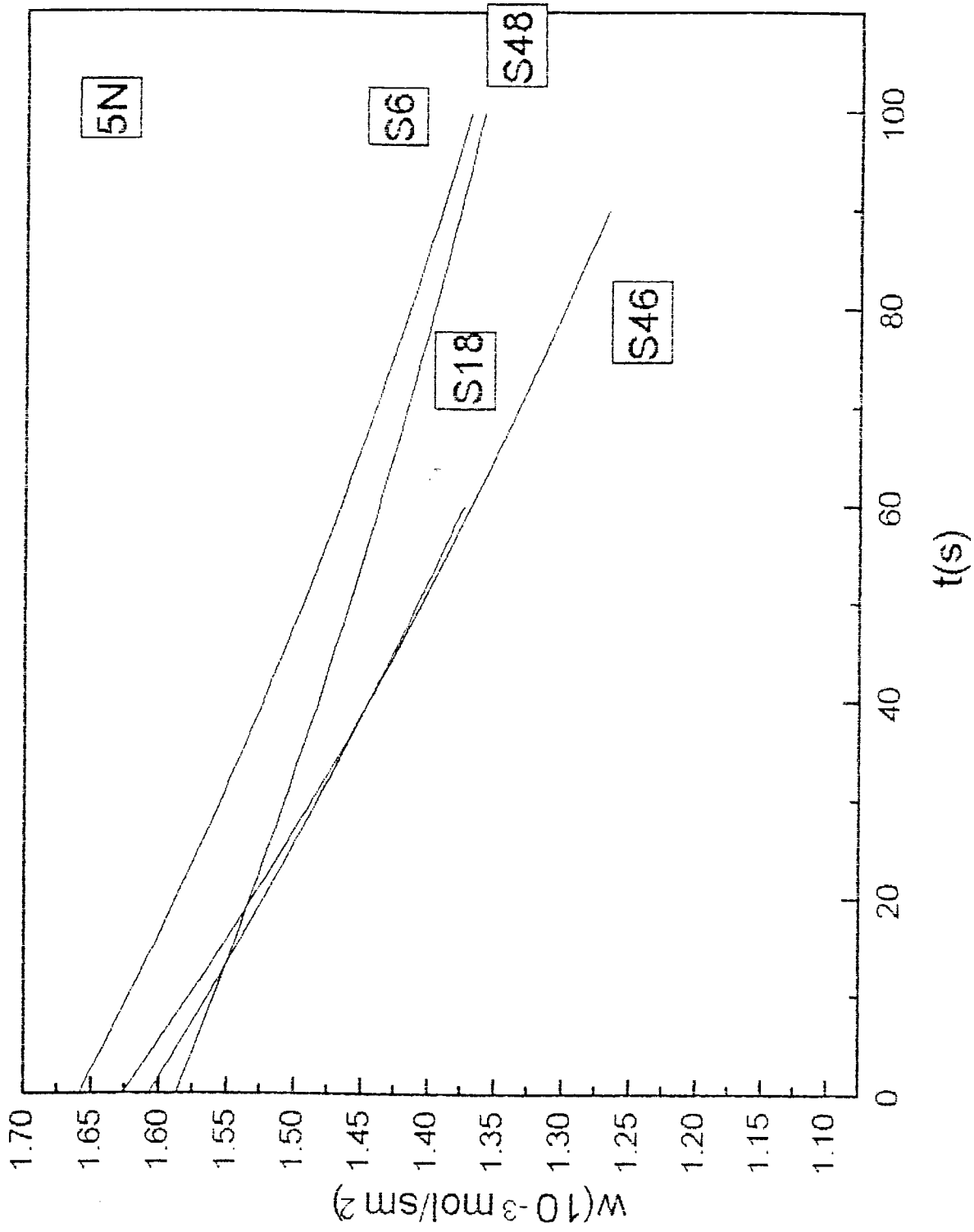


Слика 3.5.а Зависно́сти брзине расщварења стiакла тiпiа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  у 1N воденом расщвору KOH од времена





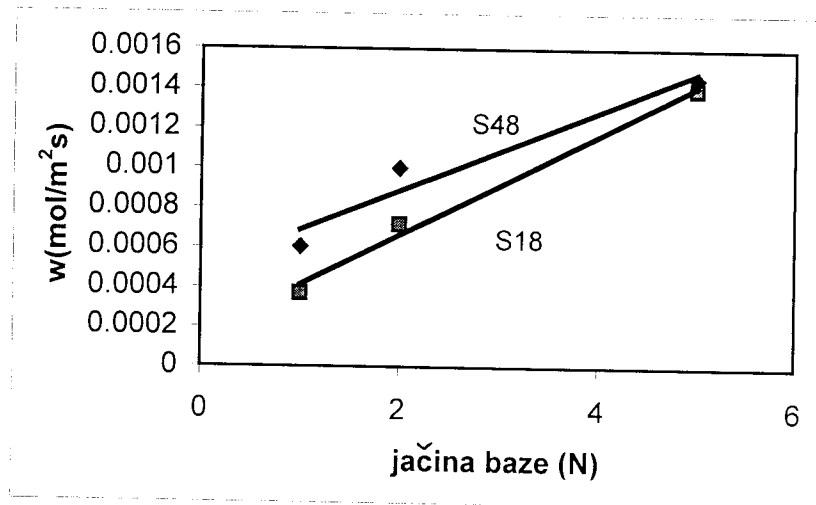
Слика 3.5.6 Зависимості брзине расщваряња сїакла  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{32}I_{11}$  у 2N воденом расщвору KOH од времена



Слика 3.5.в. Зависності брзине растпваранья сїпакла шїїа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_4$  у 5N воденом растпвору КОН од времена

Резултати експеримената показали су да брзина растварања стакала расте са порастом јачине базе, као и да се брзина растварања може апроксимирати функцијом која има експоненцијални карактер. Запажено понашање у 5N воденом раствору КОН (слика 3.5.в), указује да је ова концентрација базе толико велика за испитивана стакла, да се не може довољно прецизно пратити процес. То такође значи да, уколико би требало хемијским путем правити рељеф на овим материјалима, требало би користити слабије реагенсе.

На слици 3.6. графички је приказано повећање брзине растварања од јачине воденог раствора базе на примеру стакала састава  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{48}\text{Se}_{4}\text{I}_{14}$  и  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$  за  $t = 50$  s.



Слика 3.6. Зависност брзине растварања од јачине базе за стакла састава  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{48}\text{Se}_{4}\text{I}_{14}$  и  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$

Експоненцијална зависност брзине растварања од времена условљена је zasiћењем раствора базе у којима су обрађивани узорци. Функција којом је ова зависност представљена је дата једначином 3.8.:

$$w = w_0 + A_1 \exp(-t / B_1) \quad 3.8.$$

Вредности константи  $w_0$ ,  $A_1$  и  $B_1$  приказане су у табели 3.1.

Табела 3.1.

at% S	<i>konc.rastvora</i> <i>parametri</i>	1N	2N	5N
<b>S<sub>6</sub></b>	$\omega_0$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00025	0.00052	0.00098
	A <sub>1</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00007	0.00026	0.00068
	B <sub>1</sub> [s]	745	383	178
<b>S<sub>18</sub></b>	$\omega_0$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00025	0.00033	0.00063
	A <sub>1</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00013	0.00043	0.00097
	B <sub>1</sub> [s]	797	493.5	218
<b>S<sub>40</sub></b>	$\omega_0$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00039	0.00046	0.0002
	A <sub>1</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00008	0.00044	0.0001
	B <sub>1</sub> [s]	470	439.9	420
<b>S<sub>46</sub></b>	$\omega_0$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00038	0.00051	0.00072
	A <sub>1</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00021	0.00049	0.00091
	B <sub>1</sub> [s]	489	328.5	178
<b>S<sub>48</sub></b>	$\omega_0$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.00042	0.00069	0.00098
	A <sub>1</sub> [mol/m <sup>2</sup> s]	0.0002	0.00036	0.0006
	B <sub>1</sub> [s]	589	339	210

Запажено понашање ових материјала може се објаснити на основу чињенице да се изменом састава мења и удео појединих структурних јединица у матрици стакла. Познато је да аморфни двокомпонентни системи As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> имају полимерну ланчану структуру [23, 24]. Једињење As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> је изграђено од тригоналних пирамидалних јединица AsS<sub>3/2</sub> код којих је сваки атом арсена окружен са три атома сумпора [25]. Једињење AsSI изграђено је од атомских ланаца у којима је сваки атом арсена везан са два атома сумпора и једним атомом јода, а атом сумпора са два атома арсена [26]. GeS<sub>2</sub> је састављен од тетраедарских структурних јединица GeS<sub>4/2</sub> [27].

