



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU



mr Imre Gut

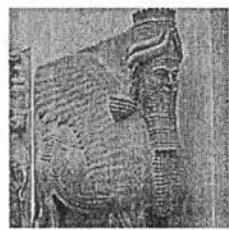
FIZIČKE OSOBINE  
NEKRISTALNIH MATERIJALA  
U SISTEMU Fe-Sb-S-I

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2001.



Ova teza predstavlja rezultat četvorogodišnjeg istraživanja na fizičkoj karakterizaciji jednog sistema iz grupe halkogenidnih poluprovodnih stakala. I odmah jedno objašnjenje kakva je



povezanost ovih stakala koji sadrže antimon i skulpture Gilgameša ("Mesopotamski heroj koji ubija lava", 713-703 pre nove ere). Interesantno je da su pri raskopavanju starog Vavilona bile nađene posude od antimona koji su bile načinjene već 3000 godine pre naše ere. I ova priča o antimonu i Vavilonu neminovno vodi do mita o traganju za tajnom besmrtnosti i saznanju o čovekovoj uzaludnosti suprotstavljanja slobode, sumerske legende o kralju Gilgamešu. I upravo suprotstavljanje vodi naučnike ka sintezi i ispitivanju novih materijala. Kao kontrapunkt uzaludnosti, svesno prkoseći determinisanost slobode, u veštačkim uslovima se stvaraju materijali sa promenjenim i programiranim osobinama i sa unapred predviđenom namenom. Ovaj rad je upravo nastavak ovakvih težnji.

Prvi problem koji je nastao pri prijave teze i pisanja rada je predstavljao sam naslov. Trebalo je naime da on bude kratak, ali da u sebi obuhvata sve relevantne elemente što se odnose na opis vrste ispitivanih materijala, cilja ispitivanja kao i širokog spektra primenjenih metoda i tehnika pri istraživanju. Da je rad pisan u vreme renesanse, naslov bi verovatno glasio nekako ovako (ili već adekvatan latinski prevod):

*"O ispitivanju nekih odabranih termičkih, optičkih, električnih i magnetnih parametara amorfnih materijala koji sadrže atome antimona, sumpora i joda i spadaju u grupu poluprovodničkih stakala i u čiju strukturu se prilikom sinteze unosi mala količina atoma gvožđa i o uspostavljanju korelacije između koncentracije atoma primesa i ispitivanih parametara"*

U današnje vreme naslov glasi:

*"Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I"*

Sinteza i osnovna ispitivanja su izvršena u Laboratoriji za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Merenja jednosmerne provodnosti su rađena na Fizičkom fakultetu Državnog Univerziteta Ukrajine, Užgorod, Ukrajina. Provođenje naizmenične struje i magnetne osobine su ispitivane u Laboratoriji za hemiju halkogenidnih poluprovodnika Fakulteta za hemiju i Laserskog centra Instituta za fiziku Univerziteta u St-Petersburgu, St-Petersburg, Rusija.

## **Predgovor**

Na ovoj temi prvenstveno se zahvaljujem dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, šefu Katedre za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Instituta za Fiziku u Novom Sadu, inače mentoru ovog rada. Njemu sam zahvalan za svesrdnu pomoć u svim fazama ispitivanja i tumačenja rezultata, kao i za sve korisne sugestije kojima je kvalitetno poboljšana konačna verzija ovog rada.

Ovi putem želim da izrazim svoju zahvalnost i:

-profesoru Juriju S. Tver'yanoviču, profesoru na Fakultetu za hemiju Univerziteta u St-Petersburgu, Rusija, na pruženoj mogućnosti za vršenje određenih merenja, kao i svesrdnoj pomoći oko interpretacije dela električnih i magnetnih merenja. Takođe bi se zahvalio prof. Andreju S. Tver'yanoviču i ostalim članovima Laboratorije za Hemiju halkogenidnih poluprovodnika na pomoći oko savladavanja i izvođenja eksperimentalnih merenja,

-profesorima A.A. Kikinešiu i V.P. Pinzeniku, sa Fizičkog fakulteta Državnog Univerziteta Ukrajine, Užgorod, Ukrajina, na omogućavanju eksperimentalnih merenja u njihovoј Laboratoriji,

-neizmerno sam zahvalan dr Svetlani Lukić, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu za pruženu pomoć u toku merenja i obrade podataka, kao i korisnim sugestijama i ispravkama u rukopisu,

-mr Maji Garić, asistentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći u svim fazama izrade ovog rada. Njena nesebična speremnost da u svim trenucima pripomogne, proveri rezultate ili nešto otkuca mi je olakšala rad i ulila dozu sigurnosti pri obradi rezultata.

-dr Miletu Avramovu, naučnom saradniku, profesoru Više tehničke škole u Novom Sadu na pomoći oko sinteze uzoraka i dr Ani Kozmidis-Petrović, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu na korisnim savetima vezanim za termičke karakteristike materijala,

-puno hvala kolegama iz Laboratorije za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije mr Sonji Skuban, mr Fedoru Skubanu i mr Željki Cvejić na pruženoj pomoći oko izvođenja eksperimentata, pregleda literature i obrade podataka, kao i dragim saradnicima Savi Božiću i Branislavu Šešumu na pomoći oko izvođenja eksperimentalnih merenja.

-za strpljenje i razumevanje neizmerno sam zahvalan supruzi Snežani, deci Igoru i Marti, roditeljima, porodicu i priateljima. Njihova podrška mi je ulila najveću snagu da istrajam do kraja i da i u teškim trenucima ne izgubim nadu.

-i Mesopotancima na antimonom....

**SADRŽAJ**

<b>1. UVOD</b>	3
<b>2. AMORFNI MATERIJALI</b>	5
<b>3. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA UZORAKA</b>	10
3.1. Oblast formiranja stakla	10
3.1.1. Kristalizacija u sistemu Sb-S-I	11
3.2. Sinteza stakala sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	17
3.3. Opšte osobine dobijenih uzoraka	20
<b>4. TERMIČKA SVOJSTVA STAKALA</b>	24
4.1. Termička stabilnost uzoraka	24
4.1.1. Metode ispitivanja termičke stabilnosti	24
4.1.2. Derivatografska analiza uzoraka	25
4.1.3. Visokotemperaturna analiza uzoraka	27
a) Analiza visokotemperaturnih isparavanja kristala SbSI	27
b) Visokotemperaturna rendgenska analiza	28
4.1.4. Dilatometrija	30
4.2. Termičke karakteristike sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	33
4.2.1. DTA-krive uzoraka	33
4.2.2. Visokotemperaturna rendgenska analiza uzoraka	44
4.2.3. Termičko širenje stakla $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	50
4.2.4. Modeliranje termičke dekompozicije stakala $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	58
<b>5. OPTIČKA SVOJSTVA MATERIJALA</b>	70
5.1. Optička透parencija i apsorpciona ivica halkogenidnih stakala	70
5.2. Transparencija stakala sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	79
5.3. Procena optičke širine zabranjene zone	81
5.4. Indeks prelamanja	91
5.4.1. Metodika merenja	91
5.4.2. Indeks prelamanja stakala $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	93

<b>6. ELEKTROPROVODNOST I DIELEKTRIČNE OSOBINE</b>	100
6.1. Provodenje jednosmerne struje kod halkogenidnih stakala	100
6.1.1. Aparatura za merenje jednosmerne provodnosti halkogenidnih stakala	108
6.2. Provodnost DC struje stakala sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	109
6.3. Fotoprovodnost	115
6.4. Provodenje naizmenične struje kod halkogenidnih stakala	116
6.4.1. Aparatura za merenje AC provodnosti i dielektričnih gubitaka	120
6.5. Temperaturne i frekventne karakteristike provodenja AC struje kod stakala sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	121
6.6. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala	133
6.7. Dielektrične karakteristike sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	140
6.8. Diskusija rezultata električne provodnosti i dielektričnih gubitaka	154
<b>7. MAGNETNA SVOJSTVA</b>	158
7.1. Magnetne osobine halkogenidnih stakala	158
7.1.1. Dijamagnetne osobine	160
7.1.2. Indukovane paramagnetne osobine	162
7.1.3. Magnetne osobine poluprovodnika	164
7.1.4. Paramagnetne osobine orijentacionog tipa	166
7.1.5. Uticaj primesnih atoma gvožđa na magnetne osobine	168
7.1.6. Merna aparatura	171
7.2. Magnetne osobine stakala sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	174
7.2.1. Temperaturna zavisnost magnetnih osobina matrice stakala $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	174
7.2.2. Temperaturna zavisnost magnetnih osobina stakala $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	178
7.2.3. Izotermna koncentraciona zavisnost magnetnih osobina stakala $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$	181
7.2.4. Magnetne osobine na višim temperaturama	184
<b>8. ZAKLJUČAK</b>	188
<b>9. LITERATURA</b>	192

## 1. UVOD

Stakla tipa Sb-S-I se u relativno širokoj oblasti međusobnih koncentracija mogu dobiti metodom hlađenja. To se po pravilu čini iz rastopa elementarnih komponenti i mogu se sintetizovati dovoljno veliki kompaktni i homogeni uzorci. Ovako dobijen amorfni materijal pogodan je za dalje termičke i mehaničke tretmane.

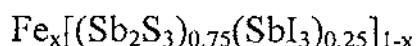
Pokazalo se da se oblast formiranja stakla nalazi u okolini kvazibinarnog sastava  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ . Ovaj odnos komponenti predstavlja eutektičku tačku u posmatranom ternernom sistemu. Treba istaći da se kod većine halkogenidnih stakala uzorci sa stehiometrijskim odnosom komponenti po pravilu teže dobijaju. Međutim, u sistemu Sb-S-I se pokazalo da ova kvazibinarna kombinacija predstavlja baš najpogodniji sastav za sintezu amorfnih materijala.

Stakla tipa Sb-S-I poseduju poluprovodnički karakter i transparentna su u širokoj oblasti IC zračenja. Pored ove široke transparencije poseduju i veoma velike vrednosti relativnih indeksa prelamanja (i do 3), koja ih čini veoma pogodnim za pravljenje elemenata IC optike. Legiranje halkogenidnih stakala atomima prelaznog metala dovodi do kontinualne promene gotovo svih fizičkih osobina osnovnog stakla. Za pomenuti eutektički sastav izvršeno je legiranje atomima gvožđa u cilju ispitivanja promena u osobinama stakla u funkciji sastava (koncentracije) Fe. Ispitivala bi se katalitička uloga atoma Fe u odvijanju termičkih promena relevantnih fizičkih i hemijskih karakteristika od značaja za aplikaciju. Želja je bila, pre svega, da se ispitaju električne osobine ovih stakala i uticaj koncentracije gvožđa na termičku indukciju izuzetno značajnih feroelektričnih centara koje poseduju sulfojodidi antimona (SbSI), odnosno na očekivane feroelektrične karakteristike tako nastalog staklokeramičkog materijala (sitala).

Takođe treba istaći, s obzirom da se stanje primesnih atoma prelaznih metala najočitije odražava na promenama magnetnih osobina, inače dijamagnetske matrice stakla, ispitivanja magnetnih osobina stakla mogu razjasniti specifičnost okruženja atoma gvožđa u ovim staklima.

Moglo bi se reći da je osnovni cilj ovog rada uspostavljanje korelacije između pojedinih fizičkih parametara osnovne matrice stakla i koncentracije primesnih atoma gvožda i određivanje oblasti promene ovih parametara koji se ovakvim legiranjem može dobiti. Ovako bi se izvršilo ciljno programiranje sastava i uslova sinteze, radi dobijanja stakla sa unapred zadatim fizičkim parametrima.

U tom cilju je konkretno odabранo ispitivanje uticaja Fe na eutektički sastav kvazibinarnog preseka  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)-(\text{SbI}_3)$  i predviđena sinteza serije halkogenidnih amorfnih poluprovodnika opšte formule



za koncentracije atoma gvožda 0.01, 0.1; 0.5; 0.8; 1; 1.5; 2; 3 i 5 at %. Očekivalo se da će se ovim izborom koncentracija pokriti oblast gde se očekuju bitnije promene značajnih fizičkih osobina i da će njime biti obuhvaćena i granica oblasti formiranja stakla.

## 2. AMORFNI MATERIJALI

Amorfnim materijalima se naziva posebna vrsta materijala koji po nekim osobinama podsećaju na kristalne materijale, dok su po drugim osobinama bliži tečnostima. Površno bi bilo reći da se amorfno stanje nalazi između kristalnog i tečnog stanja ili da je to zamrznuto tečno stanje, iako stanje poprima neke od karakteristika navedenih stanja.

Osnova osobina koja karakteriše kristale je prostorna uređenost njenih osnovnih motiva. Treba istaći da ona ima karakteristike stroge prostorne uređenosti i kratkog i dugog dometa što rezultira i određenim fizičkim i hemijskim parametrima ovakvih sistema.

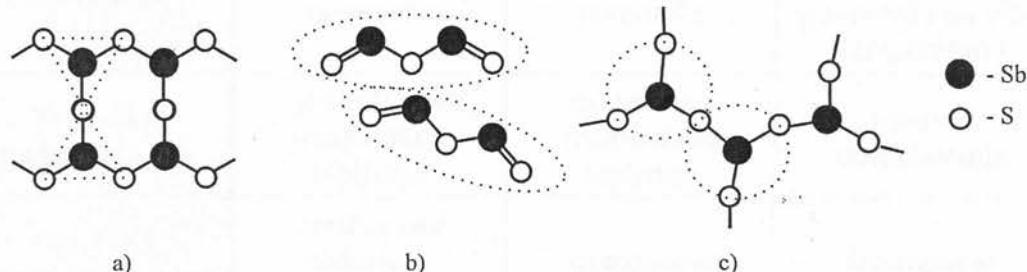
Sa druge strane molekuli u tečnosti su u stalnom haotičnom kretanju, menjajući u svakom trenu svoj položaj u odnosu na susedne molekule. Strukturna povezanost atoma kod tečnosti je određena na nivou molekula. Atomi grade čvrsto vezane molekule, i ovakve zatvorene celine slabije interaguju međusobno.

Kod amorfnih materijala strukturne jedinice grade su statistički ravnomerno raspoređene (zamrznuto haotično stanje), ali bez prisustva periodičnog uređenja u statičkoj prostornoj mreži materijala.

Atomi u kristalima i amorfnim materijalima međusobno jako interaguju, i ovakvi materijali su građeni od međusobno povezanih otvorenih celina (elementarnih celija i strukturnih jedinica).

Ovakve osnovne razlike između spomenuta tri kondenzovana stanja su ilustrovane na primeru  $Sb_2S_3$  na slici 2.1.

U kristalnom i u tečnom stanju atomi su u stalnoj termodinamičkoj ravnoteži. Kod amorfnih materijala, koji se najčešće dobijaju u procesu hlađenja rastopa,



*Slika 2.1. Strukturna povezanost atoma kod a) kristala, b) tečnog i c) amorfognog  $Sb_2S_3$*

održava se stanje koje je nastalo prilikom zamrzavanja tečnosti. Materijal se na sobnoj temperaturi nalazi u neravnotežnom stanju, tačnije rečeno zamrznuto je stanje koje je bilo ravnotežno za neku višu temperaturu (u blizini temperature ostakljavanja). Zbog toga se ovi materijali nikad ne nalaze u minimumu potencijalne energije. Oni su zato podložni naknadnim prostorno-strukturnim promenama koji vode daljoj stabilizaciji materijala, mada većina ovih materijala ispoljava visok stepen kako vremenske stabilnosti tako i neosetljivosti u odnosu na spoljašnje uticaje.

Kod realnih amorfnih materijala može se donekle govoriti o uređenju kratkog dometa. Dužine hemijskih veza i uglovi između njih su bliski odgovarajućim vrednostima kristala. Zbog malih odstupanja parametara strukturnih jedinica u uređenju dugog dometa dolazi "do značajnih poremećaja koji se ne mogu aproksimirati".

*Tabele 2.1. Osnovne karakteristike kristalnog, tečnog i amorfног stanja*

Stanje materijala	Kristal	Tečnost	Amorfno
Strukturalna povezanost atoma	otvorene celine	zatvorene celine	otvorene celine
Motiv	elementarna celija	molekul	strukturalna jedinica
Dinamika kretanja motiva	statičnost (jake veze)	dinamičnost (slabe veze)	statičnost (jake veze)
Strukturalna uređenost motiva	strogo definisani parametri	strogo definisani parametri	moguća odstupanja parametara
Strukturalna uređenost materije	determinističko	haotično	statistički ravnometerna raspodela
Prostorna uređenost materije	uređenost kratkog i dugog dometa	statistička neuređenost	delimična uređenost kratkog dometa
Ravnoteža	termodinamička ravnoteža	termodinamička ravnoteža	termodinamička neravnoteža (ravnoteža na višoj temperaturi)
Termička transformacija	jedinstvena temperatura topljenja	jedinstvena temperatura topljenja	interval omekšavanja
Optičke i električne osobine	optičke ose električna anizotropija	izotropnost	izotropnost

Haotičan raspored atoma i atomskih grupa rezultira izotropnošću materijala kako na mehaničke, tako i na električne, optičke i druge karakteristike.

Klasifikacija amorfnih materijala se obično vrši na osnovu nekih od njegovih svojstava. Na osnovu provodničkih osobina amorfni materijali se dele u poluprovodnike, amorfne dielektrike i amorfne metale. Prema načinu sinteze amorfnih materijala izdvajaju se dve posebne i interesantne grupe: stakla i amorfni filmovi.

Stakla predstavljaju specifične amorfne materijale, koji se dobijaju hlađenjem rastopa. Karakteriše ih masivnost (izražen volumen), a najčešće i optička providnost. Amorfni filmovi su tanki slojevi amorfног materijala koji se najčešće dobijaju kondenzacijom iz gasovite faze.

Prema osobinama i primenjivosti stakala posebno interesantnu grupu čine poluprovodnička stakla u koju ubrajamo oksidna stakla, halkogenidna stakla i amorfne poluprovodnike. Stakla u svojoj hemijskoj građi uvek sadrže element VI periode Periodnog sistema. Ako je taj element kiseonik stakla su oksidna a ako su sumpor, selen ili telur, nazivamo ih halkogenidnim staklima. Ovi elementi su u staklima vezana sa elementima IV ili V periode, iste ili najbližih grupa do halkogenog elementa. Atomi koji učestvuju u gradi oksidnih i halkogenidnih stakala su prikazani u izdvojenom delu Periodnog sistema na slici 2.2. Najpoznatija oksidna stakla grade bor ( $B_2O_3$ ), aluminijum ( $Al_2O_3$ ), silicijum ( $SiO_2$ ) i fosfor ( $P_2O_5$ ).

Halkogenidna stakla su po osnovnom hemijskom sastavu sulfidi, selenidi ili teluridi najčešće elemenata IV i V periode (slika 2.2.). Po složenosti, u zavisnosti od broja elemenata koji ulaze u početni sastav, ova stakla mogu biti:

- binarna stakla:  $A^{IV}-B^{VI}$ ,  $A^V-B^{VI}$
- trojna stakla:  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$  ili  $M-A^V-B^{VI}$
- četvorokomponentna:  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$
- složena:  $A^{IV}-A^V-B^{VI}(1)-B^{VI}(2)-C^{VII}$

( $A^{IV}$ : Si, Ge ili Pb;  $A^V$ : P, As, Sb ili Bi;  $B^{VI}$ : S, Se ili I (halkogenid);  $C^{VII}$ : Cl, Br ili I;  $M$ : bilo koji drugi element (najčešće metal))

Karakteristika stakala u hemijskom smislu je postojanje velikog broja koordinaciono kovalentnih veza sa jedne, a vrlo nizak stepen jonskih veza, sa druge strane. Stepen jonskih veza, koje se inače suprotstavljaju ostakljavanju, u tipičnim staklima ne premašuje 20 %.

Naravno, za dobijanje amorfног materijala nije samo dovoljan uslov vrsta polaznih elemenata koji ih čine. U praksi se pokazalo da se oblast formiranja stakla sužava na određene oblasti međusobnih koncentracija u kojima egzistira amorfno

stanje. Izvan ove oblasti se deo materijala javlja u obliku sitnodispergovanih kristalnih centara. Pokazalo se isto da višekomponentna jedinjenja, zbog raznovrsnosti njenih strukturnih jedinica, više odstupaju od idealne strukture, lakše formirajući tako amorfni materijal. U isto vreme stehiometrijski odnosi polaznih komponenti imaju veći afinitet ka kristalizaciji i teže se dobijaju u amorfnom obliku.

Na konačne osobine stakala vrlo veliki uticaj ima i tehnologija dobijanja. Kao faktori od značaja ovde su, pre svega, čistoća polaznih elemenata, maksimalna temperatura sinteze, brzina hlađenja (kaljenja), dodatna termička obrada.

Zbog velikog stepena neuređenosti amorfног stanja ne postoji jedinstvena teorija koja bi u potpunosti objasnila njegovo ponašanje. U literaturi se sreću različiti modeli, od kojih su najčešći:

- model neprekidne trodimenzione mreže, sa statistički raspoređenim i nasumice orijentisanim oblastima kratkodometskog uređenja,
- model neuređenih slojeva molekula ili polimernih lanaca,
- model gusto pakovanih atoma i
- klasterski model.

Ovi modeli uglavnom daju zadovoljavajuće objašnjenje samo za neke probleme.

Halkogenidna stakala su našla svoju aplikativnu primenu zahvaljujući svojoj stabilnosti i postojanosti, ali prvenstveno zbog njihovih povoljnih optičkih osobina. Široka透明白度 stakala u vidljivoj i infracrvenoj oblasti zračenja, i u isto vreme visoke vrednosti indeksa prelamanja pogoduju izradi optičkih elemenata (sočiva) od ovih materijala. Zbog velike vrednosti disperzije indeksa prelamanja mogu se praviti optičke prizme zavidnih karakteristika. Kratkotalanja granica transparenca može poslužiti za pravljenje efikasnih odsecajućih filtera za široku oblast talasnih dužina. Međutim, verovatno najveću primenu ovi materijali su ostvarili zahvaljujući mogućnosti kontrolisanog optičkog zapisa u holografiji, fotolitografiji...

II	III	IV	V	VI
Be	B			O
	Al	Si	P	S
1 -----	Ga	Ge	As	Se
2 -----	In	Sn	Sb	Te
	Tl	Pb	Bi	

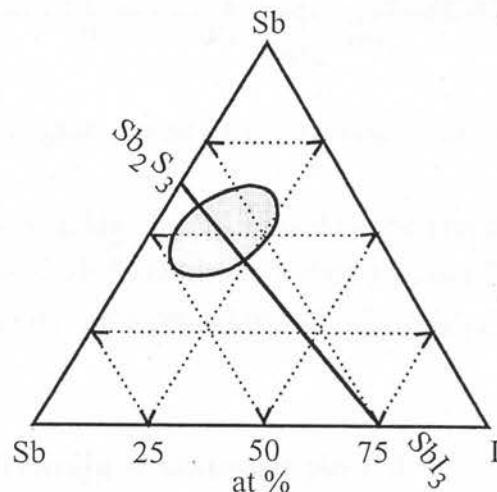
*Slika 2.2. Atomi koji ulaze u sastav 1-oksidnih i 2-halkogenidnih stakala*

Uvodjenje atoma prelaznog metala u sastav halkogenidnog stakla se po pravilu ograničava na dosta nisku oblast koncentracije (svega nekoliko atomskih procenata). Zavisno od vrste metalnog atoma i matrice stakla, većina ovakvih materijala pokazuje linearno ili bar neprekidno pomeranje većine fizičkih i hemijskih parametara sa porastom koncentracije atoma primese. Termičke i mehaničke osobine stakala se neprekidno menjaju u široj oblasti koncentracija, dok na električnim i magnetnim osobinama se primećuje nagla promena u ponašanju sa pojавom prvih znakova kristalizacije u staklu.

### 3. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA UZORAKA

#### 3.1. Oblast formiranja stakla

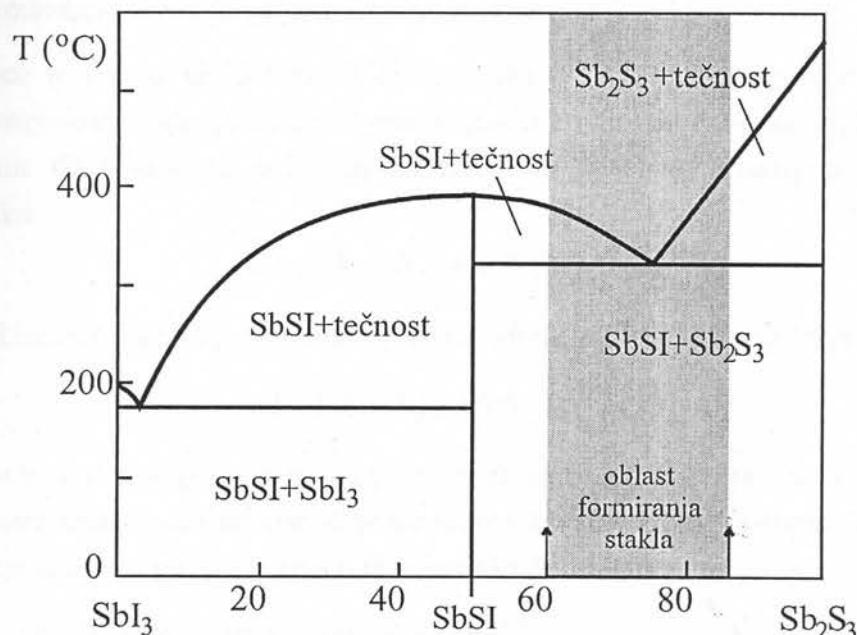
Ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu Sb-S-I [1] su utvrdila da se kompaktno staklo može formirati samo u uskoj oblasti u okolini sastava  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$ . Dijagram stanja ovog sistema su odredili Turjanica i Koperles [2] i vidi se na slici 3.1.1. U ovim ispitivanjima stakla su dobijena hlađenjem rastopa u vakuumiranim ampulama. Temperatura sinteze je iznosila 600 °C, pri kojoj temperaturi je rastop držan daljih 3 sata. U sredini oblasti staklo su dobijali spontanim hlađenjem posle isključivanja peći za žarenje, dok je za sastave na granici oblasti formiranja primjeno kaljenje na vazduhu.



Slika 3.1.1. Oblast formiranja stakla u trojnom sistemu Sb-S-I[1]

Kroz sredinu oblasti formiranja stakla prolazi kvazibinarni presek  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{SbI}_3$  (obeleženo punom linijom na slici 3.1.1.). Na sredini ovog preseka se nalazi jedinjenje  $\text{SbSI}$ , koje ima tačku topljenje 377 °C [3, 4]. Temperaturni dijagram stanja sistema Sb-S-I po preseku  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{SbI}_3$  je prikazan na slici 3.1.2. [2, 5, 6]. Mešanje  $\text{SbSI}$  i sa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i sa  $\text{SbI}_3$  se odvija po složenoj funkciji za koje su karakteristične minimalne vrednosti temperatura. Ovakav tip mešanja se naziva eutektički tip a sastav pri kojem temperatura prelaza postiže minimum, eutektički sastav. Sa strane  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  prava eutektička tačka se nalazi na sredini ove oblasti pri sadržaju  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  od 75 % sa temperaturnim minimumom granice solidus-likvidus od 322 °C. Sa strane  $\text{SbI}_3$  najniža temperatura je blizu čistog  $\text{SbI}_3$  i iznosi 174 °C. Ispod krive likvidusa se nalaze oblasti

kod kojih se pored tečne faze već javljaju i čvrsta jedinjenja  $Sb_2S_3$  ili  $SbI_3$ , a oblasti se spuštaju do eutektičkih temperatura sa obe strane dijagrama. Ispod temperature eutektičkih sastava sa obe strane dijagrama stanja se nalaze čvrste faze sa sadržajem  $Sb_2S_3$  ili  $SbI_3$ .



Slika 3.1.2. Dijagram stanja kvazibinarnog sistema  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  [2]

Oblast formiranja stakla hlađenjem rastopa po preseku  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  se nalazi u granicama 60 % do 87 %  $Sb_2S_3$  (šatirana oblast na slici 3.1.2). Ispitivana matrica stakala je dakle odabrana baš na eutektičkoj tački  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  na sredini oblasti formiranja stakla.

### 3.1.1. Kristalizacija u sistemu Sb-S-I

Faktori koji se u praksi nameću prilikom sinteze materijala sa unapred zadatim topološkim karakteristikama su različiti u zavisnosti od uzorka i cilja, bez obzira da li se radi o kristalnim ili amorfnim strukturama. To je prvenstveno homogenost sastava u svim delovima materijala, složenost tehnološkog dobijanja, ne retko vreme trajanja sinteze i veličina dobijenih uzoraka. Možda najvažniji kriterijum je *reproducibilnost* produkta. Zbog reproducibilnosti svaki korak sinteze (počev od odabira početnih sastojaka, preko temperaturnog režima sinteze pa sve do završne faze formiranja stabilnih i trajnih uzoraka) treba držati pod strogo kontrolisanim uslovima.

Zbog potrebne relativno velike količine materijala (nekoliko grama) i potrebnih masivnih uzoraka za ispitivanje nekih osobina stakala (prvenstveno

električnih i optičkih) odabrana je metoda sineze hlađenjem rastopa. Osnovna ideja ove metode je zamrzavanje statistički raspoređenog i haotičnog rasporeda atoma i molekula koji prirodno egzistira u tečnoj fazi. Pri prevodenju tečne faze u čvrstu amorfnu fazu osnovni i najveći problem koji se javlja je kristalizacija, kao prirodna tendencija materije za zauzimanjem minimuma energije [7, 8].

Već je davno Goldšmidt (Goldschmidt) [9] utvrdio postojanje korelacije između sposobnosti materijala ka formiranju stakla i relativne veličine anjonskih ( $R_A$ ) i katjonskih ( $R_C$ ) radijusa njihovih atoma. Ovo je dano kriterijumom odnosa poluprečnika:

$$0.2 < (R_C / R_A) < 0.4 \quad (3.1.1)$$

Za većinu binarnih stakala je pokazano [10] da odnos jonskih radijusa leži u oblasti

$$0.2 < (R_C / R_A) < 0.5 \quad (3.1.2)$$

Da bismo u potpunosti mogli posmatrati proces formiranja stakla potrebno je uporedno posmatrati kvantitativne kristalizacione karakteristike rastopa. Svi procesi kristalizacije se mogu opisati pomoću tri kinetička parametra:

- brzine obrazovanja kristalnih klica ( $I_o$ )
- brzine rasta kristala ( $G$ ) i
- indukciono vremena zaostajanja obrazovanja klica ( $\tau$ )

U prvoj aproksimaciji parametri se mogu opisati jednačinama:

$$I_o = a_1 N_o \omega \Gamma e^{-\frac{W_k}{kT}} \quad (3.1.3)$$

$$G = a_2 \omega \Omega(\Delta\mu) \varepsilon_o \quad (3.1.4)$$

$$\tau = \frac{a_3}{\Gamma^2 \omega} \quad (3.1.5)$$

gde su parametri  $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$  konstante za date materijale,  $N_o$  - broj molekulskih grupa koje se kristališu,  $k$  - Boltzmann-ova konstanta,  $\varepsilon_o$  - porast broja kristalnih centara (u zadovoljavajućoj aproksimaciji  $\varepsilon_o \approx 10^{-1}$  [10]).

Kinetički faktor  $\omega$  dodirnog odnosa faze na granici kristal/tečnost u ove formule je uveden kao

$$\omega = \frac{Z}{d_o^2 \vartheta(T)} \quad (3.1.6)$$

$\vartheta(T)$  je vreme molekulske relaksacije na temperaturi  $T$ ,  $d_o$  - srednje međuatomsko rastojanje u rastopljenoj masi,  $Z$  - bezdimenzionalni faktor ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ ). Energija aktivacije formiranja kristalnih klica je data izrazom

$$W_k = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 (d_o^3 N_A)^2 / \Delta\mu^2 \quad (3.1.7)$$

$N_A$  je Avagadroov broj,  $\sigma$  opisuje energiju izmene na površini rastop/kristal. Zeldovičev (*Zeldovich*) faktor je dat kao

$$\Gamma = \sqrt{\frac{W_k}{3\pi kT}} \quad (3.1.8)$$

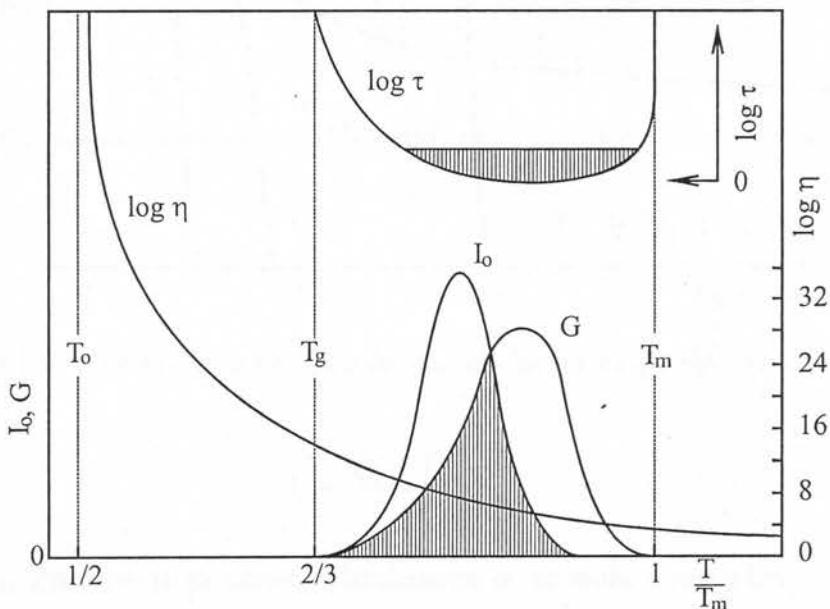
$\Delta\mu$  predstavlja silu termodinamičke potere u podhlađenom rastopu, koji se može izraziti

$$\Delta\mu = \int_T^{T_m} \Delta S(T) dT \approx \Delta S_m \cdot \Delta T \quad (3.1.9)$$

$T_m$  je temperatura topljenja kristala a  $\Delta S$  razlika između entropija rastopa i kristala na temperaturi  $T$ ,  $\Delta S_m$  je molarna entropija topljenja, a  $\Delta T$  veličina podhlađenja sistema. Konkretni mehanizam rasta kristalnog centra je sadržan u faktoru

$$\Omega(\Delta\mu) = \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} \right] \quad (3.1.10)$$

Grafički izgled složene temperaturne zavisnosti  $I_o$ ,  $G$  i  $\tau$  [11, 12] se vidi na slici 3.1.3. Na slici se primećuju tri karakteristične temperature sistema:  $T_m$  - teorijska



Slika 3.1.3. Temperaturna zavisnost brzine obrazovanja kristalnih klica ( $I_o$ ), brzine rasta kristala ( $G$ ), nestacionarnog vremena zaostajanja obrazovanja klica ( $\tau$ ) i koeficijenta viskoznosti u podhlađenim sistemima tipičnih staklotvoraca (šatirana oblast je oblast kristalizacije).

temperatura topljenja kristala,  $T_g$ - temperatura ostakljavanja ( $\sim 2/3 T_m$ ) i ekstrapolisana temperatura  $T_o$  ( $\sim 1/2 T_m$ ) pri kojoj viskoznost po Vogel-Fulcher-Tamman-ovoj jednačini [13]

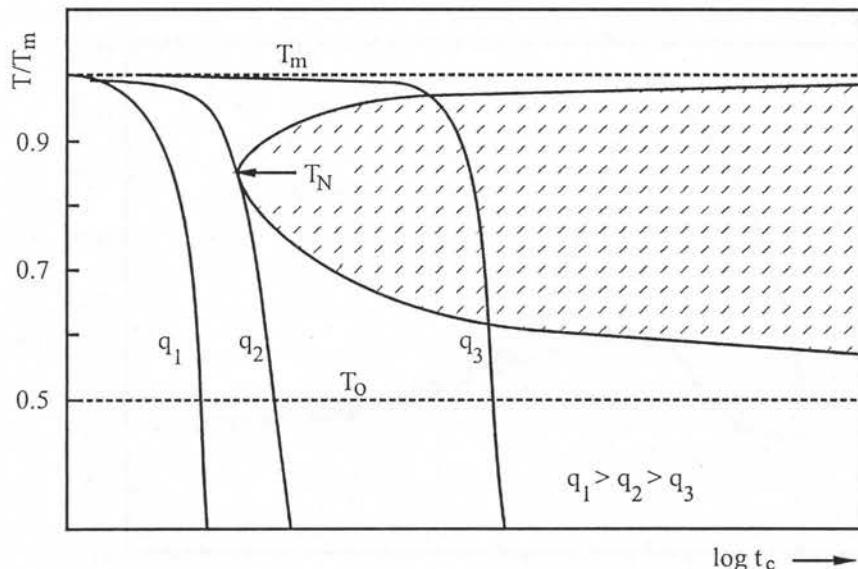
$$\log \eta = A' + \frac{B'}{T - T_o} \quad (3.1.11)$$

ima singularitet.

Pokazano je da je kritična brzina hlađenja ( $q_c$ ), pri kojoj se tečnost može ohladiti bez vidljive kristalizacije, povezana sa gornjim temperaturama [14] relacijom

$$q_c = \frac{5(T_m - T_o)}{t_c(T_N)} \quad (3.1.12)$$

Temperatura  $T_N$  predstavlja temperaturu vrha (u engleskoj literaturi se koristi termin "nosa") kristalizacione oblasti na takozvanoj TTT krivoj hlađenja rastopa prikazanoj na slici 3.1.4., koji se aproksimativno može uzeti [10]



Slika 3.1.4. TTT krive za različite brzine hlađenja rastopa ( $q_2$ -kritična brzina)

$$T_N = \frac{T_m + T_o}{2} \quad (3.1.13)$$

Kritično vreme za stepen kristalizacije  $\alpha_o$  se može izraziti kao

$$t_c(T) = b\tau + \left( \frac{3\alpha_o}{\pi I_o G^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.1.14)$$

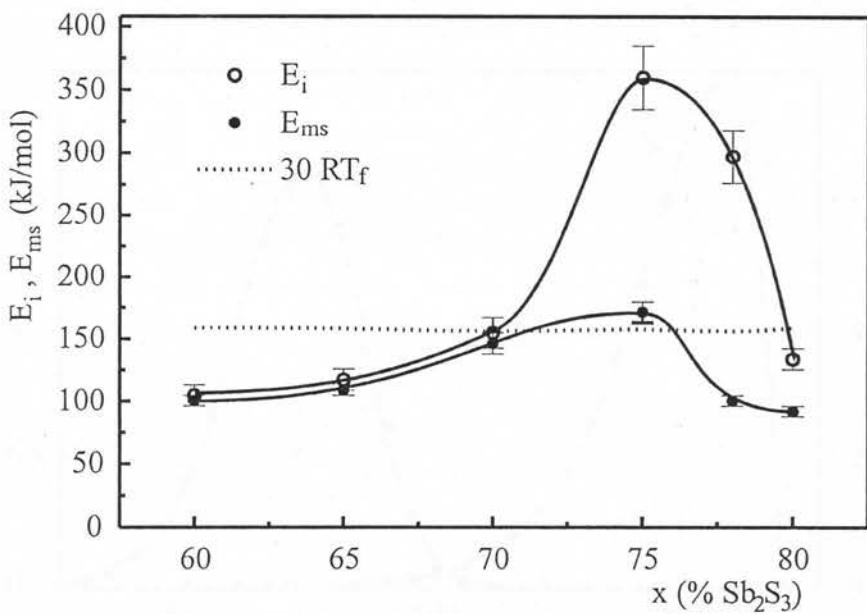
Maksimalna vrednost  $\alpha_o$  za amorfne materijale obično predstavlja najmanji stepen kristalizacije koji se može detektovati i tipične vrednosti se kreću u oblasti  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  [14]. Bezdimenzionalni koeficijent b zavisi od  $\alpha_o$ , međutim može se vrlo dobro uzeti aproksimacija  $(3\alpha_o / \pi)^{1/4} / b \approx 1$  i  $b = 0.01$ , tako da se jednačina (3.1.14) može pisati

$$t_c(T) = b \tau \cdot \left[ 1 + \frac{1}{(I_o G^3)^{1/4} \tau} \right] \quad (3.1.15)$$

U radovima [15] i [12] je pokazano da za temperaturu vrha  $T_N$  vreme molekulske relaksacije može napisati

$$\vartheta(T_N) = \vartheta_0 e^{\frac{U(T_m)}{RT_m}} \quad (3.1.16)$$

gde je  $\vartheta_0$  svojstveni period vibracije molekula u energetskoj kutiji, sa očekivanom vrednošću od  $\sim 10^{-13}$  s, dok  $U(T_m)$  predstavlja aktivacionu energiju viskoznog kretanja na temperaturi topljenja.

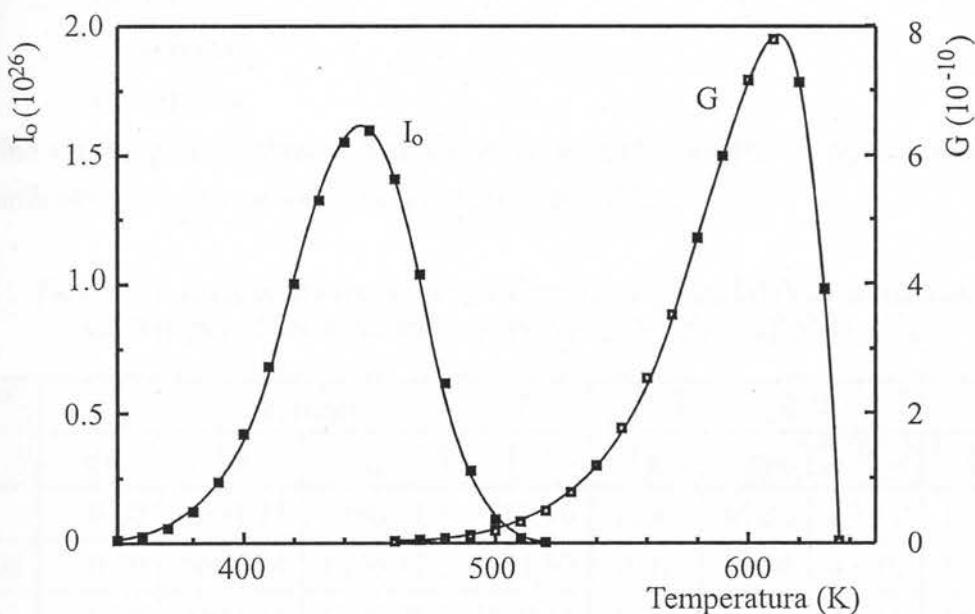


Slika 3.1.5. Promene aktivacionih energija na početnoj ( $E_i$ ) i maksimalnoj ( $E_{ms}$ ) vrednosti temperature kristalizacije stakala  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$

Ranija ispitivanja neizotermičke kristalizacije u sistemu stakala po kvazibinarnom preseku  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ - $(\text{SbI}_3)$  obuhvatila su širu oblast između 60 i 80 %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Određene su aktivacione energije na početnoj ( $E_i$ ) i maksimalnoj ( $E_{ms}$ ) vrednosti temperature kristalizacije, koje su prema tabelarnim vrednostima [16] date na slici 3.1.5. Iz kinetičke teorije obrazovanja staklastih sistema [17] sledi da u homogenom rastopu, koji ne sadrži prostorne centre kristalizacije, neće se vršiti

kristalizacija ukoliko energija aktivacije (koja inače utiče na nastajanje i brzinu rasta kristala) premaši vrednost od  $30 RT_f$  ( $T_f$  temperatura fluidnosti stakla). Ova vrednost je na slici 3.1.5. predstavljen horizontalnom isprekidanom linijom. Obe aktivacione energije su veće od ove vrednosti samo za eutektički sastav  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  i u uzanoj oblasti oko njega. Za ostale koncentracije između 70 i 78 %  $Sb_2S_3$  ispunjen je jedino uslov  $E_i > 30 RT_f$  što se u praksi pokazalo dovoljnim za odsustvo kristalizacije u homogenim rastopima. Zato se iz rastopa u ovoj oblasti lako mogu dobiti nekristalna stakla već pri hlađenju na vazduhu, dok je za ostale sastave potrebno preuzeti veće brzine hlađenja (kao pri kaljenju u vodi, ledu ili slično).

Za ispitivan sistem stakala za eutektički sastav  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  temperatura fluidnosti iznosi  $T_m = T_f = 636$  K [16], a aktivaciona energija formiranja kristalnih klica je 360 kJ/mol [16]. Na osnovu korelacije  $U(T_m) \approx \text{const} \cdot T_m$  [10], procenjena je vrednost aktivacione energije viskoznog kretanja na  $U(T_m) \sim 150$  kJ/mol. Uzima se  $T_o \approx 300$  K i  $T_N \approx 510$  K, za  $d_o \approx 2 \cdot 10^{-10}$  m i aproksimacija  $N_o \sim 1/d_o^3$ . Na osnovu ovih vrednosti mogu se nacrtati krive brzine obrazovanja kristalnih klica ( $I_o$ ) i brzine rasta kristalnih klica ( $G$ ) za staklo eutektičkog sastava (slika 3.1.6). Na ovaj način se



Slika 3.1.6. Izračunata temperaturna zavisnost brzine obrazovanja kristalnih klica ( $I_o$ ) i brzine rasta kristalnih klica ( $G$ ) za halkogenidno staklo sastava  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ .

vrednosti  $I_o$ ,  $G$  i  $\tau$  mogu proceniti na temperaturi  $T_N$ . Kako iz računa sledi da je  $(I_o G^3)^{1/4} \tau \gg 1$ , iz jednačine (3.1.15) zaključujemo da za sistem ovog stakla važi približna formula

$$t_c(T_N) \approx b \cdot \tau_N \quad (3.1.17)$$

Za  $\tau_N$  se dobija vrednost  $5 \cdot 10^3$  s, što je za red veličine manje od vrednosti ovog parametra za kvarcno staklo na  $1300^\circ\text{C}$  ( $\tau=5 \cdot 10^4$  s [18]). Kada se ovo uvrsti u jednačinu (3.1.12) dobija se kritična brzina hlađenja

$$q_c = 34 \text{ K/s} \quad (3.1.18)$$

Ova brzina hlađenja omogućava opravdanu primenu hlađenja rastopa kaljenjem na vazduhu, gde se postižu brzine hlađenja  $\sim 100$  K/s. Povećana brzina hlađenja je ipak preporučljiva, jer se očekuje da se centri atoma Fe ponašaju kao stabilni centri kristalizacije koji se možda već nalaze u rastopu. Sa dozom skepse se zato pristupilo sintezi stakala sa najvećim prisustvom Fe (5 at %). Predpostavka da će u ovom sastavu doći do pojave vidljive kristalizacije se i obistinila.

### 3.2. Sinteza stakala sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

**O**snovne elementarne komponente za sintezu stakala sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  su bile velike čistoće:

- Fe- 99.99 %
- Sb- 99.99 %
- S- 99.999 %
- I- 99.999 %

Količine supstance koji ulaze u formiranje 10 g stakla zajedno sa atomskim udelom pojedinih atoma u sastavu stakla se nalaze u Tabeli 3.2.1.

*Tabela 3.2.1. Količina supstance za formiranje 10 g stakla sa atomskim udelom pojedinih elemenata sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$*

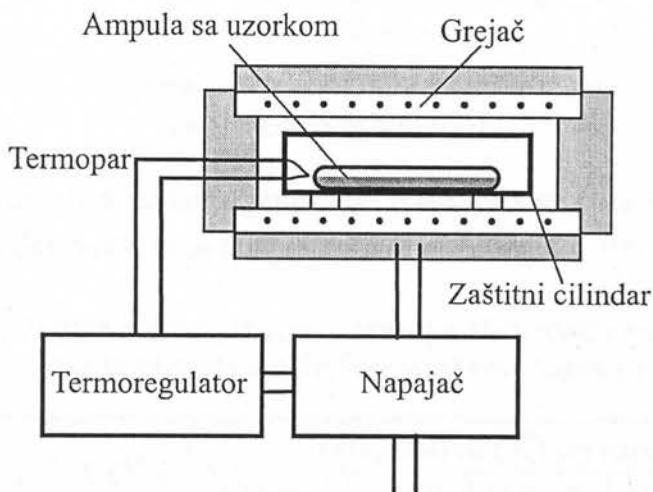
x	m (mg)				at %			
	Fe	Sb	S	I	Fe	Sb	S	I
0	0.00	5601.23	1896.61	2502.16	0.00	36.84	47.37	15.79
0.01	0.70	5600.84	1896.47	2501.99	0.01	36.84	47.36	15.79
0.1	6.98	5597.33	1895.28	2500.41	0.10	36.81	47.32	15.77
0.5	34.92	5581.67	1889.98	2493.42	0.50	36.66	47.13	15.71
0.8	55.93	5569.91	1886.00	2488.17	0.80	36.55	46.99	15.66
1	69.95	5562.05	1883.34	2484.66	1.00	36.47	46.89	15.63
1.5	105.08	5542.37	1876.68	2475.87	1.50	36.29	46.66	15.55
2	140.33	5522.64	1869.99	2467.05	2.00	36.11	46.42	15.47
3	211.13	5482.98	1856.56	2449.33	3.00	35.74	45.95	15.32
5	354.05	5402.92	1829.46	2413.57	5.00	35.00	45.00	15.00

Sama sinteza se odvija u tri faze:

- odmeravanje sastojaka i zatapanje uzorka u ampulu,
- zagrevanje uzorka i homogenizacija,
- hlađenje i odgrevanje.

Precizno odmerene polazne komponente se smeštaju u kvarcne ampule unutrašnjeg promera  $\Phi$  10 mm i debljine zidova 1.5 mm. Ampule su valjkastog oblika dužine oko 10 cm sa sferno zatopljenim krajevima (zbog veće izdržljivosti forme na velike pritiske). Posle vakuumiranja do  $\sim 10^{-2}$  Pa ampule se hermetički zatapaju.

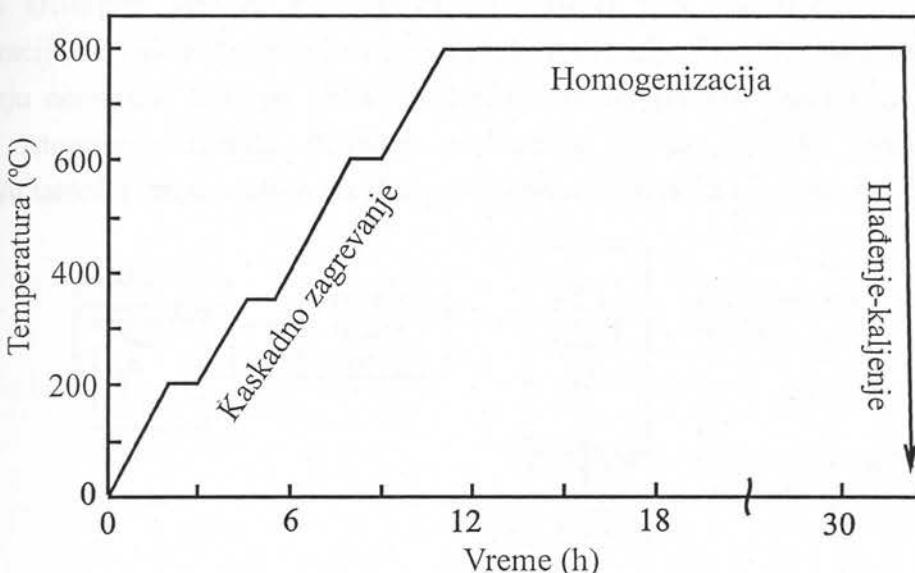
Sinteza stakala je vršena u automatskoj peći za žarenje CARBOLITE CTF 12/65 sa temperaturnim kontrolerom EUROTHERM 91-3 (šema na slici 3.2.1.). U grejni prostor peći postavlja se gvozdeni cilindar u koju se stavlja ampula za sintezu uzorka. Zaštitni cilindar služi za ravnomernije zagrevanje uzorka, a prvenstveno kao 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 3.2.1. Šematski prikaz peći za sintezu stakala

Temperaturna karta sinteze [2, 5] je data na slici 3.2.2. Primenjivana je takozvana metoda kaskadnog zagrevanja [19, 20, 21]. Najpre se temperatura, brzinom zagrevanja od  $100\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ , podigne na  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  na kojoj se zadržava sat vremena. U ovoj fazi se istopio I i S i došlo je do ključanja I (Tabela 3.2.2.). Zadržavanje temperature je potrebno da bi se ostavilo vremena pari joda da izreaguje sa ostalim elementima, kako bi se smanjio pritisak u ampuli. U drugoj etapi se ampula greje do  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (brzinom od  $100\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ ) i na toj temperaturi se drži sat vremena. Sledi zagrevanje predhodnom brzinom grejanja do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a posle do  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ova poslednja etapa je dodata termičkoj karti sinteze stakala iz serije Sb-S-I [1, 2] zbog prisustva Fe u

sastavu stakala [22], koji ima visoku temperaturu topljenja. Eutektički sastav ( $\text{Fe}=0\%$ ) je sintetisan po istoj recepturi zbog izjednačavanja osobina stakala u seriji. Do krajnje temperature se svi elementi izreaguju međusobno i materijal se nalazi u nekoj dinamičkoj ravnoteži tečno-para pod velikim pritiskom i visokoj temperaturi. Ampula se drži na maksimalnoj temperaturi duže vremena (najmanje 20 sati) radi što bolje homogenizacije materijala.



Slika 3.2.2. Temperaturski režim procesa sinteze stakala iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

Kada se završi faza homogenizacije materijala ampula se vadi iz peći. Pri tome dolazi do naglog snižavanja temperature (u početku oko 100 K/s), tj. do kaljenja

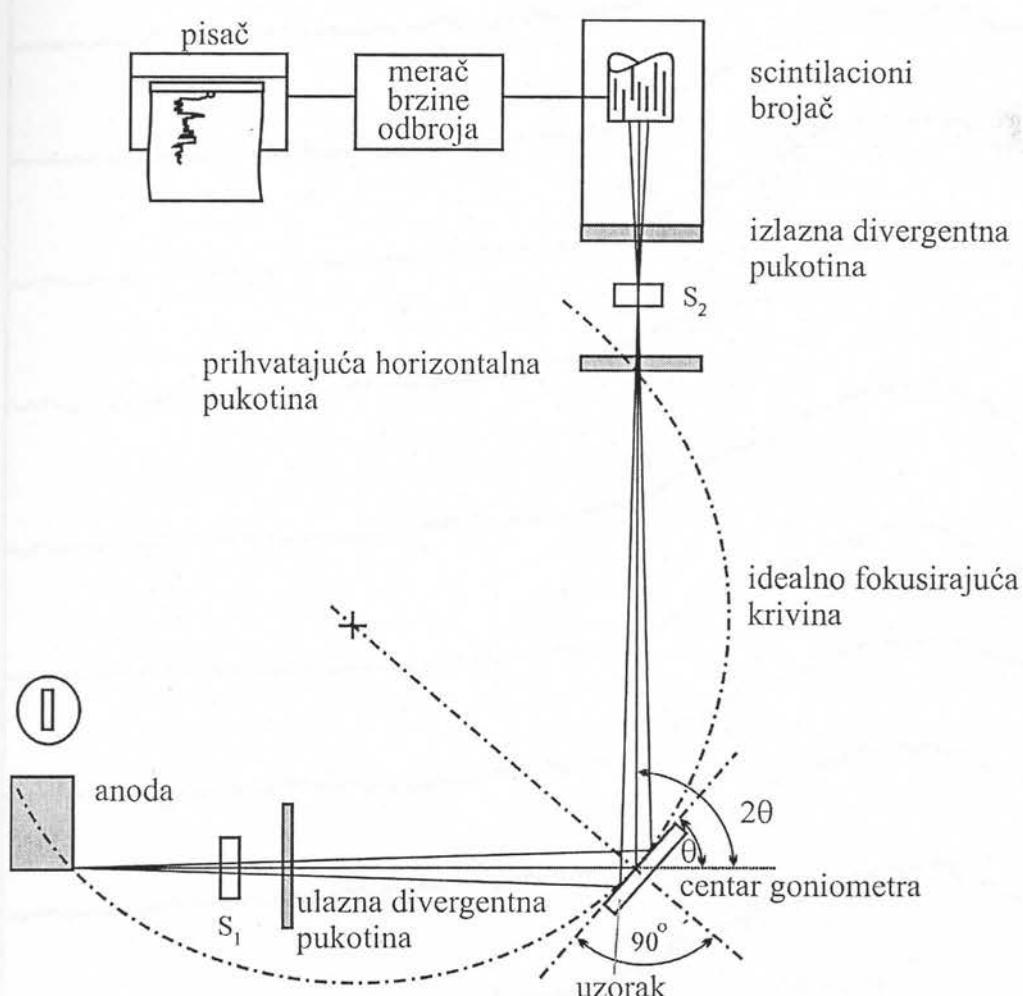
Tabela 3.2.2. Temperature topljenja i ključanja elemenata i temperature pri kojima se postižu određene vrednosti napona pare [23, 24].

Element	$t_t$ (°C)	$t_k$ (°C)	Temperatura (°C) pri naponu pare				
			133 Pa	2.66 kPa	13.3 kPa	100 kPa	500 kPa
Sb	630.5	1750	731	-	1289	1625	-
S	115.2	444.6	183.8	264.7	327.2	444.6	643.2
I	112.9	184.4	38.7	84.7	116.5	183.0	-
Fe	1535	2750					

na vazduhu. Još vruća ampula (ali ohlađena ispod temperature likvidusa) se stavlja u termički inertan materijal (prah glinice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do potpunog ohlađenja. Ovakav postupak se primenjuje radi odgrevanja stakala (glina zadržava povišenu temperaturu uzorka) u cilju smanjenja mehaničkih tenzija u materijalu koje se javljaju zbog skupljanja materijala prilikom naglog hlađenja. Ohlađene ampule se razbijaju i iz njih vade sintetizovana stakla.

### 3.3. Opšte osobine dobijenih uzoraka

Dobijeni uzorci su kompaktni sa malo preloma, tako da su dobijeni i masivni uzorci od oko polovine polaznog materijala. Naročito pri donjem delu uzorka (deo odmah do ampule koji se najbrže hladio) vidljivi su mali mehurići u spoljašnjem sloju materijala, kojih međutim nema u unutrašnjosti stakala. Gornja površina je ravna, bez vidljivih kristalnih šara za koncentracije Fe ispod 1 at %, dok se na većim koncentracijama Fe vide pahuljaste šare započete kristalizacije. Na ivicama gornje strane se javljaju neravnine koje po obliku podsećaju na šupljikavu šljaku koja pliva na površini istopljenog metala. Prilikom mehaničke obrade uzorka (naročito pri pravljenju tankih planparalelnih pločica pri izučavanju optičke透parencije stakala)

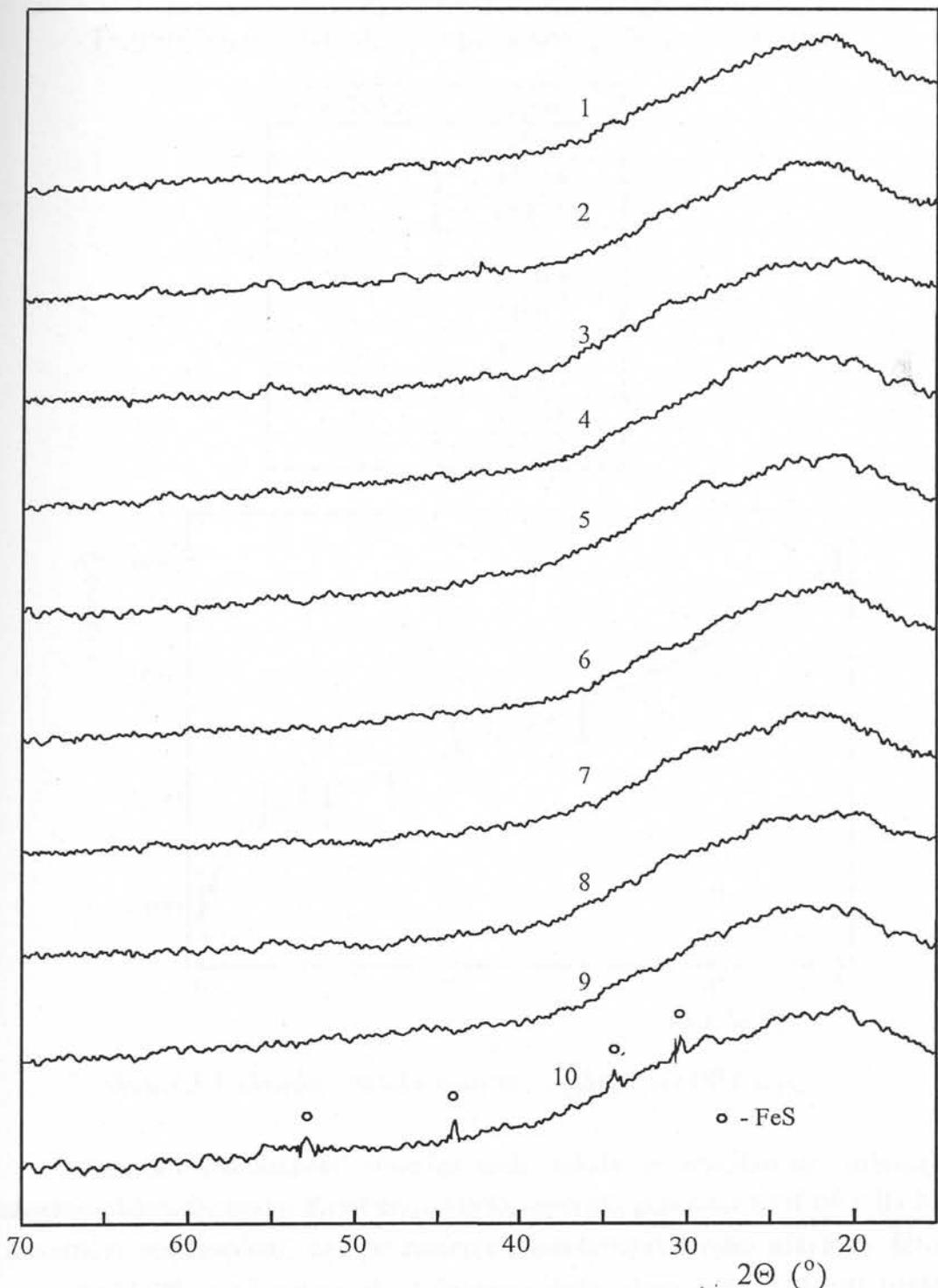


Slika 3.3.1. Šematski prikaz difraktometra za prah PW 1373-PW 1965/50 (Philips)

javljaju se karakteristični "školjkasti" prelomi kao znaci zaostalog naprezanja u materijalu pri naglom hlađenju. Inače boja uzorka se menja od sivkasto-crvene za sastave sa malo Fe, do metalno-bordo za veći sadržaj Fe. Kod nekih uzorka površina

je prekrivena žućkastom bojom, verovatno od kondenzovanja pare joda iz atmosfere amplane.

Za proveru homogenosti, tanki obrađeni uzorci su posmatrani na polarizacionom mikroskopu pri vidljivoj svetlosti i nisu primećeni nikakvi optički

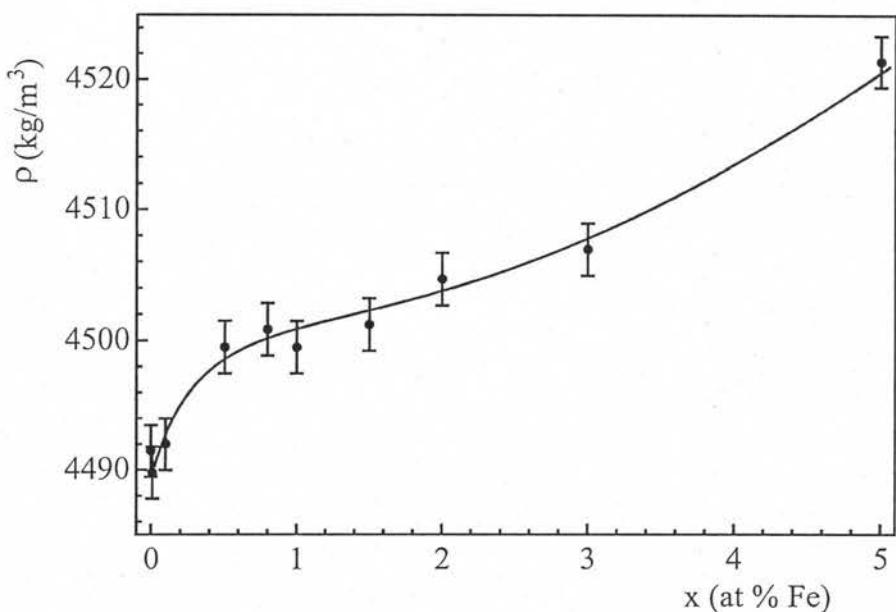


Slika 3.3.2. Rendgenogrami praha uzorka  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi pri koncentracijama Fe od 1) 0, 2) 0.01, 3) 0.1, 4) 0.5, 5) 0.8, 6) 1, 7) 1.5, 8) 2, 9) 3 i 10) 5 at %

aktivni centri u materiji. Međutim, na običnom mikroskopu u refleksionoj svetlosti pri velikom uvećanju (10x40), za sastave sa povećanom koncentracijom Fe (iznad 0.5 at %), vidljive su narandžasto-oker tačkasti (sitnodispergovani) centri.

*Tabela 3.3.1. Gustine sintetizovanih stakala sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  (sa apsolutnom greškom od  $2 \text{ kg/m}^3$ )*

x (at % Fe)	$\rho$ ( $\text{kg/m}^3$ )
0	4491.5
0.01	4489.8
0.1	4492.0
0.5	4499.5
0.8	4500.8
1	4499.5
1.5	4501.2
2	4504.7
3	4506.9
5	4521.4



*Slika 3.3.3. Gustine uzoraka sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$*

Odsustvo kristaličnosti sintetizovanih stakala je verifikovano snimanjem rendgenske difrakcije praha. Korišten je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa bakarnom antikatodom, čije je zračenje monohromatizovano nikelnim filtrom ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$ ) i automatski difraktometrijski sistem PW 1373-PW 1965/50 (Philips) [25] (slika 3.3.1). Snimci za pojedine sastave na sobnoj temperaturi su dati na slici 3.3.2. i za sastave stakla ispod  $x=5$  at % Fe oni ne sadrže nikakve difrakcione

pikove iznad fona. Dakle možemo zaključiti da su dobijeni uzorci do x=5 at % Fe izotropni i amorfni u granicama detekcije navedenih metoda. Za najveću koncentraciju Fe na difraktogramu se pojavljuju pikovi koji odgovaraju refleksiji rendgenskog zračenja nastalih od kristala FeS.

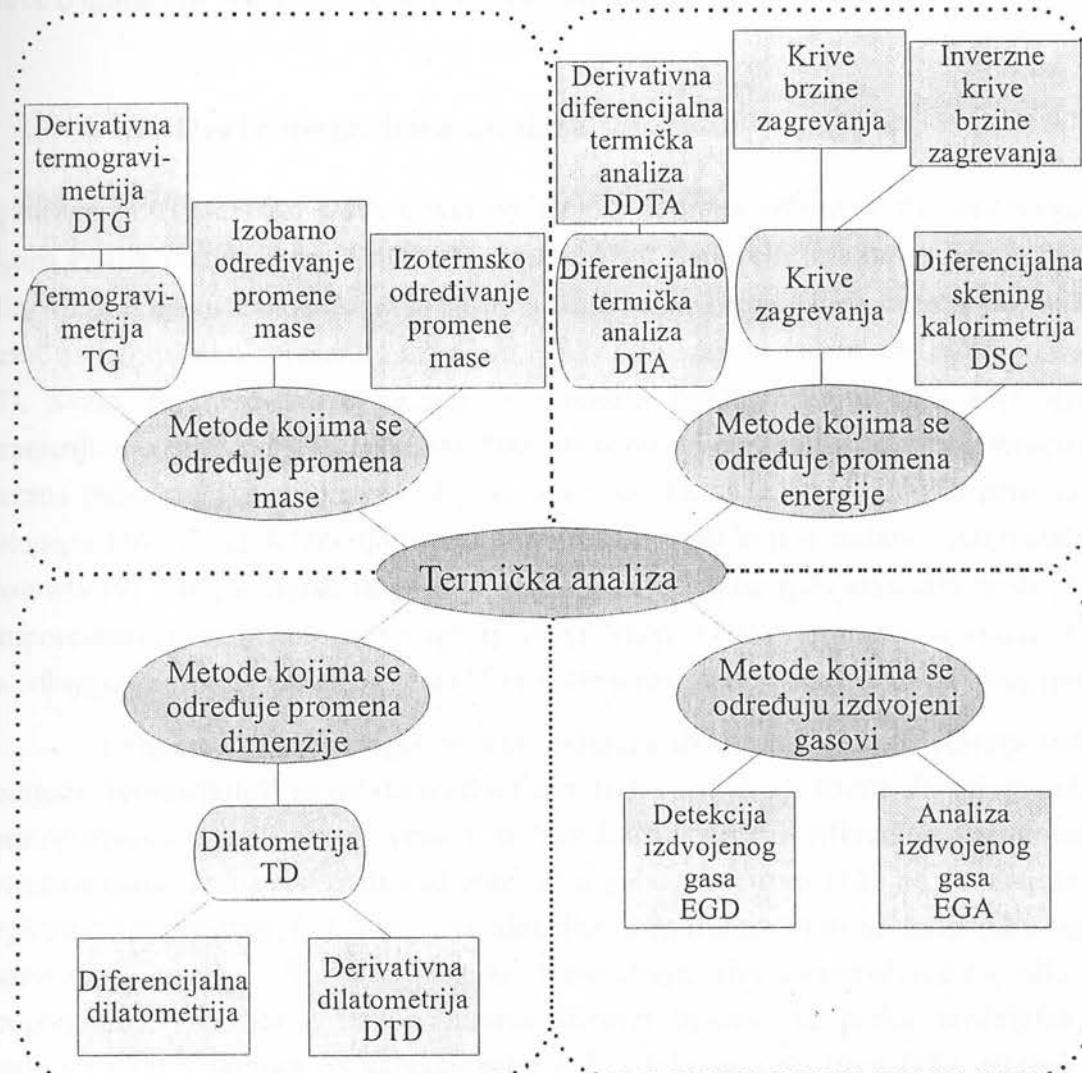
Merenja gustine dobijenih uzoraka su isto pokazala velike sličnosti u mehaničkom i strukturalnom smislu za stakla sintetizovane serije. Gustina je određivana Arhimedesovom metodom na hidrostatičkim terazijama (Gallileo-Sartorius). Uvođenje Fe u sastav stakla neznatno menja gustinu (Tabela 3.3.1. i slika 3.3.3.), sa povećanjem koncentracije Fe blago se povećava gustina stakala, međutim ova promena iznosi svega 0.7 % relativnog povećanja gustine za 5 at % uvođenog Fe.

## 4. TERMIČKA SVOJSTVA STAKALA

### 4.1. Termička stabilnost uzorka

#### 4.1.1. Metode ispitivanja termičke stabilnosti

Opšta podela metoda analize termičkih osobina čvrstih materijala [26, 27] prema parametru koji se određuje je šematski prikazana na slici 4.1.1. Mogu se podeliti u četiri grane, odnosno na metode kojima se određuju promene *mase*, *energije*, *dimenzija* i metoda za *analizu izdvojenih gasova*. Svaka od ovih metoda daje korisne parametre i temperaturne zavisnosti izučavanih materijala i tako zauzimaju značajan



Slika 4.1.1. Šematski prikaz metoda za termičku analizu uzorka (prema [27])

deo i pri izučavanju i halkogenidnih stakala.

Metode kojima se prate promene uzoraka sa pomenom temperature koriste se za određivanje linearog koefficijenta širenja, temperature razmekšavanja i temperature tečnog prelaza.

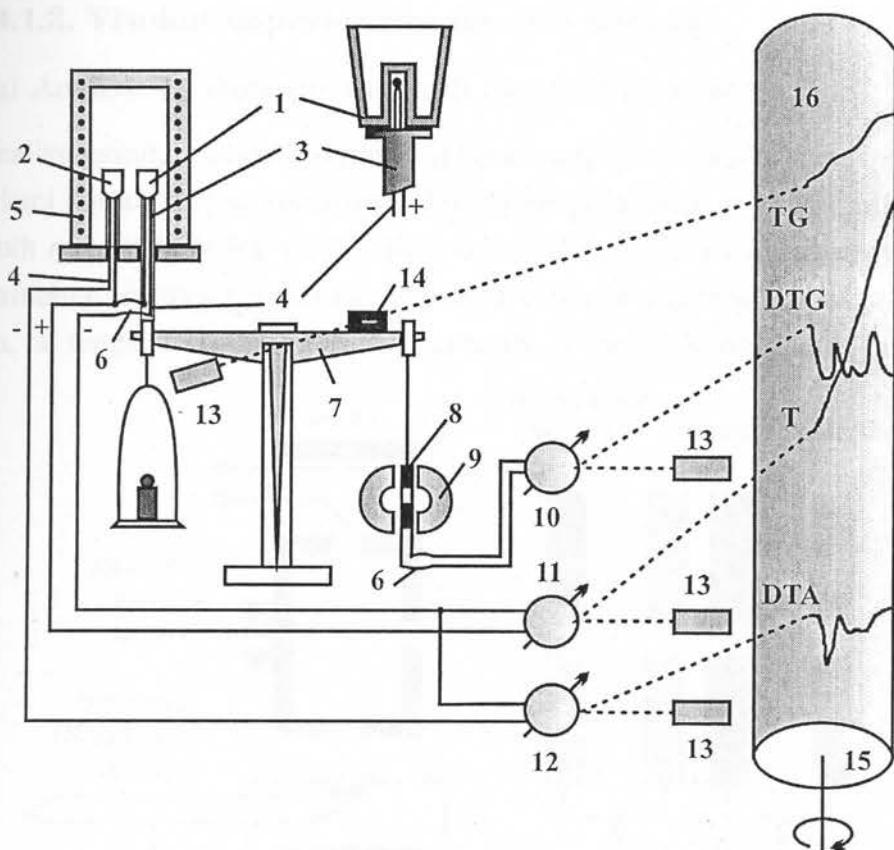
Ostale metode se najčešće koriste pri izučavanju termičke dekompozicije i skoro uvek se izvode simultano. Metode za određivanje promene masa registruju gubitak (ili porast) u težini uzorka, energetske analize određuju karakter i energetski bilans fizičkih i hemijskih procesa, dok je analizom izdvojenih gasova moguće odrediti temperatursne intervale vrste gasnih produkata pri dekompoziciji. U šemi bi četvrtu granu mogli nazvati "metode kojima se određuju izdvojeni produkti" i dodati joj visokotemperatursku rendgsku analizu kristalnih produkata.

U ovom radu će od termičke analize ispitivanih halkogenidnih stakala biti prikazani rezultati TG, DTG, DTA, TD i visokotemperaturne rendgenske analize, tako da će o njima biti više reči u narednim poglavljima.

#### **4.1.2. Derivatografska analiza uzorka**

Izučavanja TG, DTG i DTA krivih ispitivanih uzorka vršena su na derivatografu tipa Paulik-Paulik-Erdely (MOM Budapest) [28]. Šematski prikaz uređaja je dat na slici 4.1.2. Tigl sa standardom (2) stoji na fiksiranom keramičkom držaču (3), dok je držač sa ispitivanim sprašenim uzorkom (1) kruto vezan sa tasom analitičkih terazija (7). Svaka promena mase uzorka se direktno prenosi na terazije koje imaju promenjivu osetljivost (50, 100, 200, 500, 1000 mg za celu skalu). Za krak terazija je vezana pukotina TG optike (14) čiji se osvetljen lik sistemom ogledala prenosi na fotopapir (16). Za krak terazija je isto vezan i kalem (8) koji se nalazi u polju stalnog magneta (9). Strujni signal dobijen u ovakom balističkom galvanometru je direktno proporcionalan brzini skretanja vase, tj. DTG. Snop svetlosti dobijeno iz sijalice (13) se odbije od ogledala galvanometra (10) i sistemom ogledala se dovodi na fotopapir.

Temperature u oba tigla se mere pomoću dva termopara (4) platina-platina rodijum. Termospojevi se nalaze u udubljenju tiglova sa donje strane. Pozitivni polovi termoelementa su direktno vezani u zajedničku tačku. Merenjem termostruje termoelementa kod uzorka ili kod standarda galvanometrom (11) na fotopapiru se registruje temperatura T. U praksi se aktuelna temperatura meri na termopar u ispod ispitivanog uzorka. Razlika između termostruja dva termoelementa, što je proporcionalno razlici u temperaturama između tiglova, se preko razdelnika za osetljivost DTA dovodi na galvanometar (12) i tako se registruje DTA snimak na fotopapiru.



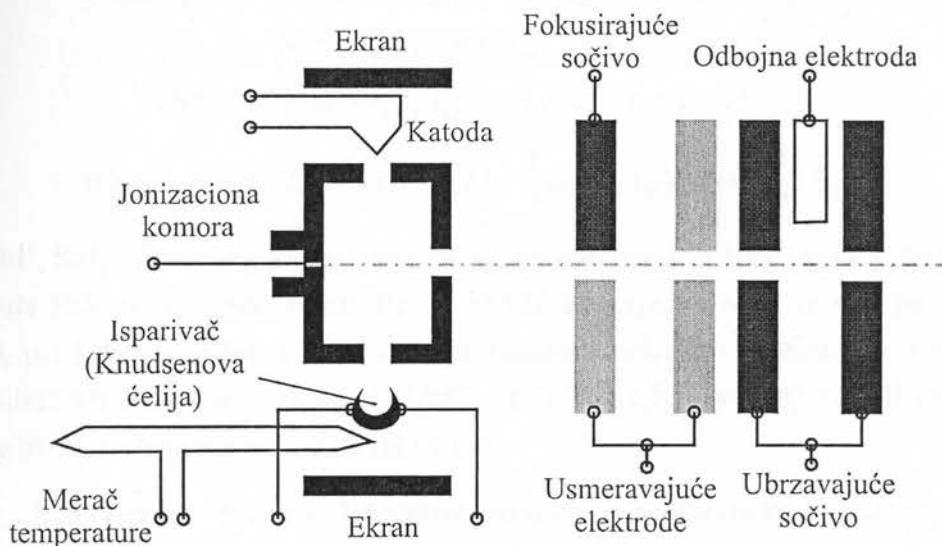
Slika 4.1.2. Šematski prikaz derivatografa tipa Paulik-Paulik-Erdey (MOM).  
 1- tigl sa uzorkom, 2- tigl za standard, 3- keramički držač, 4- termoelementi,  
 5- peć, 6- tanke provodne niti, 7- analitičke terazije, 8- kalem za DTG, 9- stalni  
 magnet, 10, 11 i 12- galvanometri za DTG, T i DTA, 13- sijalice sa optikom,  
 14- pukotina TG optike, 15- cilindar za fotoregistraciju, 16- fotopapir.

Radom peći (5) rukovodi integrisana elektronika. Režim grejanja se određuje zadavanjem parametara analize: krajnje temperature i brzine grejanja. U zavisnosti od ova dva parametra je određena brzina satnog mehanizma elektro-mehaničkog programatora. Programator prema utvrđenim parametrima zadaje dva vremenski linearno promenjiva jednosmerna napona: jedan napon koji odgovara naponu na termoparu pri željenoj temperaturi i napon za regulisanje snage grejača. Napon za željenu temperaturu se u PID regulatoru (pojačavač, čija je snaga uslovljena razlikom dva ulazna napona) upoređuje sa naponom na termoelementu ispod uzorka. U zavisnosti od rezultata komparacije grejač se napaja većom (grejanje) ili manjom snagom (termostatiranje). Na ovaj način se postiže linearno i kontinualno povećanje temperature u prostoru ispod peći, kao i mogućnost termostatiranja pri namernom prekidu ili posle završetka programa.

#### 4.1.3. Visokotemperaturna analiza uzoraka

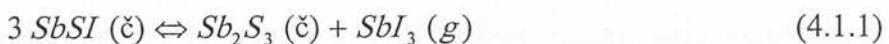
##### a) Analiza visokotemperaturnih isparavanja kristala SbSI

Za analizu gasnih produkata termičkog isparavanja pomoću masenog spektrometra Šarkanj i ostali [29] su konstruisali izvor jona prilagođen za osobenosti amorfnih i kristalnih materijala (slika 4.1.3.). Kao isparivač su koristili Knudsenovu čeliju u koju je smešten ispitivani materijal. Platinska čelija se zagreva propuštanjem struje kroz nju, a temperatura se meri termoparom. Termoelektroni odredene energije



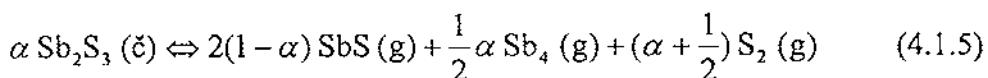
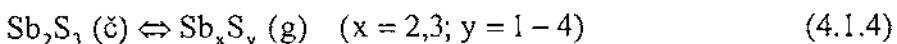
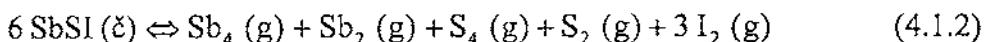
Slika 4.1.3. Principijelna električna šema izvora jona iz poluprovodnih stakala [29]

(određene naponskom razlikom katoda-jonizaciona komora) izazivaju sudarnu ionizaciju neutralnih gasnih produkata koji su napustili isparivač. Kroz pogodan otvor joni se odvode preko otklonskih i fokusirajućih sočiva do masenog spektrometra (MI-1201). Ovu konstrukciju isparivača su autori iskoristili između ostalog i za izučavanje isparavanja monokristala SbSI. Eksperimenti na 473 K [30, 31] su pokazali prisustvo jona  $\text{SbI}_3^+$ ,  $\text{SbI}_2^+$ ,  $\text{SbI}^+$ ,  $\text{I}_2^+$  i  $\text{I}^+$  i neznatne količine  $\text{Sb}^+$  i  $\text{Sb}_4^+$ . U radovima [31, 32] su prikazani rezultati isparavanja monokristala SbSI preko suženog procepa iznad isparivača. Pri temperaturama između 363-393 K u molekulskom snopu se nalaze joni  $\text{SbI}^+$ ,  $\text{SbI}_2^+$ ,  $\text{SbI}_3^+$ ,  $\text{I}_2^+$ ,  $\text{I}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Sb}_2^+$ ,  $\text{Sb}_3^+$ ,  $\text{Sb}_4^+$ ,  $\text{S}_2^+$  i  $\text{S}_4^+$ . Količina jona koji sadre Sb i S je bila za 1-2 reda veličine manja od molekula koji sadrže I. Po autorima ovo svedoči o disocijativnom karakteru isparavanja kristalnog SbSI. Pri ovim niskim temperaturama proces isparavanja su opisali mehanizmom:



(č- čvrsto, g-gas). Prisustvo jona  $\text{SbI}^+$ ,  $\text{SbI}_2^+$ ,  $\text{I}_2^+$  i  $\text{I}^+$  je uslovljeno disocijativnom ionizacijom  $\text{SbI}_3$  elektronima u jonskom izvoru, ako se isparavanje u temperaturnoj oblasti vrši u vidu monomera. Kompleksi  $\text{Sb}^+$  i  $\text{Sb}_4^+$  i sumpora u molekularnom mlazu

su otkriveni pri dalnjem zagrevanju preparata, nastalih i kao rezultat slabe disocijacije  $Sb_2S_3$ . Pri temperaturi uzorka između 553-593 K u masenom spektrometru se pojavljuju i joni  $SbSI^+$  i  $Sb_2SI^+$  sa slabim intenzitetom pikova. Pri  $T>593$  K u mlazu se smanjuju joni koji sadrže jod, i mogu se primetiti kompleksi  $SbS^+$ ,  $Sb_2S^+$ ,  $Sb_3S^+$ ,  $Sb_3S_2^+$ ,  $Sb_3S_3^+$  i  $Sb_3S_4^+$ . Ovo se može objasniti složenim mehanizmom raspadanja, pri čemu pored razlaganja  $SbSI$  na  $Sb_2S_3$  i  $SbI_3$ , isparavanje opisuju sledećim reakcijama:



Joni  $SbI^+$ ,  $SbI_2^+$ ,  $I_2^+$  i  $I^+$  po autorima se obrazuju kao rezultat fragmentacionog cepanja molekula  $SbSI$  u jonskom izvoru. Pri  $T<553$  K disocijacija  $SbSI$  se vrši po jednačini (4.1.2), pri čemu joni  $Sb^+$  i  $Sb_3^+$  nastaju sudsatom nekoliko čestica. Za  $T>593$  K u molekularnom mlazu se nalaze joni  $SbS^+$ ,  $Sb_2S_y^+$  i  $Sb_3S_y^+$  ( $y=1-4$ ) nastali isparenjem čvrstog  $Sb_2S_3$  [33] saglasno jednačini (4.1.4).