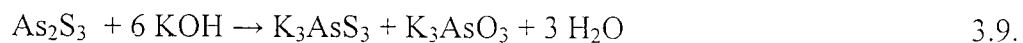
Што се тиче хемијских веза, може се рећи да је веза Ge-S чвршћа од везе As-S у пирамидама AsS<sub>3/2</sub> и веза As-S и As-I у ланцима AsI<sub>2/2</sub>S. Најлабавије су везе As-I у тројном једињењу AsSI. То је разлог што се ово

једињење раствара у базном 1N раствору NaOH релативно великом брзином. Такође може се закључити да увођење GeS<sub>2</sub> доводи до учвршћивања структуре сложених стакала.

Увећање садржаја јода доводи и до увећања јонског удела у хемијској вези. На основу чињенице да је енергија активације одређена енергијом везе честица чврстог тела и степеном њихове еластичности, које су опет пропорционалне величини њеног ковалентног удела, може се закључити да ће увећање садржаја јода утицати на смањење стабилности у односу на растворе база.

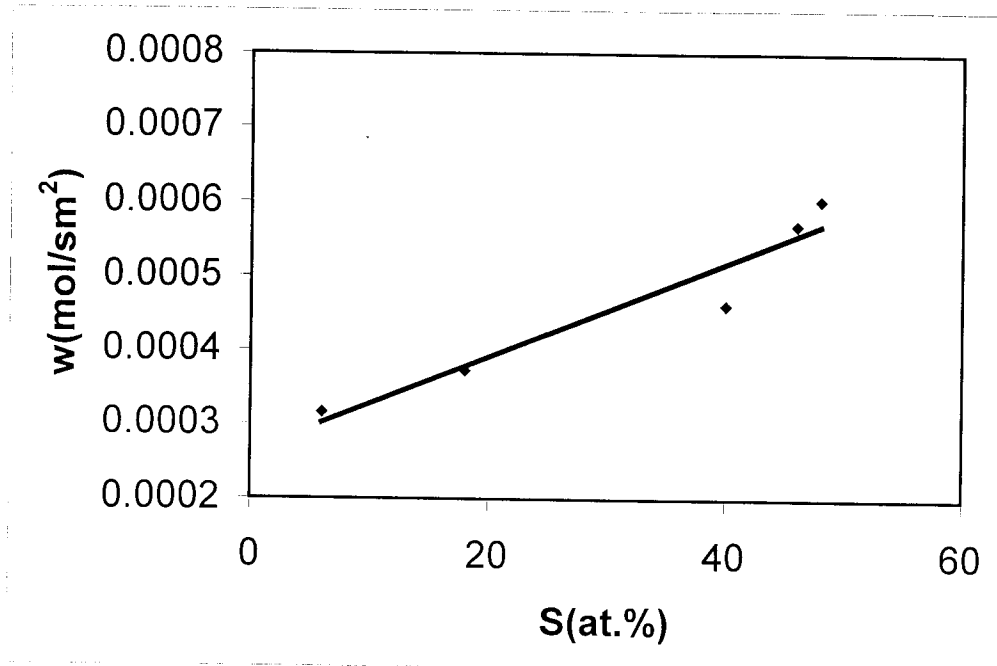
Стакла система As-Se су стабилнија у односу на стакла As-S, а то се објашњава мањим јонским карактером хемијске везе As-Se у односу на везу As-S, као и већом чврстином просторно тродимензионалних AsSe<sub>3/2</sub> структурних јединица у поређењу са тригоналном ланчаном структуром AsS<sub>3/2</sub>.

Растварање аморфних двокомпонентних система As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> повезано је са способношћу атома As, S и Se да формирају анјоне променљивог састава као што су: [AsO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, [AsS]<sup>3-</sup>, [AsO<sub>3</sub>S]<sup>3-</sup>, [AsO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>, [AsS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [AsOS<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, [SeO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> и други. Прва етапа у растварању ових система је кидање полимерних веза -S(Se)-As< и издвајање из полимерног молекула структурног прстена -S-As< $\frac{\xi}{\xi}$ >As- који ступа у хемијску реакцију са молекулима базних раствора. Растварање у базним растворима може се приказати следећом реакцијом:

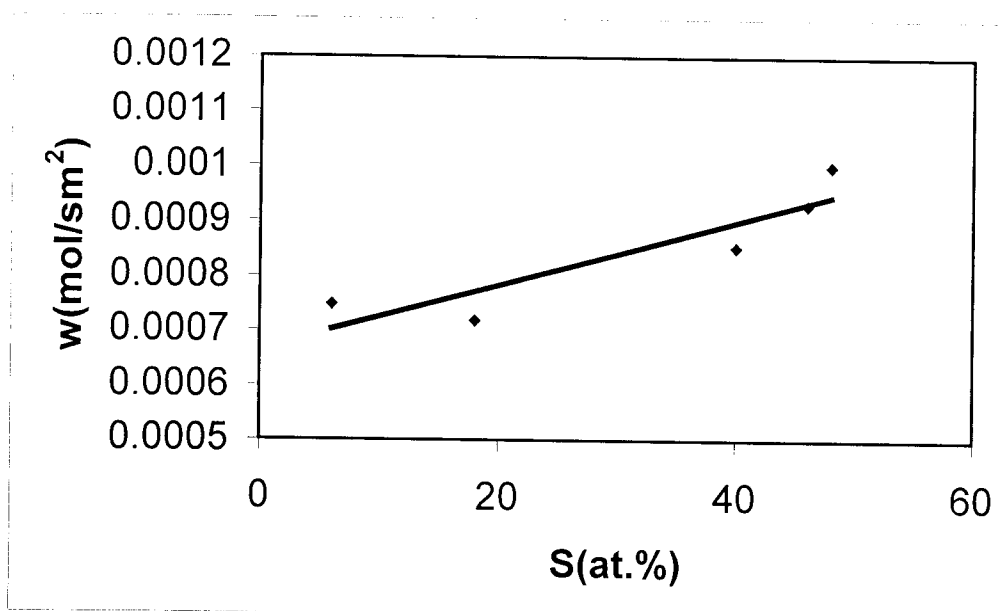


Повећање брзине растварања са увећањем удела сумпора у стаклима типа Ge<sub>20</sub>As<sub>14</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>52</sub>I<sub>14</sub> може се и очекивати на основу чињенице да везе As-S имају већи јонски карактер у односу на везе As-Se, и на основу веће чврстине просторно тродимензионалних AsSe<sub>3/2</sub> структурних јединица у поређењу са тригоналном ланчаном структуром AsS<sub>3/2</sub>. Ова зависност брзине растварања од удела сумпора у саставу стакала овог типа представљена је на слици 3.7.а и слици 3.7.б за време растварања t = 50 s. У случају 1N водених раствора базе KOH ова зависност може се са задовољавајућом тачношћу апроксимирати са линеарном зависношћу, док код 2N та тачност је знатно мања.

Грешка мерења брзине растварања процењена је на 5-10%.



Слика 3.7.а Зависносїї брзине расїварања од їроценїуалної удела сумїора у сїїаклу їїїїа  $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$  за 1N расївор KOH



Слика 3.7.б Зависносїї брзине расїварања од їроценїуалної удела сумїора у сїїаклу їїїїа  $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$  за 2N расївор KOH

## 4. СТАБИЛНОСТ СТАКАЛА ТИПА $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ НА ПОВИШЕНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА

### 4.1. Карактеристике термичке декомпозиције

Данас постоји читав низ добро развијених експерименталних метода за термичку карактеризацију материјала. Неке веома погодне међу њима су: диференцијално-термичка анализа (DTA), термогравиметрија (TG), деривациона термогравиметрија (DTG) и дилатометрија (DT).