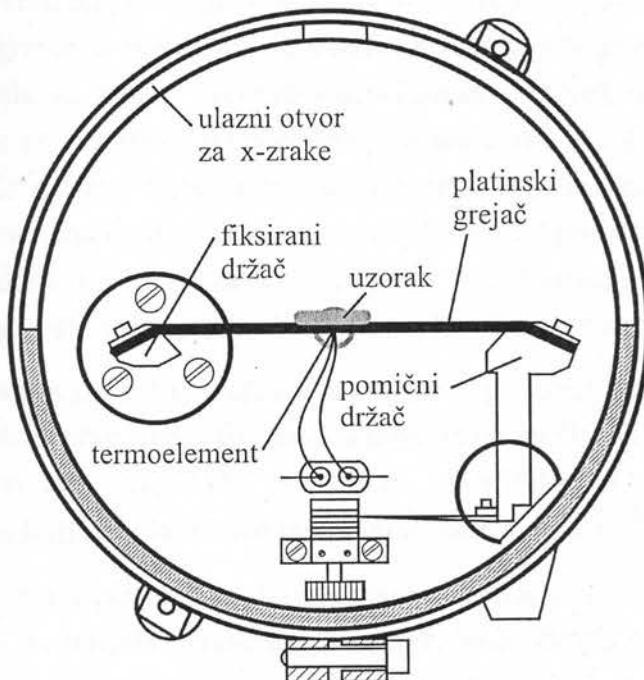
Ispitivanjem procesa laserskog isparenja neodiumskim laserom [34] u modulacijskom režimu, impulsima širine  $\sim 25$  ns i snage  $10^7$ - $10^8$  W/cm<sup>2</sup>, sa površine tablete sprašenog monokristala na masenom spektrometru su registrovani joni  $SbI^+$ ,  $I^+$ ,  $Sb^+$ ,  $SbSI^+$ ,  $SbS^+$ ,  $SbS^{2+}$ ,  $S^+$  i  $S^{2+}$ .

### b) Visokotemperaturna rendgenska analiza

Prilikom dekompozicije halkogenidnih stakala mogući su transformacije čvrste ili tečne komponente u čvrsti, tečni ili gasoviti produkt. Nastajanje čvrstih i tečnih produkata je po pravilu vidljivo na DTA krivama, dok se nastajanje gasne faze i oslobadanje gasnih produkata registruje i na TG i DTG krivama. U identifikaciji kristalnih produkata može se primeniti visokotemperaturna analiza difracija rendgenskog zračenja na polikristalnom materijalu (difracija na prahu).

Za snimanje efekata ovakve difracije na višim temperaturama standardnoj postavci difraktometra (opisanom u poglavљу 3.3) se dodaje specijalna visokotemperaturska komora HKT-10 (Anton PAAR) (slika 4.1.4.). Komora je hermetički zatvorena i vazduh je u njoj razređen zbog smanjivanja verovatnoće oksidacionih procesa na povišenim temperaturama. Držač uzorka je platinска šipka koja ujedno služi i kao grejač. Režimom grejanja upravlja elektronička kontrolna jedinica HKT 2-HC (PAAR) sa PID regulacijom snage, čime se postiže stabilna

temperatura do 1600°C sa brzinom grejanja 0.1-100°C/s i stabilnost temperature od  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .



Slika 4.1.4. Šema visokotemperaturne kamere HKT-10 (PAAR)

Komora se u oblasti držača grejača hlađi stalnim protokom vode, što održava kućište na niskoj temperaturi i omogućava programirano hlađenje uzorka, po potrebi.

Za ispitivanje visokotemperaturne difrakcije najčešće se korise dva režima rada:

- na termostatiranoj temperaturi se snima difraktogram u širokom intervalu Bragovih uglova ili
- vrše se temperaturna merenja uz oscilatorno snimanje difrakcije oko nekog izabranog ugla karakterističnog za ispitivanu supstancu.

Prvom metodom se dobija difraktogrami uzoraka na odabranoj temperaturi, iz kojeg se nalaženjem međuravanskih rastojanja za dobijene pikove na osnovu tablica međuravanskih rastojanja može je izvršiti identifikacija kristalnog produkta. Drugom metodom se mogu odrediti temperaturski intervali pojavljivanja kristalne komponente čiji se difrakcioni pik posmatra pri merenju.

#### 4.1.4. Dilatometrija

Jednu od osnovnih prepoznatljivih karakteristika amorfног stanja predstavlja fazni prelaz pri zagrevanju materijala iz kondenzovanog (krtog) stanja u teчno. Kod amorfних materijala se radi o procesu razmekšavanja (kojeg karakterише viskozno stanje) i efekat se ne registruje na određenoj temperaturi, već govorimo o intervalu razmekšavanja. Za ovakve transformacije su karakteristične velike i brze promene fizičkih svojstava materijala kao i reverzibilnost procesa u ograničenom temperaturnom intervalu (do početka hemijskih transformacija). Ovaj interval se može okarakterisati određenim, za svaki materijal karakterističnim temperaturama:

$T_b$  – temperatуra početka isčezavanja krtosti – pri ovoј temperaturi se uočava prvo odstupanje od fizičkih zakonitosti uočljivih na nešto nižim temperaturama (tipične vrednosti koeficijenata viskoznosti kod halogenidnih stakala do ove temperaturi iznose  $\eta \sim 10^{13.6} - 10^{16}$  Pa s [35]),

$T_g$  – tačka razmekšavanja – temperatуra pri kojoj počinje nagla promena svojstava materijala (linearno izduženje, viskoznost, gustina i zapremina, moduo elastičnosti, masena količina topote, indeks prelamanja, električni otpor, itd.). Ova temperatуra za amorfne materijale može biti različita u procesu grejanja i hlađenja, ( $\eta \sim 10^{11} - 10^{13}$  Pa s)

$T_\omega$  – temperatуra početka deformacije (dilatometrijska temperatуra razmekšavanja) – temperatуra na granici viskozno-plastične i teчne faze, ( $\eta \sim 10^{9.6} - 10^{11}$  Pa s)

$T_f$  – temperatуra fluidnosti – temperatуra pri kojoj nestaju i poslednji znaci čvrstog stanja ( $\eta \sim 10^5 - 10^6$  Pa s). U ovoј tački se završava anomalni tok izmene fizičkih svojstava materijala i nastavlja se tok karakterističan za teчnosti.

Dilatometrijska merenja se najčešće svode na merenje dužine uzorka [36].

Dužina uzorka u oblasti dalje od faznih prelaza je linearна funkcija temperature predstavljena zakonom

$$l = l_0 (1 + \alpha t) \quad (4.1.6)$$

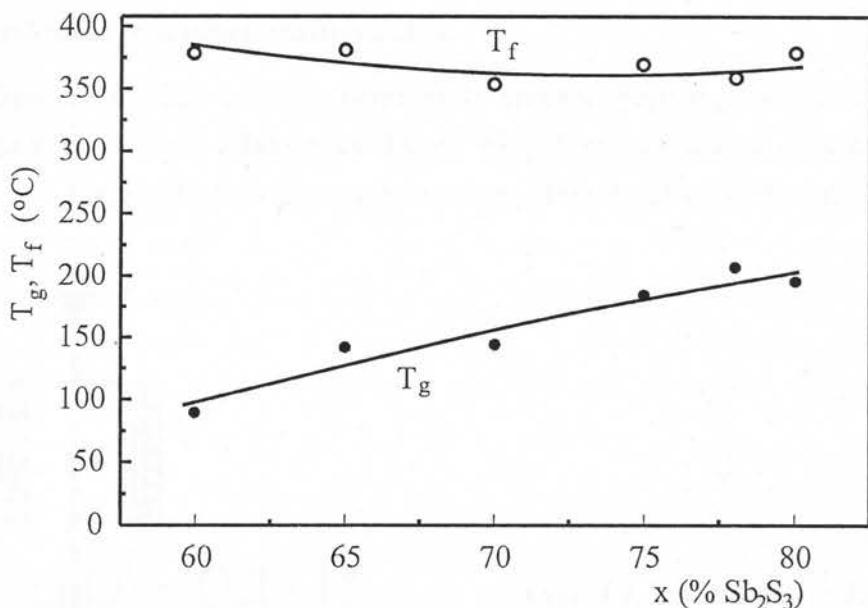
gde je  $l_0$ -dužina (visina) uzorka na  $0^\circ\text{C}$  a  $\alpha$ -linearni koeficijent širenja. Diferenciranjem ove jednačine po vremenu ( $t$ ) dobijemo izraz

$$\frac{dl}{dt} = l_0 \alpha \frac{dt}{dt} \quad (4.1.7)$$

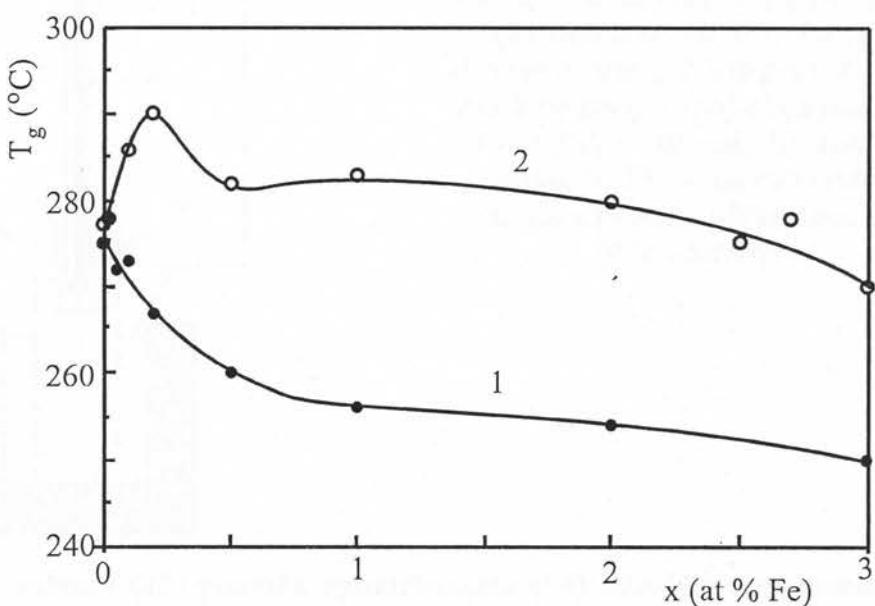
gde  $dt/dt$  predstavlja brzinu grejanja i ona je određena eksperimentalnim uslovima koji su postavljeni da budu konstantni u toku merenja. Snimanje ovakve zavisnosti

omogućava direktno određivanje  $\alpha$  za ispitivani uzorak kao i određivanje karakterističnih temperatura faznih prelaza pri kojima i ovaj parametar trpi promenu.

Ranija ispitivanja Doboša [16] su pokazala uticaj sastava stakala po kvazibinarnom preseku  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$  na tačku razmekšavanja ( $T_g$ ) i temperaturu fluidnosti ( $T_f$ ). Tabelarni podaci iz rada su grafički prikazani na slici 4.1.5. Vidi se da sa povećanjem sastava  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ili smanjivanjem koncentracije  $\text{SbI}_3$  u staklu) povećava se tačka razmekšavanja, tj. povećava se mehanička stabilnost sistema, dok za isto vreme temperatura topljenja ne trpi velike promene.



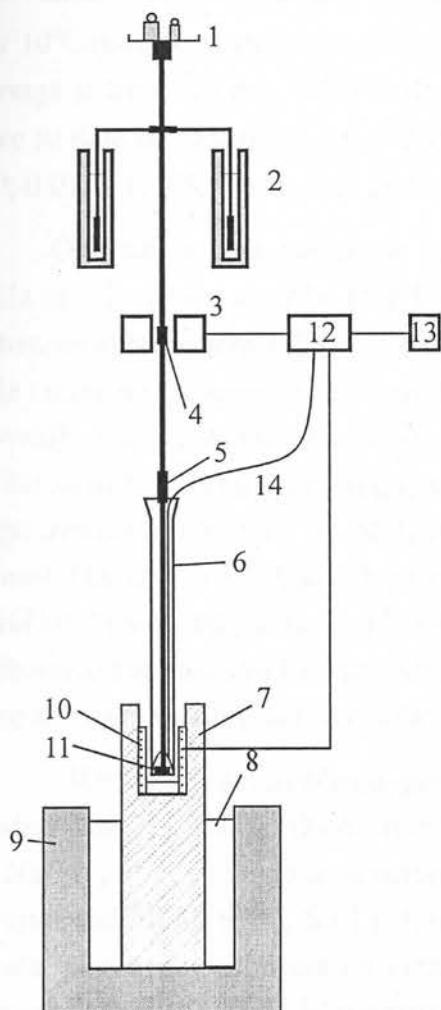
Slika 4.1.5. Zavisnost  $T_g$  i  $T_f$  od sastava stakla tipa  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$  [16]



Slika 4.1.6. Zavisnost temperature razmekšavanja stakla  $\text{Sb}_{12}\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$  (1) i  $\text{Sb}_6\text{Ga}_6\text{Ge}_{28}\text{S}_{60}$  (2) od koncentracije gvožđa.

Uticaj ispitivanja uvođenja gvožđa u strukturu halkogenidnih stakala je ispitana na raznim osnovnim matricama stakla [37, 38, 39]. Utvrđeno je da Fe ne utiče jednoobrazno na termičke osobine halkogenidnih stakala. Dobar primer za to je upoređivanje zavisnosti  $T_g$  od koncentracije gvožđa u staklima  $Sb_{12}Ge_{28}S_{60}$  i  $Sb_6Ga_6Ge_{28}S_{60}$  (slika 4.1.6.) [37]. Kod prvog stakla do koncentracije Fe od 1 at %  $T_g$  brzo opada sa povećanjem količine Fe u staklu, a za veće koncentracije opadanje vrednosti ovog parametra je sporije. Kod drugog stakla  $T_g$  se prvo povećava do ~0.2 at % Fe, a posle opada prolazeći kroz oblast u kojoj je skoro nepromenjena (0.5-2 at % Fe). Ovo upoređivanje pokazuje da prisustvo Fe može, ali i ne mora, da izazove strukturne promene u matrici stakla.

Dilatometrijska merenja ispitivanih stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  su izvršena na Perkin-Elmer dilatometru TMA7 [40]. Šematski prikaz dilatometra je dat na slici 4.1.7. Pogodnim kombinovanjem snage grejača (10) i vodenog hlađenja (8)



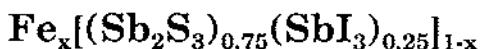
Slika 4.1.7. Šematski prikaz dilatometra.

1-opterećenje, 2-vodenii amortizeri, 3-induktivni davač položaja, 4-magnet, 5-ispitivajuća sonda, 6-staklena cev za držanje uzoraka, 7-telo peći, 8-voda za hlađenje peći, 9-spoljašnja plašt peći, 10-grejač, 11-uzorak, 12- kontrolna jedinica, 13-računar za vođenje merenja, prijem i obradu podataka, 14-termoelement.

kontrolna jedinica (12) pomoću termoelementa (14) određuje temperaturu i diktira režim zagrevanja prostora unutar peći. Kalibracijom peći može se postići konstantna brzina grejanja potrebna za ispunjavanje uslova iz jednačine (4.7). U prostoru peći se

nalazi sonda za ispitivanje (5) zajedno sa uzorkom (11). Uzorak se brusi u obliku planparalelnih pločica čije debljine, zbog povećanja osetljivosti merenja, iznose nekoliko milimetara. Promena dimenzije (visine) uzorka uzrokuje podizanje merne sonde, što se preko induktivnog davača položaja (3) registruje u kontrolnoj jedinici i zajedno sa trenutnom temperaturom prosledjuje računaru.

## 4.2. Termičke karakteristike sistema



### 4.2.1. DTA-krive uzorka

**U**zorci u sprašenom obliku mase 100 mg su snimljeni na derivatografu Paulik-Paulik-Erdey u atmosferi vazduha do temperature od 1000°C. Brzina grejanja je bila 10°C/min. Kao standard poslužio je 100 mg  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Osetljivost TG kod svih merenja je bila 100 mg, DTG 1/10, a DTA 1/10. Ovako dobijene TG, DTG i DTA krive su date na slikama 4.2.1.-4.2.10. za stakla sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0; 0.01; 0.1; 0.5; 0.8; 1; 1.5; 2; 3$  i 5 at % Fe, respektivno.

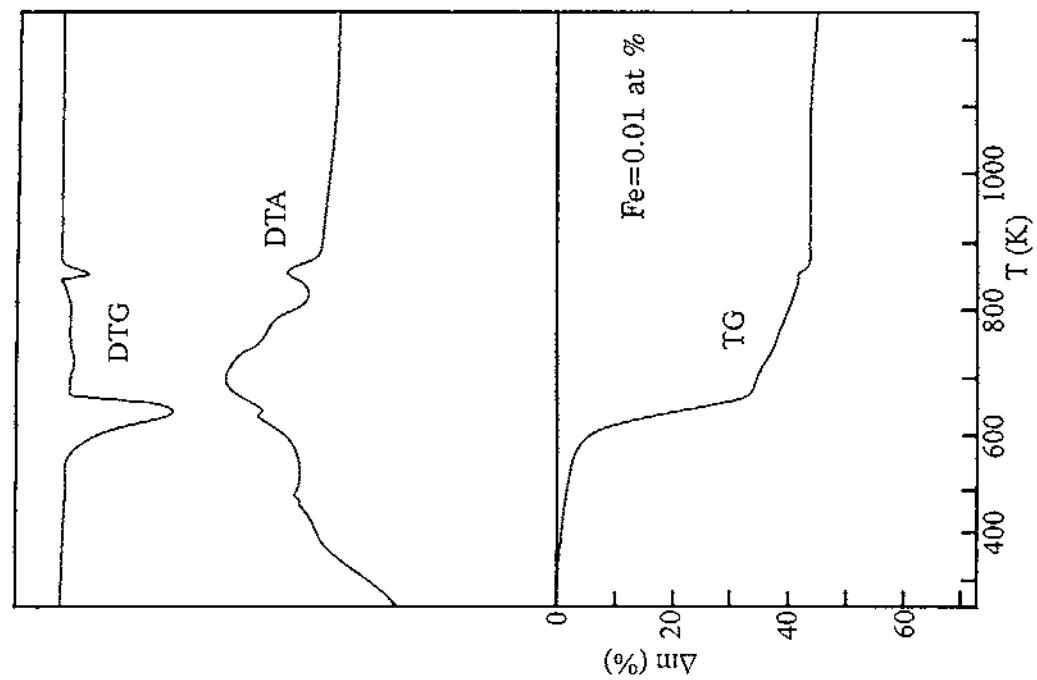
Ono što se prvo uočava je izuzetna razlika između TG krivih za staklo bez i stakla sa prisustvom gvožđa. Dok kod osnovnog stakla posle termičke dekompozicije na temperaturama iznad 700°C ostatak uzorka iznosi svege oko 30 % polazne mase, dotle i najmanja koncentracija Fe (0.01 at %) već dovodi do smanjenja mase isparenih gasovitih produkata, tako da nakon dekompozicije ostaje oko 60 % čvrstog ostatka. Toliku količinu materije ne mogu vezati atomi Fe, već ovo ukazuje na katalizatorsku ulogu uvedenih atoma Fe na odvijanje dekompozicije. Druga uočljiva stvar je velika sličnost TG, DTG i DTA krivih za  $x=0.01$  i  $x=0.1$  at % Fe, isto kao i sličnost između termičkih krivih stakala za  $x$  veće od 0.5 at % Fe. Zbog toga za objašnjenja krivih će se ubuduće koristiti ova tri reprezentativna tipa dekompozicije (0, 0.01 i 0.5 at % Fe), ali će se ona odnositi i na sva ostala stakla istog tipa.

Radi lakšeg tumačenja procesa dekompozicije stakala na slici 4.2.11. su zajedno date TG, DTG i DTA krive tri karakteristična uzorka za  $x=0$ , 0.01 i 0.5 at % Fe. Na istoj slici su strelicama ucrtane karakteristične temperature nekih relevantnih, hemijski stabilnih Fe, Sb, S i I jedinjenja. Uočava se da je početak termičke promene stakala, povezano sa početkom razmekšavanja stakla, podudara sa tačkomtopljenja kristalnog SbI<sub>3</sub>. Počeci dekompozicije se jako malo razlikuju kod ovih stakala. Temperature početaka ( $t_{pd}$ ) su dobijene u preseku ekstrapolisanih pravih delova TG snimaka i ujedno ih možemo uzeti i kao temperature fluidnosti  $t_f$ . Zavisnost temperature početaka termičke dekompozicije u funkciji od koncentracije atoma Fe je

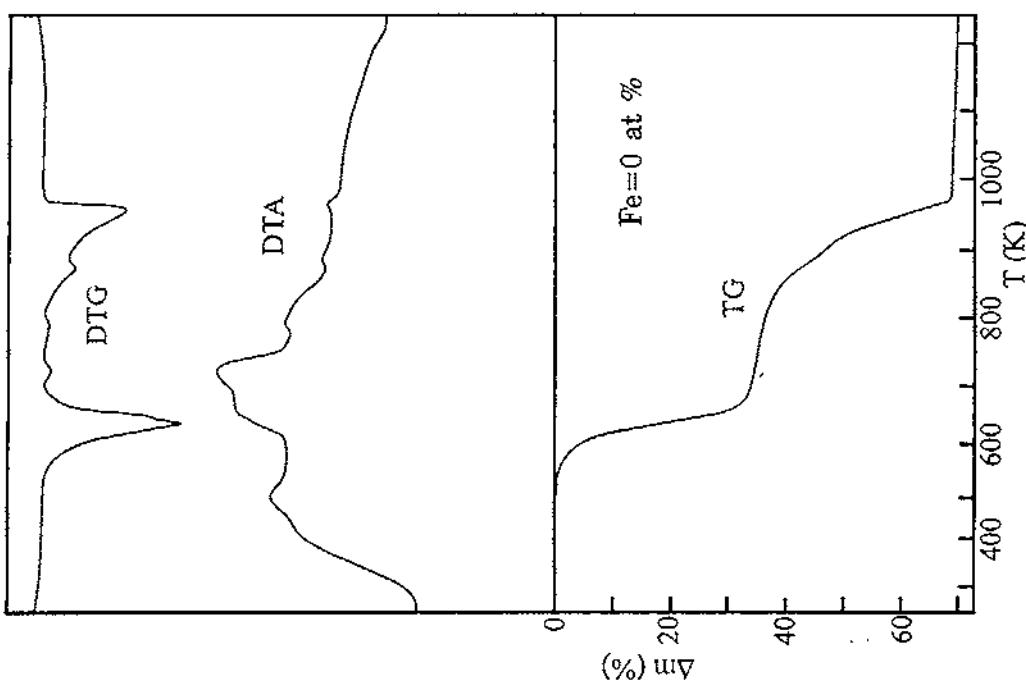
vidljiva na slici 4.2.12. Ove temperature su za 52-62 °C ispod temperature topljenja kristalnog SbSI.

Prva dekompozicija (slika 4.2.11), koja se podudara i po položaju, brzini, termičkim efektima i gubicima mase kod svih stakala, rezultira gubitak prvobitne mase za 28-34 %. Ovaj proces na TG krivoj prati blag plato u okviru čega se prema DTA krivama odvijaju intenzivni egzotermni procesi. Kod stakla bez prisustva Fe dekompozicija se dalje nastavlja na temperaturi blizu tačke topljenja kristalnog Sb<sub>2</sub>S, sa jednim pregibom oko temperature topljenja Sb i Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U prisustvu Fe u staklu na TG krivama posle blagog dela dolazi mali pad u masi sa slabijom egzoternom reakcijom. Temperature krajeva dekompozicije se smanjuju sa uvođenjem Fe u strukturu stakla i prikazane su grafički na slici 4.2.12. Kako se počeci dekompozicije malo razlikuju, može se zaključiti da uvođenje Fe u sastav stakla Fe<sub>x</sub>[(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub>(SbI<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>]<sub>1-x</sub> ne utiče puno na stabilnost stakala, ali dovodi do suženja oblasti dekompozicije (za 1 % Fe za oko 200 °C), tj. Fe u sastavu ubrzava tok odvijanja hemijskih reakcija pri dekompoziciji. Prevojnju tačku u koncentracionoj zavisnosti temperatura početaka i krajeva dekompozicije predstavlja koncentracija Fe u staklu od 1 at %. Do ove koncentracije obe temperature opadaju (kao i širina opsega dekompozicije), dok iznad ove koncentracije ove temperature se blago povećavaju.

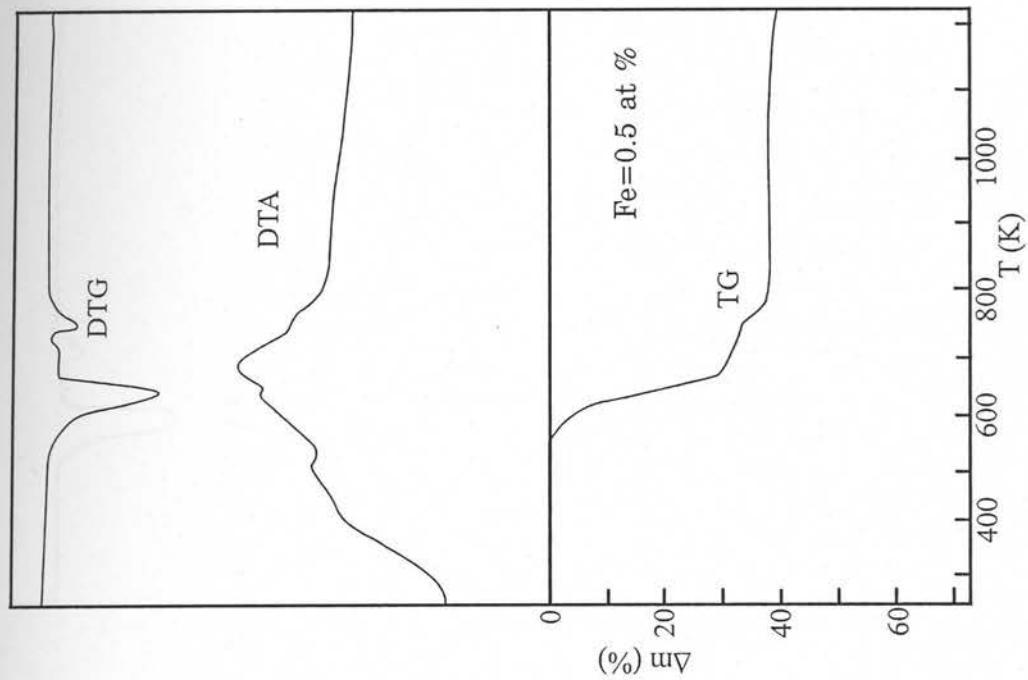
Za tri osnovna tipa dekompozicije izvršena je dekonvolucija DTG i DTA krivih korigovanih na baznu liniju i one su date na slici 4.2.13. Staklo bez prisustva Fe se dekomponuje u 9 procesa, dok za stakla sa prisustvom Fe broj preobražajnih procesa iznosi 8. U Tabeli 4.2.1. su dati temperaturni intervali DTA pikova, temperature maksimuma pika i gubici u masi za sva ispitivana stakla iz sistema. Sa DTA krivih na slici 4.2.13. se zapaža da su procesi 1 za sva stakla i proces 8 samo za eutektički sastav (x=0) endotermni, dok je u ostalim procesima vidljiv jak egzotermni karakter.



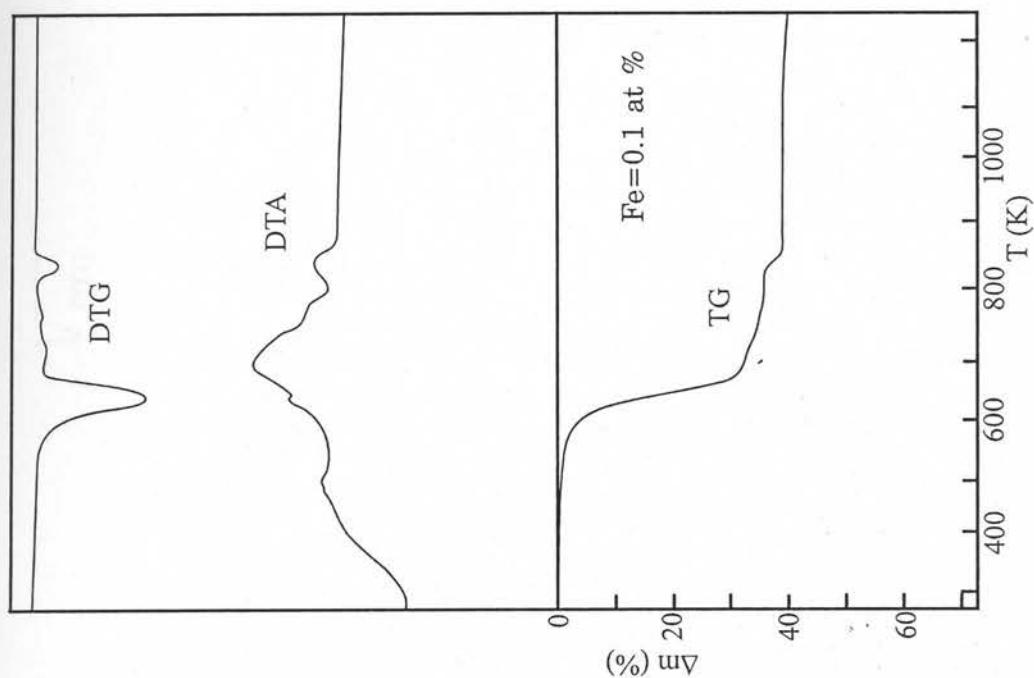
Slika 4.2.1. TG, DTG i DTA snimak stakla  
 $\text{Fe}_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.23}$  za  $x=0$  at % Fe



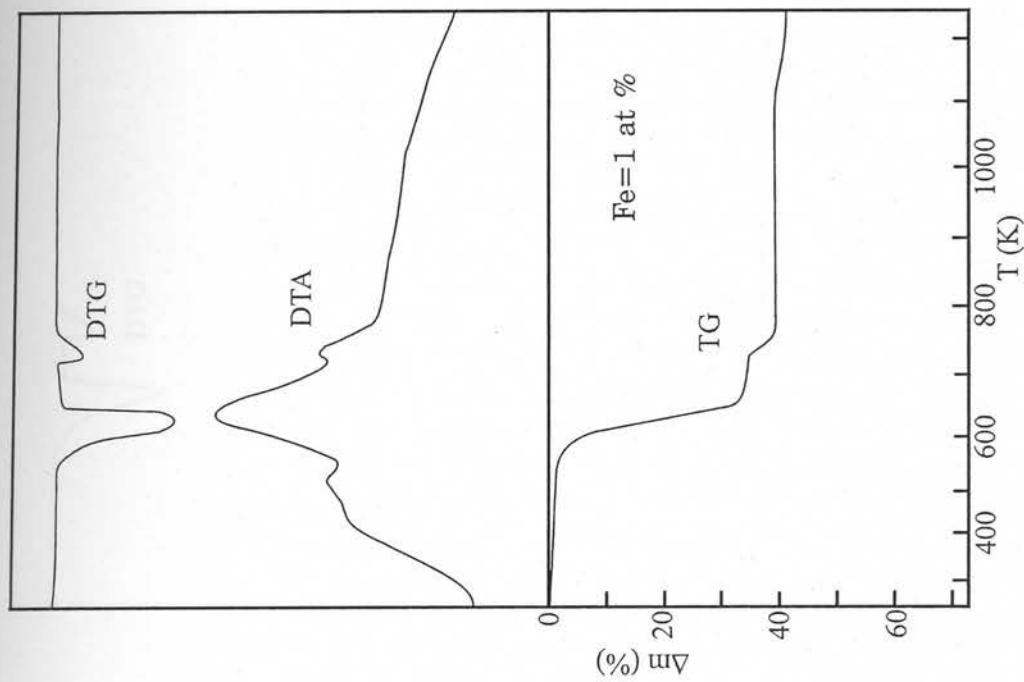
Slika 4.2.2. TG, DTG i DTA snimak stakla  
 $\text{Fe}_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.23}$  za  $x=0.01$  at % Fe



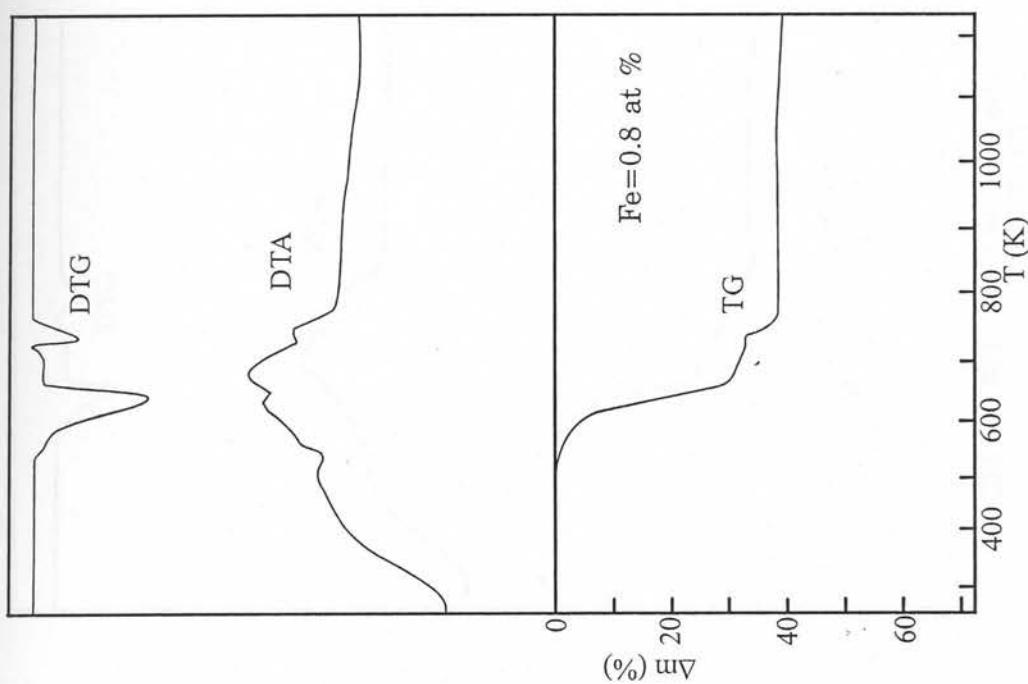
Slika 4.2.4. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_{x/2}[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.5$  at % Fe



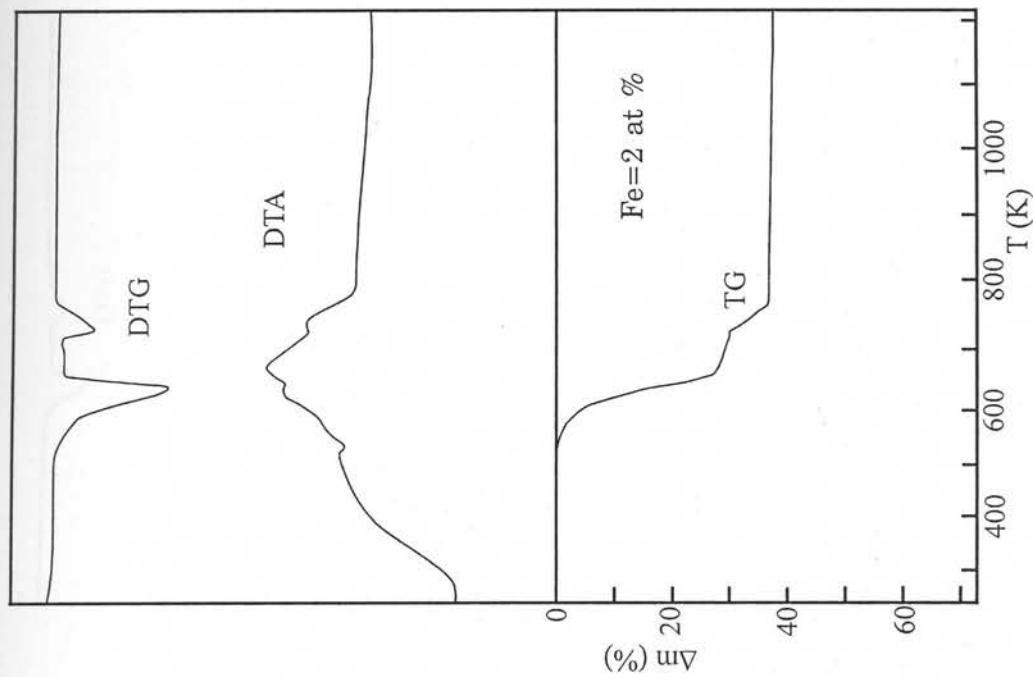
Slika 4.2.3. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_{x/2}[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.1$  at % Fe



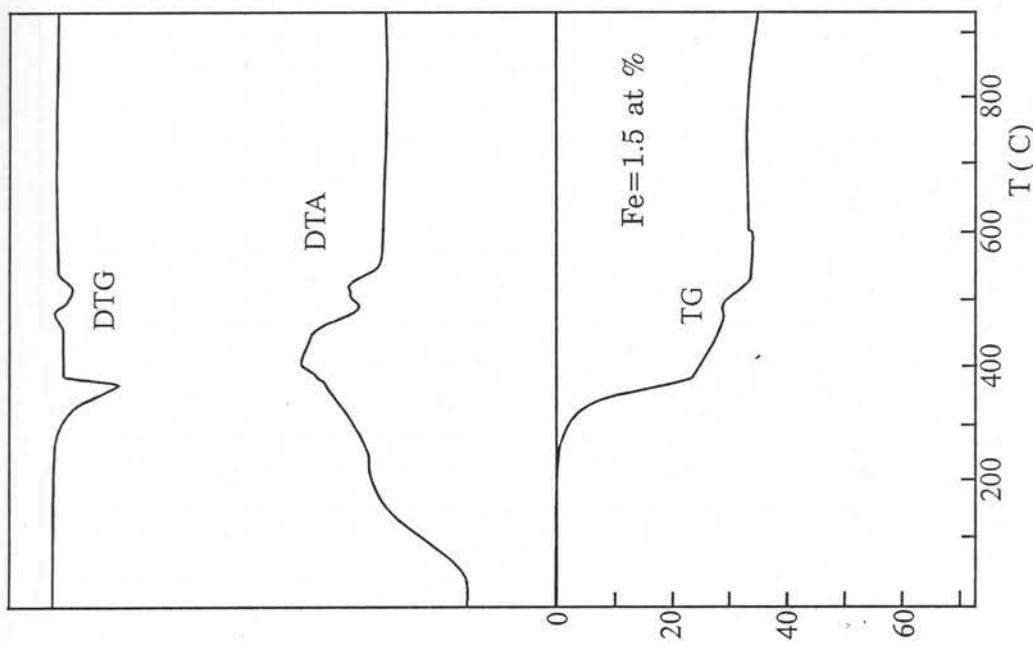
Slika 4.2.6. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  at % Fe



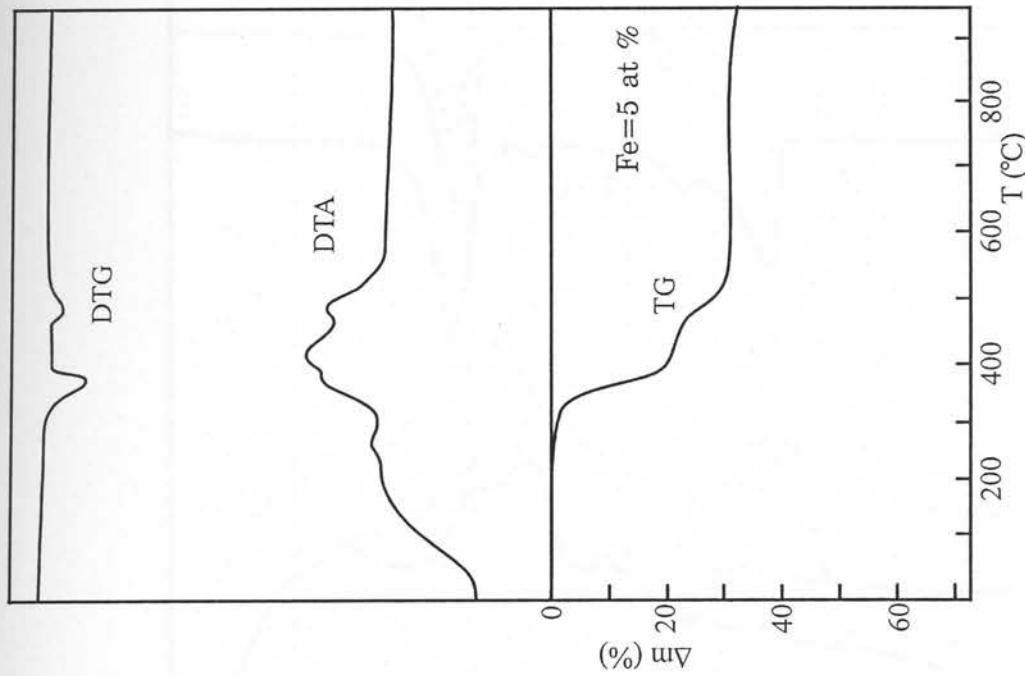
Slika 4.2.5. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  at % Fe



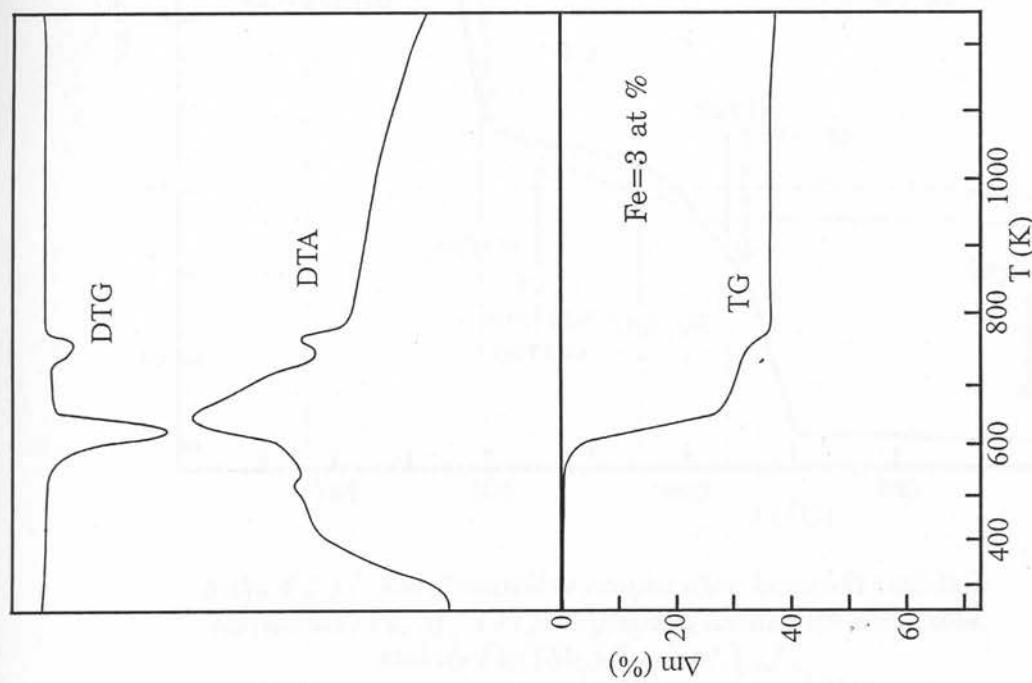
Slika 4.2.8. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_x[\text{Fe}_2\text{S}_3]_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}_{1-x}$  za  $x=2$  at % Fe