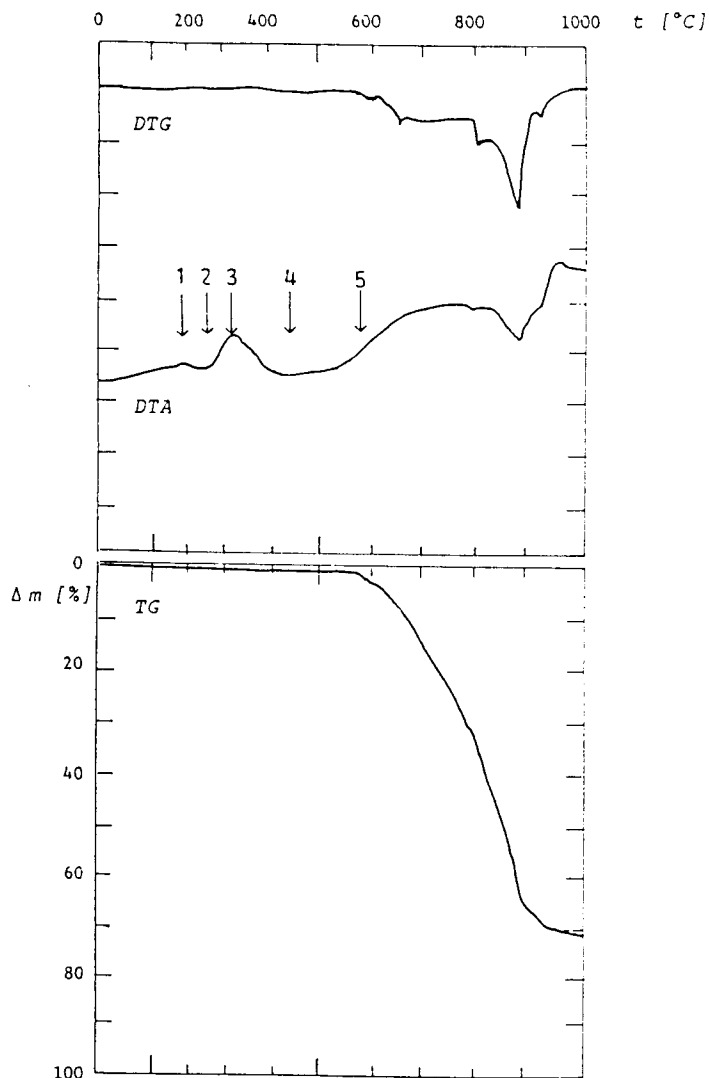
*Диференцијално-термичка анализа (DTA)* је широко коришћена метода која базира на чињеници да је прецизним праћењем топлотних ефеката при фазним трансформацијама и хемијским реакцијама могуће ближе одредити природу ових појава и вредности значајних квантитативних параметара. Овом методом могу се између осталог одредити вредности топлоте која се троши или ослобађа у току тих процеса, као што се у извесним случајевима може проценити и садржај неке компоненте у сложеној смеси.

Ефекти трансформација који се јављају са повишењем температуре често су праћени променом масе. *Термогравиметрија (TG)* омогућава управо праћење промене масе узорка са повишењем температуре. У случајевима када трансформације следе непосредно једна за другом, или се чак међусобно прекривају, тада је погоднији метод *деривационе термогравиметрије (DTG)* која базира на мерењу брзине промене масе. Она својим екстремима указује на температуре на којима се процеси одигравају и тиме омогућава бољу резолуцију и интерпретацију промена.

Ове методе свој пуни значај показују тек при међусобном комбиновању и тада омогућавају да се изврши пуна идентификација сваке детектоване трансформације.

*Дилатометрија (DT)* као још једна метода за термичку карактеризацију материјала биће посебно бити описана у поглављу 4.2. јер је то метода која је примењена у овом раду.

На слици 4.1. дати резултати дериватографске анализе узорка  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{26}\text{Se}_{26}\text{I}_{14}$  помоћу Paulik-Paulik-Erdey апаратуре. Остали узорци овог система имају аналогно понашање само уз квантитативне разлике за поједине ефекте[28].



Слика 4.1. DTA, TG и DTG криве за  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{26}\text{Se}_{26}\text{I}_4$

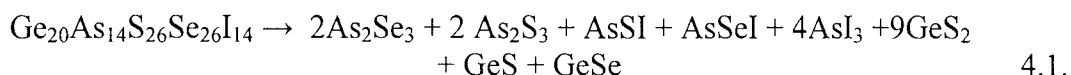
Са слике се види да се могу одвојити два температурска интервала. Први је од  $20^{\circ}\text{C}$  до  $580^{\circ}\text{C}$  и у том интервалу нема никаквих промена на DTG и TG, док на DTA постоји пет карактеристичних температура што одговара процесима:

- почетак размекшавања стакла ( $t_g=160^{\circ}\text{C}$ )
- област размекшавања до почетка делимичне кристализације ( $t_g=250^{\circ}\text{C}$ )
- област делимичне кристализације узорка ( $t_k=320^{\circ}\text{C}$ )
- област даљег размекшавања аморфне фазе која обухвата и тачке топљења насталих кристалних продуката
- граница термичке стабилности, температура  $t_d=580^{\circ}\text{C}$  означава почетак термичке декомпозиције.

Интервал температура од  $580^{\circ}\text{C}$  до  $980^{\circ}\text{C}$  је област термичке декомпозиције у којем се на кривама DTA, TG и DTG појављују вишеструке



промене, које указују на сложен процес декомпозиције. Анализирајући ове криве, уз претпоставку да је једнако вероватно формирање молекула из атома селена и сумпора и других атома и уз чињеницу да су селен и сумпор исте валентности, може се претпоставити следећи молекулски састав стакла:



Процес декомпозиције заједно са поређењем експерименталних и теоријских процентуалних губитака масе приказани су у табели 4.1.

Табела 4.1.

Red. broj	$\Delta T$ [°C]	$\Delta m$ [%]	
		Eksp.	raчunato
1.	580-620	2	1.55 (GeS, GeSe)
2.	620-805	30	27.89 (9GeS <sub>2</sub> , 9GeSe <sub>2</sub> ) 10.80 (2As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )
3.	805-830	5	6.88 (2As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
4.	830-885	26	25.44 (4AsI <sub>3</sub> )
5.	885-915	3	3.26 (AsSI)
6.	915-925	3	
7.	925-980	2	3.92 (AsSeI)
ukupno		71	70.81
ostatak		29	29.19 (20 GeO <sub>2</sub> )

Остатак масе узорка након декомпозиције износи 29%, што је у сагласности са теоријски израчунатом вредношћу за GeO<sub>2</sub> у износу од 29.29% [28].

Коришћењем методе деривационе диференцијално-термичке анализе показало се да постоје два ендотермна ефекта у области температура од 100°C до 150°C и од 220°C до 270°C, као и један егзотермни од 350°C до 400°C [29]. Температуре размекшавања су  $t_{g1} = 125^\circ\text{C}$  и  $t_{g2} = 250^\circ\text{C}$ . Присуство два ефекта размекшавања наводи на закључак о појави микронехомогености у арсен-сулфидним стаклима обогаћеним сумпором [3]. Микрофаза која одговара температури  $t_{g1}$  веома је мало заступљена у матрици стакла и то је разлог због којег је овај ефекат уочен само при деривационој диференцијално-термичкој анализи. Егзотермни ефекат повезан је са делимичном кристализацијом размекшаног стакла.

## 4.2. Дилатометријска анализа

Дилатометрија спада у методе термичке анализе. Она у основи представља одређивање промена димензија узорка у функцији температуре и код чврстих узорака за највећи део температурног опсега та промена дужине се може изразити у облику једначине 4.2.

$$l = l_0 ( 1 + \alpha t ) \quad 4.2.$$

$l$ - дужина узорка на температури  $t$  [ $^{\circ}\text{C}$  ]

$l_0$ - дужина узорка на  $0^{\circ}\text{C}$

$\alpha$ - линеарни коефицијент температурног ширења испитиваног материјала

Термичка експанзија чврстог стања је последица анхармонијских осцилација атома (молекула) структурне мреже. Већа вредност коефицијента  $\alpha$  указује на слабије везе између структурних јединица, односно на мање кратकोдометно уређење. Слабије везе између структурних јединица узрокују нижу тачку остакљавања, односно размекшавања.

Могуће је одредити два коефицијента термичке експанзије код аморфних система:

$\alpha_g$  – који се односи на чврсту фазу неуређених материјала и условљен је повећањем средњег растојања између честица.

$\alpha_l$  – који се односи на вискозно - пластично стање и може се представити у форми  $\alpha_l = \alpha_g + \Delta\alpha$ .

Вредност  $\Delta\alpha$  је последица постепеног раскидања хемијских веза између домена краткодометног уређења и повећања њихове покретљивости.

Дилатометријска анализа код кристалних супстанци омогућава детекцију температуре топљења, анализе деформација при загревању под оптерећењем, карактеризацију модула еластичности итд.

Код неуређених система могу се детектовати температуре:

- почетка ишчежавања кртости материјала
- тачке размекшавања
- границе вискозно- пластичне и течне фазе
- почетка пуне флуидности

Једна од основних карактеристика аморфних тела је да при загревању постепено прелазе од чврстог, преко вискозног у капљично- течном стању. Ова тачка размекшавања тела пролазе кроз област размекшавања. За доњу границу области размекшавања условно се узима температура почетка ишчежавања кртости, а за горњу границу температура ишчежавања последњих

знака чврстог стања, на пример исчезавање заостале способности ка повратним деформацијама при малим оптерећењима. Температура размекшавања  $t_g$ , која означава почетак наглих измена својстава у процесу загревања нешто је виша од температуре почетка исчезавања кртости.