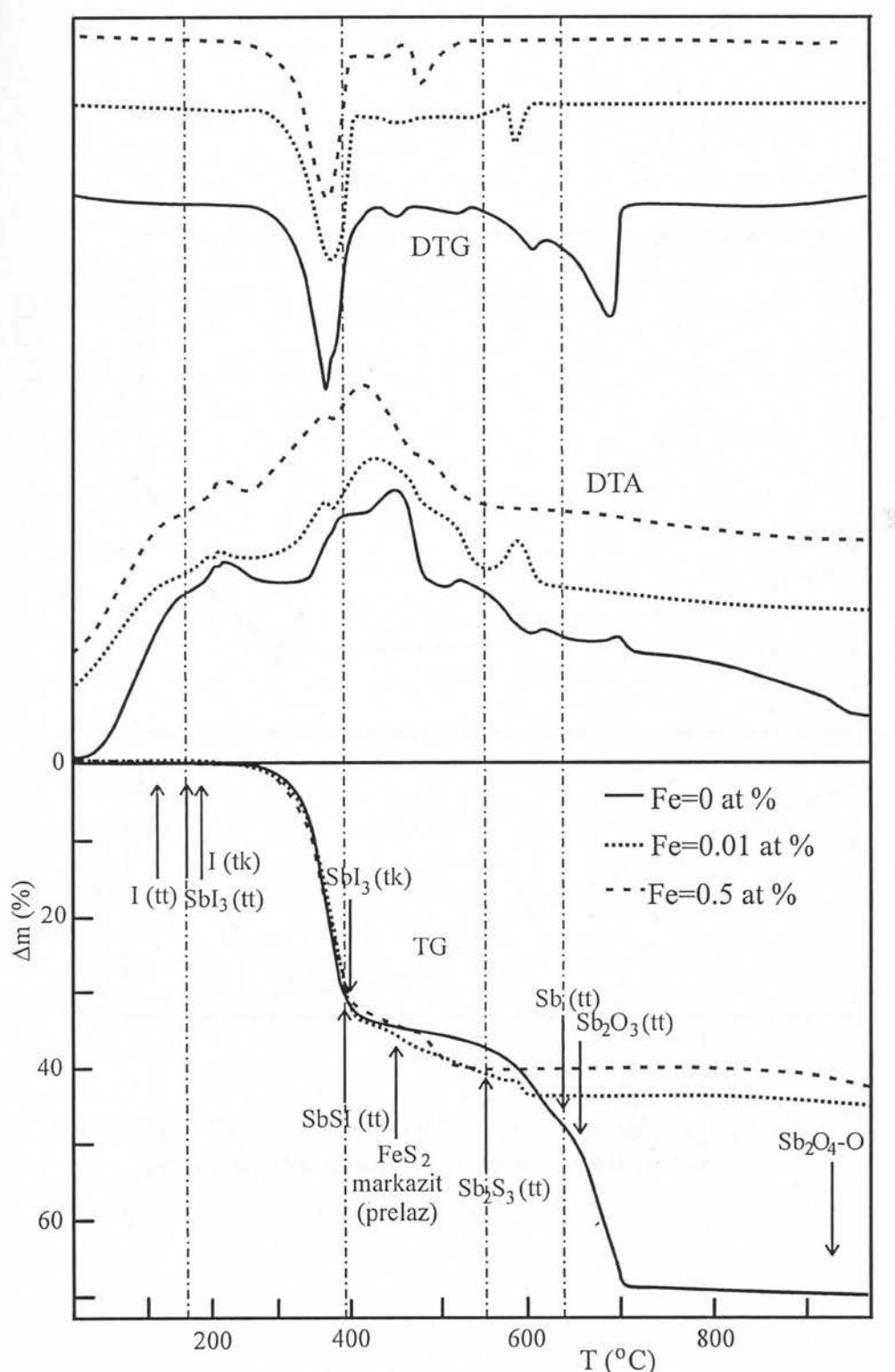
Slika 4.2.7. TG, DTG i DTA snimak stakla  $\text{Fe}_x[\text{Fe}_2\text{S}_3]_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}_{1-x}$  za  $x=1.5$  at % Fe



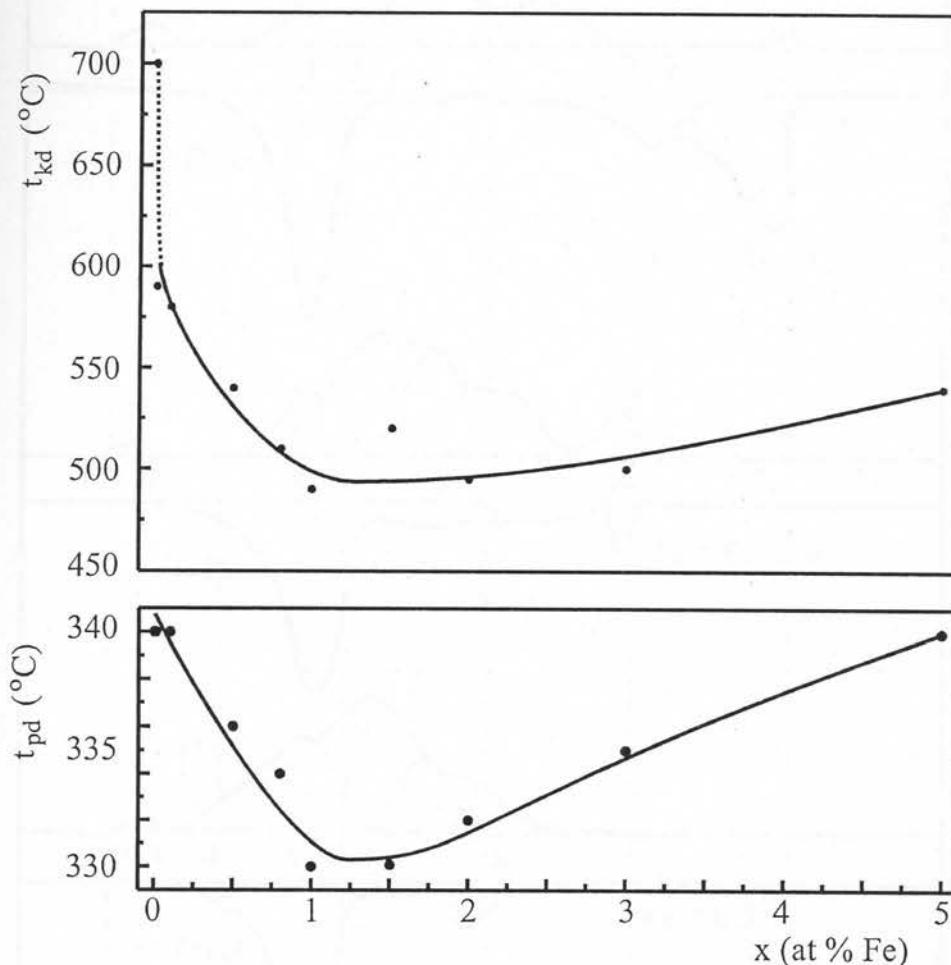
Slika 4.2.10. TG, DTG i DTA snimak stakla  
 $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=5$  at % Fe



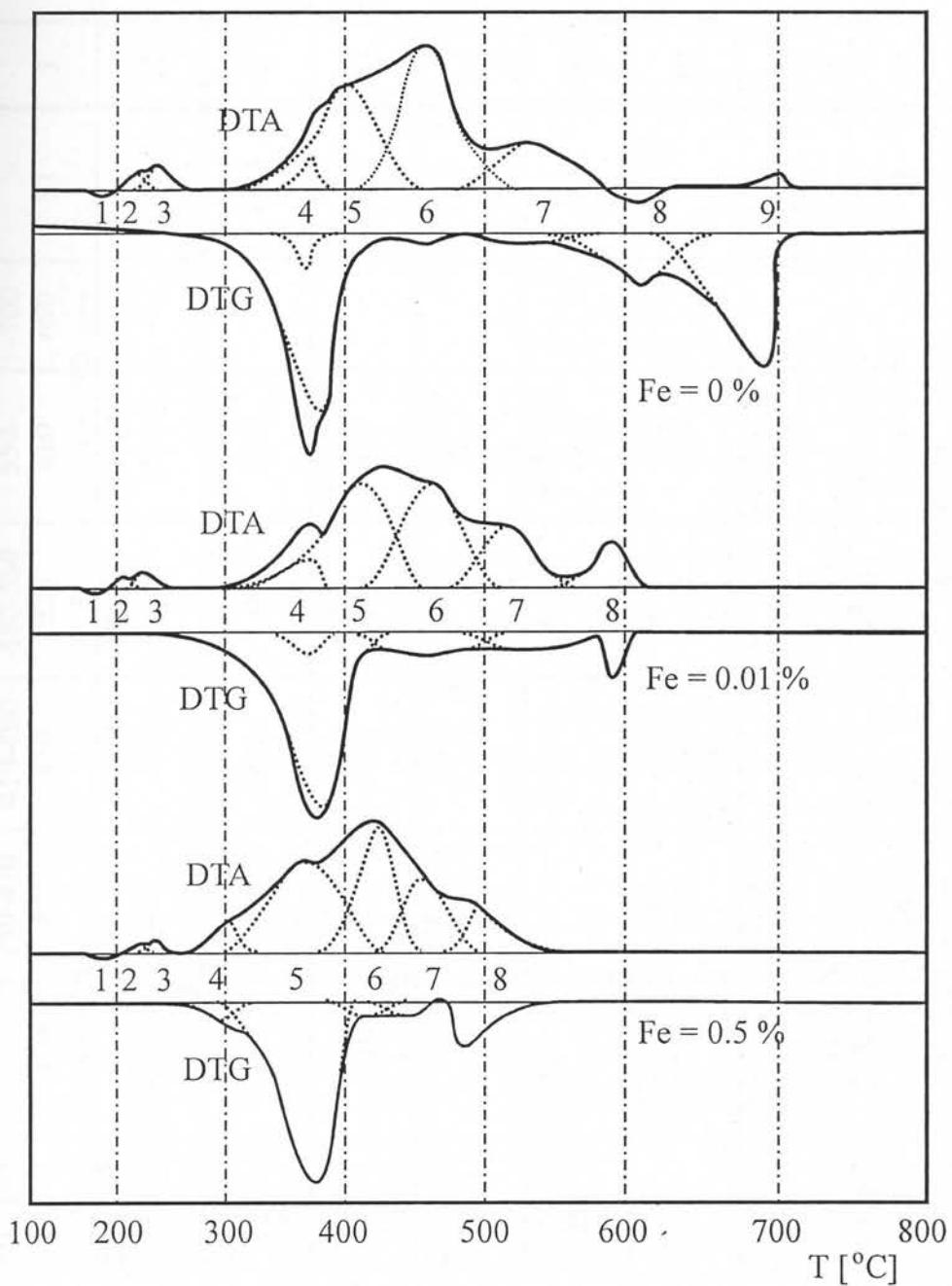
Slika 4.2.9. TG, DTG i DTA snimak stakla  
 $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3$  at % Fe



Slika 4.2.11. Karakteristične temperature hemijski stabilnih (kristalnih) Fe, Sb, S i I jedinjenja sa termičkim snimcima stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$   
(tt-temperatura topljenja i tk-temperatura ključanja)



Slika 4.2.12. Temperature početaka ( $t_{pd}$ ) i završetaka ( $t_{kd}$ ) termičke dekompozicije stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$



Slika 4.2.13. Dekonvoluirane DTA i DTG krive termičke dekompozicije stakala serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za tri različita tipa razgradnje (brojevi označavaju pikove u cilju olakšanja dalje diskusije).

Tabela 4.2.1. Temperaturni intervali DTA pikova, temperature maksimuma pika i gubici u masi pri dekompoziciji stakala iz sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  (oznake pikova se vide na slici 4.2.13.)

x	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ostatak	Tip
0	170-210	195-225	210-260	-	280-470	410-490	480-580	550-610	-700 690	31	I
0.01	170-210	200-230	220-260	-	290-460	400-500	480-550	550-610 590	-30	59	II
0.1	200-230	210-255	-	300-450	400-500	480-530	530-600	570	60,5	II	
0.5	205-230	215-260	-	310-430	380-430	-500	480-540	490	61,5	III	
0.8	205-235	220-270	-	270-420	360-420	-470	440-510	465	61	III	
1	205-240	230-270	290	-	30,5	30	445-500	465	62	III	
1.5.	-	-	-	270-380	380-405	2	-	4,5			
2	210-230	-270	270-310	300-420	370	5	440-505	460	62,5	III	
3	210-235	-270	280-295	360	2,5	→	-470	460-510 490	63	III	
5	240-	-2800	305-	-400	370	3	5	-540	-	III	
	0	-	-	-	20	4	7	7			

#### 4.2.2. Visokotemperaturna rendgenska analiza uzorka

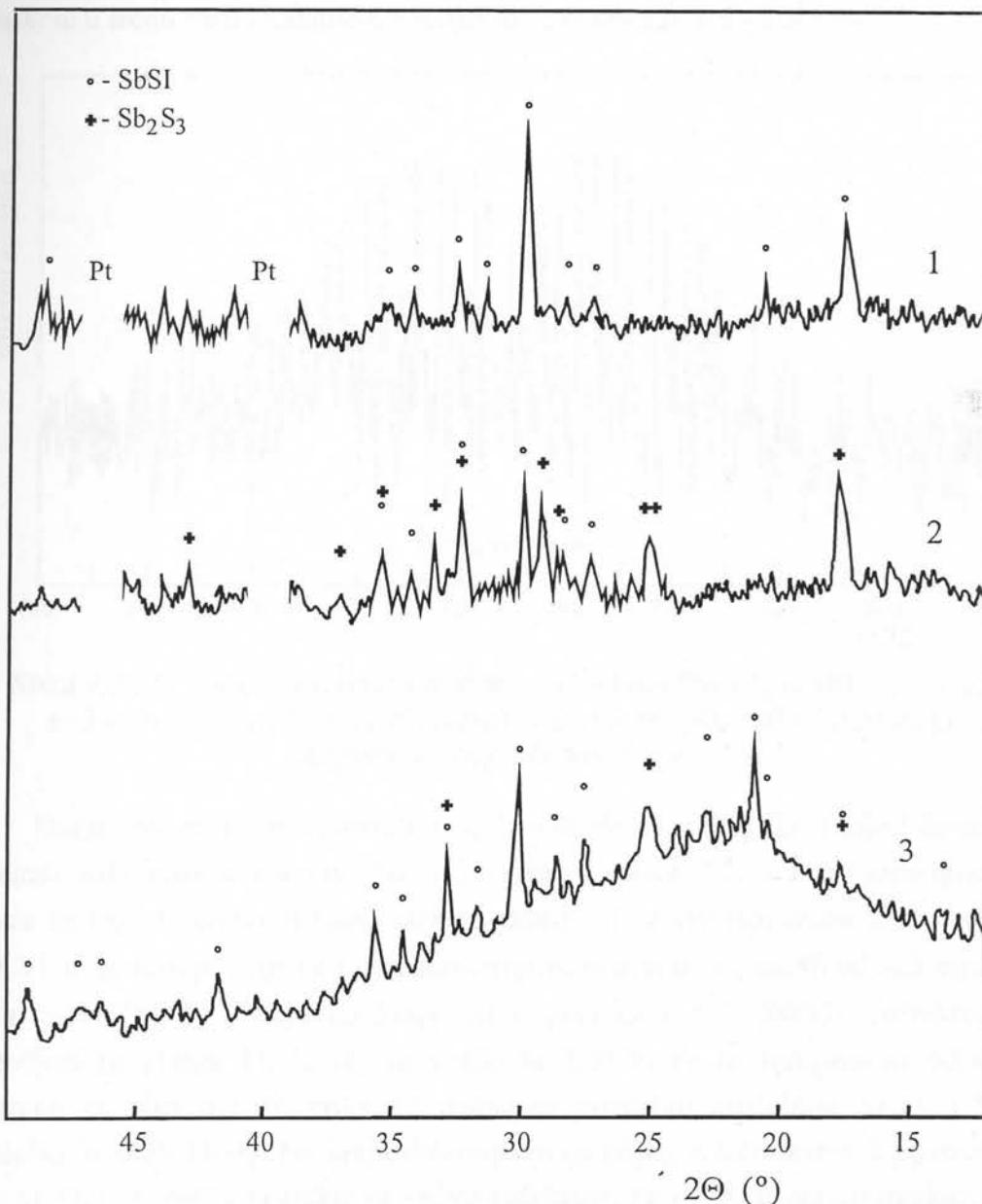
Visokotemperaturna rendgenska analiza je izvršena radi identifikacije produkata nastalih u toku termičke dekompozicije. Ona je obuhvatila ispitivanje difrakcije praškastog uzorka na visokotemperaturskoj kameri u temperaturskom intervalu između sobne temperature i temperature od 700 °C (kraj termičke dekompozicije), kao i difrakciju na prahu čvrstih praškastih ostataka posle snimanja DTA krivih do 1000°C. Rendgenski snimci su registrovani u rasponu uglova ( $\Theta$ ) od 5 do 70°. Karakteristični pikovi polikristalnih produkata su identifikovani na osnovu izračunatih međuravanskih rastojanja korišćenjem podataka o veličinama međuravanskih rastojanja kristalnih jedinjenja i relativnog intenziteta refleksije rendgenskih zraka. Brzina grejanja u visokotemperaturskoj kameri, pri oscilovanju detektora u uglavnom intervalu koji odgovara odabranom difrakcionom piku, iznosila je 5°C/min.

Uzorci su najpre sprašeni do dimenzija zrna ~50 µm i zatim zalepljeni za platinski grejač na osi kamere šelak lepkom. Površina uzorka je poravnata prigodnom pločicom. Ovako pripremljeni uzorci debljine do 0.5 mm se prilikom povišenja temperature zapeku na grejač (čepak nema difrakcionih pikova u ispitivanoj oblasti) i trajno se zadržavaju na njemu.

Povišenjem temperature do temperature razmekšavanja stakala ( $t_w$ ) ne zapaža se nikakva promena u rentgenogramima- ne zapažaju se elementi uredene strukture (osim već postojećih kod uzorka sa 5 at % Fe). Izgledi rendgenograma se podudaraju sa istima na sobnoj temperaturi prikazanim na slici 3.3.2.

Daljim povećanjem temperature, kako su pokazala prethodna ispitivanja stakala tipa Sb-S-I [16] i DTA snimci ispitivanih uzoraka (pikovi 2 i 3 na slikama 4.2.13. i 4.2.11.), dolazi do izmene u strukturi stakla i pojavljuju se kristalni centri. Sa DTA snimaka (slika 4.2.13.) se vidi da se za stakla sa osnovom  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$  kristalizacija vrši u dva veoma bliska egzotermna procesa. DTA pikovi ova dva procesa su prepokriveni i u procesu 3 se oslobada veća količina toplote (veći pik). Kod stakala koji u svojoj osnovi sadrže više ili manje  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  od 75% ova dva pika su razdvojenija i prvi pik ima veći intenzitet. Mada se u radu [16] diskutuje samo nastajanje kristalnih centara SbSI, identifikacija rendgenograma snimljenih u ovoj karakterističnoj oblasti temperatura (slika 4.2.14.), pokazuje na postojanje dva kristalna jedinjenja. Na nižoj temperaturi (slika 4.2.14. kriva 1. i slika 4.2.13. pik 2) se javljaju kristalni centri SbSI (kataloški broj 21-50 [41]) a na nešto većoj temperaturi (slika 4.2.14. kriva 2. i slika 4.2.13. pik 3) se pojavljuju i kristali  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (kataloški broj 6-0474). Ohladeni uzorci tretirani u ovoj oblasti temperature pokazuju trajno zadržavanje kristalnih centara u staklu (slika 4.2.14. kriva 3).

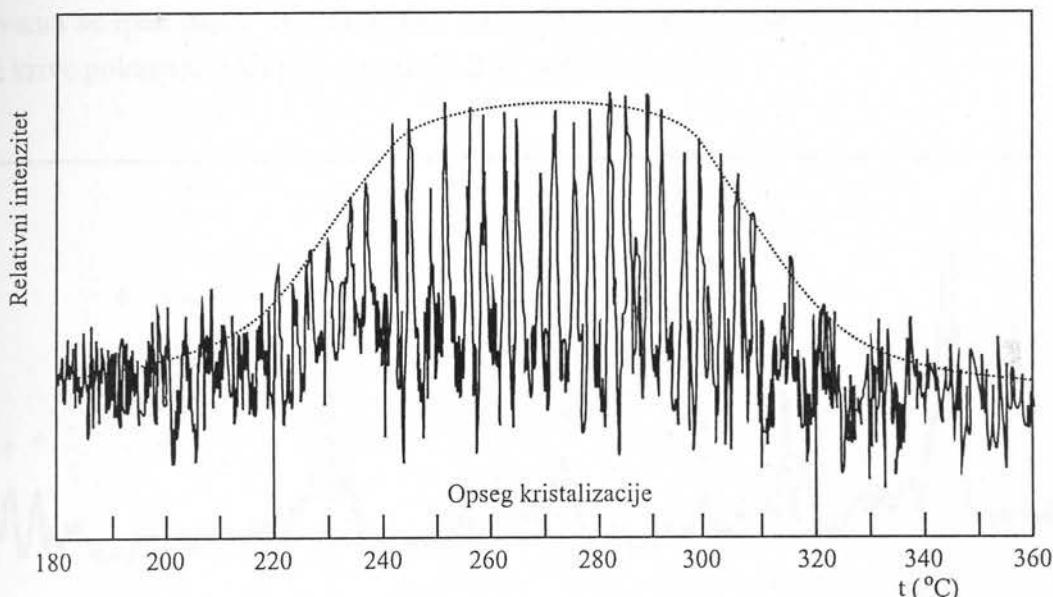
Za ispitivanje temperaturnog intervala egzistencije kristalnog SbSI, koji poseduju izrazite feroelektrične osobine [42, 43, 44], odabrana je linija koja se javlja na  $2\Theta=20.8^\circ$  ( $d=4.26 \cdot 10^{-10}$  m). Za posmatranjenje nije uzeta najintenzivnija linija kristalnog SbSI na  $2\Theta=29.94^\circ$  ( $d=2.981 \cdot 10^{-10}$  m) zato što je utvrđeno postojanje



Slika 4.2.14. Rendgenogrami stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3$  at % Fe na temperaturama od 1)  $240^\circ\text{C}$ , 2)  $290^\circ\text{C}$  i 3) uzorak 2 snimljen na sobnoj temperaturi.

difrakcione aktivnosti podloge za držanje uzorka (Pt grejač) u blizini navedene linije. Oscilacije kamere i uzorka su vršena u ugonom intervalu od  $2\Theta=20$  do  $21^\circ$ . Izgled odgovarajućeg rentgenograma je dat na slici 4.2.15. Zbog stalne brzine grejanja uzorka i snimanja rendgenograma x osa ujedno predstavlja i temperaturu uzorka. Na

istoj slici su zato date i relativni intenziteti odabranog pika u funkciji temperature uzorka. Intenzitet pika je srazmeran količini iskristalisanog SbSI. Na ovaj način se može utvrditi da se polikristalni centri SbSI formiraju u temperaturnom intervalu između 220°C i 320°C dok im je količina najveća na oko 270°C. Isčezavanje kristalnih komponenti u staklu je povezano sa početkom procesa degradacije stakala tj. sa prelaskom u tečnu fazu i kidanjem hemijskih veza između supstituenata.

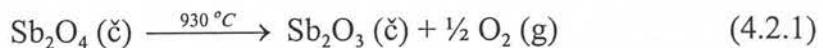


Slika 4.2.15. Oscilatorni rendgenogram stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3$  at % Fe između 20 i 21° i relativni intenzitet pika  $20.8^\circ$  u funkciji temperature (isprekidana linija).

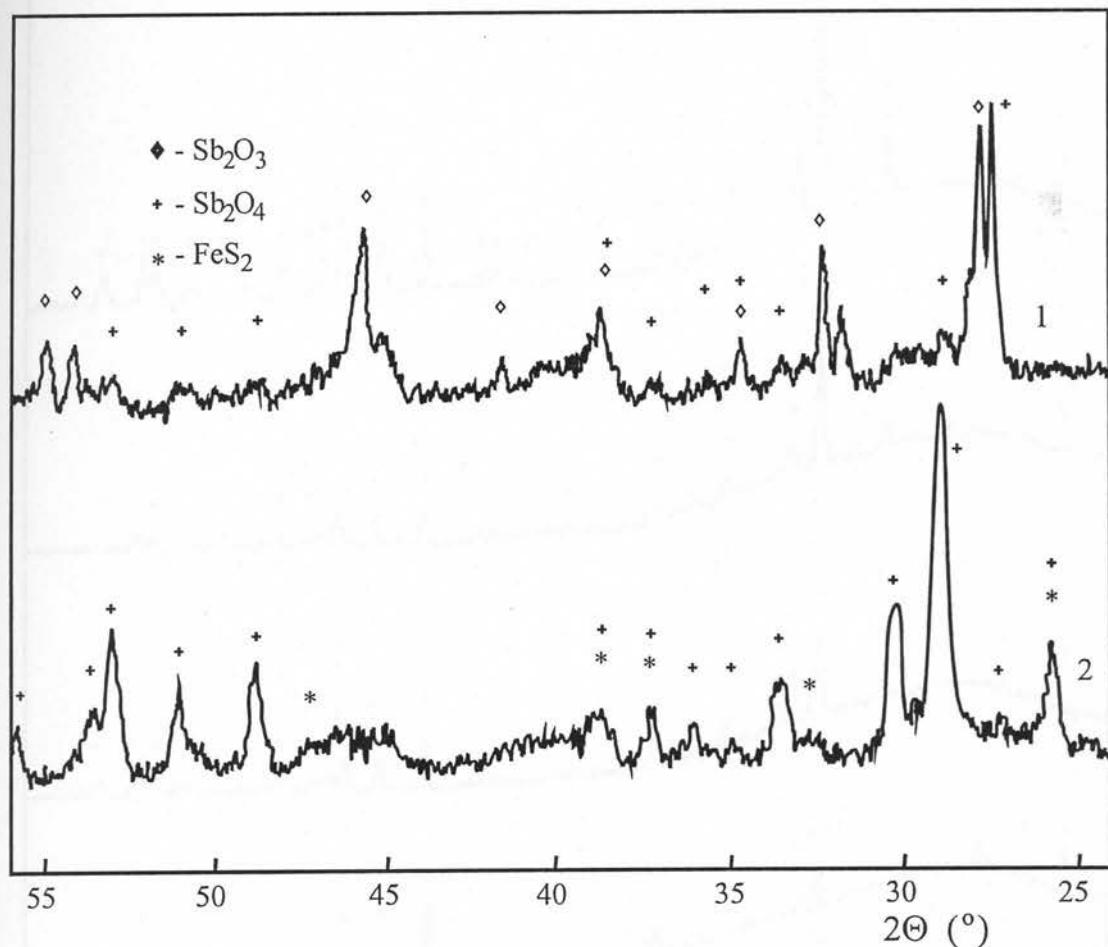
Daljim povećanjem temperature dolazi do degradacije, oksidacije i formiranja kristalnih jedinjenja u rastopu. Na TG krivama (slika 4.2.11.) se pojavljuju dva procesa sa većim gubitkom mase: prvi je skoro isti za sve ispitivane uzorke (~250-400°C) i drugi koji počinje na različitim temperaturama u zavisnosti od sadržaja Fe u staklu (~480-580°C) i traje do kraja dekompozicije (~500-700°C). Difraktogrami napravljeni na platou TG krive (za staklo sa 3 at % Fe na temperaturi od 450°C prikazano na slici 4.2.16. kriva 1.) pokazuju prisustvo kristalnog  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (kataloški broj 36-1164). Na kraju dekompozicije (slika 4.2.16. kriva 2.) prisutni su samo  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (11-694) i za stakla sa većim sadržajem Fe i  $\text{FeS}_2$  u obliku markazita (3-0799).

Rendgenogrami čvrstih ostataka posle snimanja termičkih karakteristika stakala iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1000 °C su prikazani na slikama 4.2.17. ( $x=0$  do 0.8 at % Fe) i 4.2.18. ( $x=1$  do 5 at % Fe). Vidi se da u ostatku termičke dekompozicije, kao i na završetku dekompozicije javlja samo  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  za niže koncentracije Fe u staklima, dok se na većim sadržajima Fe pojavljuje i kristalni  $\text{FeS}_2$ .

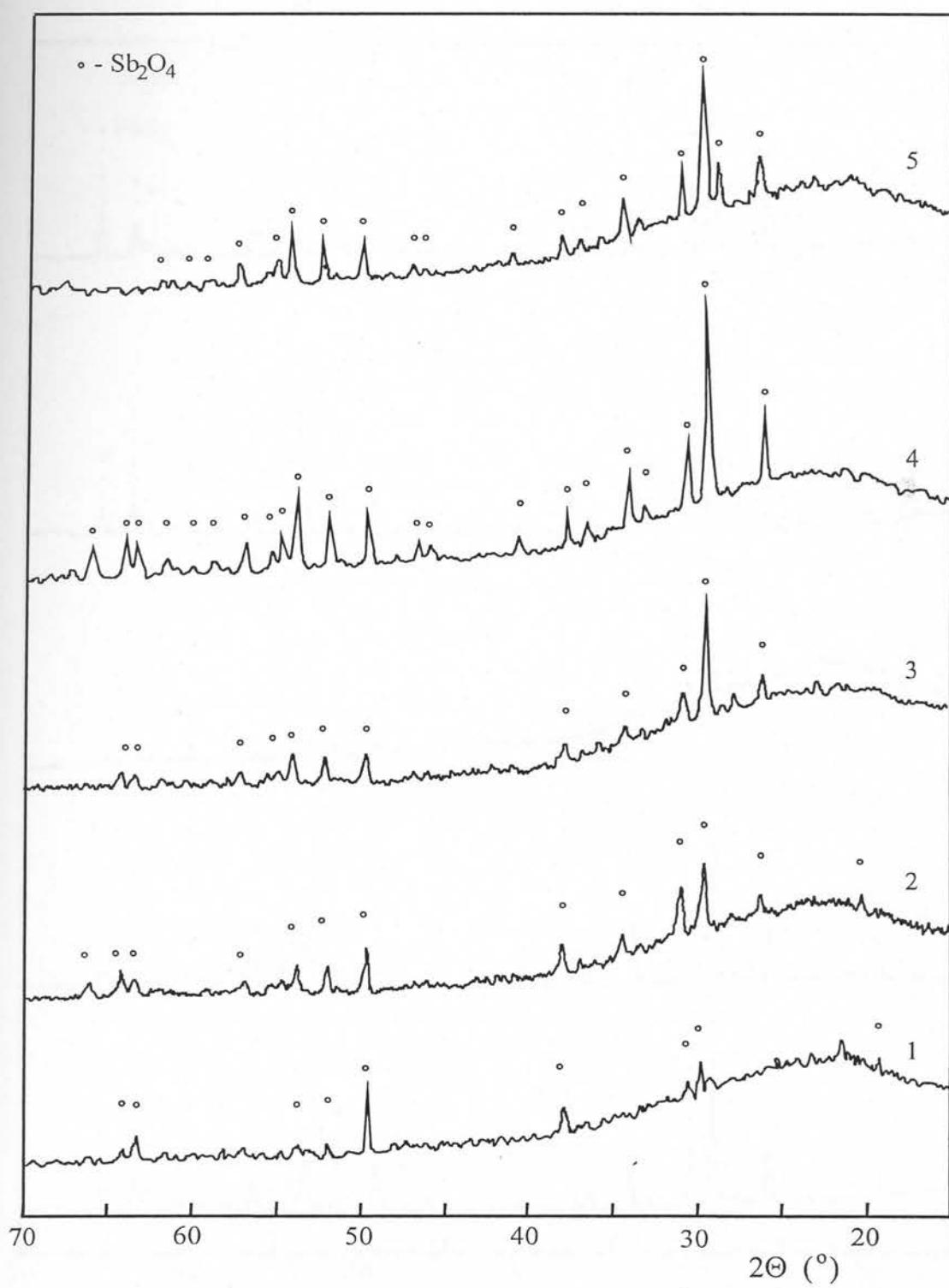
Razlog što se u čvrstom ostatku nije identifikovan  $Sb_2O_3$  koji se očekuje kao produkt hemijske reakcije [23]



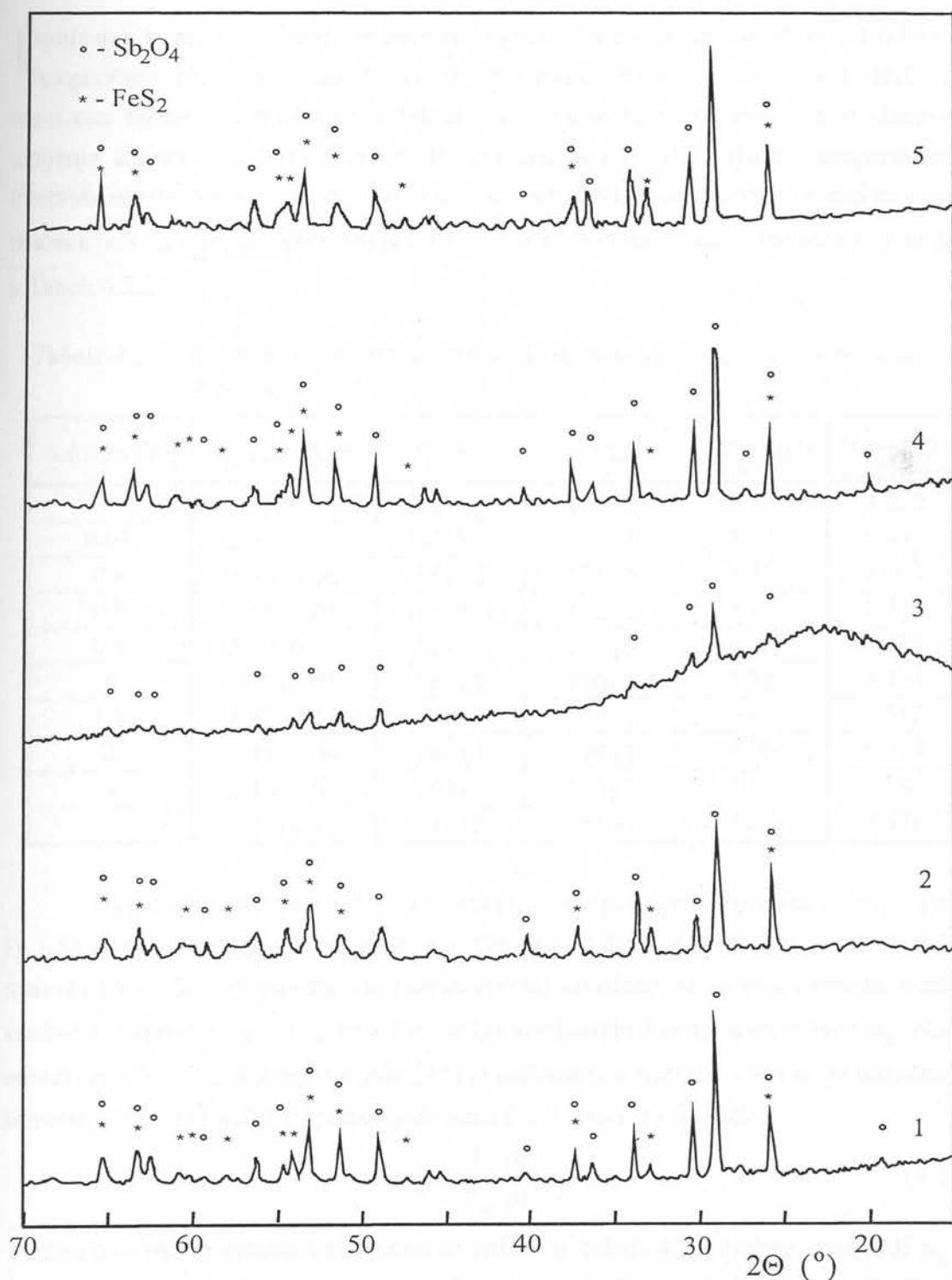
je verovatno to, što je ostatak uzorka vremenski malo bio na višim temperaturama od  $930^\circ C$  i nije bilo dovoljno vremena za odigravanje ove reakcije. Na nekim DTA krivama se ipak može primetiti blag endoterman proces iznad ove temperature, dok TG krive pokazuju mali pad u masi (1-2 % počentne mase).



*Slika 4.2.16. Rendgenogrami stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3$  at % Fe na temperaturama od 1)  $470^\circ C$  i 2)  $550^\circ C$ .*



Slika 4.2.17. Rendgenogrami ostatka termičke dekompozicije na  $1000^{\circ}\text{C}$  od stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$  od 1) 0, 2) 0.01, 3) 0.1, 4) 0.5 i 5) 0.8 at % Fe.



Slika 4.2.18. Rendgenogrami ostatka termičke dekompozicije na  $1000^\circ\text{C}$  od stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$  od 1) 1, 2) 1.5, 3) 2, 4) 3 i 5) 5 at % Fe.

#### 4.2.3. Termičko širenje stakala $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

Ispitivanja termičkog širenja stakala su vršena u intervalu temperature od sobne do temperature pri kojoj uzorak menja (smanjuje) dimenzije već pod deljstvom sopstvene težine. Ograničavajući faktor na visokim temperaturama je i adhezivno lepljenje uzorka za sondu uređaja. Brzina grejanja je zbog malog temperaturnog intervala ispitivanja i povećane definisanosti dobijenih krivih kod svih uzoraka ista i iznosila je  $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , uz opterećenje od  $F=10 \text{ mN}$ . Početne visine uzoraka ( $\ell_0$ ) su date u Tabeli 4.2.2.

Tabela 4.2.2. Termički parametri stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za različite koncentracije Fe.

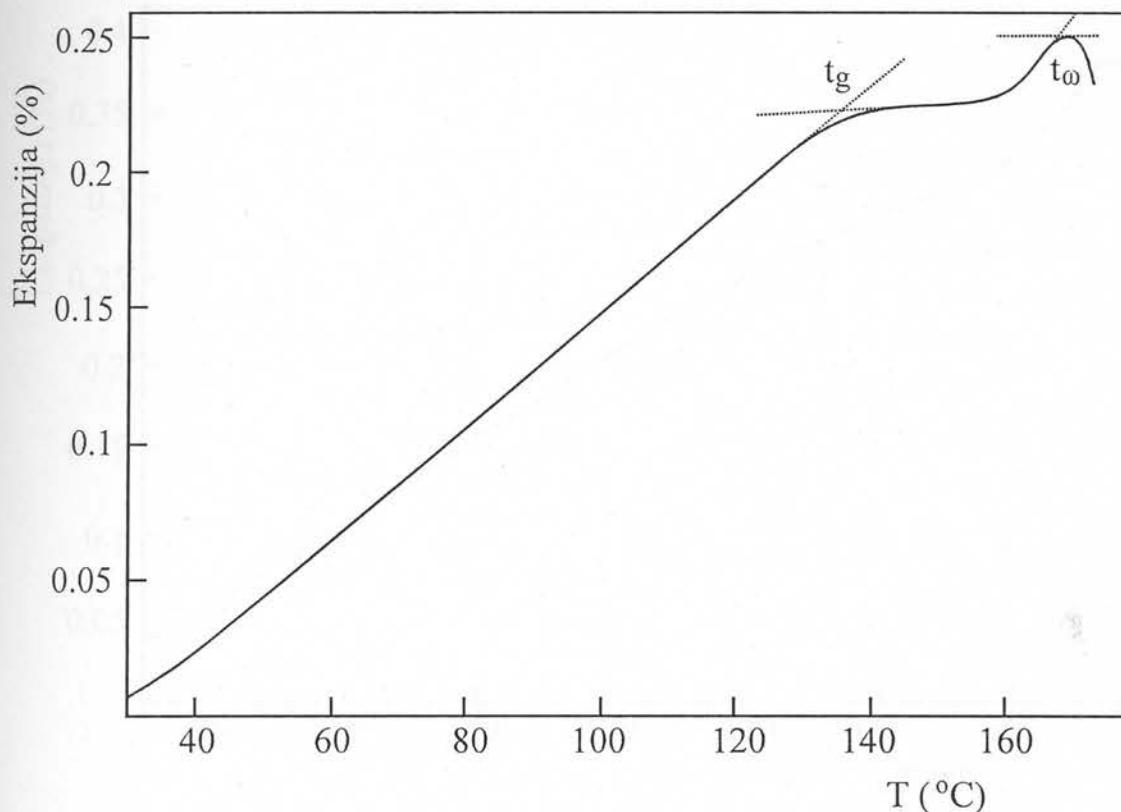
x (at % Fe)	$\alpha_g (10^{-5} \text{ K}^{-1})$	$t_g (\text{ }^{\circ}\text{C})$	$t_\infty (\text{ }^{\circ}\text{C})$	$\alpha_g \cdot T_g (10^{-3})$	$I (\text{mm})$
0	$2.50 \pm 0.06$	$158 \pm 1$	$169 \pm 2$	3.95	3.125
0.01	$2.51 \pm 0.05$	$161.5 \pm 1$	$171 \pm 1$	4.04	1.457
0.1	$2.50 \pm 0.06$	$162 \pm 1$	$171 \pm 2$	4.05	3.001
0.5	$2.55 \pm 0.06$	$161.5 \pm 1$	$170 \pm 1$	4.12	1.901
0.8	$2.49 \pm 0.09$	$162 \pm 1$	$174 \pm 2$	4.03	2.028
1	$2.44 \pm 0.06$	$162 \pm 1$	$176 \pm 2$	3.95	5.384
1.5	$2.41 \pm 0.10$	-	-	-	4.392
2	$2.41 \pm 0.06$	$166 \pm 1$	$174 \pm 1$	4.00	1.417
3	$2.40 \pm 0.06$	$158 \pm 3$	$169 \pm 2$	3.79	2.795
5	$2.21 \pm 0.11$	$146 \pm 2$	$165 \pm 2$	3.23	2.436

Izgledi temperaturnih zavisnosti ekspanzije uzoraka iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  su date na slikama 4.2.19.-4.2.28. Na osnovu serije merenja (5 i više merenja za isti uzorak stakla) utvrđene su za svaki uzorak srednje vrednosti temperatura  $t_g$  i  $t_\infty$  kao i termički koeficijent širenja čvrste faze  $\alpha_g$ . Način određivanja  $T_g$  i  $T_\infty$  ekstrapolacijom [45] je prikazan na slici 4.2.19. a  $\alpha_g$  je određen za linearnu oblast ekspanzije i prema jednačini 4.1.7. pomoću formule:

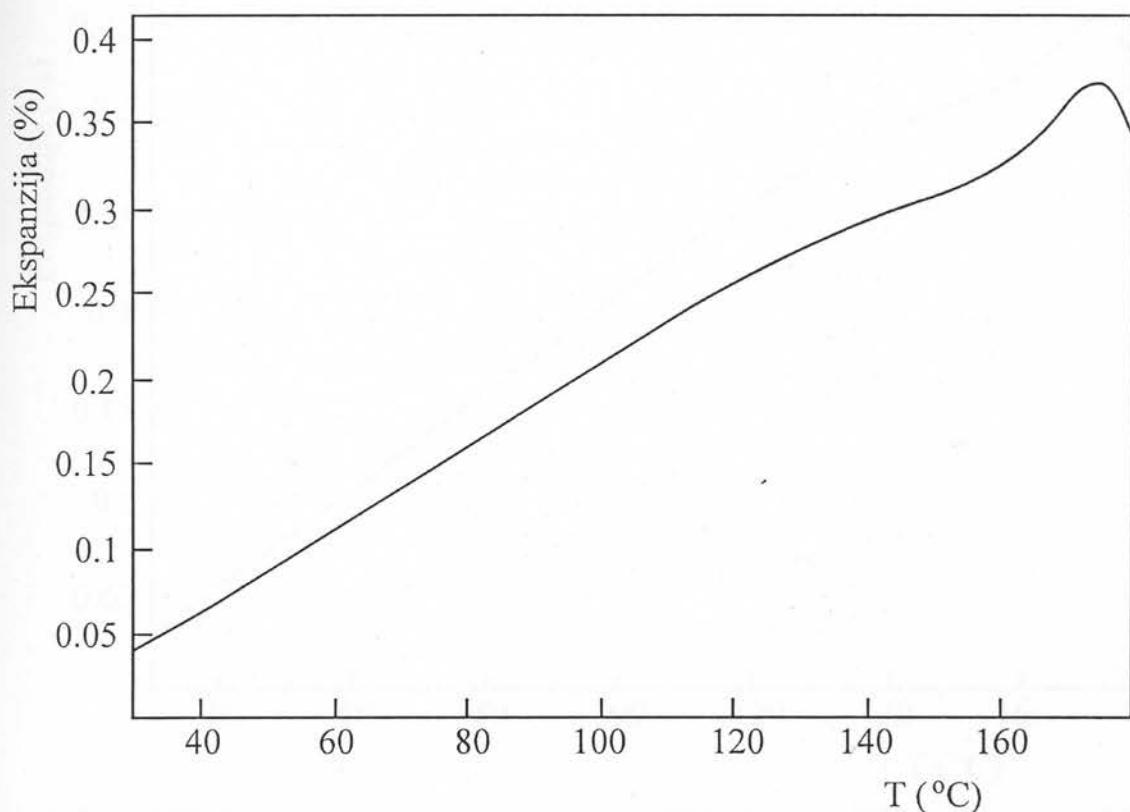
$$\alpha_g = \frac{1}{\ell_0} \frac{d\ell}{dt} \quad (4.2.2)$$

Podaci o ovim termičkim veličinama se nalaze u Tabeli 4.2. Ovakve vrednosti  $\alpha_g$  su malo veće od vrednosti za binarna (sulfidi i selenidi Ge i As [46]) i trojna [8, 22, 35, 42] halkogenidna stakla a najbliže su vrednosti za  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $23.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Vrednosti  $\alpha_g \cdot T_g$  su isto date u Tabeli 4.2.2., prema kojima možemo zaključiti da za ovaj sistem stakala važi relacija

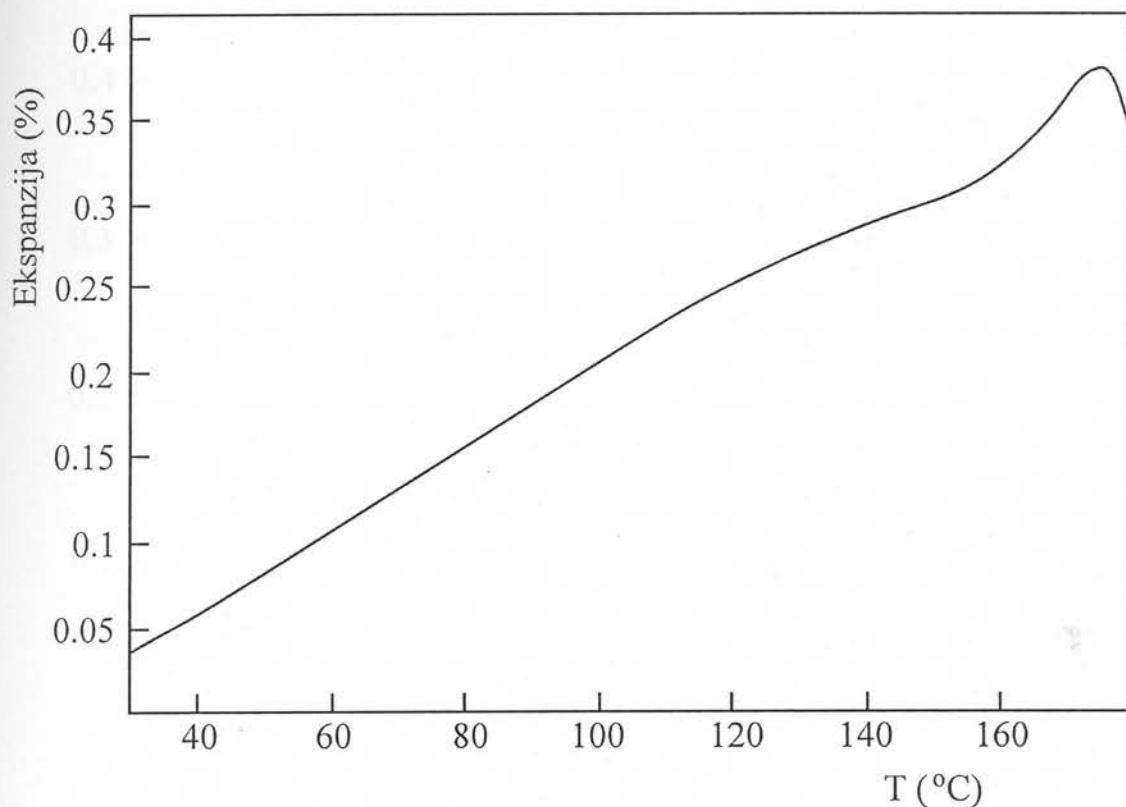
$$\alpha_g T_g = (3.91 \pm 0.27) \cdot 10^{-3} \quad (4.2.3)$$



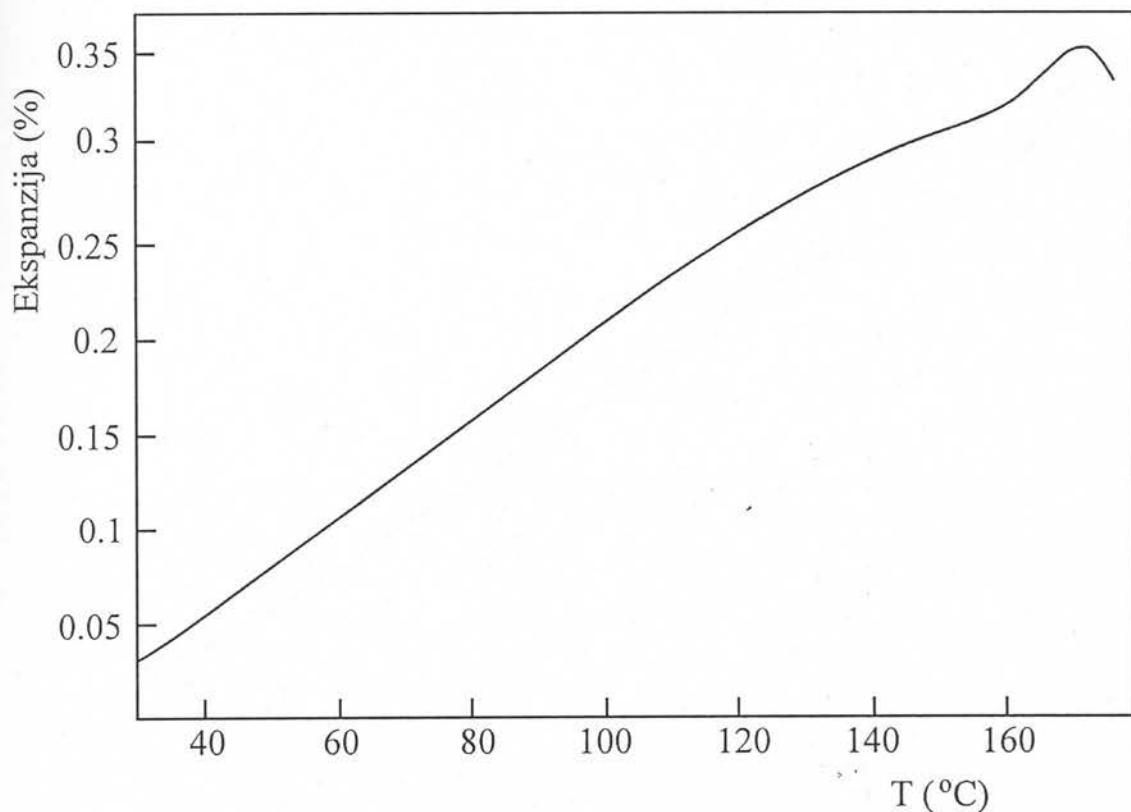
Slika 4.2.19. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0$ .



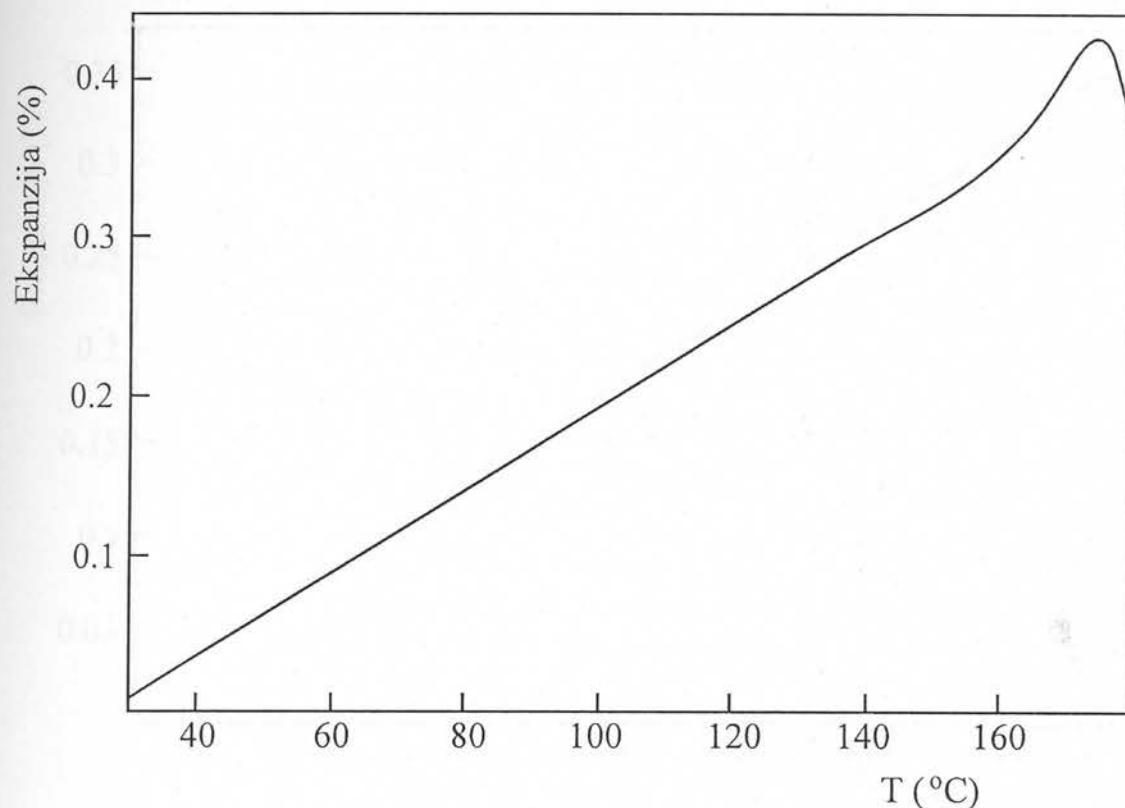
Slika 4.2.20. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$   $x=0.01\%$



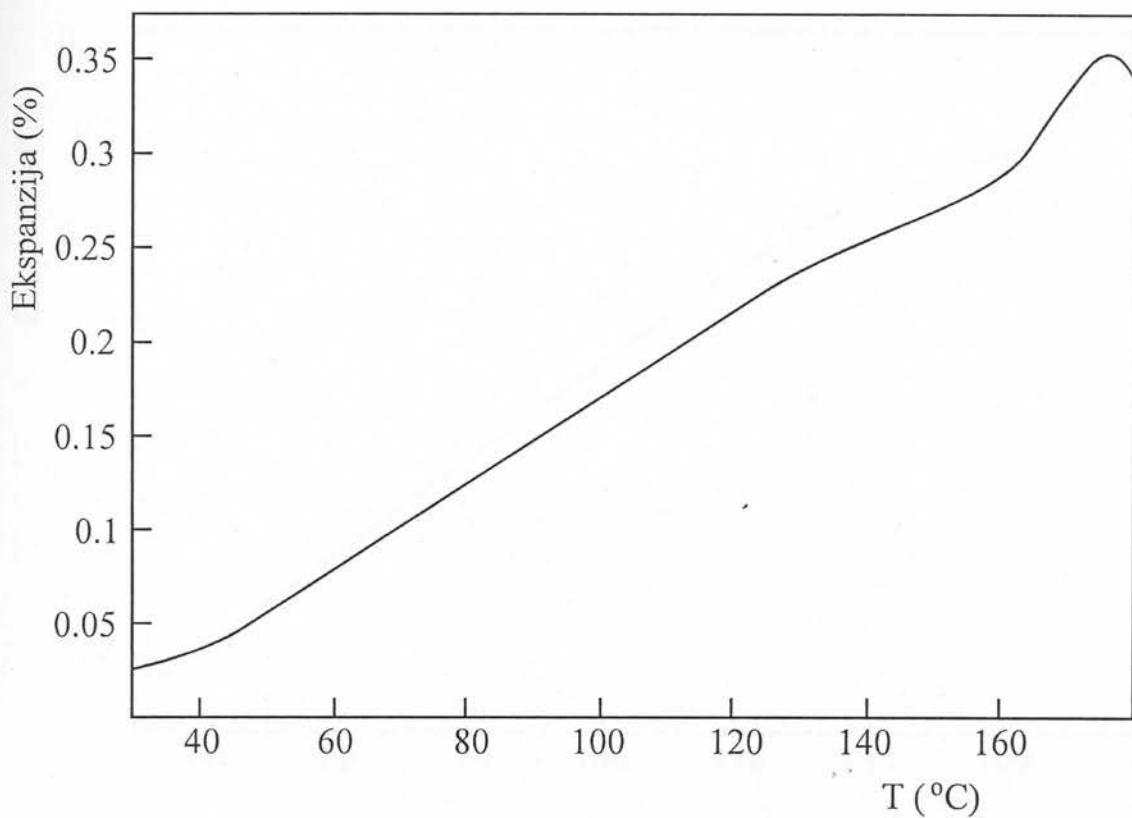
Slika 4.2.21. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$   $x=0.1\%$



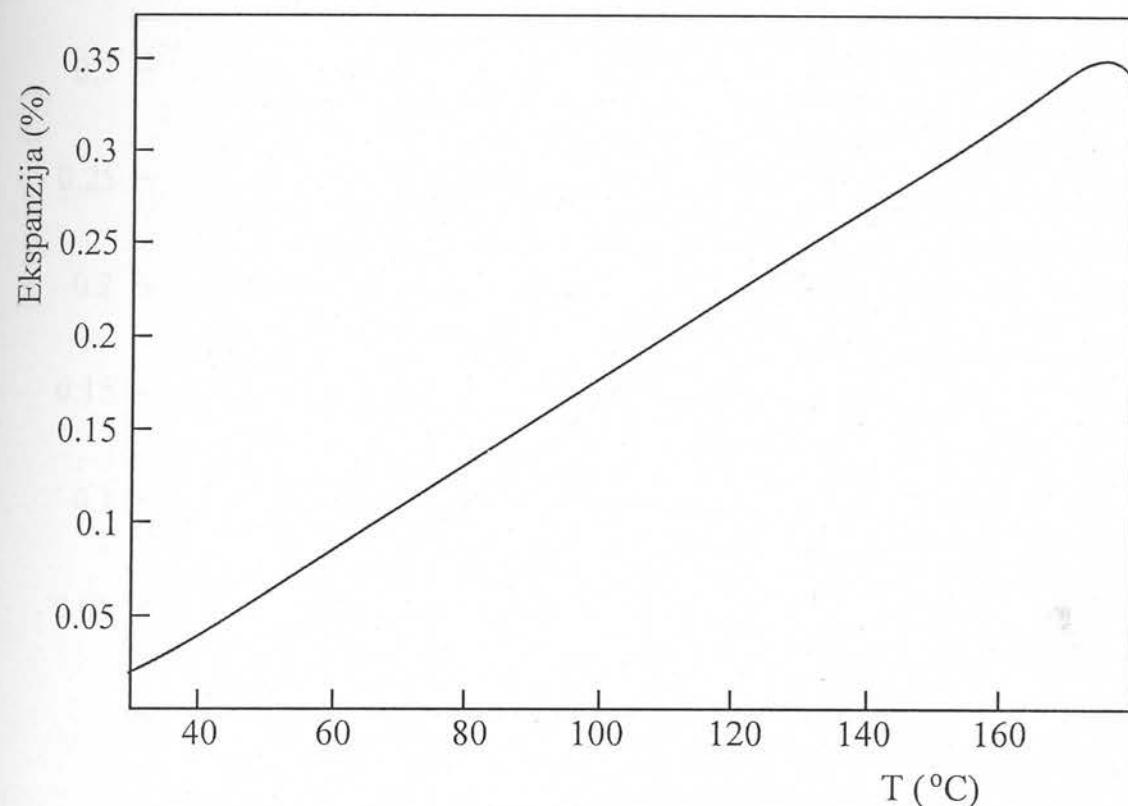
Slika 4.2.22. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$   $x=0.5\%$



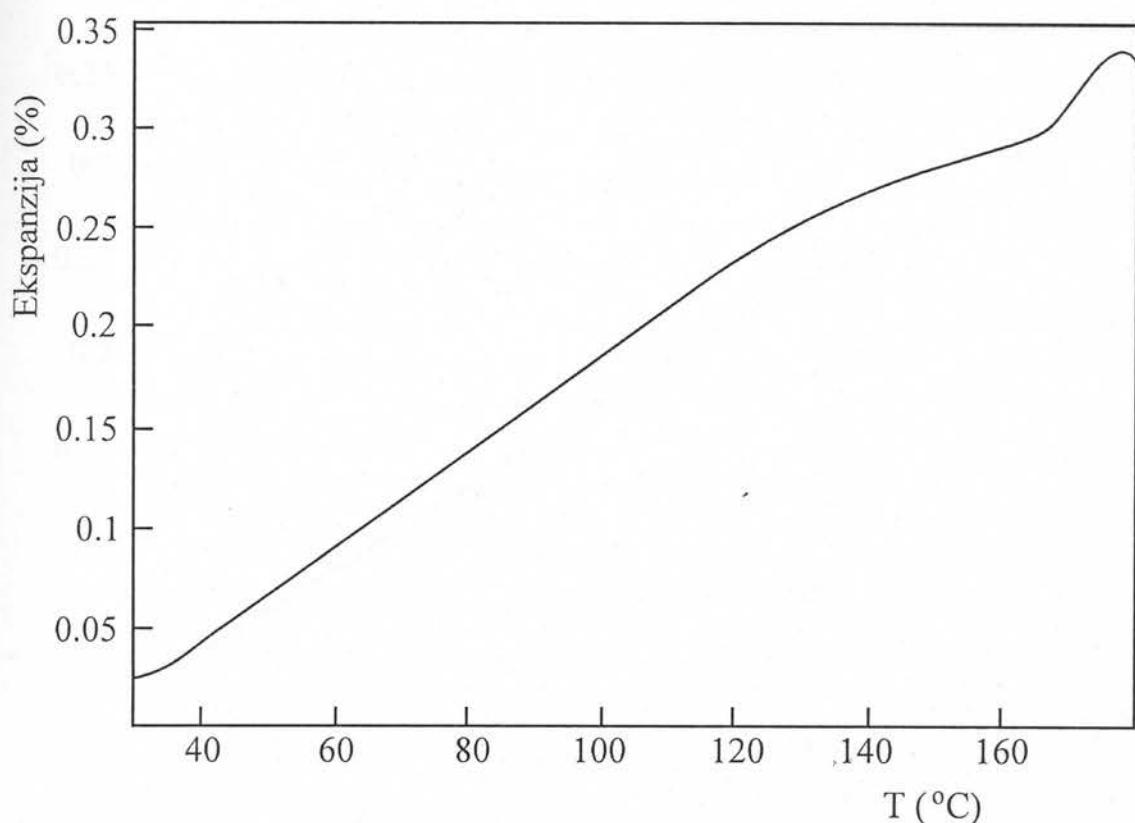
Slika 4.2.23. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8\%$



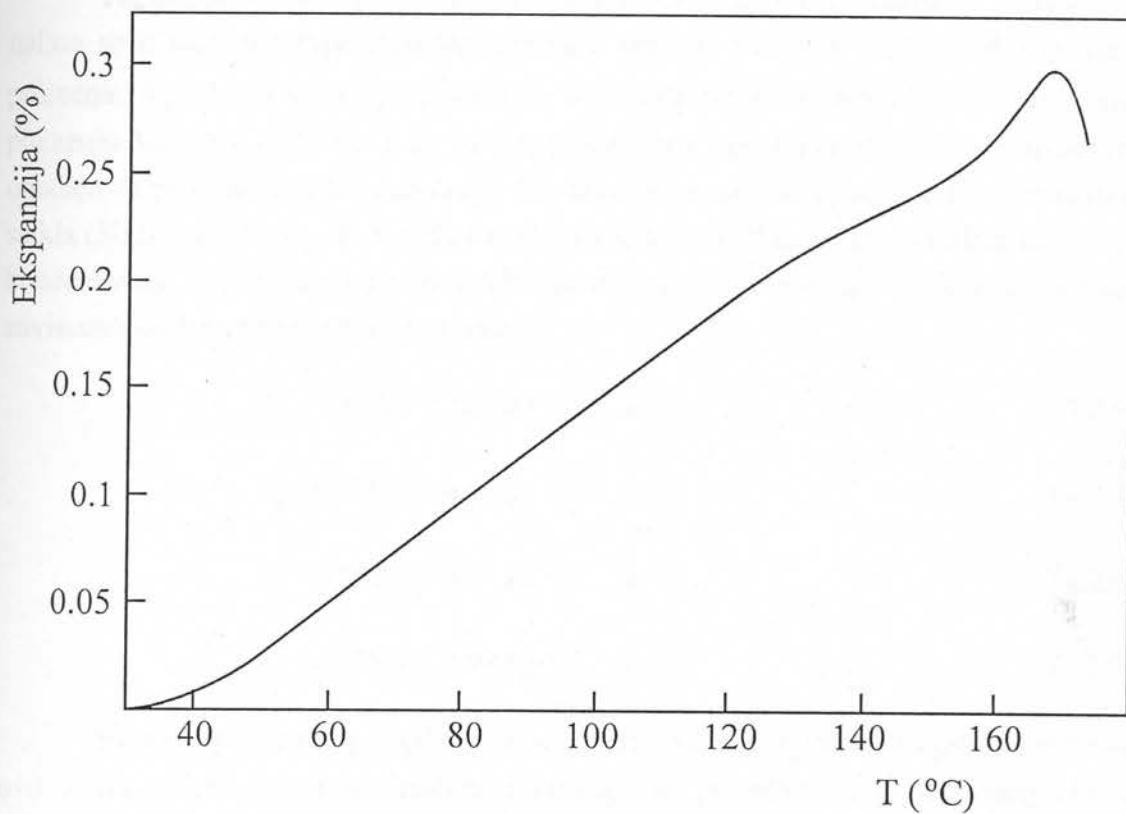
Slika 4.2.24. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1\%$



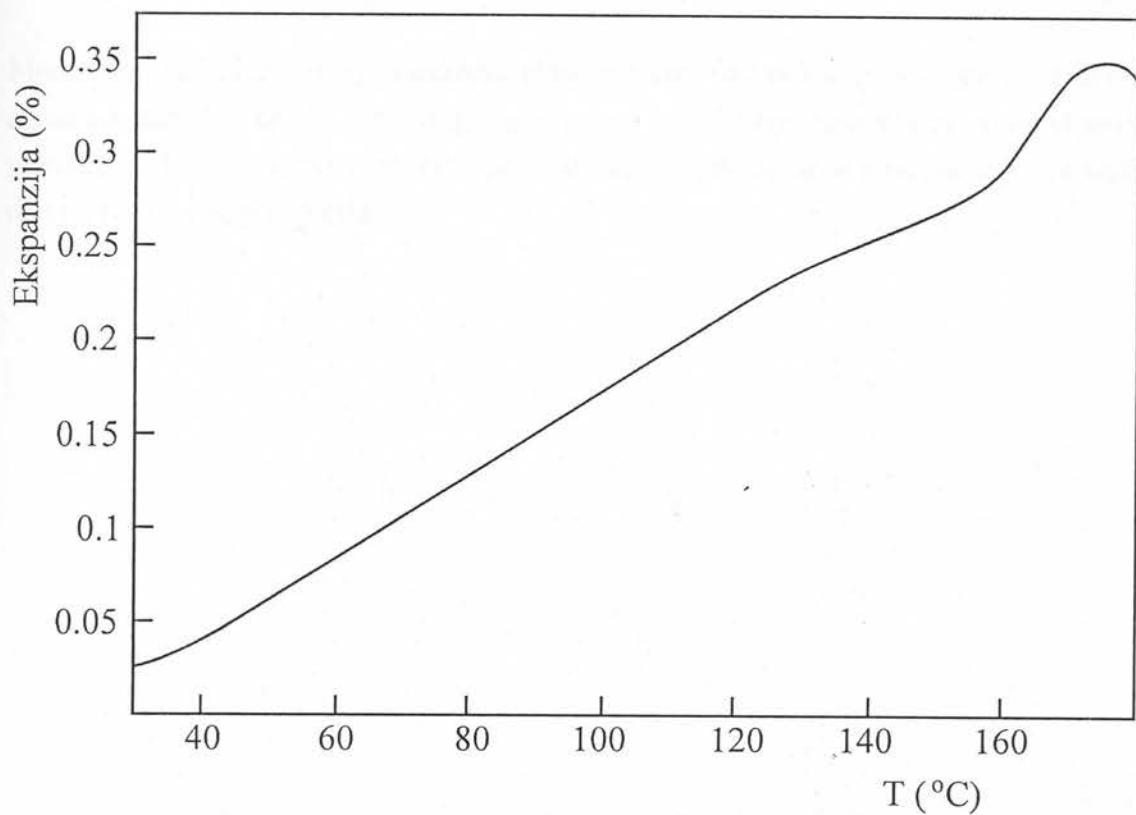
Slika 4.2.25. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1.5\%$



Slika 4.2.26. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=2\%$



Slika 4.2.27. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3\%$



Slika 4.2.28. Promena dimenzije uzorka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=5\%$ .

Temperature isčezavanja krtosti su kod svih uzoraka praktično identične i nalaze se u malom temperaturnom intervalu između 126-129 °C. Isto tako je mala promena i  $T_g$  i  $T_\omega$  sa variranjem udela Fe u strukturi stakla (slika 4.2.29.). Zavisnosti pokazuju karakter rasta do 1 at % Fe, posle čega obe karakteristične temperature opadaju sa povećanjem koncentracije Fe. Ovo pokazuje da uvođenje Fe u strukturu stakla  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  do 1 at % Fe učvršćuje mehaničku strukturu stakla, dok veće koncentracije gvožđa dovode do slabljenja u strukturi. Analitički se koncentracione zavisnosti ovih parametara mogu napisati:

$$t_g = (160.7 + 2.5 \cdot x) \text{ } ^\circ C \quad x < 1 \quad (4.2.4)$$

$$t_g = (170.2 - 4.6 \cdot x) \text{ } ^\circ C \quad x > 1 \quad (4.2.5)$$

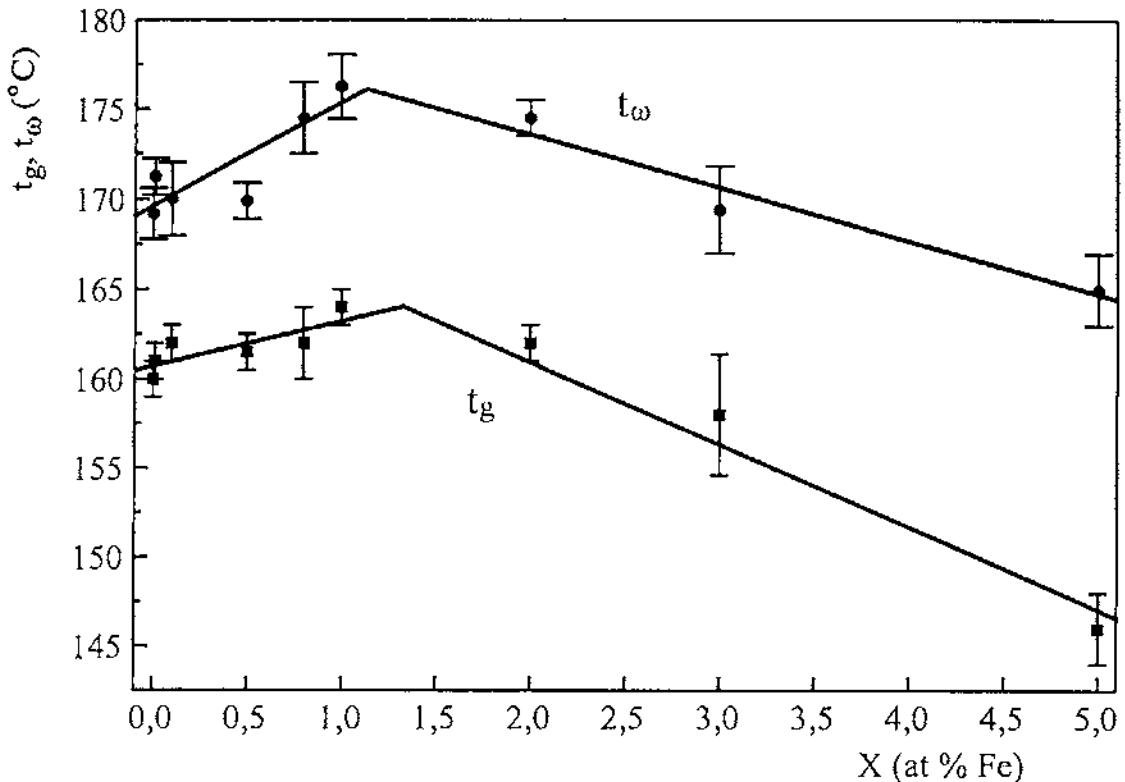
$$t_\omega = (169.5 + 5.7 \cdot x) \text{ } ^\circ C \quad x < 1 \quad (4.2.6)$$

$$t_\omega = (179.4 - 2.9 \cdot x) \text{ } ^\circ C \quad x > 1 \quad (4.2.7)$$

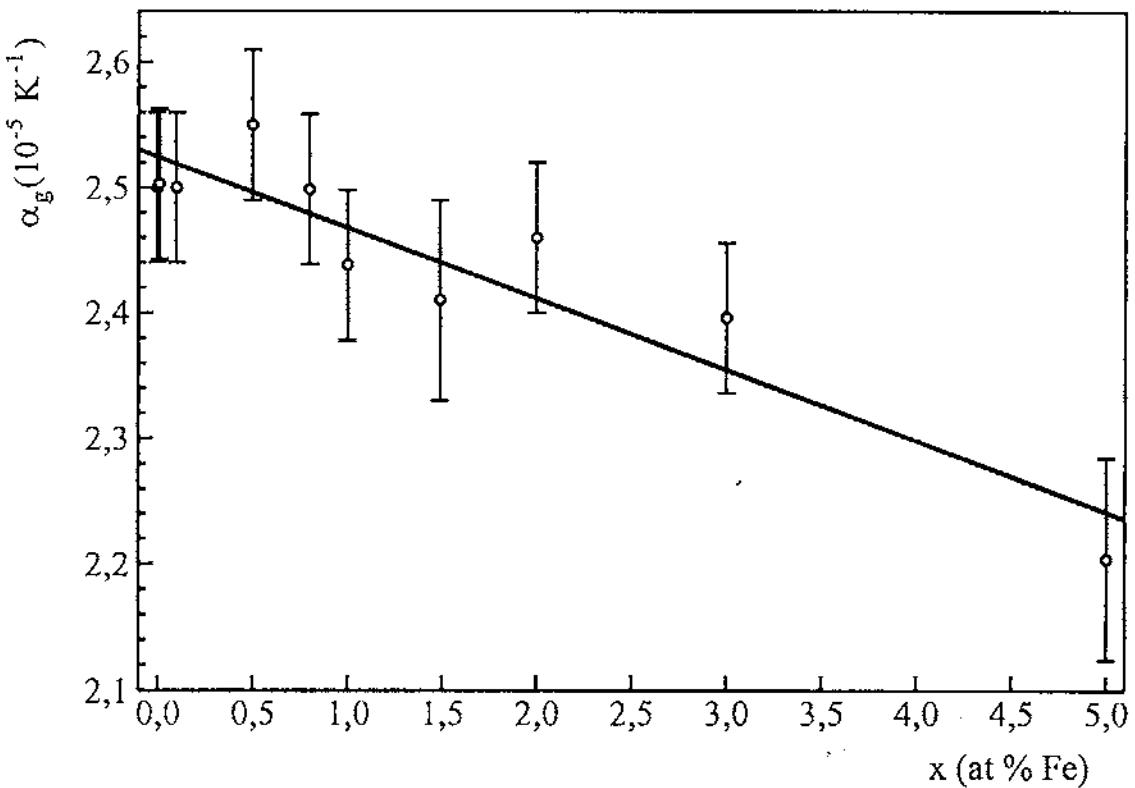
Što se tiče linearog vrednosti koeficijenta širenja  $\alpha_g$  (slika 4.2.30.), one su za ovu seriju stakala dosta ujednačene i opadaju sa povećanjem koncentracije Fe u staklu.

$$\alpha_g = (2.525 - 0.057 \cdot x) \cdot 10^{-5} \text{ } K^{-1} \quad (4.2.8)$$

Medutim, koeficijent širenja viskozno-plastične faze ( $\alpha_l$ ) pokazuje varirajući karakter, ne samo između stakala različitog sastava već i kod istog uzorka pri ponovljenim merenjima. Ovo ukazuje verovatno na postojanje relaksacionih procesa, čiji tok utiče na vrednost ovog parametra.

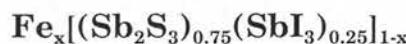


Slika 4.2.29. Zavisnost  $t_g$  i  $t_\omega$  kod stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  od koncentracije  $Fc$ .



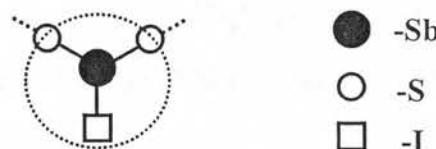
Slika 4.2.30. Zavisnost linearog koeficijenta širenja stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  od koncentracije  $Fe$ .

#### 4.2.4. Modeliranje termičke dekompozicije stakala



**U** nedostatku konkretnijih objašnjenja u literaturi o strukturama složenijih stakala, osnovna ideja vodila je, pri razrešavanju strukture ispitivanog sistema, da bila da makroskopska jednoobraznost stakla mora proistekti iz njene mikroskopske jednoobraznosti. Naravno, to ne prepostavlja da je staklo kontinuum, već da su atomi i atomske celine statistički ravnomerno raspoređeni po svakom deliću zapreme materijala. Ukoliko bi postojalo neko globalno odstupanje, neminovno bi se javili prioritetni pravci, zone ili oblasti, pa materijal ne bi bio homogen. Podaci u literaturi o topološkoj strukturi binarnih stakala su česti [42, 46], dok se kod višekomponentnih sistema ograničava najčešće samo na opisivanju funkcionalnih veza između izučavane fizičke veličine i sastava stakala.

Problem koji stvara najviše problema u staklu iz kvazibinarnog preseka  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$  je atom joda. Atom antimona je trovalentan, sumpor dvovalentan i oni su samim tim veoma podložni stvaranju prostorno-piramidalne i lančasto-polimerne strukture stakla. Sa druge strane, jod je jednovalentan i on se javlja u strukturi stakla kao kraj lanca [42], tj. kao prekid. Ipak se postavlja pitanje: ako je jod defekat u mrežnoj strukturi stakla, zašto je moguće dobiti staklo na kvazibinarnom preseku  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$  hlađenjem rastopa samo uz prisustvo malo joda (9.3-22.5 at % I) dok za manje količine i potpuno odsustvo joda dobijanje stakla je skoro nemoguće. Sa druge strane, ako prepostavimo da je SbSI građen iz polimernih strukturnih jedinica  $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$ :

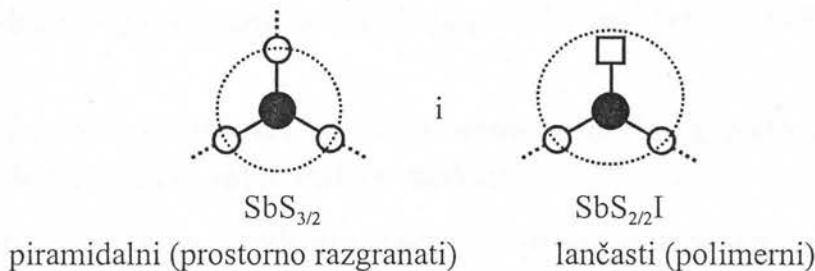


zašto se ni on ne može dobiti u obliku homogenih kompaktnih stakala. Ova pitanja ukazuju na činjenicu da mala količina jednovalentnog atoma (VII kolona Periodnog sistema), koji svojom hemijski različitom građom unose defekte u idealnu mrežu materijala, ipak povoljno utiče na dobijanje amorfnih osobina umesto kristalnih.

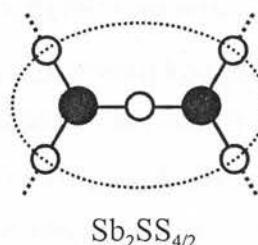
Pogledamo li dijagram stanja kvazibinarnog sistema  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$  (slika 3.1.2) ili pogledamo dijagram kondenzacije amorfnih i kristalnih faza u filmovima istog sistema [47, 6], primećujmo da se u oblasti između sastava  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i SbSI pojavljuju samo dve kristalne forme:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i SbSI. Zato je možda opravdanije da ispitivana stakla umesto sa uobičajenom strukturnom formulom  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  opišemo formulom  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.4}(\text{SbSI})_{0.6}$ . Ovo bi više bilo i u skladu sa konstatacijom Himineca [ref 58 u 47] da se u srodnom sistemu As-S-I javljaju dva binarna ( $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) i trojno ( $\text{AsSI}$ ) jedinjenje koja formiraju staklo kovalentne građe hemijskih

veza i koja su lančasto-slojevitu građu sačuvala pri prelasku iz rastopa u staklo. Zbunjujuće je onda zašto staklo  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  prelazi u tečnu fazu sa početkom na temperaturi višoj od tačke topljenja kristalnog  $\text{SbI}_3$  (slika 4.2.11. i 4.2.13. pik 5) a ne oko tačke topljenja  $\text{SbSI}$ . Sa druge strane, ako se staklo sastoji od 40 % strukturnih jedinica  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i 60 %  $\text{SbSI}$  postavlja se pitanje zašto se tako malo materije iskristališe iz staklaste forme u oblasti izobarske kristalizacije (pikovi 2 i 3 na slici 4.2.13.)?

Ukoliko se ipak primeni šema dekompozicije kristalnog SbSI (opisano u glavi 4.1.3.) i iskoriste predhodna iskustva o građi srodnih stakala (As-S-I) iz hemijski stabilnih strukturnih jedinica, stakla tipa Sb-S-I mogu se opisati sa dve proste strukturne jedinice:

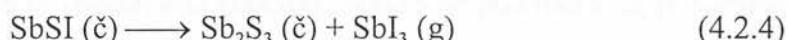


Dve proste strukturne jedinice  $\text{SbS}_{3/2}$  grade struturu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  koja se može predstaviti tetraedralnom strukturnom jedinicom:



Razgradnju stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  na višim temperaturama moglo bi se predstaviti u dve etape:

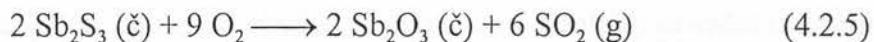
- u prvoj dolazi do dekompozicije SbSI (prema formuli 4.1.1.)



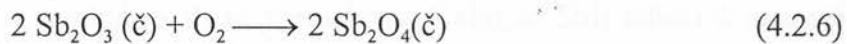
mase komponeti: 55 % 22.5 % 32.5 %

i eliminacije SbI<sub>3</sub> iz stakla (oksidacija i isparavanje) i

- u drugoj etapi oksidišu se  $Sb_2S_3$  već postojeći u početnom staklu i koji je nastao u prvoj etapi



mase komponeti: 45+22.5 % 57.3 %



mase komponeti: 57.3 % 60.5 %

## I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I -60-

Ove vrednosti gubitaka mase i ostataka se vrlo dobro slažu sa vrednostima platoa TG krivih za stakla koja u sebi sadrže Fe (slika 4.2.11.). Međutim, za čisto eutektičko staklo (bez Fe, slika 4.2.11.) gubitak mase u drugoj etapi je puno veći i vidljivo je da se taj gubitak ne vrši samo u jednoj reakciji. Čak i ako se razdvoje ta dva tipa  $Sb_2S_3$ , (iz nekog razloga se ne ponašaju hemijski isto, pa jedan od oksida ispari) nijedan od njih oksidacijom ne daje zadovoljavajuću količinu čvrstog ostatka  $Sb_2O_4$  nakon reakcije. Druga činjenica je da se prelaz u tečnu fazu i prva faza dekompozicije već završava na temperaturi bliskoj tački topljenja kristalnog SbSI.

Sve ovo dosad navedeno ukazuje na nešto složeniju strukturu stakala iz sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  od opisane, tj. da postoji razlika u strukturi između materijala dobijenog ravnotežnom kristalizacijom i brzim hlađenjem na neravnotežne uslove.

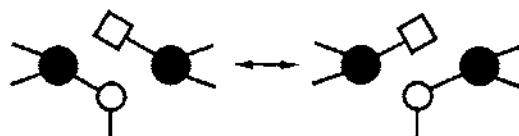
Pri modeliranju strukture stakla na osnovu temničkih karakteristika mogu se zadržati se dosta činjenica iz prethodnog modela:

- atom Sb se javlja trovalentan čineći vrh piramidalne (razgranate) strukturne jedinice,
- atom S kao dvovalentan (sa jednim sparenim elektronskim parom) se javlja kao "most" atom [42] na spoju dve strukturne jedinice,
- atom I kao monovalentan čini prekid kod grananja ili u lancu, tako da pretvara razgranatu strukturu u lančastu, a lančastu u prekinutu,
- veze između konstituenata su koordinativno kovalentne, dok se atomi joda mogu vezivati za atome iz susednih strukturalnih jedinica i Van der Walls-ovim silama (deo jonskih veza kod halkogenidnih stakala je manji od 20 % [48]).