Температура размекшавања одређује се као тачка пресека екстраполираних зависности физичких величина од температуре запажених у области остакљавања и вискозно-пластичној области. Ако се за одређивање температуре омекшавања користи метода дилатометрије, онда је та посматрана физичка величина промена дужине узорка са температуром. Мерење термичког ширења од собне температуре до температуре при којој долази до промене облика узорка под дејством сопствене тежине показују различит нагиб праве релативне промене дужине у функцији од температуре.

#### 4.2.1. Припрема узорака

Дилатометријска мерења захтевала су одређен облик узорка. Узорак је припреман на начин сличан оном описаном у глави 3.1.1. Разлика је само у томе што је овде за потребе експеримента било неопходно направити само две планпаралелне, наспрамне стране, што омогућава мерној сонди дилатометра да прецизно прати промене димензија узорка.

#### 4.2.2. Методика мерења

Дилатометријска мерења, вршена су термомеханичким анализатором ТМА 7 “Perkin - Elmer”. Техничке карактеристике овог уређаја су:

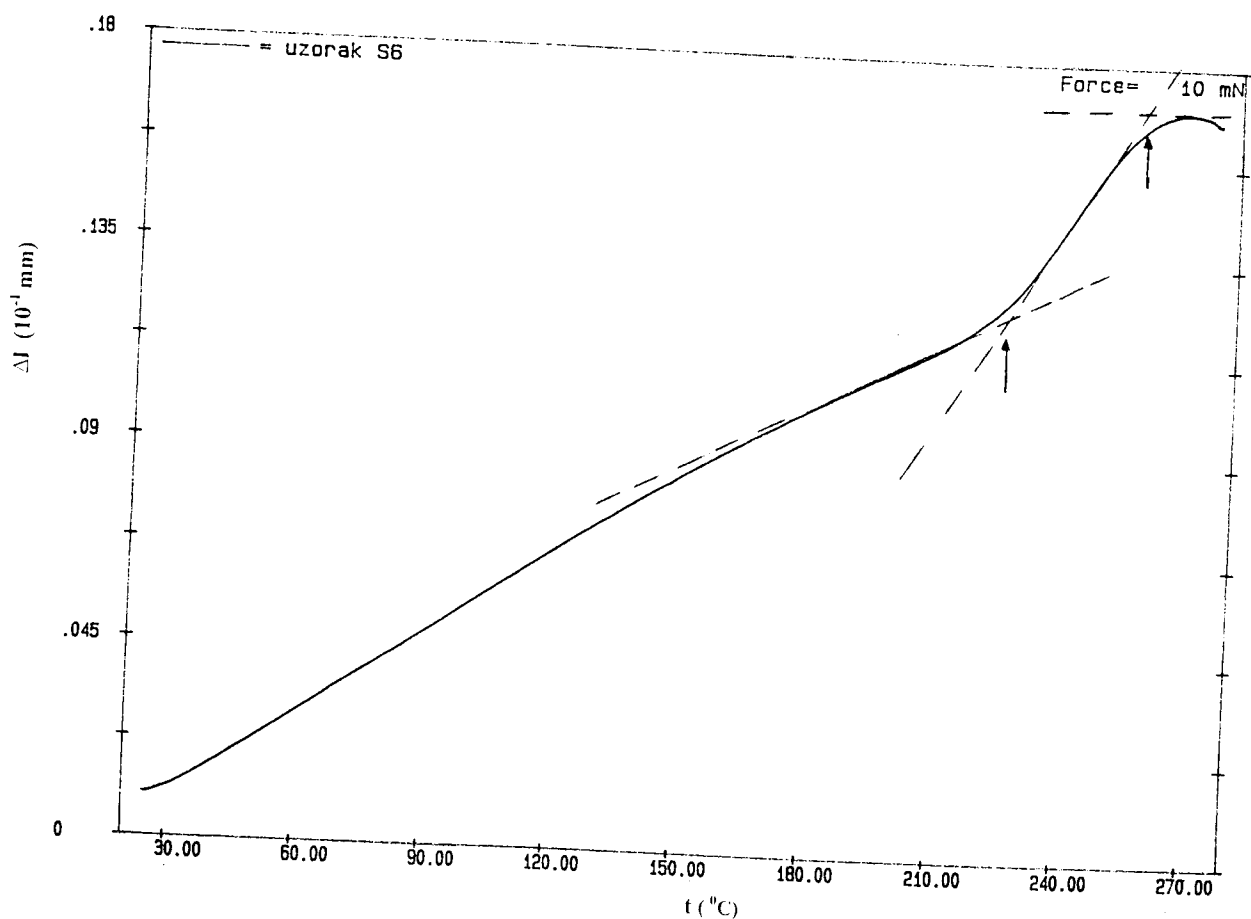
- осетљивост померања сонде је 3 mm
- оптерећења којом мерна сонда делује на узорак могу да иду и до 2500 mN
- температурни опсег мерења иде од  $-180^{\circ}\text{C}$  до  $1000^{\circ}\text{C}$
- тачност дефинисања температуре је  $2^{\circ}\text{C}$
- висине узорака морају бити у интервалу од 1 mm до 19 mm
- радна атмосфера може бити ваздух (најчешће), азиот, кисеоник, угљен-диоксид, аргон, хелијум или неки други инертни гас
- брзине грејања или хлађења крећу се у интервалу од  $0.1^{\circ}/\text{min}$  до  $100^{\circ}/\text{min}$  са кораком од  $0.1^{\circ}/\text{min}$
- сонда за експанзију је од кварцног стакла, у облику шипке пречника 3.66 mm.
- термопар је хромел-алумел[30].

Пре почетка мерења врши се калибрација апаратуре. Најпре се врши температурска калибрација, а потим калибрација висине и силе која делује на узорак. По завршеној калибрацији задају се вредности параметара при којима се врши снимање. У овом раду задато је да се загревање врши у интервалу

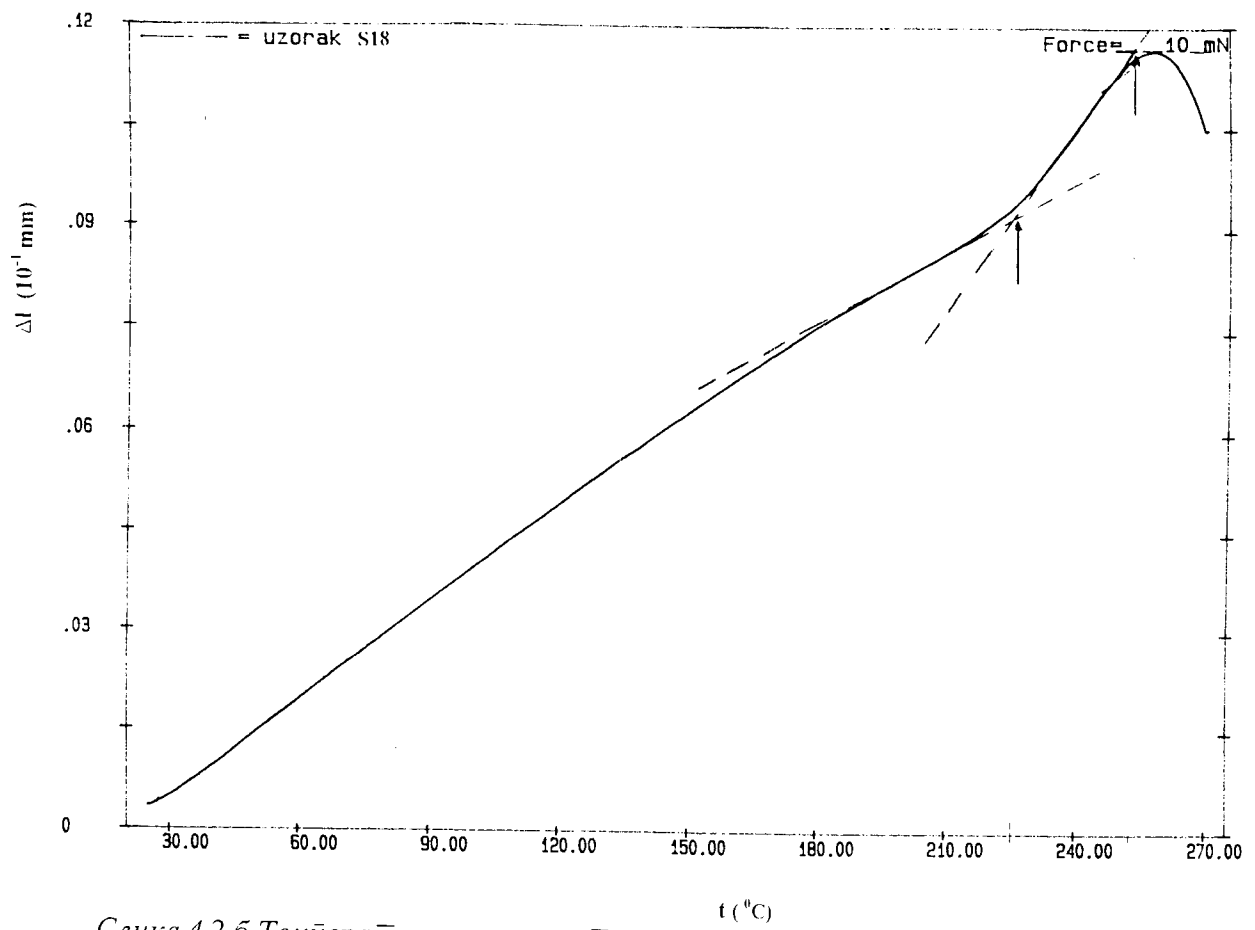
температуре од собне па до 300°C. Брзина загревања подешена је на 3°C/min, а оптерећење сонде било је 10 mN. Хлађење је вршено водом.

Снимања се врше аутоматски при чему се резултати бележе директно преко рачунара. За сваки узорак снимања су понављана одређен број пута док се не запази репродуцибилност резултата. На сликама 4.2.а-4.2.д дати су последњи у серији снимака за сваки узорак. На овим снимцима могу се уочити различите области:

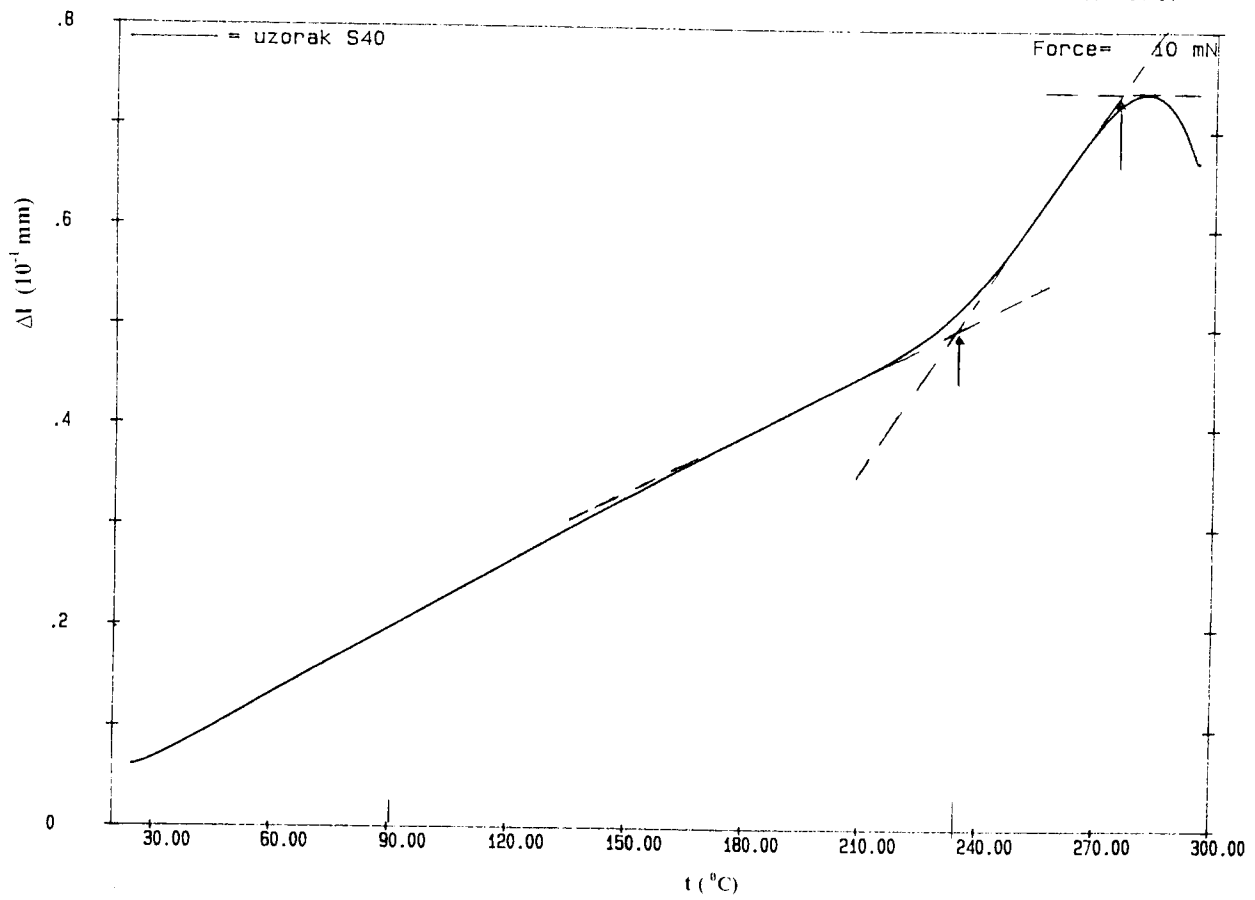
- област приближно линеарне зависности издужења од температуре која одговара чврстом стању
- уска област размекшавања која се налази на прелазу из чврстог у вискозно-пластично стање
- област приближно линеарне зависности али са новим, већим нагибом која одговара вискозно-пластичном стању узорка
- област у којој долази до деформације узорка под дејством сопствене тежине.



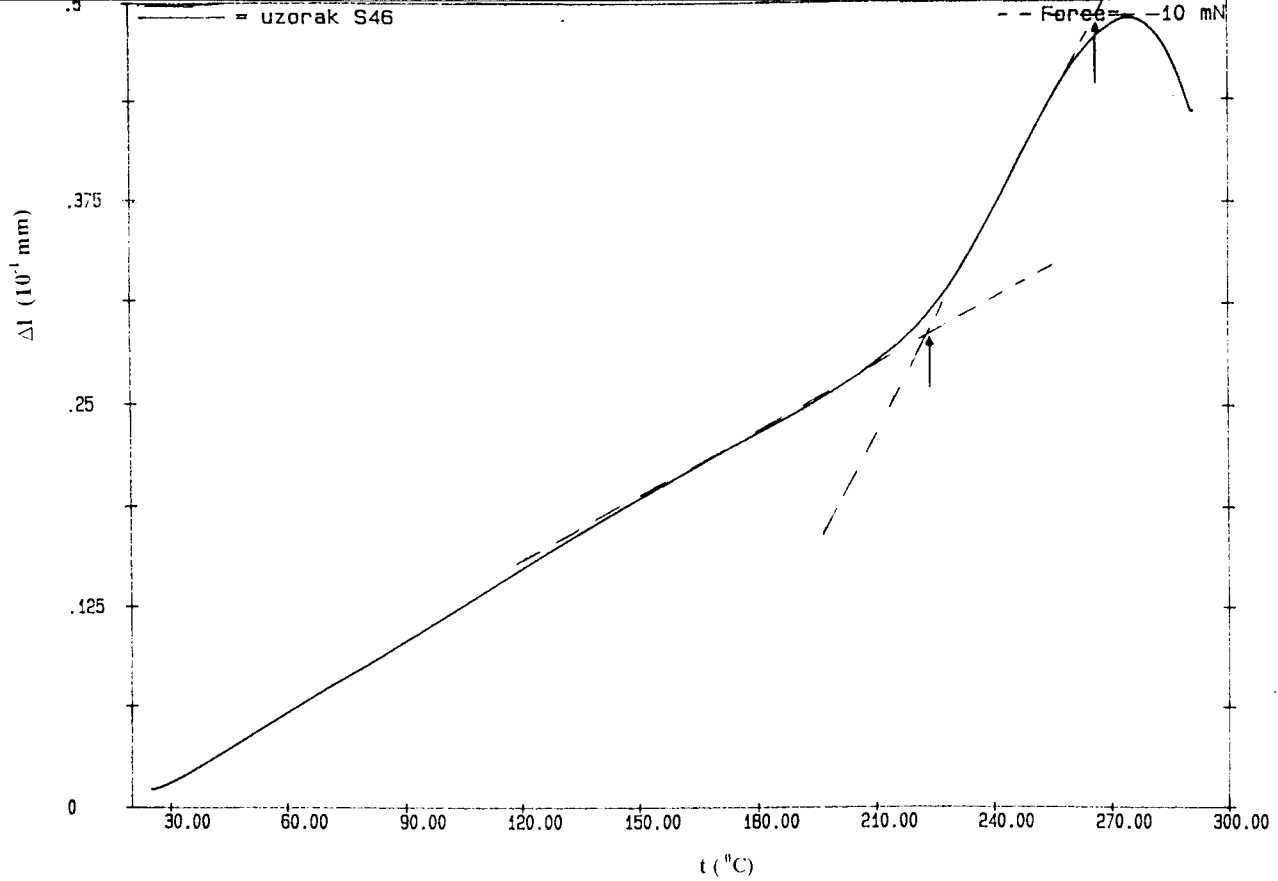
Слика 4.2.а Температурна зависност промене дужине за узорак  $G_{20}As_{14}S_6Se_{46}I_{14}$