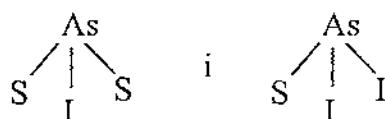
U ovoj formi u modelu će iz razmatranja zasad biti izuzeti joni i zanemarene donor-akceptorske veze koje se realno mogu javiti između atoma (o njima će biti više reči u poglavljju o električnim osobinama stakala). Staklo se posmatra da je idealno zadržalo topološke karakteristike, znači da predstavlja zamrznuti momenat stanja koje je vladalo tokom sinteze pre kaljenja uzorka. Za ovo stanje važe zakonitosti ravnotežnih tečnih stanja bez obzira na prisilne uslove koje vladaju u ampuli.

Model se bazira na svojstvu atoma joda da difunduje u strukturu halkogenidnog stakla. Ovu težnju još više povećava način sinteze; u fazi homogenizacije materijal se nalazi na visokoj temperaturi i visokom pritisku u stanju ravnoteže tečno-gas. Hemijske veze između konstituenata su labave i usled delovanja fononskih talasa lako se prekidaju ili se premeštaju. Kako se  $SbI_3$  nalazi u gasnom stanju (temperatura ključanja je  $401^\circ C$  [23]), tako se u "sudarima" dva molekula

mogu javlati rezonantne strukture i moguće je i trajno premeštanje (izmena) veza atoma S i I između dva atoma Sb:



Ovakve izmene atoma S i I su karakteristične za neke tvrde mešane rastvore [22], što bi na primeru sličnog stakla As-S-I dovelo do stvaranja mešanih strukturalnih jedinica [48]:



Na ovakve mešane strukturalne jedinice bi trebale pokazati izmene u infracrvenim spektrima (na frekvencijama  $212$  i  $345\text{ cm}^{-1}$ ). Međutim, baš za ovaj sistem, iz promene elastičnih osobina pri prelazu iz  $\text{As}_2\text{S}_3$  prema  $\text{AsI}_3$  autori zaključuju [22]: “da se lanci u staklu As-S-I obrazuju iz diskretnih statistički redanih piramide  $\text{AsI}_3$  i  $\text{AsS}_3$ , a ne od sličnih strukturalnih jedinica u kojima su S i I međusobno zamjenjeni”. Objašnjenje, kako se piramide  $\text{AsI}_3$  vezivaju, međutim nije dato. U prilog da se u staklu tipa Sb-S-I ipak javljaju i mešane strukturalne jedinice ide i pojava kristalnih centara  $\text{SbSI}$  na višim temperaturama.

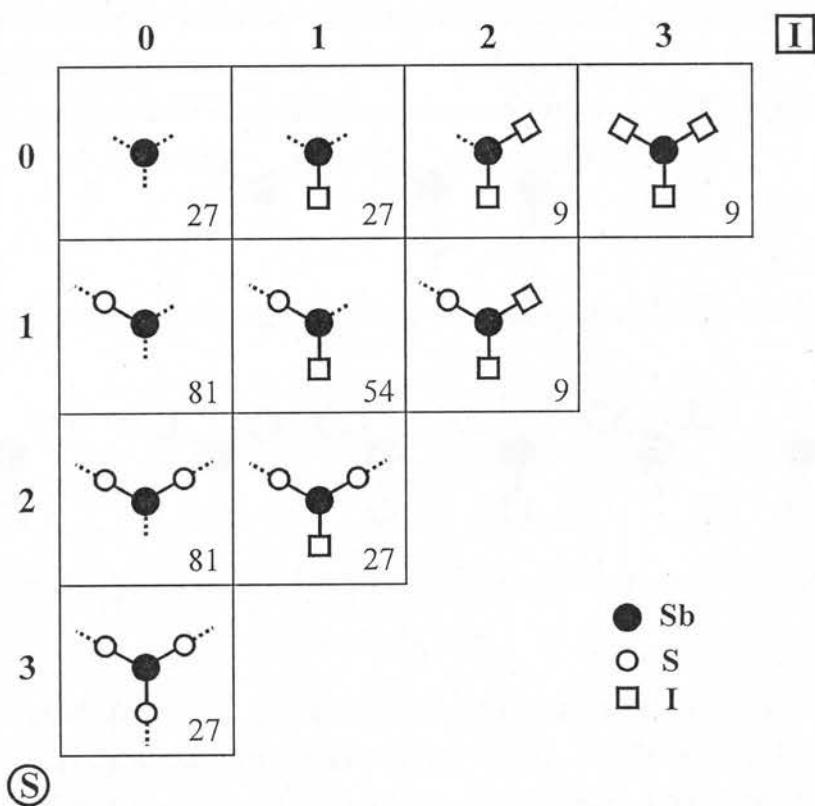
Izmene S i I atoma su zbog visoke temperature sinteze česte, dovode do difuzije atoma i na kraju do statistički ravnomerne distribucije atoma S i I unutar materije. Da nema ovakvih izmena u tečnom stanju materijal se ne bi uopšte mogao homogenizovati već bi zadržao karakter nastao posle prvih hemijskih reakcija u interakciji elementarnih komponenti na nižoj temperaturi. Ove reakcije su izoenergetske, inače bi došlo do energetske stabilizacije sistema i možda i do pojave kristalizacije. Brzom kondenzacijom se stanja (položaji) atoma zamrzavaju i prestaju i procesi zamene. Staklo zadržava zamrznuti “statistički karakter” koji je egzistirao u trenutku zamrzavanja ili drugim rečima trajno se preslikava stanje iz tečne faze.

Brzim hlađenjem dobijene “most” veze Sb-S-Sb nisu potpuno simetrične: uvek je jedna veza malo slabija a druga jača (duža ili kraća). Spektroskopska ispitivanja zamrznutih tečnih rastvora [49, 50] su pokazala da položaji zamrznutih atoma ostaju trajni i jedino je moguća izmena elektronske konfiguracije u pobuđenom elektronskom stanju molekula. Jasno je da se u čvrstoj fazi prilikom hemijskih (hemijske reakcije) ili fizičkih (istezanje, topljenje) procesa najpre kidaju slabije veze. Ova činjenica nam daje mogućnost da se u staklu posmatraju određene čvrste celine, međusobno povezane i koje čine topološku konstrukciju materijala.

Kompozicionne jedinice, kojima se želi izvršiti modeliranje strukture stakla se sastoje od atoma Sb u vrhu piramide i sa 0-3 čvrsto vezanih atoma S ili I. Slabije

vezani atomi S su ujedno čvrsto vezani za susednu jedinicu, kojoj ih i pripisujemo. Na ovakav način formirane kompozicione jedinice otklanjaju često nerazjašnjeno pitanje granice jedinice koja se kod strukturnih jedinica pojavljuje. Granice kod kompozicionih jedinica su uvek na vezi između dva susedna atoma, dok su kod strukturnih jedinica granice češće na višeivalentnim atomima, a ređe na vezama [46]. Kompozicione jedinice naravno nisu hemijske već topološke celine i kao model služe za izračunavanje brojnosti pojavljivanja prostih (sa jednim Sb), kao i složenijih strukturnih jedinica (npr.  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_2$ , itd.).

Za moguće kompozicione jedinice sistema Sb-S-I mogu se uzeti sve kombinacije koje nastaju vezivanjem S ili I za atom Sb i predstavljene su na slici 4.2.31. Ovde su kompozicione jedinice poredane tako da se po vertikalnim kolonama

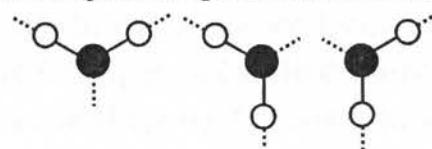


Slika 4.2.31. Moguće kompozicione jedinice sistema Sb-S-I i njene brojnosti (učestanost=brojnost/343)

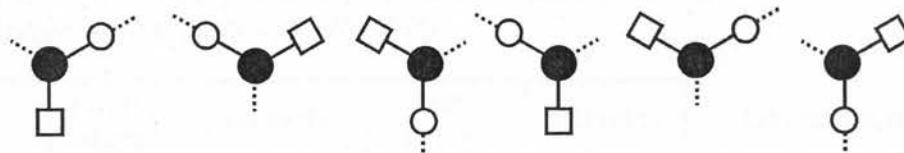
povećava broj atoma I vezanog za Sb, dok po redovima se povećava broj čvrstih Sb-S veza. Ako se pogledaju podrobnije kompozicione jedinice može se primetiti da prva kolona ustvari predstavlja četiri moguće alotropne amorfotvorne modifikacije piramidalne strukturne jedinice  $SbS_{3/2}$ . Na isti način druga kolona predstavlja tri varijante polimerne strukturne jedinice  $SbS_{2/2}I$ . Četvrta kolona je molekul  $SbI_3$  dok treću predstavlja atom Sb vezan sa dva atoma I. Ova poslednja kompoziciona grupa se nameće kao jedno od mogućih rezultata gore navedenih izmena veza između atoma S i I. Ona bi predstavljala strukturnu jedinicu  $SbS_{1/2}I_2$  koji se u literaturi ne poznaje kao

stabilno samostalno hemijsko jedinjenje. Ova kompoziciona jedinica je sa jednom vezom prema ostalim jedinicama i ona predstavlja prekid ili kraj lančaste strukture.

Da bi se odredila učestanost (brojnost) kompozicionih jedinica polazimo od pretpostavke da je statistička raspodela svih konstituenata (Sb, S i I) idealna po celom staklu, koja je i verovatno, zbog visoke temperature sinteze i dugačkog perioda homogenizacije uzoraka, ispunjeno. Tome se dodaje još i uslov da sve veze budu zauzete (idealno, bezdefektno staklo). Verovatnoće jake ili slabe Sb-S veze su podjednake i predstavljaju verovatnoću da se na datom mestu pojavi određen atom odnosno veza. Kako je u strukturi stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  odnos atoma S:I=3:1, i činjenice da je sumpor dvovalentan, verovatnoća pojave slabe ili jake Sb-S veze je podjednako  $3/7$ , a veze Sb-I se javljaju sa verovatnoćom  $1/7$ . Treba voditi još računa o simetriji kompozicionih jedinica. Ukoliko jedinica nema rotacionu simetriju oko atoma Sb, ali ima ogledalsku simetriju (na ravan koji prolazi kroz atom Sb i jedan od atoma S ili I),javljaju se tri iste jedinice prostorno rotirane za  $120^\circ$  (degeneracija 3)



a ako ne postoji ni ogledalska simetrija broj mogućih pojavljivanja iste kompozicione jedinice je 6



Verovatnoća pojavljivanja kompozicionih jedinica se može izračunati kao:

$$P = n P_1 P_2 P_3 \quad (4.8)$$

gde je  $n$ - broj degeneracije kompozicionne jedinice, a  $P_1$ ,  $P_2$  i  $P_3$  predstavljaju verovatnoće pojavljivanja određenih atoma S ili I. Podaci o kompozicionim jedinicama su dati na slici 4.2.31. kao broj pojavljivanja kompozicionne jedinice u statističkom ansamblu od  $7^3=343$  jedinica. Verovatnoća pojavljivanja trigonalnih kompozicionih jedinica (prva kolona) je vrlo visoka i iznosi 63.0 %, lančasti (druga kolona) se javljaju sa verovatnoćom od 31.5 %, dok krajeva lanaca (3. kolona) ima 5.2, a diskretnih kompozicionih jedinica ima svega 0.3 %.

Spajanjem ovako odabranih kompozicionih jedinica, pored veze Sb-S-Sb koja nastaje (i jedino ova veza može nastati) na spoju dve strukturne jedinice  $\text{Sb}_2\text{S}_{3/2}$ , moguće je i stvaranje veza tipa Sb-Sb ili S-S. To rezultira nastajanje strukturnih jedinica tipa  $\text{SbSb}_{3/2}$  (ili slična modifikacija) i  $\text{SS}_{2/2}$ . Pošto su u postavljenom modelu svi atomi uključeni u kompozicionne jedinice (sve valence atoma Sb popunjene), povećavanje broja Sb-Sb veza upravo rezultira proporcionalnom povećanju broja S-S

veza. U realnom staklu se međutim može desiti da se deo ovih S atoma javlja i kao slobodan, ali se više očekuje da su oni kao lančaste strukture uključeni u matricu stakla.

Ukoliko se sada posmatraju verovatnoće međusobnih spajanja kompozicionih jedinica, na njih se ponovo primenjuje statistička raspodela. Znači, polazi se od činjenice da su kompozicione jedinice u modelu, tj. strukturne jedinice u realnom staklu, statistički ravnomerno raspoređene po zapremini stakla. Može se konstatovati da razgranatu strukturu čine međusobno povezane piramidalno-piramidalne (1 kolona na slici 4.2.31.) i piramidalno-lančaste (1-2 kolona) kompozicione jedinice; lančaste konstrukcije stvaraju spojevi lanac-lanac (2 kolona) i piramida-kraj lanca (1-3 kolona). Lanac-kraj lanca (2-3 kolona) ima strukturu kraja lanca, dok se međusobnim povezivanjem istih kompozicionih jedinica 2. [35] i 3. kolone mogu dobiti i diskretne konstrukcione celine. Verovatnoće spojeva kompozicionih jedinica na osnovu napred određenih njihovih statističkih verovatnoća pojavljivanja (Tabela 4.2.3.) pokazuju da je u ovako modeliranom staklu razgranata struktura mreža zastupljena u 79.4 % kompozicionih spojeva, 16.6 % spojeva čini lančastu-polimernu strukturu, 3.2 % se nalazi na krajevima lanaca dok svega 0.6 % kompozicionih jedinica je u diskretnim, za mrežnu strukturu stakla nevezanim celinama.

Tabela 4.2.3. Verovatnoće međusobnih spajanja određenih kompozicionih jedinica. ( $P_{ij}=P_i P_j$ )

P (%)	pirami-dalna	lančasta	kraj lanca	diskretna	Ukupno u staklu	
					79.4	razgranati
pirami-dalna	39.7	19.8	3.3	-	16.6	lančasti-polimerni
lančasta	19.8	9.9	1.6	-	3.2	kraj lanca
kraj lanca	3.3	1.6	0.3	-	0.6	diskretni
diskretna	-	-	-	0.3		

Od spojeva kompozicionih jedinica najveću važnost imaju međusobni spojevi piramidalnih kompozicionih jedinica. Spajanjem atoma Sb jedne sa atomom S druge kompozicione jedinice, dobijamo jedinicu koja je ekvivalent struktornoj jedinici  $Sb_2SS_{4/2}$  ( $Sb_2S_3$ ). U isto vreme vezivanje atoma Sb sa atomom Sb stvara strukturu jedinicu  $Sb_2S_{4/2}$ . Kako su obe prethodne konstrukcije iste verovatnoće, može se zaključiti da se u strukturi stakla nalazi 19.8 % strukturalnih jedinica  $Sb_2SS_{4/2}$  i isto toliko  $Sb_2S_{4/2}$  strukturalnih jedinica, dok su ostalih 23.1 % piramidalnih kompozicionih jedinica vezane sa ostalim vrstama (lančasti ili krajevi lanaca). U isto vreme

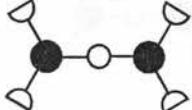
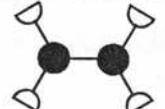
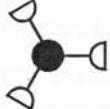
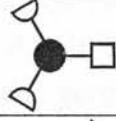
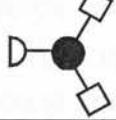
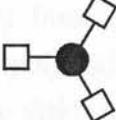
stvaranjem jedne konstrukcije tipa  $Sb_2S_{4/2}$  dovodi do stvaranja i jednog slobodnog most atoma S.

Kako su izračunate verovatnoće pojavljivanja određenih kompozicionih jedinica i njihovih međusobnih kombinacija, moguć je povratak na klasičnu interpretaciju strukture stakla preko strukturnih jedinica. U strukturi stakla  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  se dakle, po analogiji sa kompozicionim jedinicama i njihovim vezama, javljaju sledeće strukturne jedinice:

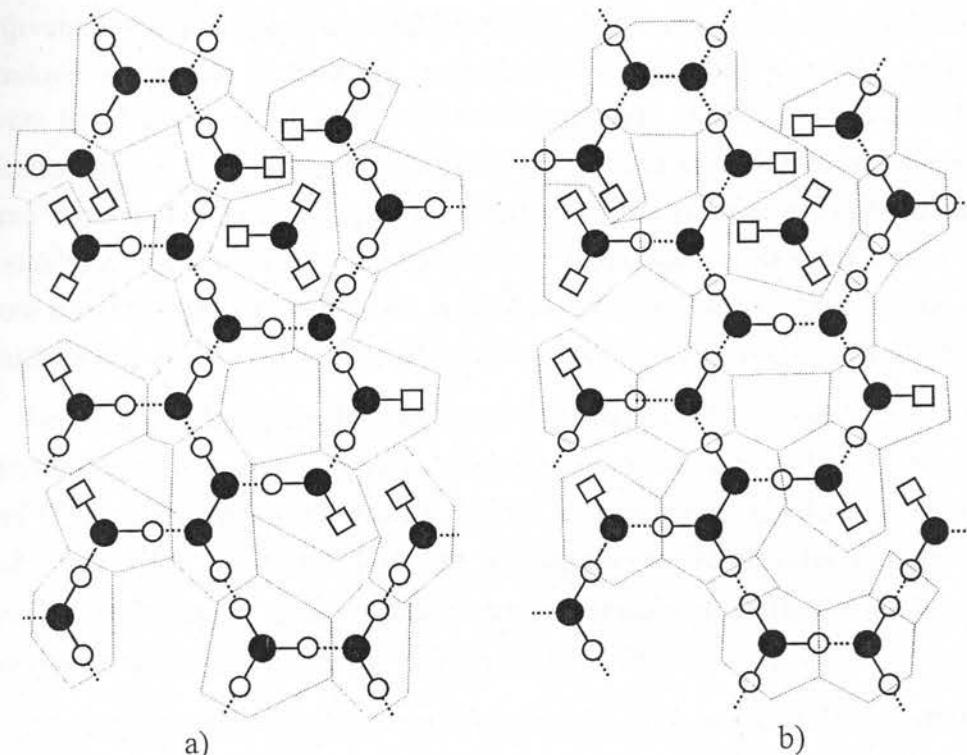
- tetraedralne:  $Sb_2SS_{4/2}$ ,  $Sb_2S_{4/2}$
- piramidalne:  $SbS_{3/2}$ ,
- lančaste:  $SbS_{2/2}I$ ,  $SS_{2/2}$
- kraj lanca:  $SbS_{1/2}I_2$  i
- diskretne:  $SbI_3$ ,  $(Sb_2S_2I_2)$ .

Verovatnoće nalaženja ovih strukturnih jedinica prema računu iz statističkog modela se nalaze u Tabeli 4.2.4. Mrežna struktura stakla se formira statističkim

*Tabela 4.2.4. Verovatnoće nalaženja strukturnih jedinica u staklu  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  (●- Sb, O- S i □- I)*

Strukturalna jedinica	Šema	Učestanost Sb	Verovatnoća Sb	Maseni udeo (%)
$Sb_2SS_{4/2}$		68/343	19.8	15.5
$Sb_2S_{4/2}$		68/343	19.8	14.0
$S_{2/2}$				1.5
$SbS_{3/2}$		79/343	23.3	18.2
$SbS_{2/2}I$		108/343	31.5	40.7
$SbS_{1/2}I_2$		18/343	5.2	9.4
$SbI_3$		1/343	0.3	0.7

“redanjem” strukturnih (ili kompozicionih) jedinica. Jedinice se redaju prema datim verovatnoćama (Tabela 4.2.4.) statistički ravnomerno po celoj zapremini stakla, bar kad je reč o idealnom modelu. Na slici 4.2.32. je prikazano formiranje dela mreže halkogenidnog stakla tipa  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  sazданo iz strukturnih (a) i kompozicionih (b) jedinica, čime se želi pokazati da su ova dva pristupa samo različite tačke gledišta jednog istog problema. Međutim, kao što se video, kompozicioni pristup baziran na topologiji strukture daje veće mogućnosti formiranja jedinica sa slikovitijom interpretacijom.



Slika 4.2.32. Šema mreže stakla tipa Sb-S-I sa označenim a) kompozicionim i b) strukturnim jedinicama

Onaj ko se udubio u suštinu iznetog modela se sigurno upitao gde se u modelu nalaze skrivene osobenosti samih atoma koji ulaze u sastav strukturnih ili kompozicionih jedinica. Površno posmatranje modela bi dovelo do zaključka da se potpuno isto staklo dobija ukoliko se atomi zamene sa atomom iz iste periode (iste valence)(npr. Sb sa As ili Bi, S sa Se ili Te i I sa Br). Pošto model posmatra topologiju mreže stakla, gornja zamena daje potpuno istu strukturu građe. Međutim, osobenosti samih atoma su sadržane u samoj konstrukciji strukturne jedinice: dužinama i jačinama veza i uglovima između njih. Znači kod ovih atoma osobenosti atoma određuju uređenost kratkog dometa, dok je uređenost daljeg dometa podređena zakonima statistike u funkciji početnog sastava stakala. Same osobenosti atoma i topologija mreže se ispoljavaju na termičkim, mehaničkim, optičkim, magnetnim, kao i ostalim osobinama stakala. Međutim, razlike u osobenostima atoma se najviše

ogleda na elektronskoj konfiguraciji materijala, koja se ispoljava na njihovim električnim i magnetnim osobinama.

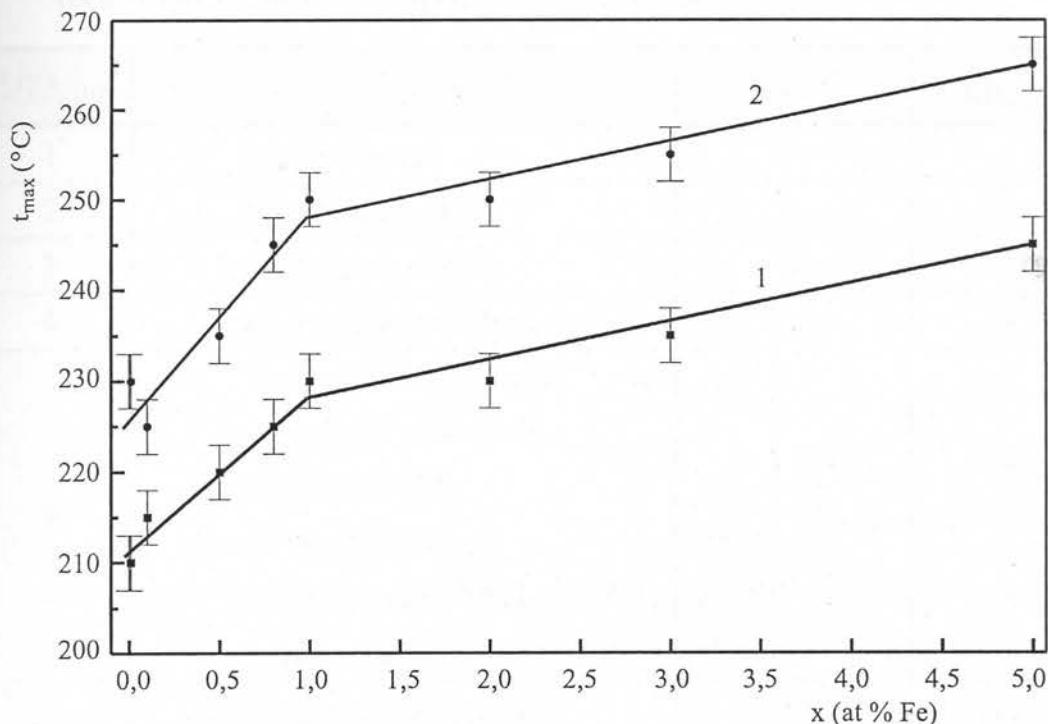
Pored strukturalnih jedinica antimona, uvođenjem gvožda javljaju se i njegove strukturne jedinice. Iz termičkih merenja se može videti da sa povećanjem količine Fe u staklu, povećava se i masa čvrstog ostatka nakon dekompozicije (Tabela 4.2.1.). To znači da Fe u nekom čvrstom obliku ostaje u talogu nakon dekompozicije. Rendgenska merenja pokazuju prisustvo kristalnog  $\text{FeS}_2$  u obliku markazita na višim temperaturama (slike 4.2.14. i 4.2.16.). To se i očekivalo na osnovu podataka o pojavljivanju Fe u halkogenidnim staklima [39]. Povećanje koncentracije Fe međutim prouzrokuje smanjenje sadržaja S u strukturi stakla. Tako u staklu sa najvećim sastavom Fe (5 at %) od 45 at % svih atoma sumpora 10 % je vezan u strukturalnim jedinicama atoma Fe. Ovaj sastav umesto sa strukturalnom formulom  $\text{Fe}_5\text{Sb}_{35}\text{S}_{45}\text{I}_{15}$  možemo napisati kao  $(\text{FeS}_2)_5\text{Sb}_{35}\text{S}_{35}\text{I}_{15}$ . Otuda sledi da povišenje koncentracije Fe u ovim staklima može da prouzrokuje smanjenje broja, kako slobodnog tako i vezanog sumpora u staklu, izazove efekte koji nastaju pri programiranom smanjivanju količine S u staklima kao i da favorizuje strukturne jedinice  $\text{Sb}_2\text{S}_{4/2}$  ispred jedinica  $\text{SbSS}_{4/2}$ .

Termička dekompozicija stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  pri povišenju temperature započinje endoternim procesom razmekšavanja stakla. Ovaj proces se vidi na DTA snimcima: slika 4.2.13. pikovi I. Preciznije određivanje temperatura početaka termičkih promena koje se poklapaju sa temperaturama početaka i mehaničkih deformacija  $t_w$  za pojedine sastavce stakala iz serije se može videti na osnovu dilatometrijskih merenja stakala na slici 4.2.29.

Na ovaj proces se nadovezuje kristalizacija koja se odvija bez gubitka mase uzorka i predstavljena je DTA pikovima 2 i 3 na istoj slici. Visokotemperaturna rendgenska analiza praha u ovom intervalu temperature (slika 4.2.14.) pokazuje prisustvo kristalnih centara  $\text{SbSI}$  i  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Prisustvo Fe pomera temperature maksimalne brzine kristalizacije ( $t_{max}$ ) ovih procesa ka većim temperaturama u prisustvu većeg procentualnog sastava Fe, kako je prikazano na slici 4.2.33. Prema rezultatima prikazanim na slici 4.2.14. prvi pik pripada kristalizaciji strukturalnih jedinica  $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$  ( $\text{SbSI}$ ), dok drugi pik predstavlja kristalizaciju strukturalnih jedinica  $\text{Sb}_2\text{SS}_{4/2}$  ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

Prvi velik gubitak mase kod ispitivanih stakala se odvija sa početkom posle temperature fluidnosti (slika 4.2.12.). Proces se odvija u dva egzotermna hemijska procesa, koji se preklapaju, i vidljivi su na svim termičkim krivama (TG- slika 4.2.11., DTG i DTA slika 4.2.13. krive 4 i 5). Pik obeležen brojem 4 najverovatnije pripada procesu oksidacije slobodnog sumpora iz stakla. Oslobođena toplota u ovom procesu se delimično prenosi i na ostatak stakla (otuda je proces vidljiv na DTA) dok gasni produkti ( $\text{SO}_2$ ) ispari (TG i DTG trag). Po iznetom modelu oksidisan slobodni

sumpor ima procentualnu masu od 2.9 %, dok se kod nekih stakala gde su DTG krive vidno razdvojene, sa TG krivih može proceniti gubitak mase od približno 3 %. U okviru procesa 5 dolazi do isparavanja  $SbI_3$  i  $SbS_{1/2}I_2$  strukturnih jedinica (čemu verovatno predhodi razgradnja i oksidacija, sudeći po vidljivom egzotermnom karakteru hemijske reakcije) i oksidacija  $SbSI$ . Gubici masa indiciraju da se kod stakla bez prisustva gvožđa  $SbSI$  dekomponuje na čvrst ostatak Sb, dok kod stakala sa prisustvom Fe pod uticajem katalitičkog dejstva  $FeS_2$  odmah se izvrši oksidacija antimona u  $Sb_2O_3$ . Maseni bilans ove reakcije se može videti u Tabeli 4.2.5.



Slika 4.2.33. Temperature maksimuma kristalizacionih pikova 1)  $SbSI$  i 2)  $Sb_2S_3$  u zavisnosti količine Fe u staklima  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0,75}(SbI_3)_{0,25}]_{1-x}$ .

U procesu 6 sledi oksidacija manje stabilnog  $Sb_2S_2$  u  $Sb_2O_3$ . Kod stakla bez prisustva Fe dalji tok termičke dekompozicije je oksidacija  $Sb_2S_3$  u  $Sb_2O_4$  (7), isparavanje  $Sb_2O_3$  (8) i oksidacija i isparavanje atoma Sb (9). Pri prisustvu Fe,  $Sb_2O_3$  se oksidiše u čvrst  $Sb_2O_4$  (7) i isto dolazi do oksidacije  $Sb_2S_3$  u  $Sb_2O_4$  (8). Strukturne jedinice gvožđa se u toku dekompozicije ne menjaju, jedino  $FeS_2$  trpi fazni prelaz na temperaturi od 450 °C [23] u oblik markazita, kakav se i javlja u čvrstom ostatku na kraju procesa na 1000 °C. Povećanje prisustva Fe u staklima utiče da se preobražajni procesi pomeraju prema manjim temperaturama (smanjuje aktivacionu energiju hemijskog procesa) i smanjuje se širina DTG pikova, tj. ubrzava tok odvijanja hemijskih reakcija (oksidacija).

Prema Tabeli 4.2.5. može se zaključiti da postoji dosta dobro slaganje rezultata koji pruža postavljeni model sa eksperimentalno dobijenim rezultatima gubitaka masa

sa TG krivih za ovu seriju stakala. U modelu je pretpostavljeno postojanje trokomponentne strukturne jedinice  $SbS_{1/2}I_2$ . Usled nemogućnosti vršenja merenja eksperimentalnim tehnikama koje bi potvrdile ili opovrgle postojanje ove, topološki razumne strukturne jedinice, njena potvrda ostaje kao otvoreno pitanje. Međutim, čak

*Tabela 4.2.5. Prikaz termičke dekompozicije (DTA pikovi su označeni na slici 4.2.13) i teoretski proračunati i izmereni gubici mase za stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$ . Specifični procesi samo za eutektički sastav (bez Fe) su stavljeni u {} zagrdu a za ostala stakla u [ ].*

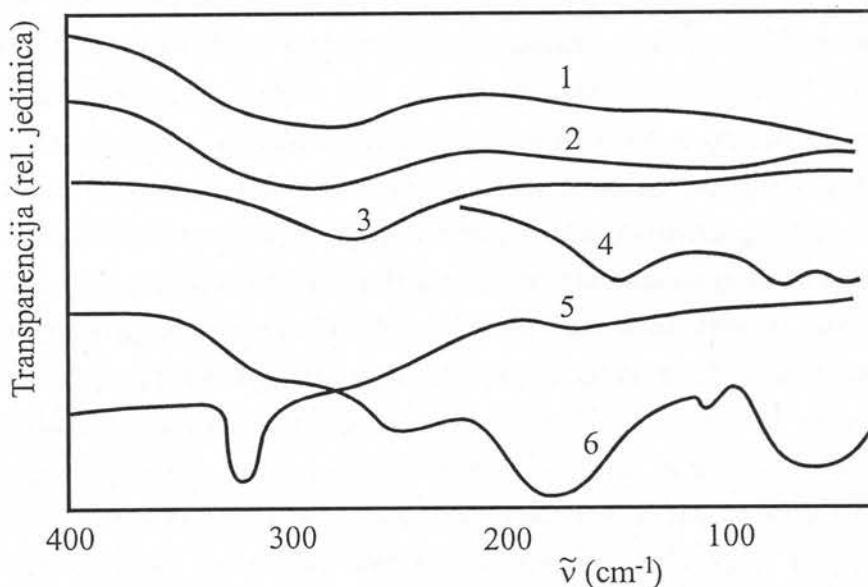
DTA pik	Proces	$\Delta m_{\text{teo}}$	$\Delta m_{\text{exp}}$
1	- razmekšavanje	-	-
2	- kristalizacija SbSI	-	-
3	- kristalizacija $Sb_2S_3$	-	-
4	- isparavanje slobodnog $SO_2$	2.9	~3
5	- oksidacija slobodnog S (predhodi procesu 4)	-1.5	
	- eliminacija $SbI_3$	9.5	{34.6}
	- eliminacija $SbS_{1/2}I_2$	0.67	[31.1]
	- {dekompozicija $SbSI \rightarrow Sb(\cdot)$ }	{23.0}	[28-32]
	- [oksidacija $SbSI \rightarrow Sb_2O_3(\cdot)$ ]	[19.6]	
6	- oksidacija $Sb_2S_2 \rightarrow Sb_2O_3$	0.7	{1}
7	- {oksidacija $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_4$ }	{3.2}	{4}
	- [oksidacija $Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$ ]	[-1.9]	
8	- {isparavanje $Sb_2O_3$ }	{13.3}	
	- [oksidacija $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_4$ ]	[6.3]	[3-7]
9	- {oksidacija Sb}	{17.6}	(8+9): {30}
Fe = 0 at %		{30.6}	{31}
Ostatak: 0.01 at %		[63.8]	[59]
3 at %		[64.2]	[63]

i da ova strukturalna jedinica hemijski i ne postoji, model ipak daje korisne podatke o brojčanim odnosima između učestanosti javljanja određenih tipova strukturalnih jedinica (trigonaldi/lančasti) kao i o odnosima topoloških konstrukcija u staklu (razgranate/polimerne).

## 5. OPTIČKA SVOJSTVA MATERIJALA

### 5.1. Optička transparencija i apsorpciona ivica halkogenidnih stakala

**S**iroka primena halkogenidnih poluprovodničkih stakala u optici proizlazi iz karakteristika njihovih osnovnih optičkih parametara, prvenstveno koeficijenta apsorpcije ( $\alpha$ ) i optičke transparencije ( $T$ ) kao i indeksa prelamanja ( $n$ ). Ova stakla imaju širok opseg transparencije od vidljive do duboke IC oblasti i takođe visoke vrednosti relativnog indeksa prelamanja (često i preko 3) [20, 40, 43, 46,].



Slika 5.1.1. IC spektri tankih slojeva  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  [6] naparenih na kvarcnu podlogu: 1) pri razdvojenom isparavanju  $Sb_2S_3$  i  $SbI_3$  (podloga  $T_p=443\text{ K}$ ) 2) pri diskretnom isparavanju  $SbSI$  ( $T_p=463\text{ K}$ ), 3) sloj  $Sb_2S_3$ , 4) sloj  $SbI_3$ , 5) staklo  $(Sb_2S_3)_{0.65}(SbI_3)_{0.35}$ , i 6) kristalni  $SbSI$ .

Kod amorfnih uzoraka u apsorpciji ili refleksiji u dalekoj IC oblasti ( $\tilde{\nu} < 500\text{ cm}^{-1}$ ) se javljaju promene nastale usled vibracije unutar struktturnih jedinica. Frekvencije ovih vibracija zavise kako od vrste konstituenata tako i od jačine hemijskih veza (okruženja) i predstavljaju svojstvenost materijala (slika 5.1.1). Zbog blage narušenosti uređenja kratkog dometa u amorfnim sistemima (u smislu malog variranja dužina hemijskih veza i uglova između njih) vibracione linije prelaze u oblik trake.

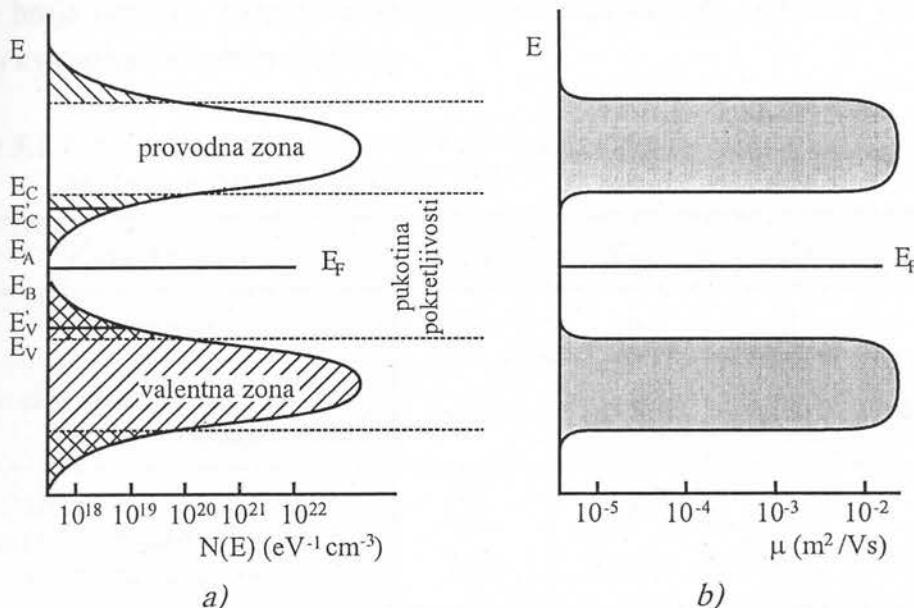
U oblasti između  $500\text{ cm}^{-1}$  i vidljivog (ili sasvim bliskog IC) dela spektar透明nosti stakala nema skokovite prelaze i u zavisnosti od spoljašnjih i unutrašnjih parametara konkretnog sistema se samo blago menja.

Tek u oblasti vidljivog zračenja (energija reda eV) javlja se, za poluprovodnike karakteristična kratkotalasna apsorpciona ivica, pri kojoj staklo skoro skokovito prelazi iz prozirnog u praktično neprozirno telo za malo povećanje energije upadnog elektromagnetskog zračenja. Nastajanje ovog fenomena je povezano sa interakcijom fotona sa elektronima iz materijala.

Zbog bliskosti niza svojstava amorfnih materijala sa kristalnim, za interpretaciju elektronskih stanja u nekristalnim telima takođe se primenjuje koncept zonskog modela. Prema mišljenju Mota [51] i Koen [52] očuvanje uređenja kratkog dometa kod stakala i amorfnih tela daje mogućnost stvaranja energijskih zona. Anderson [53], Mot [51] i Koen, Frič i Ovshinski [54] su pokazali da u amorfnim telima mogu egzistirati rasplinuta (delokalizovana) elektronska stanja, čija se talasna funkcija prostire na širu oblast makroskopskih razmera. Gubanov [55] je predložio da zonski model nekristalnih čvrstih tela takođe karakteriše postojanje i lokalizovanih elektronskih stanja, čije su talasne funkcije lokalizovane u oblasti nešto većoj od međuatomskog rastojanja. Energije ovih stanja su locirana pri samoj granici zona i zbog toga se gustina energijskih stanja ne menja skokovito na granici dozvoljene i zabranjene zone kao kod kristala. Sa druge strane, fluktuacije potencijalnih energija, zbog geometrijskog narušavanja mreže stakla (odsustvo uredenosti dugog dometa), mogu stvoriti energijska stanja koja se nalaze unutar granica zabranjene zone. Na slici 5.1.2.a. je data energijska šema gustine elektronskih stanja kod nekog tipičnog, besprimesnog, zasićenog i nekristalnog poluprovodnika. Kako se radi o idealnom poluprovodniku, gustine stanja provodne i valentne zone su međusobno simetrične, pa je Fermi nivo lociran na sredini zabranjene zone između njih. Krajevi zona se završavaju repovima u kojima se gustina stanja postepeno smanjuje. Elektronska stanja u repovima zadržavaju svoj karakter (valentna ili provodna) čak i u slučaju kada se repovi dveju zona međusobno prekrivaju. U tim slučajevima se elektroni sa viših stanja valentne zone premeštaju na stanja provodne zone ispod njih i oba ova stanja postaju nanelektrisana.

Između delokalizovanih i lokalizovanih stanja postoje granice, čije su energije na slici 5.1.2. obeležena sa  $E_C$  i  $E_V$  za provodnu i valentnu zonu, respektivno. Na ovoj granici pokretljivost nosioca nanelektrisanja (slika 5.1.2.b) se višestruko povećava (i za 3 reda veličine [52]) uslovljeno različitim mehanizmom transporta nosioca nanelektrisanja u amorfniim poluprovodnicima. Kako se između valentne i provodne zone kod realnih amorfnih poluprovodnika uvek nalaze stanja konačne gustine, ne može se govoriti o zabranjenoj zoni u klasičnom smislu reći već se često koristi

termin pukotina pokretljivosti, koja predstavlja energijski procep u kojem se nalaze lokalizovana stanja sa malom pokretljivošću nosilaca nanelektrisanja.



Slika 5.1.2. Gustine energijskih stanja (a) i pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja (b) kod idealnih amorfnih poluprovodnika [46, 56]

$E_V$  i  $E_C$  – granice valentne i provodne zone,

$E_B$  i  $E_A$  – granica lokalizovanih stanja valentne i provodne zone,

$E_{V'}$  i  $E_{C'}$  – granice valentne i provodne zone u kristalu.

Halkogenidna stakla tipa A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup> u sebi sadrže tri atoma različitih perioda Periodnog sistema. Njihova različita elektronska konfiguracija se vidi u Tabeli 5.1.1.

Karakteristika elemenata V-VII periode je da oni obično ne grade *sp* hibridizovane orbitale već u koordinacionim kovalentnim vezama učestvuju sa tri, dva ili jednim elektronom sa *p* orbitala. Spareni elektroni sa *s* orbitala kao i dva (VI perioda) ili četiri (VII) *p* elektrona obrazuju izolovane elektronske parove. Elektroni iz sfernosimetričnih *s* orbitala mogu nekad preći na jače vezane i usmerene *p* orbitale i zajedno sa njima obrazovati hibridizovane *sp* veze, mada je to karakteristika prvenstveno elemenata iz II-IV perioda Periodnog sistema.

Iz kvantno-hemijske teorije valentnih veza proizlazi [56] da pri sjedinjavanju atomi grade celine (molekule, strukturne jedinice) čija je energija niža od zbiru energije pojedinačnih atoma. Ovo se javlja usled stvaranja zajedničkih (delokalizovanih) elektronskih orbitala uzajamnim deljstvom najviših elektrona kod atoma koji međusobno interaguju (valentni elektroni). Svakom energetskom nivou izolovanog atoma u kondenzovanoj materiji (kristalnoj ili amorfnoj) odgovara zona dozvoljenih energija. Usled međusobnih interakcija atoma skidaju se degeneracije atomskih orbitala, tako da se nivo sa  $(2t+1)$ -strukom degeneracijom u čvrstom materijalu sa N atoma ceva na  $(2t+1)N$  podnivoa. Naravno za ove podnivoe isto važi

Paulijev princip isključenja, tako da svaki nivo mogu zaposeti samo dva elektrona suprotnih orijentacija spinova. Međutim, zbog veoma male širine zona (reda eV) i velikog broja orbitala, zone se mogu smatrati neprekidnim, odnosno elektroni se nalaze u kvazidegenerisanim stanjima.