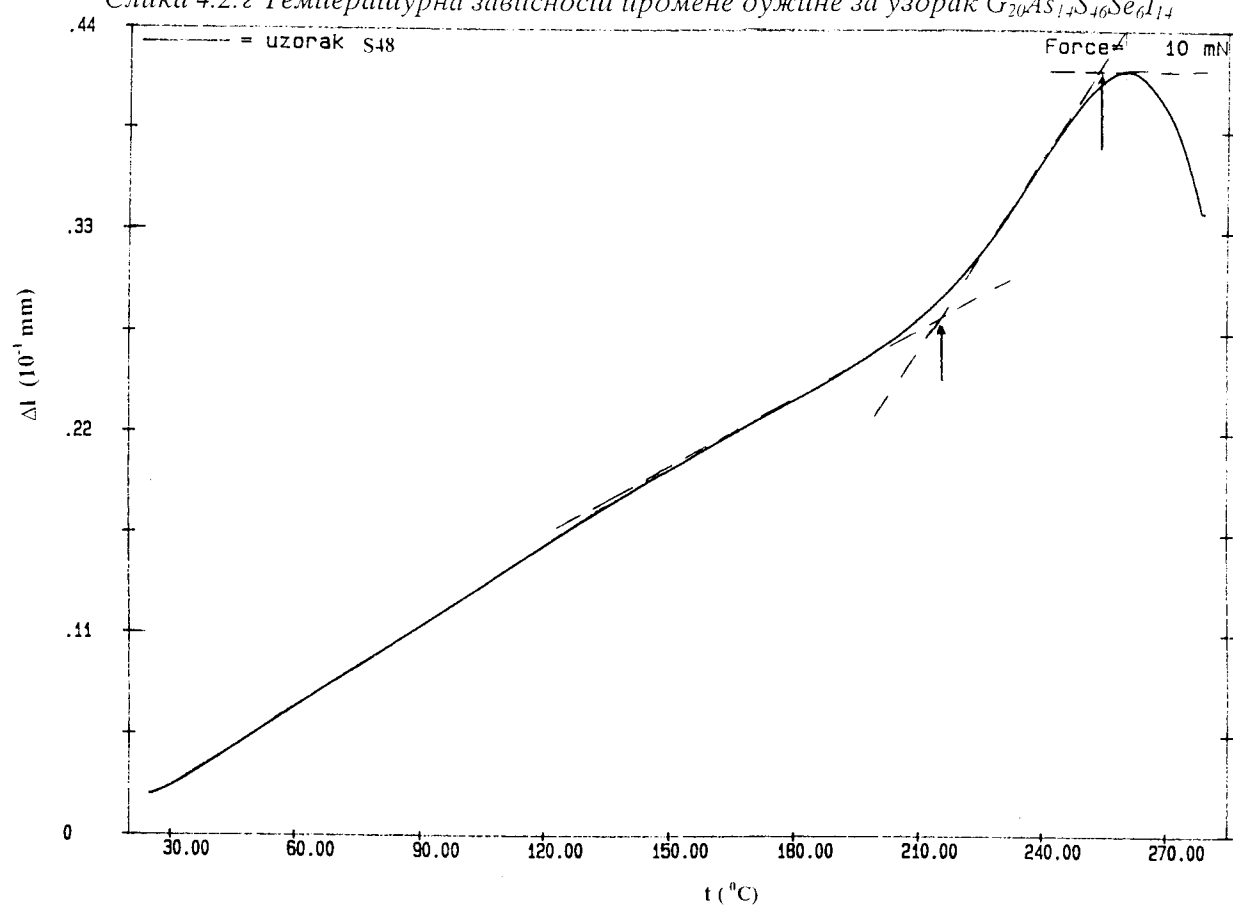
Слика 4.2.б Температурна зависно́сти́ йромене дужине за узорка  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{18}\text{Se}_{34}\text{I}_{14}$



Слика 4.2.в Температурна зависно́сти́ йромене дужине за узорак  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}\text{S}_{40}\text{Se}_{12}\text{I}_{14}$



Слика 4.2.з Температурна зависості ірмене дужине за узорак  $G_{20}As_{14}S_{46}Se_6I_{14}$



Слика 4.2.д Температурна зависості ірмене дужине за узорак  $G_{20}As_{14}S_{48}Se_4I_{14}$

### 4.3. Зависност термичког коефицијента линеарног ширења од садржаја сумпора у стаклу

Коефицијенте линеарног ширења узорака који одговарају кондензованом стању  $\alpha_g$  могу се добити полазећи од добијених зависности издужења од температуре. Поступак је следећи: у првој области приближно линеарне зависности постави се тангента на криву, тако да се највећим могућим делом поклапа са кривом у тој области. Потом се, на стандардан начин, одреди коефицијент правца тако повучене тангенте, а на основу релације 4.2. он је једнак коефицијенту линеарног ширења помноженом са  $l_0$  ( $l_0$  је апроксимирано са дужином узорка на собној температури).

Приликом одређивања коефицијента линеарног ширења узорака који одговара вискозно-пластичној фази  $\alpha_l$  поступак је идентичан само се тангента поставља на криву у области која одговара вискозно-пластичној фази.

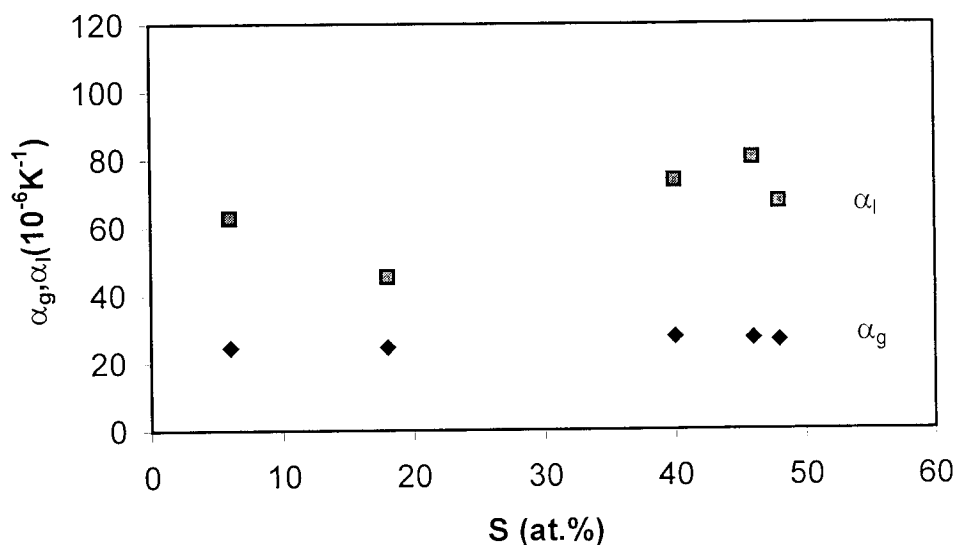
Вредности коефицијената линеарног ширења  $\alpha_g$  и  $\alpha_l$  за стакла типа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  које су израчунате на описани начин приказане су у табели 4.2.

Табела 4.2.

Удео сумпора у узорку [at%]	$\alpha_g$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$\alpha_l$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 10^{-6}$ ]
6	24.45(21)	62.8(4)
18	24.56(16)	45.30(25)
40	27.40(21)	73.6(4)
46	26.95(21)	80.3(5)
48	26.40(21)	67.2(4)

На слици 4.3. приказане су зависности коефицијената  $\alpha_g$  и  $\alpha_l$  од присуства сумпора у узорцима.

Коефицијент линеарног ширења у чврстој фази се незнатно мења са променом састава. Запажен је извешан пораст овог параметра са порастом удела сумпора до 40 at.% након чега благо опада. Коефицијент линеарног ширења у вискозно пластичној фази показује слично понашање.



Слика 4.3.1. Зависности промене термичког коефицијента линеарног ширења за чврсто ( $\alpha_g$ ) и вискозно-пластично ( $\alpha_l$ ) стање од садржаја сумпора у стаклима типа  $G_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$

#### 4.4. Зависност карактеристичних температура од садржаја сумпора у стаклу типа $G_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$

Дилатометријска мерења омогућавају да се одреде и температура размекшавања  $t_g$  и температура деформације  $t_w$ . Као што је речено температура размекшавања се експериментално одређује као нарочита тачка на кривама које представљају температурне промене неких физичких величина, што у овом случају представља промена линеарног издужења. Са графика, приказаних на сликама 4.2.а-д, температура размекшавања се одређује као апсциса пресечне тачке тангенте постављене на део криве која одговара области размекшавања и тангенте на криву у вискозно-пластичној области.



Температура деформације  $t_w$  одређује се као апсциса пресечне тачке тангенте на криву у вискозно-пластичној области и тангенте на врх криве након којег следи деформација под утицајем сопствене тежине.

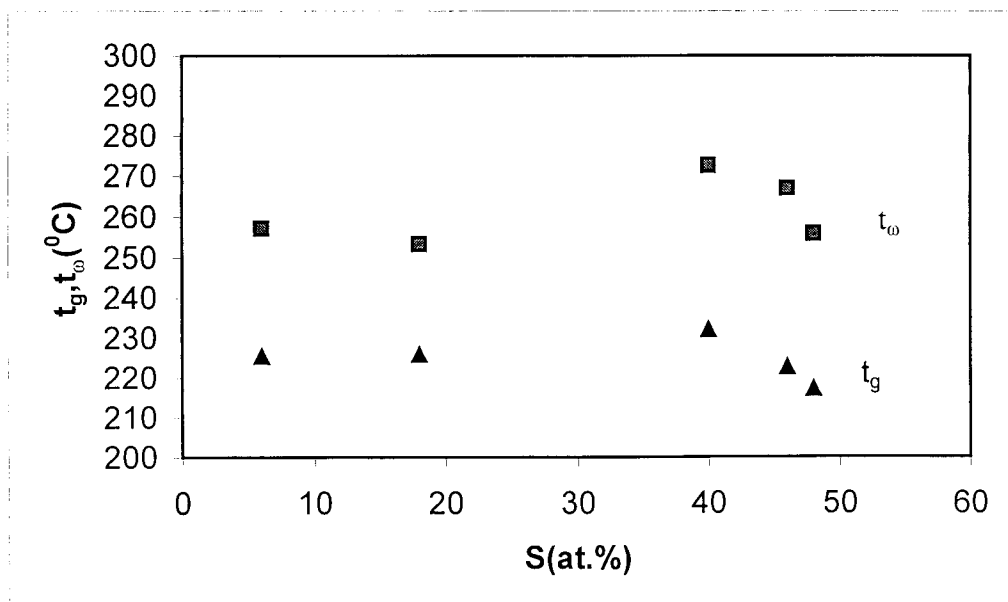
Резултати су приказани у табели 4.3.:

Табела 4.3.

Удео сумпора у узорку [at.%]	$t_g$ [°C]	$t_w$ [°C]
6	225.4(4)	257.2(4)
18	225.8(4)	253.3(4)
40	231.9(4)	272.5(4)
46	222.6(4)	266.9(4)
48	217.1(4)	255.7(4)

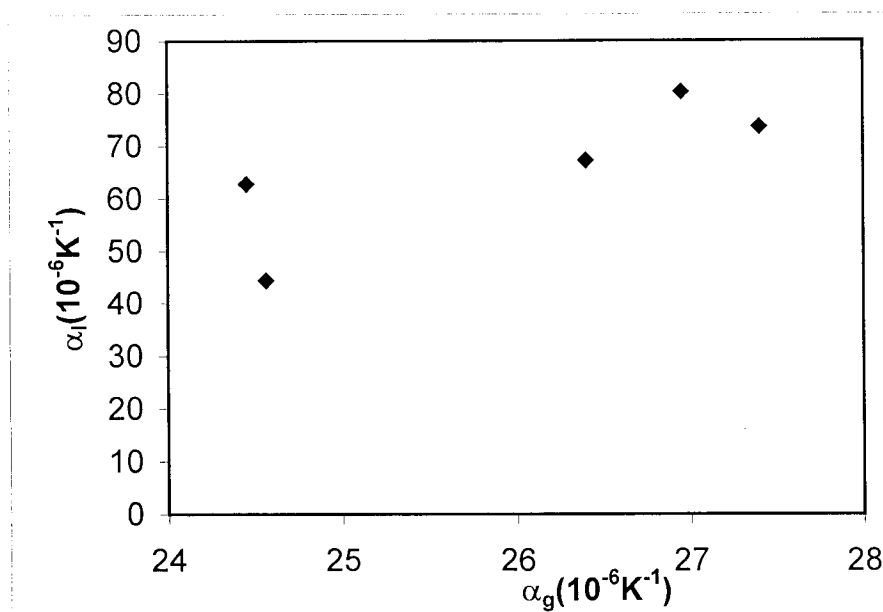
Корелација ових температура и састава стакла показује практично идентично понашање какво је запажено код коефицијената линеарног ширења. Истовремено, примећено је да су дилатометријским методом детектоване нешто ниже температуре размекшавања од вредности које су измерене дериватографски. Међутим, овакве разлике се по правилу добијају с обзиром да је позната чињеница да експериментално доступне величине зависе како од примењене методе, тако и од брзине загревања или хлађења[31].

На слици 4.4. графички су приказане промене температура  $t_g$  и  $t_w$  у функцији процентуалног удела сумпора у стаклима типа  $G_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$ .



Слика 4.4. Зависности температуре размекшавања  $t_g$  и температуре деформације  $t_w$  од процентуалног удела сумпора у стаклима типа  $G_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$

На слици 4.5. представљена је узајамна веза термичких коефицијената линеарног ширења у вискозно-пластичној и чврстој фази.



Слика 4.5. Корелација између термичких коефицијената експанзије  $\alpha_g$  и  $\alpha_l$

Чињеница да се ова корелација не може апроксимирати линеарном функцијом, како се то релативно често запажа код халкогенида[32, 33], указује на то да код ових стакала Поасонов коефицијент попречне деформације није константан, односно да се структура стакла разликује од структуре вискозно-пластичне фазе.

## 5. ЗАКЉУЧАК

У овом раду је испитивано пет узорака стакла из халкогенидног система  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  са циљем да се утврди утицај замене атома сумпора селеном на хемијску стабилност и неке термофизичке карактеристике овог система.

У циљу карактеризације хемијске стабилности извршена су мерења која су омогућила одређивање брзине растворљивости ових материјала у воденим растворима база различитих концентрација (1N, 2N, 5N). Добијени резултати указују да функционална зависност брзине растварања од времена за ова стакла има веома благ експоненцијални карактер, што је у складу са чињеницом да се брзина растварања смањује у току времена због засићења раствора. Такође је уочено повећање брзине растварања са повећањем процентуалног удела сумпора у стаклима испитиваног система. Показало се да је 5N водени раствор КОН толико велике концентрације за испитивана стакла да се процес растварања у њему није могао довољно прецизно пратити.

Термичка испитивања извршена помоћу дилатометра “Perkin- Elmer” ТМА 7, омогућила су да се из добијене функционалне зависности линеарног издужења узорка од температуре, одреде термички коефицијенти линеарног ширења у стакластој и вискозно-пластичној фази,  $\alpha_g$  и  $\alpha_l$  респективно, као и температуре размекшавања  $t_g$  и температуре деформације под утицајем сопствене тежине  $t_w$ .

Експерименти су показала да коефицијент  $\alpha_g$  има вредности око  $26 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , а да  $\alpha_l$  има знатно веће вредности које се крећу од  $45.3 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  до  $80.3 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ . Коефицијент линеарног ширења у чврстој фази расте са порастом удела сумпора до 40at% након чега благо опада. Коефицијент линеарног ширења као и температуре размекшавања и деформације као функције садржаја сумпора у материјалу показују слично понашање.