*Tabela 5.1.1. Elektronska konfiguracija i strukturno-hemiske karakteristike elemenata sistema Fe-Sb-S-I [56].*

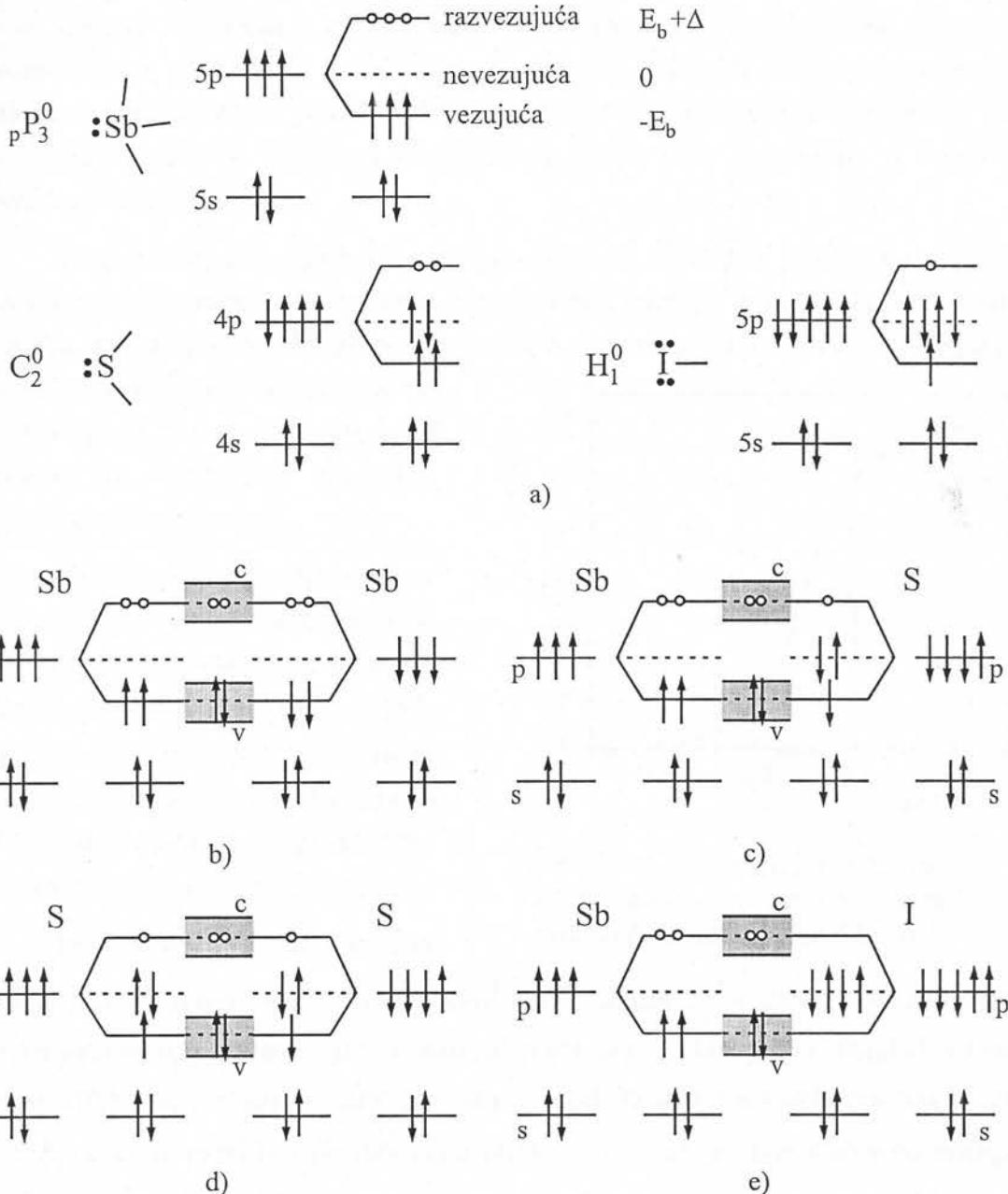
Karakteristika	Va	VIa	VIIa	VIIIb
element	<sub>51</sub> Sb	<sub>16</sub> S	<sub>53</sub> I	<sub>26</sub> Fe
elektronska konfiguracija osnovnog stanja	$5s^2 5p^3$	$3s^2 3p^4$	$5s^2 5p^5$	$4s^2 3d^6$
elektronska konfiguracija pri zasićenim vezama i orijentacije elektronskih spinova	$p^3$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	$p^4$ $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$p^5$ $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$d^6$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$
maksimalan broj veza po atomu	3	2	1	2
optimalni ugao između veza (°)	90-100	100-105	-	
geometrijska struktura	gusto pakovani slojevi	gusto pakovani lanci	dvoatomni molekuli	metal
energija veze molekula (kJ/mol)	300	425	150	100

Prilikom međusobne interakcije atoma pri kondenzaciji materijala javljaju se tri tipa orbitala:

- dublje orbitale (ispod valentnog nivoa), lokalne orbitale nevezanih zajedničkih elektronskih parova i slobodni nevezani (defektni) elektroni ne menjaju značajno energiju u odnosu na energije u atomskom stanju i oni su čvrsto lokalizovani u okviru atoma – nevezajuća stanja,
- valentni elektroni, istih orijentacija spinova u atomu, vezivanjem značajno smanjuju svoju energiju u odnosu na atomska stanja i čine zonu vezujućih energijskih stanja- valentna zona,  $\sigma$  orbitale,
- pobuđena stanja elektrona, sa suprotnom orijentacijom spinova, čine zonu razvezujućih energijskih stanja povećane energije u odnosu na atomska stanja- provodna zona,  $\sigma^*$  orbitale.

Davis i Mott su ukazali [57] i na postojanje u periodičnom polju i parno zauzetih elektronskih orbitala. Na njima se elektroni odbijaju energijom ( $U_{LP}$ ) koja se zove

energija uzajamnog deljstva elektrona i jednaka je razlici između ionizacione energije i energije elektronskog afiniteta.



Slika 5.1.3. Elektronska struktura atoma a) i zonski dijagram vezanih atoma kod mogućih veza pri formiranju idealnog stakla tipa Sb-S-I:  
b) Sb-Sb, c) Sb-S, d) S-S i e) Sb-I veze.

U staklima iz sistema Sb-S-I valentne i provodne zone nastaju vezivanjem  $p$  atomskih orbitala atoma konstituenata. Kako su sve veze u staklu tipa Sb-Sb, Sb-S, S-S ili Sb-I, šematski prikaz izgradnje ovih zona je dat na slici 5.1.3. Orbitale  $s$  elektrona kao i elektronski parovi (nevezivajuća stanja) se kod nedefektnih atoma ne vezivaju međusobno već ostaju lokalizovani za atom. Do vezivanja dolazi između popunjениh vezujućih  $p$  orbitala ( $\sigma$ ) koji čine valentnu zonu materijala, kao i kod

potpuno praznih razvezujućih  $p$  orbitala ( $\sigma^*$ ) koji grade potpuno praznu provodnu zonu (pri idealnom slučaju i apsolutnoj nuli). Interakcije između atoma su toliko jake da se između vezujućih i razvezujućih delokalizovanih orbitala javlja energijski procep reda eV, tako da se formira poluprovodnički materijal. Kako jednovalentni I prekida mrežnu strukturu stakla, elektronski parovi koji nastaju pri kovalentnoj vezi Sb i I najverovatnije formiraju lokalizovana stanja koja se javljaju u repovima provodne i valentne zone.

Visoka透parencija halkogenidnih stakala u IC oblasti je uslovljena malom energijom elektromagnetskog zračenja, koja je ispod energije pukotine pokretljivosti i ne može izazvati prenos elektrona iz valentne u provodnu zonu. Tek kada se energija fotona približi energiji procepa, javlja se apsorpcija fotona i aktivacija elektrona iz valentne u provodnu zonu (apsorpciona ivica).

Kratkotalasna granica spektra transparencije kod halkogenidnih amorfnih poluprovodnika se može podeliti u tri oblasti (slika 5.1.4) [58-61] koje nastaju usled tri različita mehanizma prenosa nanelektrisanja iz valentne u provodnu zonu pri interakciji sa elektromagnetnim zračenjem.

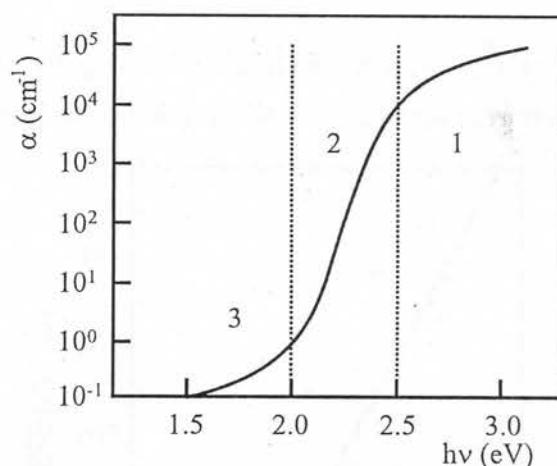
Prema Taucu [59] u oblasti sa

velikim koeficijentom apsorpcije ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , oblast 1 na slici 5.1.4) apsorpcija elektromagnetskog zračenja je uslovljena prelazom elektrona iz delokalizovanih (rasplinutih) stanja valentne zone ( $E \leq E_V$ ) u delokalizovana stanja provodne zone ( $E \geq E_C$ ). Zbog približno paraboličnog oblika zavisnosti gustine stanja od energije iznad  $E_C$  i ispod  $E_V$ , frekventna zavisnost koeficijenta apsorpcije se može opisati jednačinom:

$$\alpha(\nu) = A \frac{[h\nu - (E_C - E_V)]^2}{h\nu} \quad (5.1.1)$$

gde je  $A$  konstanta sistema.

Drugi mehanizam koji utiče na apsorpciju u ovoj oblasti apsorpcije ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  oblast 1 na slici 5.1.4) je prenos elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone ( $E \geq E_C$ ) ili iz delokalizovanih



Slika 5.1.4. Zavisnost apsorpcionog koeficijenta od energije fotona za tipično halkogenidno staklo [58].

stanja valentne zone ( $E \leq E_V$ ) u lokalizovana stanja u repu provodne zone. Devis i Mot su gustine stanja u repovima aproksimirali linearnom funkcijom energije [62], tako da se apsorpcioni koeficijenti za ova dva preskoka mogu napisati jednačinama:

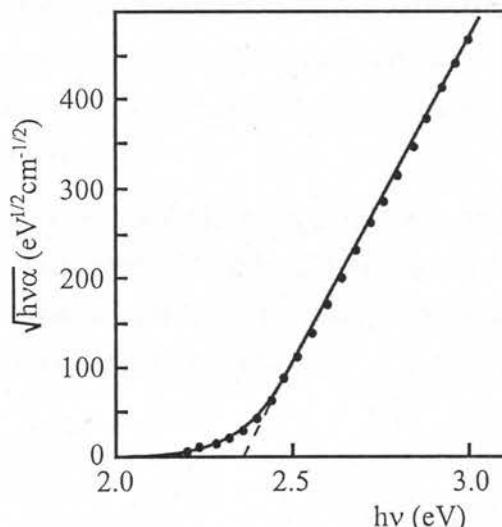
$$\alpha(\nu) = \alpha_o \frac{[h\nu - (E_A - E_V)]^2}{h\nu \Delta E_{lok}} \quad (5.1.2)$$

$$\alpha(\nu) = \alpha_o \frac{[h\nu - (E_C - E_B)]^2}{h\nu \Delta E_{lok}} \quad (5.1.3)$$

gde je  $\Delta E_{lok} = E_C - E_A = E_B - E_V$  energijska širina prodiranja lokalizovanih stanja unutar zabranjene zone.

Kako su jednačine (5.1.1)-(5.1.3) istog oblika, grafički prikaz  $\sqrt{\alpha h\nu}$  u funkciji od  $h\nu$  (slika 5.1.5) omogućava da ekstrapolacijom linearnog kraja zavisnosti do preseka sa abscisom [62], dobijemo širinu optički zabranjene zone  $E_{opt} = E_C - E_V$ . Drugu mogućnost ocene širine optičko zabranjene zone dao je Štuke [63]. Ustanovio je da kod mnogih amorfnih poluprovodničkih zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent apsorpcije reda  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Sa druge strane rezultati merenja fotoprovodnosti dobro koreliraju sa veličinom  $E_{opt}$  koja se dobija kao energija pri kojem apsorpcioni koeficijent iznosi upravo  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Zato se ovaj kriterijum široko koristi za ocenu optički zabranjene zone amorfničkih poluprovodnika. Međutim, na ovaj način dobijene energije su uvek za  $0.1 - 0.2 \text{ eV}$  veće od optičke širine dobijene grafičkom ekstrapolacijom [46].

Oblast ispod  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (oblast 2 na slici 5.1.4) karakteriše eksponencijalan pad koeficijenta apsorpcije sa smanjivanjem energije upadnog fotona. Mehanizam apsorpcije se opisuje preskocima elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja dna provodne zone i delokalizovanih stanja pri vrhu valentne



Slika 5.1.5. Kraj apsorpcije amorfognog  $As_2S_3$  pri sobnoj temperaturi [54].

u rep provodne zone. Koeficijent apsorpcije se može opisati Urbanovom jednačinom [64]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_o e^{-\gamma \frac{E_{opt} - h\nu}{kT}} \quad (5.1.4)$$

gde je  $\gamma$  konstanta materijala, a predeksponent  $\alpha_o$  predstavlja koeficijent apsorpcije pri rezonantnoj apsorpciji ( $h\nu = E_{opt}$ ).

Ispod vrednosti  $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$  (oblast 3 na slici 5.1.4) pojavljuje se još jedan lom u karakteristici koeficijenta apsorpcije. Za niže vrednosti  $\alpha$  se može opisati jednačinom:

$$\alpha(\nu) = C e^{\frac{h\nu}{E_t}} \quad (5.1.5)$$

gde je  $E_t > kT/\gamma$ . Ova apsorpcija se objašnjava prelazima nosilaca nanelektrisanja unutar zabranjene zone. Zbog izuzetno male pokretljivosti nanelektrisanja i ova apsorpcija je malog intenziteta. Strmina zavisnosti apsorpcionog koeficijenta u ovoj oblasti bitno zavisi od savršenosti strukture stakla [56].

Jedna od mogućih tehnika za određivanje koeficijenta apsorpcije je merenje transparencije i refleksije tankih planparalalnih ploča [65-67]. Za slučaj višestruke refleksije pri normalnom upadnom zraku talasna optika daje sledeće jednačine za koeficijent refleksije (R), transparencije (T) i apsorpcije (A) [68]:

$$R = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1 - r e^{-\alpha d}} \quad (5.1.6)$$

$$T = \frac{(1-r)^2 r e^{-\alpha d}}{1 - r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.1.7)$$

$$A = (1-r) \frac{1 - e^{-\alpha d}}{1 - r e^{-\alpha d}} \quad (5.1.8)$$

gde je sa r obeležen koeficijent jednostrukе refleksije

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.1.9)$$

a k- indeks apsorpcije. On se može zanemariti za  $\lambda < 10 \mu\text{m}$  i  $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Prema ovim uslovima se koeficijent apsorpcije može izraziti

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (5.1.10)$$

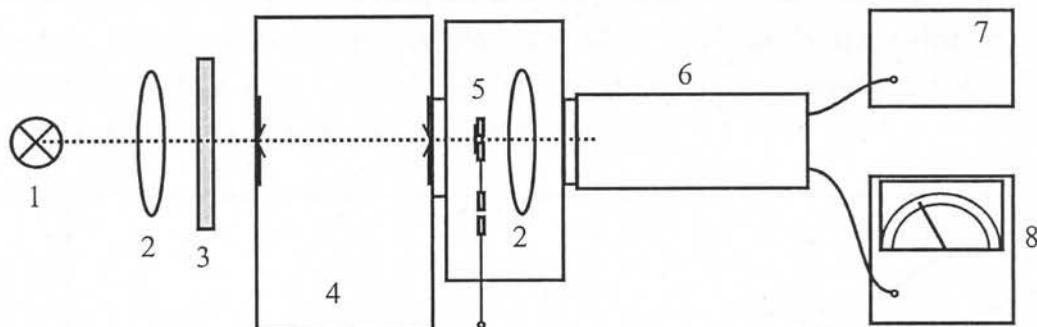
gde je  $d$  debljina planparalelne pločice.

Ukoliko se radi o materijalima sa malim koeficijentom refleksije i velike transmitivnosti (mala debljina ploče) jednačina (5.1.10) se može aproksimativno napisati

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (5.1.11)$$

Znači da se može merenjem samo transparencije planparalelnih tankih ploča dobiti veličina apsorpcionog koeficijenta poluprovodničkog materijala.

Za merenje transparentnog spektra uzoraka u vidljivom opsegu (do 800 nm) korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 5.1.6. Kao izvor svetlosti služi snažna lampa sa usijanim vlaknom. Kroz širokopojasni filter (VG5 za 400-600 nm i OG5 za 600-800 nm) svetlost ulazi u monohromator SPM2 (Carl Zeiss Jena) sa optičkom rešetkom (650 zareza po mm, osnovnim refleksom na 650 nm). Pri izlazu monohromatska svetlost se sukscesivno propušta kroz uzorak zalepljen za držać određenog otvora ( $\Phi \approx 3$  mm) ili kroz prazan držać istog otvora. U prvom slučaju se meri fotostruja transmitovane, a u drugom upadne svetlosti. Fotomultiplikator EMI 9684B (fotokatoda S-20) je priključen na izvor visokog napona, a fotostruju se meri prigodnim DC multimetrom Philips RM 2436/06.

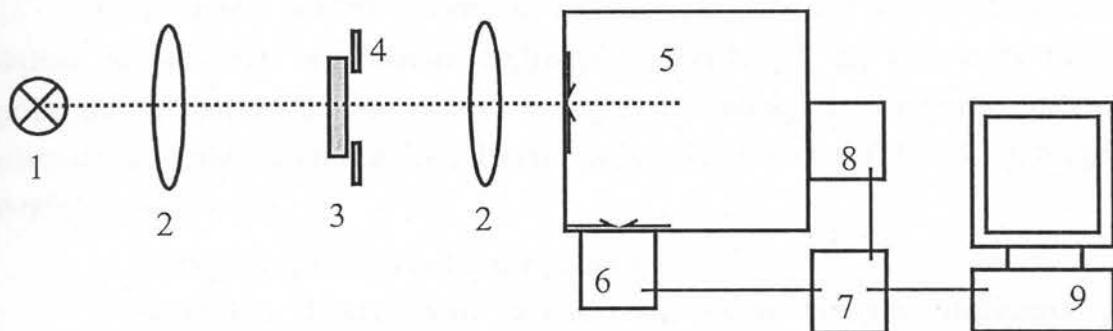


Slika 5.1.6. Šema uređaja za merenje transparencije u vidljivoj oblasti.

1- sijalica, 2- kondenzorska sočiva, 3- širokopojasni filter, 4- monohromator,  
5- držać uzoraka, 6- fotomultiplikator, 7- izvor visokog napona, 8- merač fotostruje

Merenje transparencije za blisku IC oblast 800-1600 nm vršeno je na aparatu šematski prikazanom na slici 5.1.7. Šema je slična kao i aparature za vidljivu oblast samo što se za detekciju zračenja koristi Ge fotodioda čija spektralna osetljivost omogućava registrovanje većih talasnih dužina od fotomultiplikatora. Signal iz Ge fotodiode se pojačava, digitalizuje i odvodi u računar. Program računara rukovodi radom monohromatora i prijema i akvizicije mernih podataka.

Refleksioni IC spektri u srednjoj oblasti (2500-10000 nm) su snimljeni na spektrometru Perkin-Elmer Infracord na nosaču od KBr.

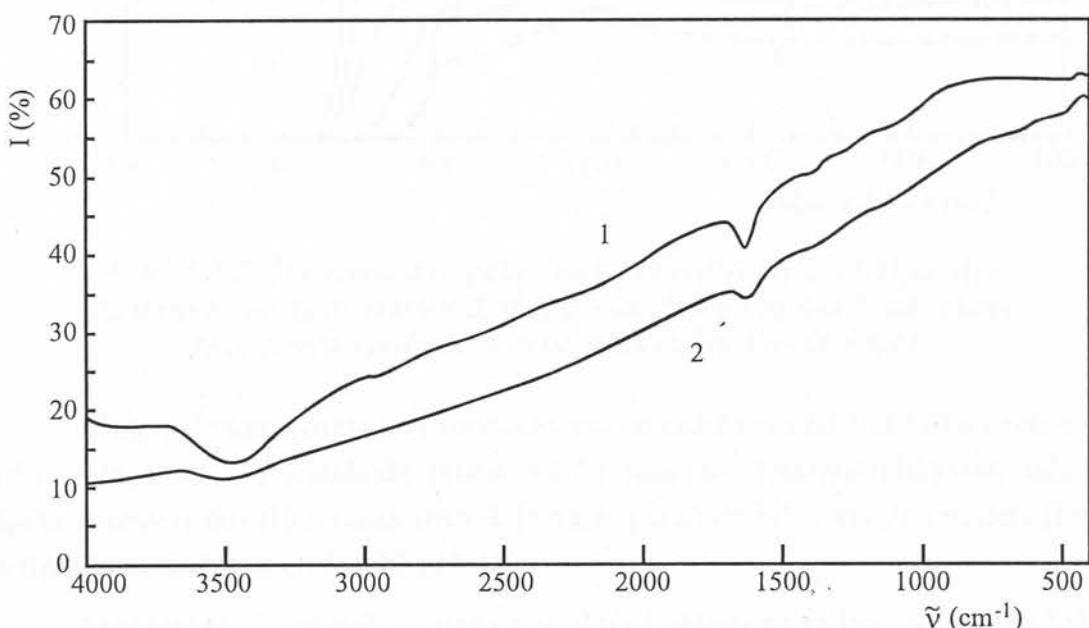


Slika 5.1.7. Šema mernog uređaja za merenje transparentnog spektra u bliskoj IC oblasti (do 1600 nm). 1- izvor zračenja, 2- kondenzori, 3- uzorak, 4- dijafragma, 5- monohromator, 6- Ge fotodioda, 7- pojačavač i interfejs, 8- step motor, 9- kompjuter.

## 5.2. Transparencija stakala sistema



**R**efleksioni spektrovi uzorka u srednjoj IC oblasti sa prisustvom gvožđa od 0 i 1 at % su prikazani na slici 5.2.1. Primetan je širok opseg transparencije u IC oblasti ( $2.5 - 20 \mu\text{m}$ ) i odsustvo apsorpcije usled eventualnih prisustava kristalnih centara. Dva apsorpciona pika, vidljiva na spektrima, su posledice optičke aktivnosti nosača za snimanje. Naime apsorpcioni pik na oko  $3450 \text{ cm}^{-1}$  se javlja usled prisustva apsorbovane vode u KBr i posledica je apsorpcije O-H veze molekula vode. Pik na oko  $1600 \text{ cm}^{-1}$  potiče od prisustva OH grupe u podlozi.

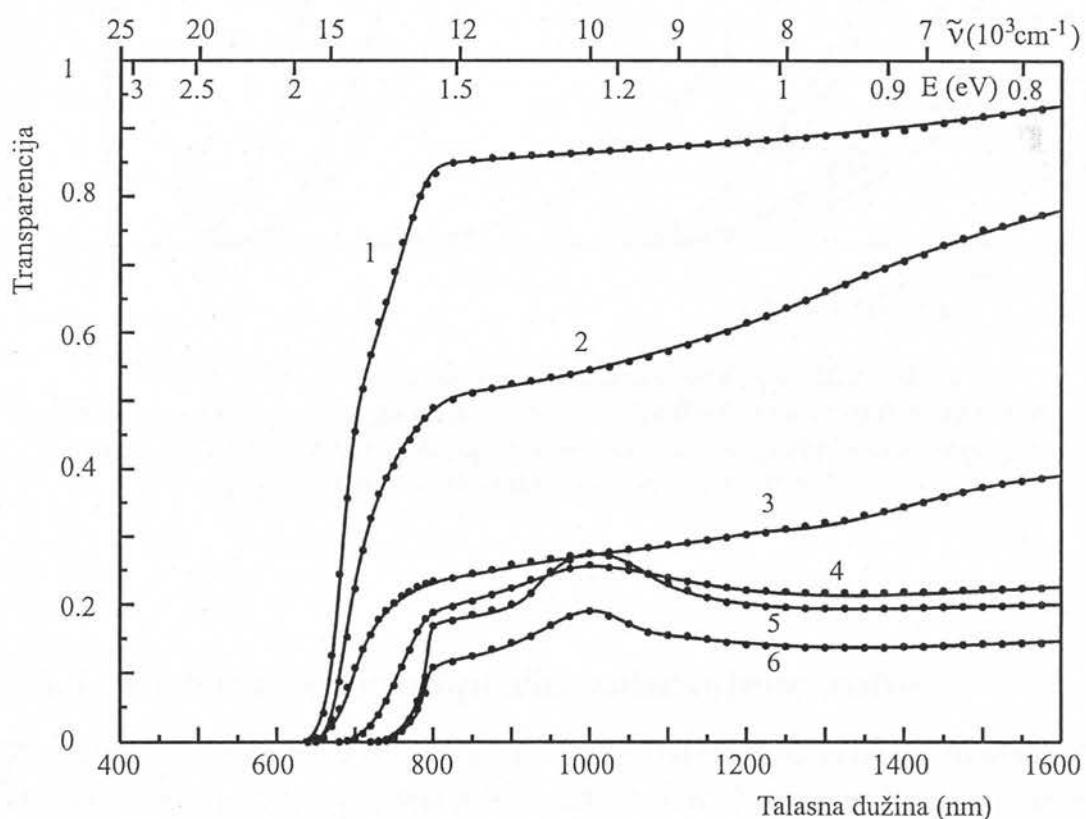


Slika 5.2.1. IC refleksioni spektrovi stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$ : 1) 0 i 2) 1 at % Fe na sobnoj temperaturi.

## I. Gut: Fizičke osobine nekrystalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I -80-

Transparentni spektri u vidljivoj i bliskoj IC oblasti ( u intervalu talasnih dužina od 400-1600 nm) stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ , za  $x \leq 1$  at % Fe, su prikazani na slici 5.2.2. [69] Oni su snimljeni na sobnoj temperaturi za debljine planparalelnih pločica od oko 0.1-0.15 mm (najmanje debljine u Tabeli 5.1.). Na prvi pogled je vidljivo:

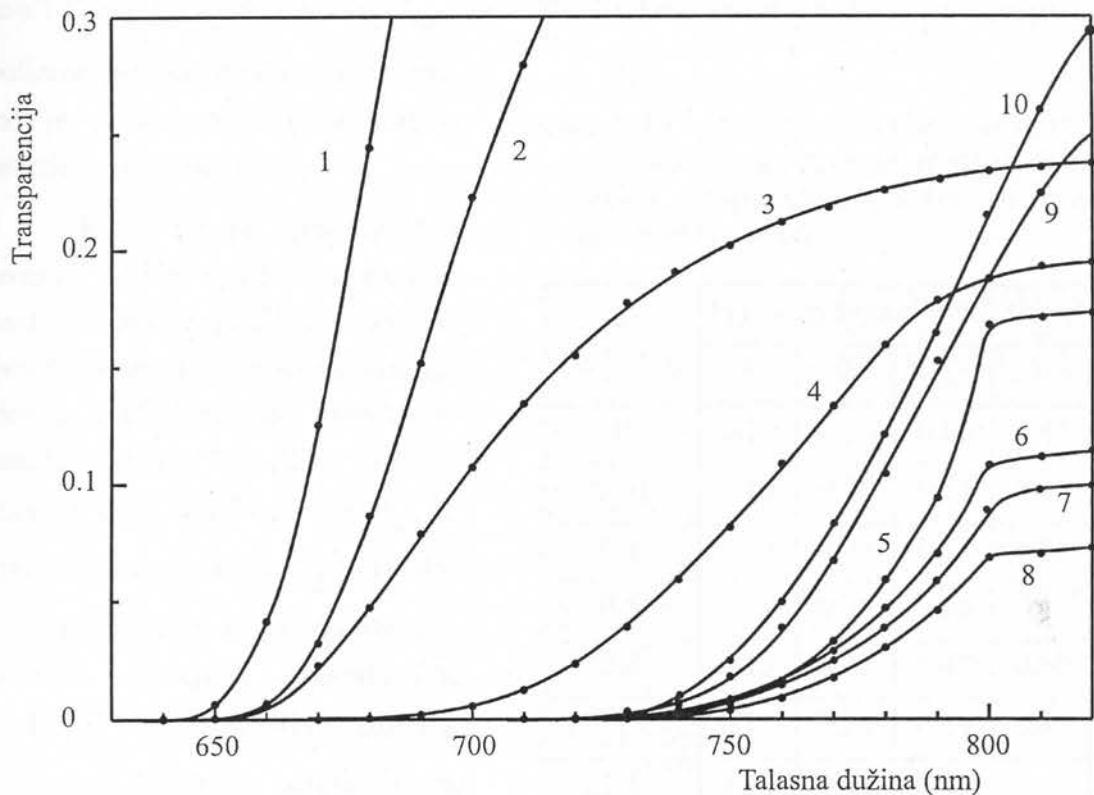
- postojanje jasne kratkotalasne granice,
- pomeranje kratkotalasne granice ka većim talasnim dužinama pri povećanju sadržaja Fe u staklu,
- smanjenje veličine transparencije pri povećanju koncentracije Fe i
- povišenje transparencije pri  $\sim 1000$  nm za veće sadržaje Fe.



Slika 5.2.2. Transparentni spektri stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za ideo Fe od 1) 0; 2) 0.01; 3) 0.1; 4) 0.5; 5) 0.8 i 6) 1 at % na sobnoj temperaturi prikazano za najtanja stakla Tabela 5.4.1)

Zbog male transparencije uzoraka sa većim sadržajem od 1 at % Fe i relativno niske osetljivosti Ge fotodiode (slika 5.1.7.) naspram fotomultiplikatora, nije se uspelo napraviti dovoljno tanak uzorak (uzorak puca) da bi se mogli snimiti njihovi transparentni spektri u bliskoj IC oblasti.

Apsorpcione ivice svih uzoraka u vidljivoj oblasti su prikazani na slici 5.2.3. Neuobičajen je porast transparencije i pomeranje prema manjim talasnim dužinama apsorpcione ivice za stakla sa prisustvom Fe većim od 2 at %.



Slika 5.2.3. Kratkotalasni kraj transparentnih spektara stakala

$\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za udeo Fe od 1) 0; 2) 0.01; 3) 0.1; 4) 0.5; 5) 0.8; 6) 1; 7) 1.5; 8) 2; 9) 3 i 10) 5 at % na sobnoj temperaturi prikazano za najtanje pločice ispitivanih stakala (videti u Tabeli 5.3.1.)

### 5.3. Procena širine optički zabranjene zone

Za procenu širine optički zabranjene zone stakala snimljeni su transparentni spektri tankih pločica početne debljine oko 1 mm. Brušenje materijala je vršeno abrazivnim sredstvima različitih granulacija zrna (200-28  $\mu\text{m}$ ). Poliranje do visokog ogledalskog sjaja je vršeno pomoću praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine zrna 0.3  $\mu\text{m}$  na svilenoj tkanini. Pločice su se stanjivale i za sve uzorke snimljena transparencija za pločice oko 4 različite debljine, do najtanje od oko 0.1 mm. Debljine uzoraka su date u Tabeli 5.3.1. Na osnovu izmerenih transparencija na kratkotalasnoj strani propusnog spektra stakala korišćenjem jednačine (5.1.11) određene su spektralne distribucije koeficijenta apsorpcije za uzorke različitih debljina. Ovi spektri su prikazani na slikama 5.3.1.-5.3.10. za različite koncentracije Fe između 0 i 5 at %. Primetno je da i sa najmanjom debljinom pločica ( $\sim 0.1$  mm) apsorpcioni koeficijent dugotalasne apsorpcione trake jedva prelazi vrednost od  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Da bi se postigao potreban uslov od

$\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  za određivanje  $E_{opt}$  metodom Štukea, verovatno bi trebalo preparirati polirane pločice debljine reda  $\mu\text{m}$ , što je zbog krtosti ovih stakala praktično neizvodljivo.

Kako bi se ipak izvršila procena širine optički zabranjene zone, vršena je grafička ekstrapolacija linearne dela krive apsorpcionog koeficijenta do preseka sa talasnom osom [70]. Pošto različite debljine daju različit presek  $\lambda_g$ , tj. kratkotalasnu granicu  $E_g$ , pokušano je iznalaženje korelacije između grafički dobijene pojedinačne vrednosti  $E_g$  i debljine uzorka. Nesporna linearna korelacija sa faktorom korelacije  $R > 0.984$  je vidljiva na slici 5.3.11. za uzorce sastava ispod 1 % Fe i na slici 5.3.12. za uzorce većeg sadržaja Fe. Za širinu optički zabranjene zone

$E_{opt}$  se uzima ekstrapolisana vrednost linearne zavisnosti za nultu debljinu uzorka, tj. pri preseku prave sa  $E_g$  osom.

Zavisnost energije širine optički zabranjene zone, dobijene ekstrapolacijom kratkotalasne granice na nultu debljinu pločica, od sadržaja Fe u staklima je prikazana na slici 5.3.13. i u Tabeli 5.3.2. Vidi se da je i kod  $E_{opt}$  kao i kod većine termičkih parametara prisutna izmena tendencije promena parametara sistema na koncentraciji Fe od blizu 1 at %. Do ove vrednosti širina optički zabranjene zone se sa povećanjem koncentracije Fe smanjuje sa 1.853 eV na 1.625 eV (za 0.8 at % Fe) i može se predstaviti linearnom funkcijom

$$E_{opt}(\text{eV}) = 1.850(2) - 0.280(4) \cdot x \quad 0 < x < 1 \text{ at \% Fe} \quad (5.3.1)$$

Za veće koncentracije širina optički zabranjene zone se povećava sa povišenjem sadržaja Fe u staklima i dosta se može predstaviti linearnom funkcijom

$$E_{opt}(\text{eV}) = 1.587(5) + 0.014(2) \cdot x \quad 1 \leq x \leq 5 \text{ at \% Fe} \quad (5.3.2)$$

Tabela 5.3.1. Debljine uzoraka planparalelnih pločica za merenje transparentcije stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.

x (at % Fe)	krive/debljina pločice (mm)			
	1	2	3	4
0	0.10	0.26	0.66	1.45
0.01	0.15	0.29	0.53	0.95
0.1	0.13	0.32	0.57	0.85
0.5	0.11	0.38	0.66	-
0.8	0.13	0.21	0.42	0.60
1	0.11	0.20	0.39	0.85
1.5	0.36	0.53	0.86	-
2	0.115	0.24	0.36	0.83
3	0.11	0.23	0.41	0.85
5	0.14	0.35	0.58	-

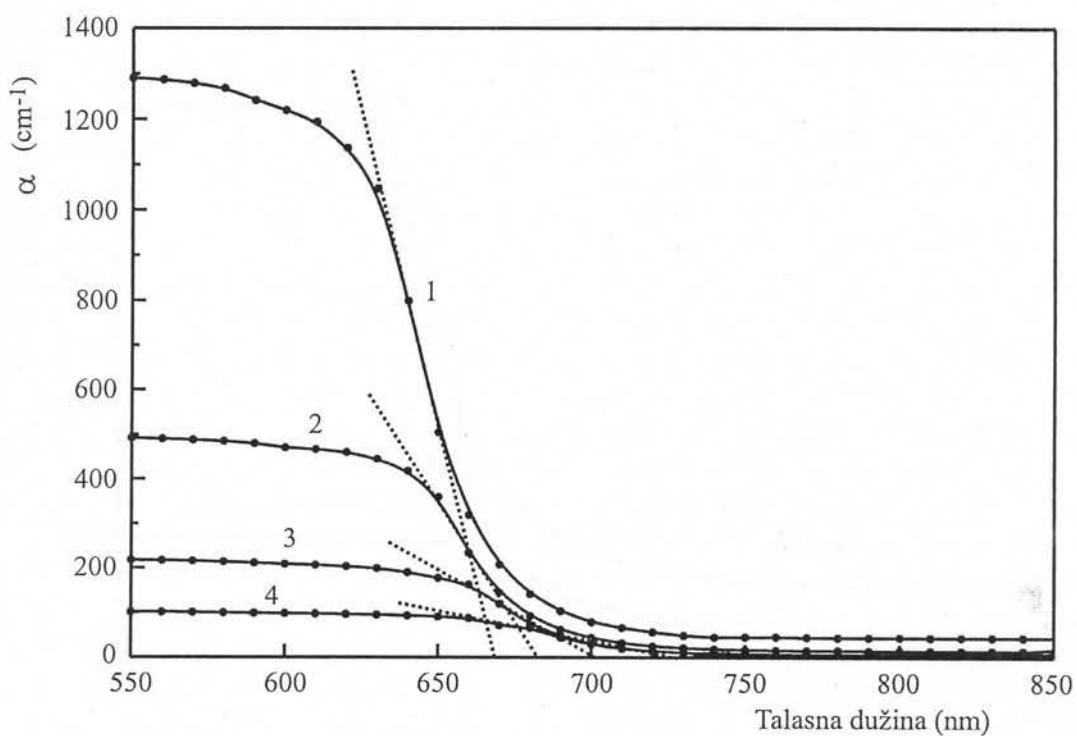
Tabela 5.3.2. Vrednosti širine optički zabranjene zone na sobnoj temperaturi za stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  sa različitim sadržajem Fe, dobijene ekstrapolacijom na nultu debljinu.

x at % Fe	0	0.01	0.1	0.5	0.8
E <sub>opt</sub> (eV)	1.853 (2)	1.845 (5)	1.819 (10)	1.711 (7)	1.625 (11)
x at % Fe	1	1.5	2	3	5
E <sub>opt</sub> (eV)	1.602 (15)	1.611 (23)	1.607 (12)	1.632 (13)	1.653 (10)

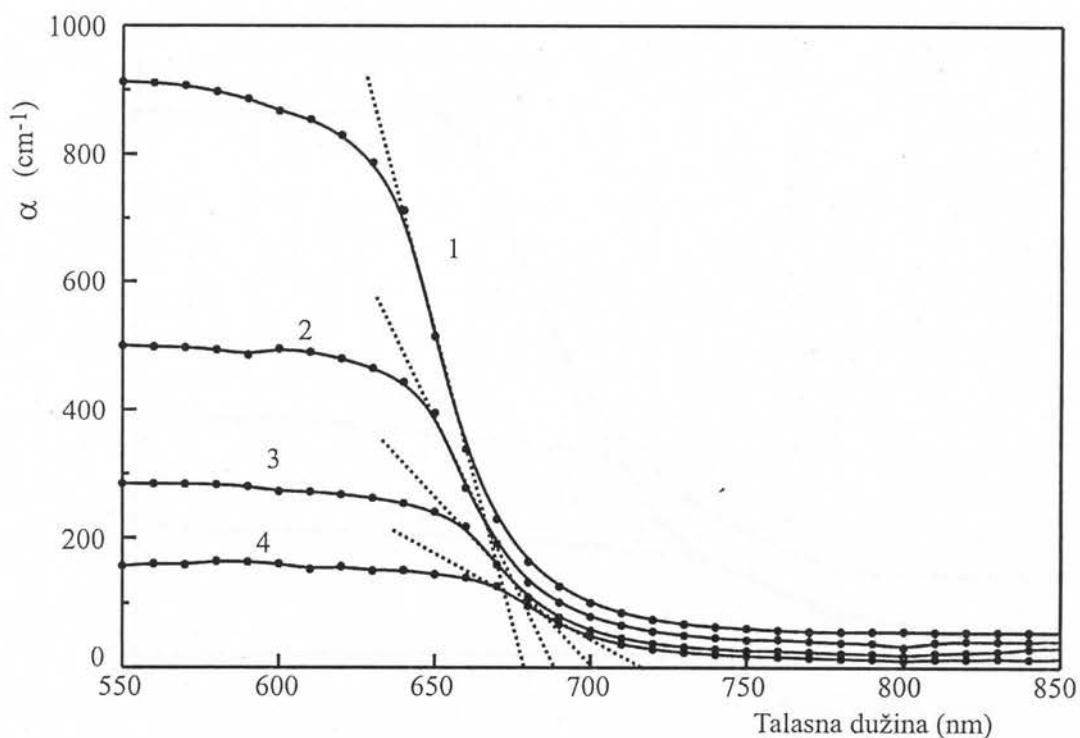
Na slici 5.2.2. na talasnim dužinama iznad apsorpcione ivice (oko 1000 nm) za koncentracije Fe od 0.5 i 1 at %, a naročito kod uzorka sa 0.8 at %, u transparentnom spektru se pojavljuje traka sa nešto povećanom transparencijom. Ona ne može nastati od primesnih nivoa, jer bi to prouzrokovalo preskoke na ili sa primesnog nivoa, što bi dovelo do smanjivanja transparencije. Kratkotalasni kraj ove trake prati oblik apsorpcione ivice i ukazuje na postojanje drugih strukturnih jedinica unutar materijala. Kada se grafički proceni širina optički zabranjene zone za x=0.8 at % (slika 5.3.14), na osnovu  $\lambda'_g = 975 \text{ nm}$  dobija se

$$E'_{opt} = 1.27 \text{ eV} \quad (5.3.3)$$

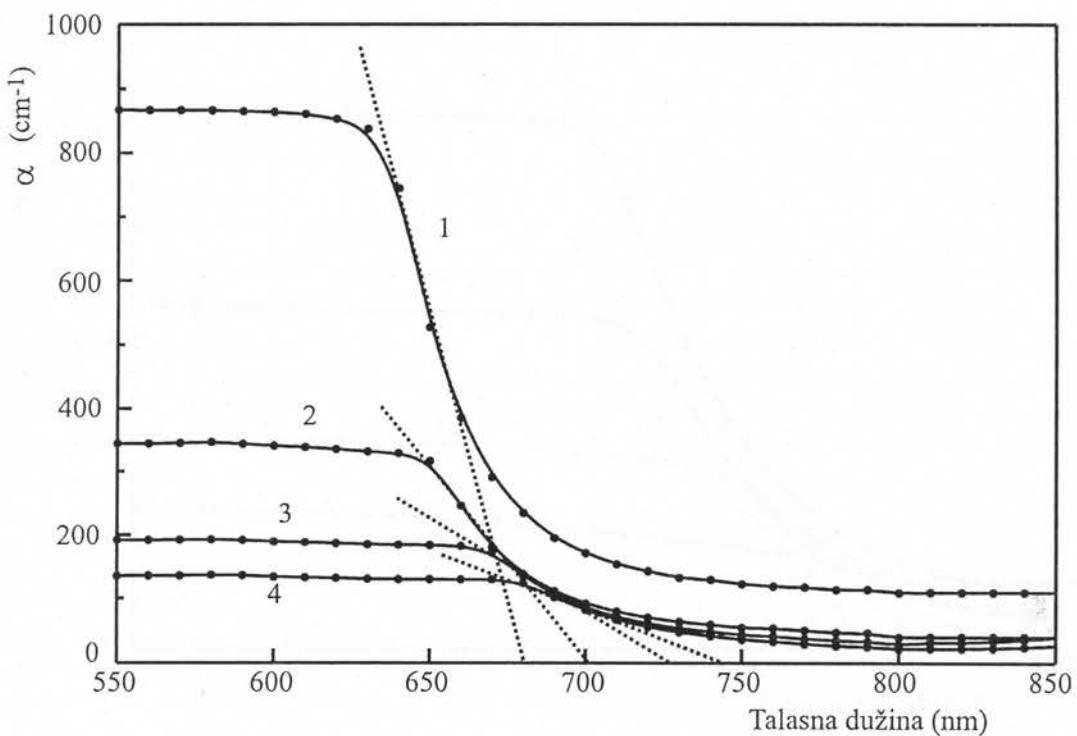
Moguće je da ova apsorpciona ivica pripada već pomenutim sitnodispergovanim centrima, koji su vidljivi optičkim mikroskopom. Smanjivanje transparencije iznad apsorpcione ivice ovih centara se može objasniti disperzijom svetlosti na njihovoj granici. Usled razlike u indeksima prelamanja tih dveju sredina na granici dolazi do prelamanja svetlosti i do njene eliminacije iz paralelnog upadnog snopa (a ne do njene apsorpcije).