Такође је уочено да се корелација између  $\alpha_g$  и  $\alpha_l$  не може апроксимирати линеарном функцијом на основу чега следи да се структура стакла разликује од структуре вискозно-пластичне фазе.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. А. Костылев, В. А. Шкут, “Электронное переключение в аморфных полупроводниках”, Научная думка, Киев, 1978.
- [2] А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, А. А. Кикинеши, Д. Г. Семак, “Сложные стеклообразные халькогениды”, Высшая школа, Львов, 1987.
- [3] З. А. Борисова, “Химия стеклообразных полупроводников”, Ленинградский университет, 1972.
- [4] Д. Н. Наследов, Изв. АН СССР, 5, 4, 470, 1941.; Д. Н. Наследов, Е. Н. Малышев, ЖТФ, 16, 1127, 1946.
- [5] Л. А. Байдаков, З. У. Борисова, Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 33, 2486, 1961.
- [6] S. S. Flaschen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Amer. Cer. Soc., 42, 450, 1959.; 43, 274, 1960.
- [7] М. Г. Журавлева, Г. Н. Чуфарова, ЖПХ, 24, 1, 28, 1951.
- [8] Л. М. Лапина, В. В. Илларионов, ЖНХ, 3, 5, 1210, 1958; Л. М. Лапина, ЖНХ, 3, 1386, 1958; В. В. Илларионов, Л. М. Лапина, Д. АН СССР, 114, 1021, 1957.
- [9] М. Хансен, К. Андерко, “Структуры двойных сплавов”, Металлургиздат, Москва, 1962.
- [10] J. M. De Naan, M. R. Visser, Physiks, 26, 2, 1271, 1960.
- [11] Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый, “Селен и селениды”, Наука, Москва, 1964.
- [12] А. А. Кудрявцев, “Химия и технология селена и теллура”, Высшая школа, Москва, 1961.
- [13] O. Foss, O. Tjomsland, Acta Chem. Scand., 8, 1801, 1954. (Chem Abstr., 49, 15, 9999, 1955.).
- [14] В. В. Химинец, Квантовая электроника, 24, 84, 1983.
- [15] Г. З. Виноградова, “Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах”, Наука, Москва, 1984.
- [16] P. T. Sargeant, R. Roy, Mat. Res. Bull., 3, 265, 1968.
- [17] С. Р. Лукић, Д. М. Петровић, “Сложени аморфни халкогениди”, Графо Ателье, Нови Сад, 2002.

- [18] D. M. Petrović, S. R. Lukić, M. I. Avramov, J. Mater. Sci. Lett., 5, 290-292, 1986.
- [19] Я. А. Угай, "Введение в химию полупроводников", Высшая школа, Москва, 1975.
- [20] С. Р. Лукић, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, 1991.
- [21] D. W. Bullett, Phys. Rev. B., 14, 1683, 1976.
- [22] Г. М. Орлова, Л. И. Тихомирова, ЖОХ, 35, 1336, 1965.
- [23] В. В. Химинец, Квантовая электроника, 23, 64, 1982.
- [24] А. И. Попов, Н. И. Михалев, Сб. докл. межд. конф., "Аморфные полупроводники - 82", Бухарест, 208 - 210, 1982.
- [25] Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, В. Г. Рубцов, УФЖ, 18, 6, 915, 1973.
- [26] Ю. Г. Полтавцев, Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 11, 10, 1742, 1975.
- [27] Ю. Г. Полтавцев, УФН, 120, 4, 581, 1976.
- [28] M. I. Avramov, D. M. Petrović, S. R. Lukić, S. J. Skuban, J. Therm. Anal., 44, 1203, 1995.
- [29] D. M. Petrović, M. I. Avramov, S. R. Lukić, V. V. Khiminets, M. V. Dobosh, J. Mater. Sci., 25, 3557, 1990.
- [30] \*\*\*, Упутство за употребу дилатометра "Perkin-Elmer", ТМА 7
- [31] S. R. Lukić, Ž. N. Popović, A. F. Petrović, Z. Živković, J. Res. Phys., 27 (1), 57, 1998.
- [32] D. M. Petrović, F. Skuban, S. R. Lukić, M. M. Garić, S. J. Skuban, Funct. Mater, 6 (3), 478, 1999.
- [33] F. Skuban, D. M. Petrović, S. R. Lukić, M. M. Garić, I. Guth, J. Therm. Anal. & Cal., 59, 877, 2000.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број (РБР):

Идентификациони број (ИБР):

Тип документације (ТД): Монографска документација

Тип записа (ТЗ): Текстуални штампани материјал

Врста рада (ВР): Дипломски рад

Аутор (АУ): Горан Штрбац, бр. дос. 216/96

Менијор (МН): др Светлана Лукић, редовни професор, ПМФ, Нови Сад

Наслов рада (НР): Утицај замене атома сумпора селеном на стабилност стакала из система Ge-As-(S, Se)-I

Језик публикације (ЈП): српски (ћирилица)

Земља публикација (ЗП): СР Југославија

Уже географско подручје (УГП): Војводина

Година (ГО): 2002.

Издавач (ИЗ): Ауторски репринт

Место и адреса (МА): ПМФ, Тгр Доситеја Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

Физички опис рада (ФО):

(број поглавља/страна/лит.цитата/табела/слика/графика/прилога)  
(6/43/0/4/6/24/0)

Научна област (НО): Физика

Научна дисциплина (НД): Физика кондензоване материје

Предметна одредница/кључне речи (ПО): халкогенидна стакла, хемијска стабилност, температура размекшавања, температура почетка деформације, термички коефицијент линеарног ширења

УДК:

Чува се (ЧУ): Библиотека Института за физику, ПМФ, Нови Сад

Важна напомена (ВМ): нема

Извод (ИЗ): У раду су испитиване неке карактеристике хемијске и термичке стабилности стакала типа  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$ . Експериментална мерења су извршена на пет узорака у чији састав улази 6 at.%, 18 at.%, 40 at.%, 46 at.% и 48 at.% сумпора.

Утврђено је да брзина хемијске растворљивости расте са повећањем процентуалног удела сумпора у стаклу, као и да зависи од концентрације ратсвора базе.

Одређени су коефицијенти линеарног ширења у чврстој и вискозно-пластичној фази, као и температуре размекшавања и деформације услед сопствене тежине.

Утврђено је да сви ови параметри зависе од састава стакла.

Датум прихватања теме од стране НН већа (ДП): 15. 05. 2002.

Датум одбране (ДО): 12. 07. 2002.

Чланови комисије (КО):

Председник: др Драгослав Петровић, редован професор ПМФ-а

Члан: др Светлана Лукић, редован професор ПМФ-а

Члан: др Љиљана Чонкић, ванредан професор ПМФ-а

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

KEY WORD DOCUMENTATION

*Accession number (ANO):*

*Identification number (INO):*

*Document typ (DT):* Monografic document

*Type of record (TR):* Textual printing material

*Contents code (CC):*

*Author (AU):* Goran Štrbac 216/96

*Mentor (MN):* dr Svetlana Lukić, Full Professor FNSM, Novi Sad

*Title (TI):* Effect of S atom substitute with Se on stability of glasses of the type Ge-As-(S, Se)-I

*Language of text (LT):* Serbian

*Language of abstracts (LA):* Serbian

*Country of publication (CP):* Yugoslavia

*Locality of publication (LP):* Vojvodina

*Publication year (PY):* 2002.

*Publisher (PU):* Authors reprint

*Publ. Place (PP):* Faculty of Natural Sciences and Mathematics

*Physical description (PD):* (chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)  
(6/43/0/4/6/24/0)

*Scientific field (SF):* Physics

*Scientific discipline (SD):* Physics of condensed mater

*Subject/key words (SKW):* chalcogenide vitreous, chemical stability, glass transition temperature, temperature of beginning of deformation, thermal coefficient of linear expansion

*UC:*

*Holding date (HD):* Institute of Physics library

*Note (N):*

*Abstract (AB):* The paper describes results concerning the characteruzation of chemical and thermal stability of some glasses of  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{52}\text{I}_{14}$  type. Experiments were carried out on five samples with 6 at.%, 18 at.%, 40 at.%, 46 at.% and 48 at.% of sulphur.

It is established that the rate of dissolving increase with the increase of the percentage of sulphur contain in the glass. The dissolving rate also depends on concentration of basic solution.

Values of the thermal coefficients of linear expansion in solid and visco-plastic phase and glass transition temperature and the temperature of the beginning of deformation were determinated.

It was found that these parameters depend on sulphur content.

*Accepted by te Scientific Board on (Asb):* 15. 05. 2002.

*Defended (DE):* 12. 07. 2002.

*Thesis defended board (DB):*

*President:* dr Dragoslav Petrović, Full Professor

*Member:* dr Svetlana Lukić, Full Professor

*Member:* dr Ljiljana Čonkić, Associate Professor



Грешке примећене у раду након штампања:

- на страни 13. у другом пасусу уместо “ $\ln=f(1/T)$ ” треба да стоји “ $\ln w=f(1/T)$ ”
- на страни 14. у последњем пасусу уместо “ $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ” треба да стоји “ $5 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$ ”
- на страни 30. у формули 4.1. недостаје члан “ $9\text{GeSe}_2$ ”
- на страни 31. у последњем пасусу реченица “...Ова тачке размекшавања...” треба да гласи: “...Ова тела при загревању пролазе кроз област размекшавања...”