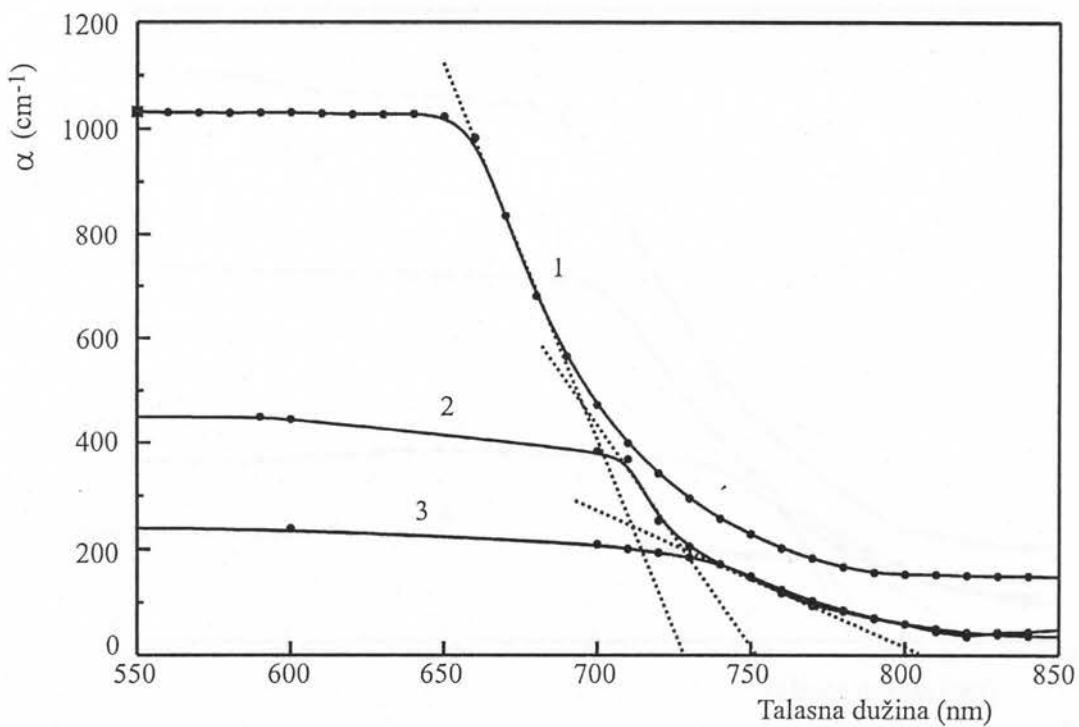
Slika 5.3.1. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



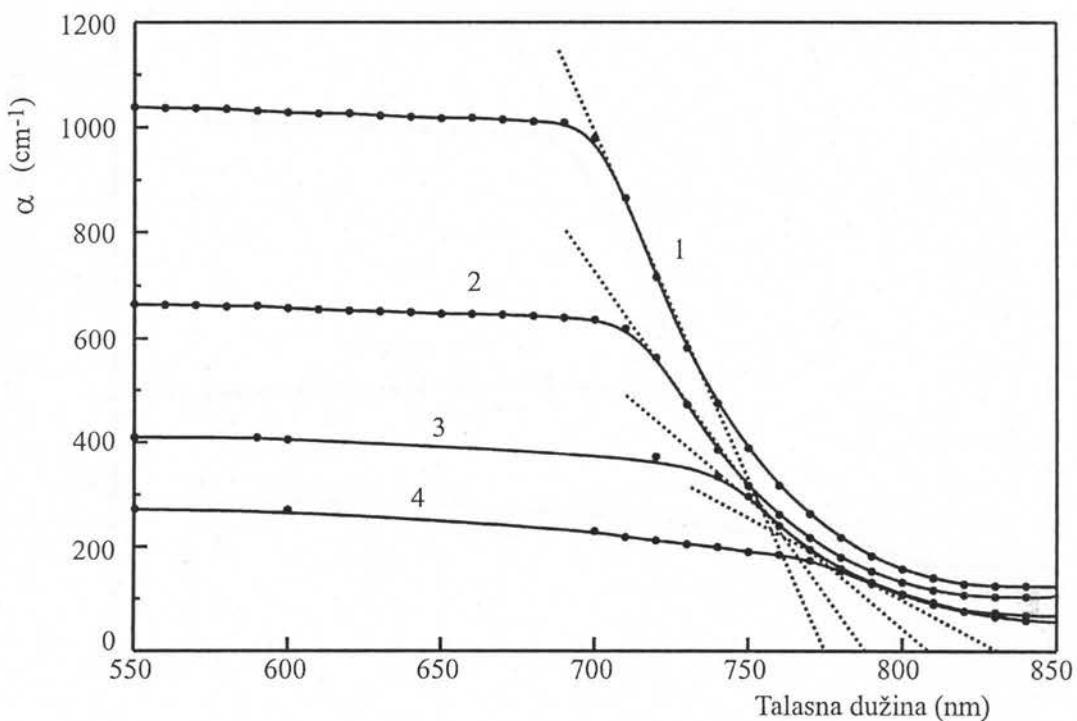
Slika 5.3.2. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.01$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



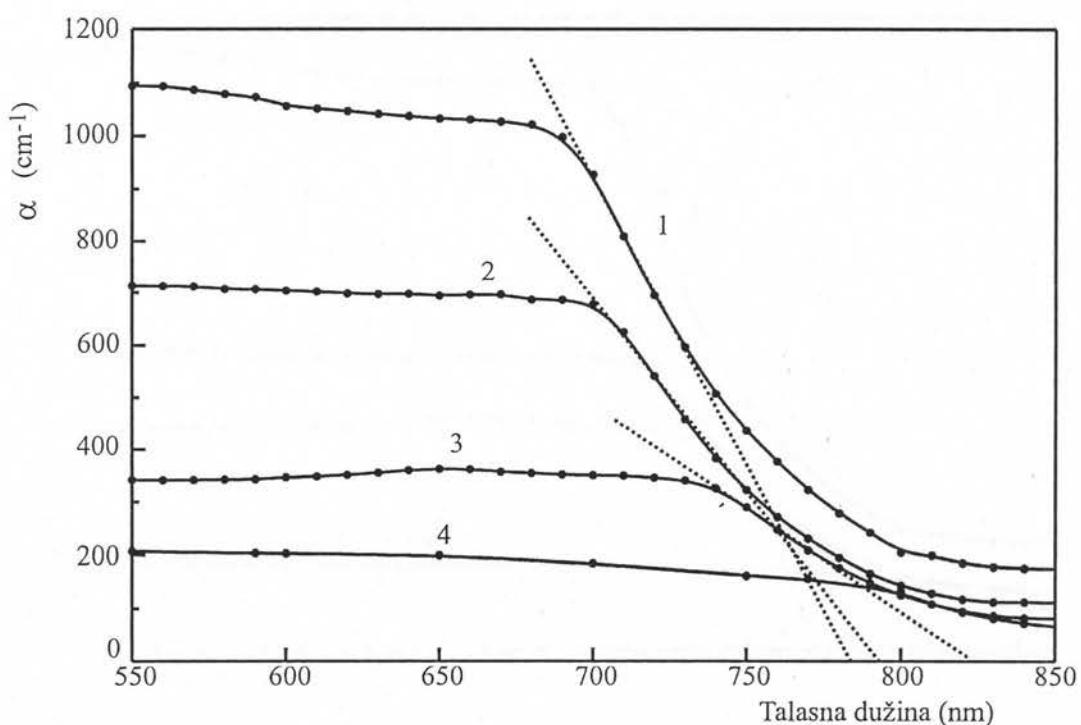
Slika 5.3.3. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.1$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



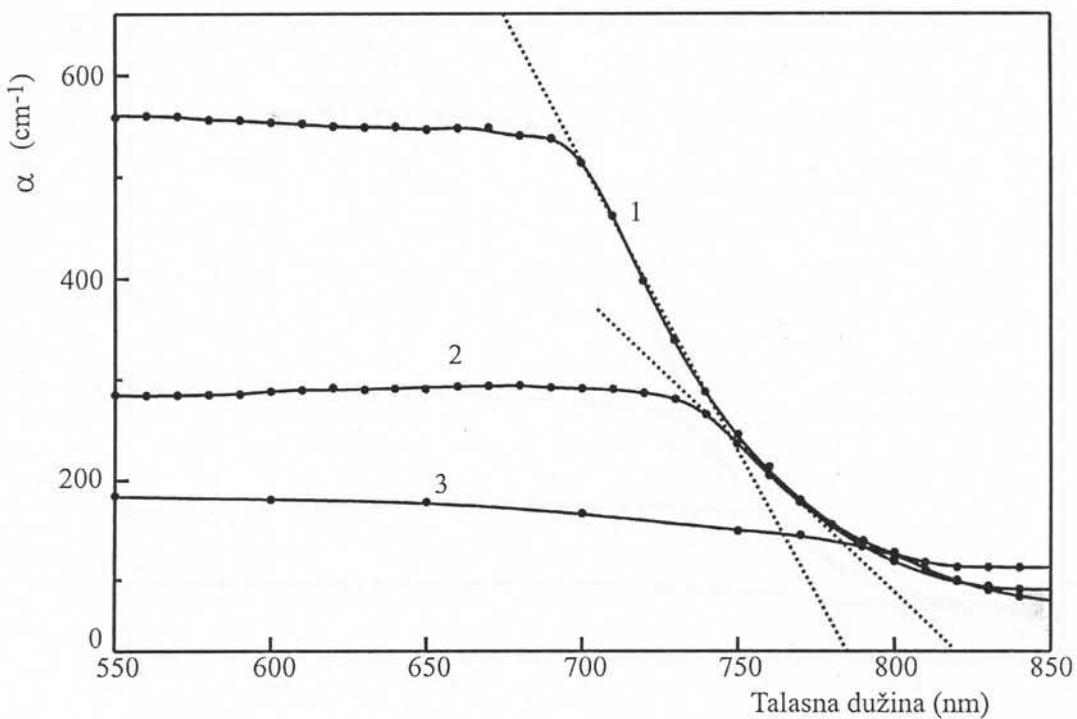
Slika 5.3.4. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.5$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



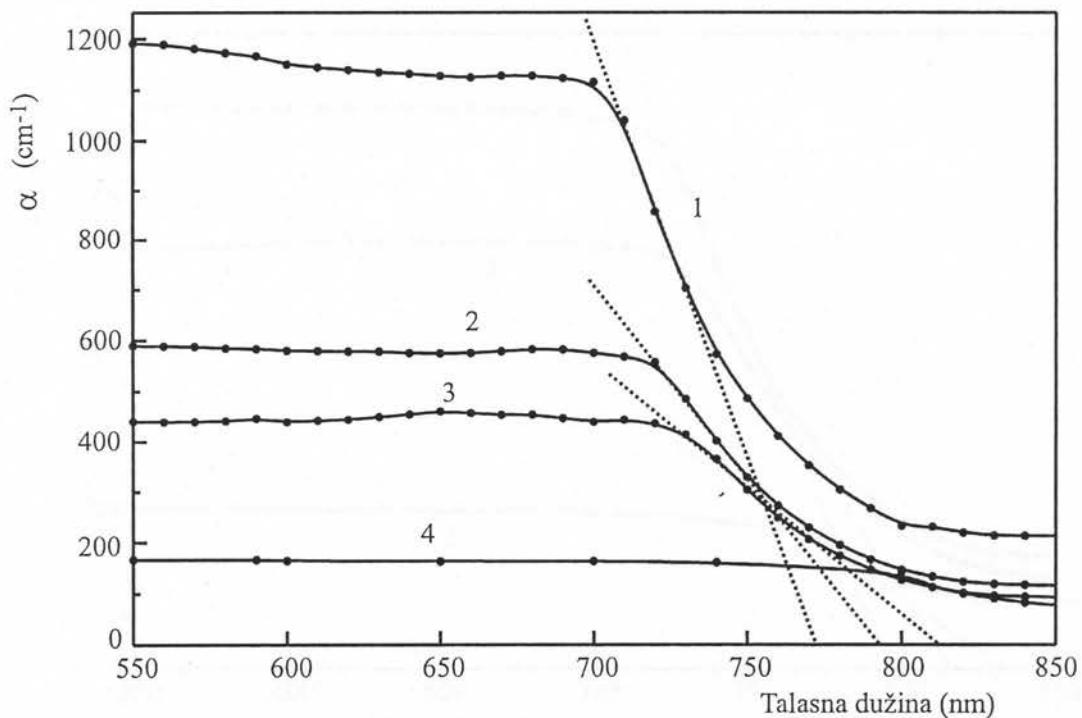
Slika 5.3.5. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  at % Fe na sobnoj temperaturi.



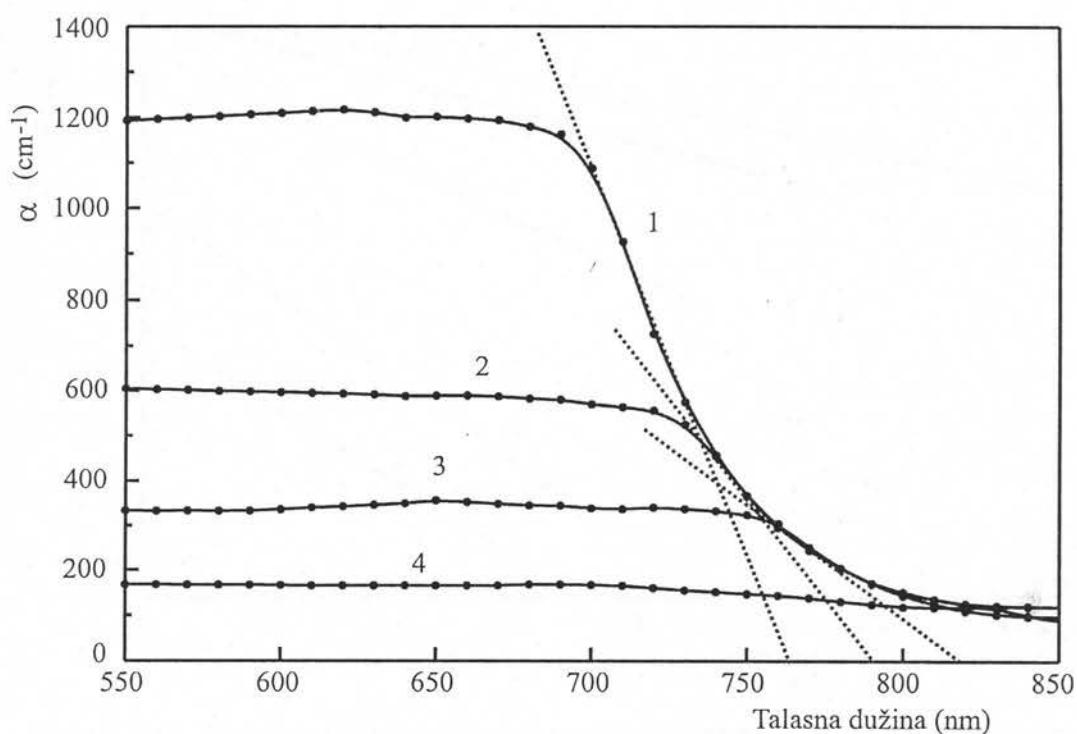
Slika 5.3.6. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  at % Fe na sobnoj temperaturi.



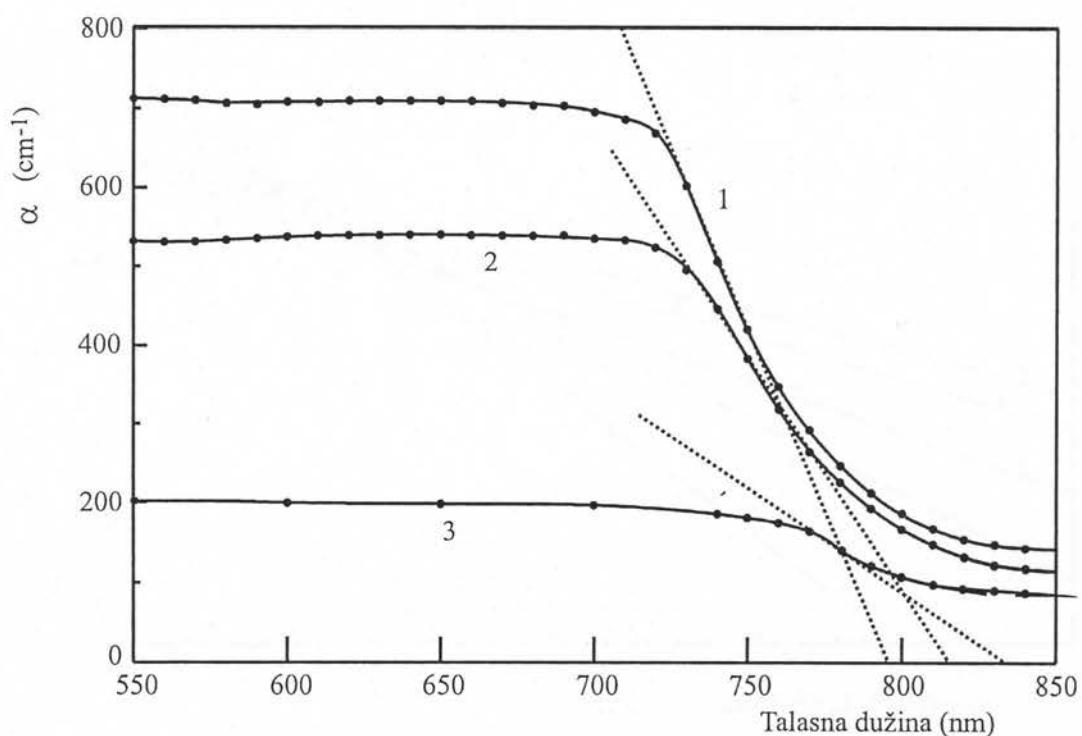
Slika 5.3.7. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1.5$  at % Fe na sobnoj temperaturi.



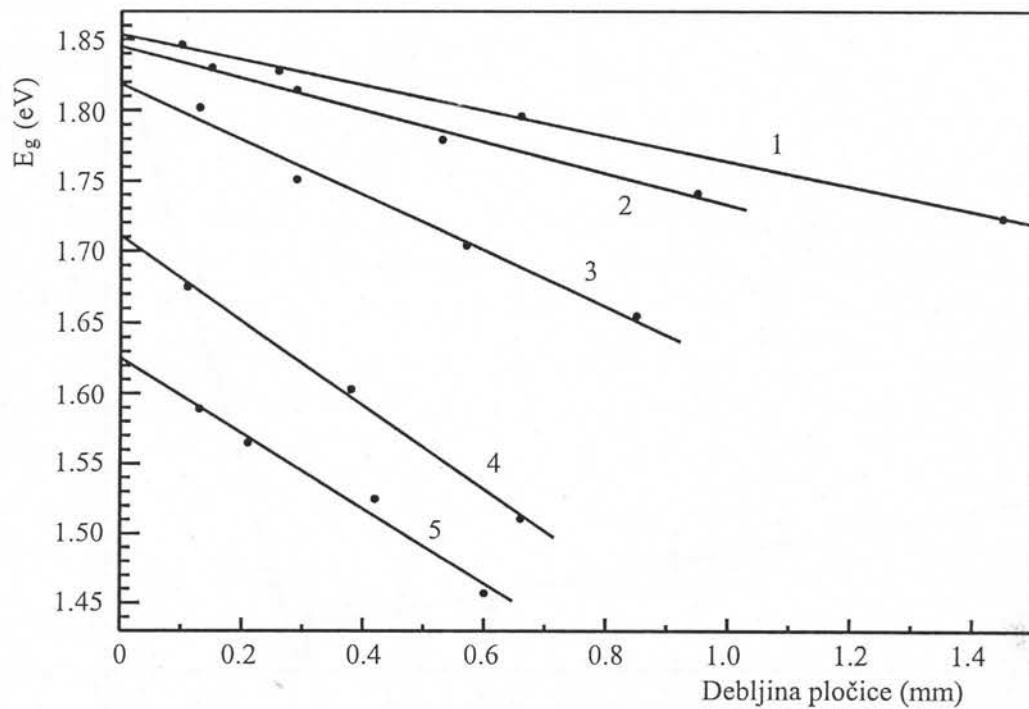
Slika 5.3.8. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=2$  at % Fe na sobnoj temperaturi.



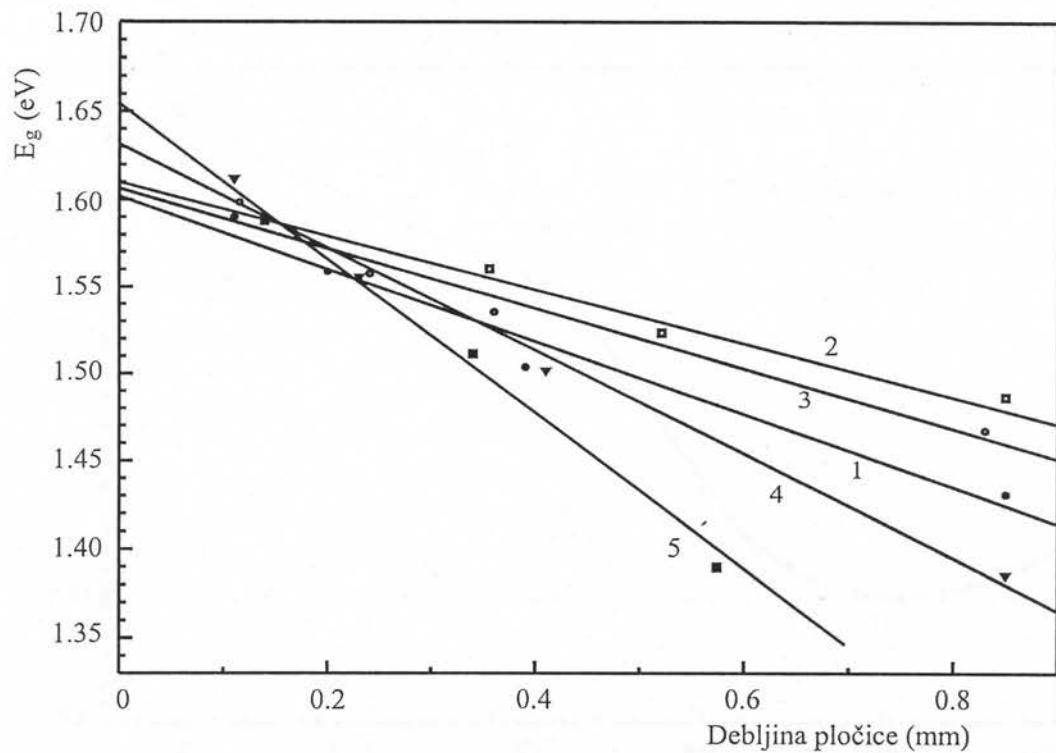
Slika 5.3.9. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=3$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



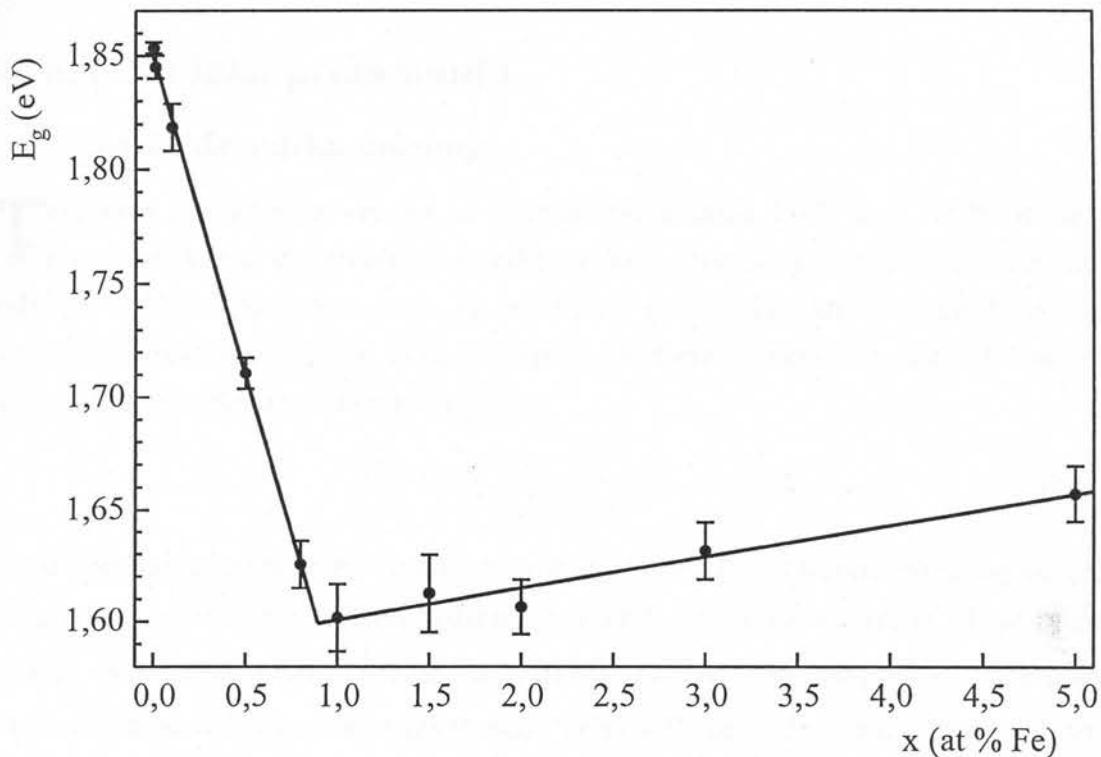
Slika 5.3.10. Distribucija koeficijenta apsorpcije kod stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=5$  at % Fe na sobnoj tempearaturi.



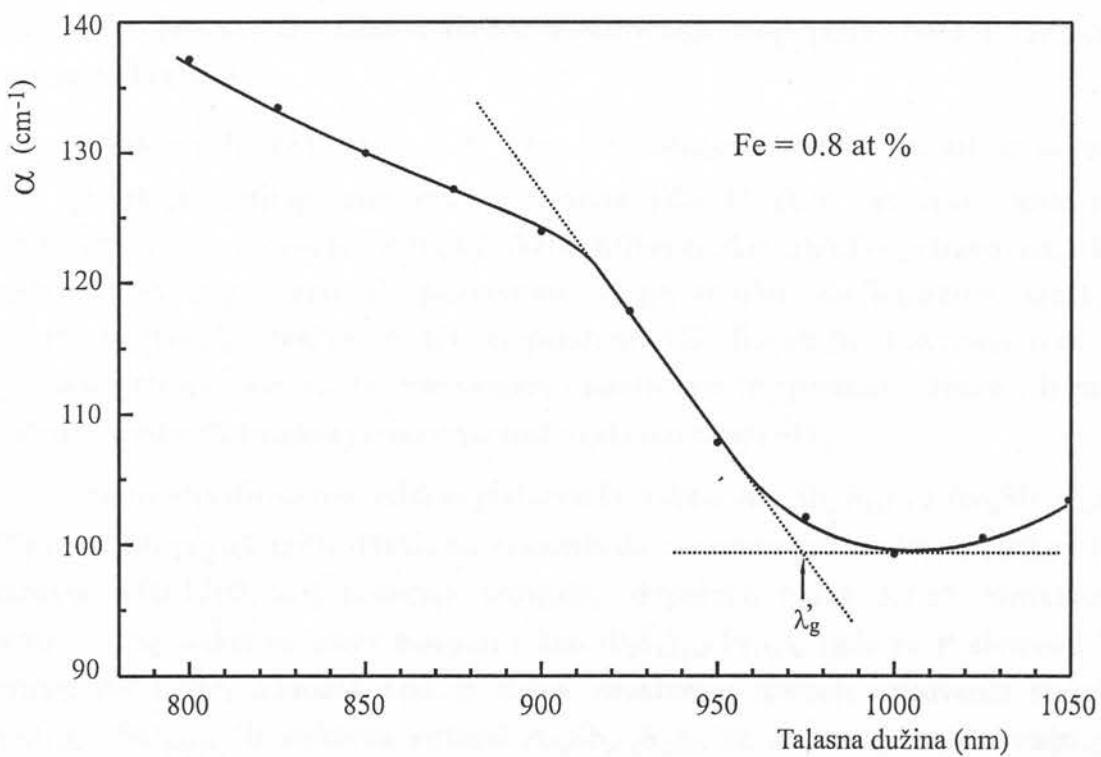
Slika 5.3.11. Zavisnost ekstrapoliranih vrednosti energije kratkotalasne granice od debljine uzorka stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$ : 1) 0; 2) 0.01; 3) 0.1; 4) 0.5 i 5) 0.8 at % Fe na sobnoj temperaturi.



Slika 5.3.12. Zavisnost ekstrapoliranih vrednosti energije kratkotalasne granice od debljine uzorka stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$ : 1) 1; 2) 1.5; 3) 2; 4) 3 i 5) 5 at % Fe na sobnoj temperaturi.



Slika 5.3.13. Zavisnost energije optički zabranjene zone od koncentracije gvožđa u staklima  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.



Slika 5.3.14. Deo spektra distribucije koeficijenta apsorpcije stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  at % Fe na sobnoj temperaturi.

## 5.4. Indeks prelamanja

### 5.4.1. Metodika merenja

**T**eoretska razmatranja vezana za indeksa prelamanja [56], koja su bazirana na pretpostavkama da elektroni kondenzovanih sredina osciluju frekvencijom u vidljivoj i UV oblasti kao i da je električna polarizabilnost strukturnih jedinica funkcija od frekvencije polja, za opisivanje indeksa prelamanja od talasne dužine daju sledeću relaciju (Kettler-Helmholc) [71]:

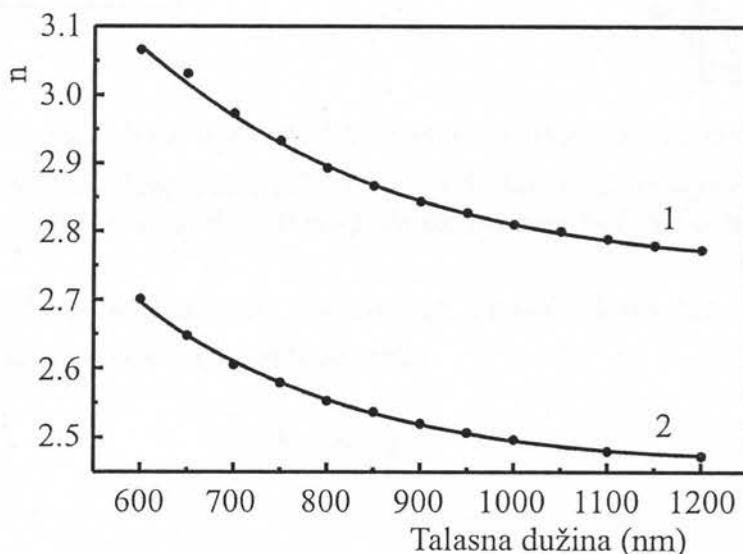
$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (5.4.1)$$

gde je sumiranje izvršeno po svojstvenim stanjima oscilatora kondenzovanog sistema. Veličina  $\lambda_i$  predstavlja talasnu dužinu sopstvenih oscilacija elektrona,  $\lambda$  je talasna dužina elektromagnetskog polja, a koeficijent  $A_i$  je empirijski koeficijent proporcionalnosti u literaturi nazvan kao "sila oscilatora". Jednačina (5.4.1) opisuje monotenu zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine. Ukoliko sa povećanjem talasne dužine indeks prelamanja opada, ovakva tendencija se naziva normalnom disperzijom i ona se najčešće javlja u oblasti optičke prozračnosti materijala (kada je  $\lambda > \lambda_i$ ). U oblasti intenzivne apsorpcije svetlosti se obično javlja anomalna disperzija, odnosno sa povećanjem talasne dužine elektromagnetskog polja, raste i vrednost indeksa prelamanja.

Na parametre sistema  $\lambda_i$  i  $A_i$  bitno utiče struktura materijala, uslovi sinteze kao i spoljašnji uticaji (prvenstveno temperatura) [72-74]. Tako variranjem sastavnih komponenti i uslova sinteze moguće je dobiti halkogenidne amorfne poluprovodničke materijale sa negativnim ili pozitivnim temperaturnim koeficijentom indeksa prelamanja, pa čak i stakla sa nultim temperaturnim koeficijentom. Pokazano je da se kod halkogenidnih stakala sa povećanjem maksimalne temperature sinteze i brzine hladjenja, vrednosti indeksa prelamanja materijala umanjuju [47].

Ispitivanja disperzije indeksa prelamanja stakala  $As_{10}Sb_{27}S_{48}I_{15}$  i  $As_{20}Sb_{17}S_{48}I_{15}$  [75] u oblasti prozračnosti stakala su pokazala da ovi materijali u oblasti bliskog IC zračenja (600-1200 nm) poseduju normalnu disperziju (slika 5.4.1). Strukturalna formula ovog stakla se može napisati i kao  $(P_2S_3)_{0.76}(PI_3)_{0.24}$  (gde su P elementi V periode As i Sb), odnosno vrlo je slična strukturalnoj formuli ispitivanih stakala  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ . U staklima sistema  $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$  se sa smanjivanjem sadržaja arsena na istoj talasnoj dužini dobija povećana vrednost indeksa prelamanja. Stoga se za ispitivana stakla (ekvivalent staklu bez arsena) očekuje izrazito velika vrednost indeksa prelamanja, sa vrednostima iznad 3 u blizini apsorpcione ivice.

Ovako velike vrednosti indeksa prelamanja se ne mogu izmeriti standardnim refraktometrima. Jedna od mogućnosti njegovog određivanja je merenjem disperzije na optičkoj prizmi napravljenog od tog materijala, kako je to učinjeno u ovom radu. Prizme su brušene i polirane postupkom opisanim za preparaciju tankih planparalelnih pločica (poglavlje 5.4). Ugao  $\varphi$  između optički poliranih površina prizmi je određen metodom refleksije dvokružnim optičkim goniometrom Enraf Nonius Y-881, sa tačnošću od  $\pm 1'$ .



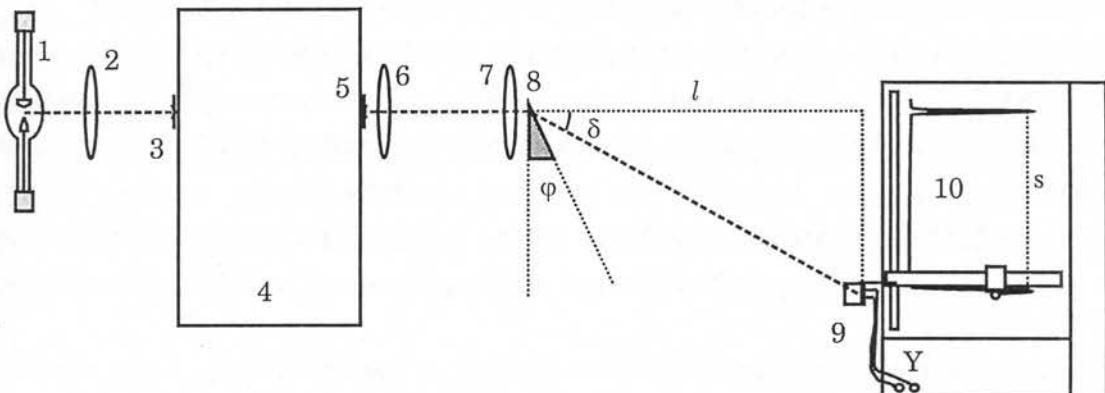
Slika 5.4.1. Disperzija indeksa prelamanja halkogenida tipa  $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$  za 1- $x=10$  i 2-  $x=20$ .

U eksperimentu je iskorištena postavka sa normalnim upadnim zrakom na stranicu prizme, za koji slučaj važi relacija

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi} \quad (5.4.2)$$

gde  $\delta$  predstavlja ugao prelamanja zraka pri prolasku kroz prizmu.

Blok šema uređaja za merenje indeksa prelamanja na različitim talasnim dužinama (300-1200 nm) je prikazana na slici 5.4.2. Kao izvor zračenja korišćena je Ksenonska lampa pod visokim pritiskom Osram XBO 450W. Sabirnim sočivom se svetlost fokusira na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2 (Karl Zeiss Jena). Kolinisana monohromatska svetlost pada normalno na površinu prizme napravljene od ispitivanog materijala. Za detekciju prelomljenog snopa koristi se Si fotodioda FD 80N (IHTM). Telo fotodiode je čvrsto vezano za pokretni deo XY plotera Philips PM 8120. Ovakva konstrukcija omogućava pomeranje fotodiode duž X ose plotera pri menjaju električne nule pisača. Signal iz fotodiode se u isto vreme vodi na vertikalni ulaz plotera i obezbeđuje simultano zapisivanje intenziteta fotostruje pri pomeranju diode duž X ose, koja je normalna u odnosu na upadni zrak na prizmu. Merenjem



Slika 5.4.2. Blok šema uređaja za merenje indeksa prelamanja.

1- Ksenonska lampa, 2, 6 i 7 sočiva, 3 i 5 ulazna i izlazna pukotina,  
4- monohromator, 8- uzorak u obliku polirane prizme, 9- fotodioda i 10- pisač.

udaljenosti fotodiode od prizme ( $l$ ) i udaljenosti između pikova bez i sa prizmom (s) može se odrediti ugao skretanja upadnog zraka:

$$\delta = \arctg \frac{s}{l} \quad (5.4.3)$$

#### 5.4.2. Indeks prelamanja stakala $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

**O**pisanom aparaturom, na sobnoj temperaturi, određene su veličine skretanja monohromatskog zraka (s) za različite talasne dužine za stakla do 1 at % Fe, i ovi rezultati zajedno sa uglovima prizmi su dati u Tabeli 5.4.1. Na osnovu ovih merenja prema jednačinama (5.4.2) i (5.4.3) su određeni indeksi prelamanja za različite talasne dužine (Tabela 5.4.1) koji su prikazani na slici (5.4.3). Prema očekivanju, stakla poseduju normalnu disperziju. Stakla imaju izuzetno velike vrednosti indeksa prelamanja blizu apsorpcione ivice, koja na 700 nm za uzorak bez gvožđa iznosi čak  $n=2.981$ . Smanjena vrednost indeksa prelamanja od očekivane vrednosti (na osnovu analogije sa sistemom  $\text{As}_n\text{Sb}_{37-n}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$  za  $n=0$ ) je iz razloga što su stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  zbog prisustva Fe u sastavu bila sintetizovana na višoj temperaturi, a što utiče na snižavanje vrednosti indeksa prelamanja halkogenidnih stakala [22, 42, 46, 56].

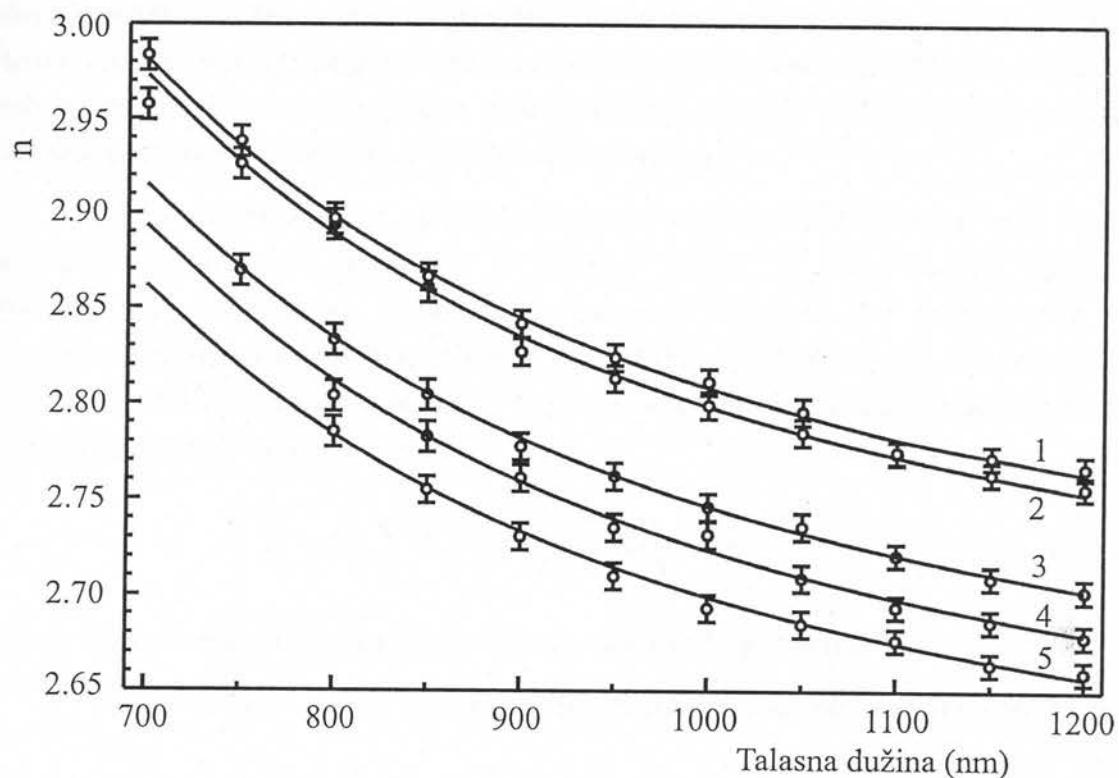
Sa povećanjem udela Fe vrednosti indeksa prelamanja se smanjuju. Promena indeksa prelamanja na istoj talasnoj dužini u funkciji sadržaja Fe u staklima serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  je prikazana na slici 5.4.4. Primetno je da se indeks prelamanja na istoj talasnoj dužini u granicama greške može aproksimirati linearnom funkcijom od koncentracije Fe u staklima.

**I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I -94-**

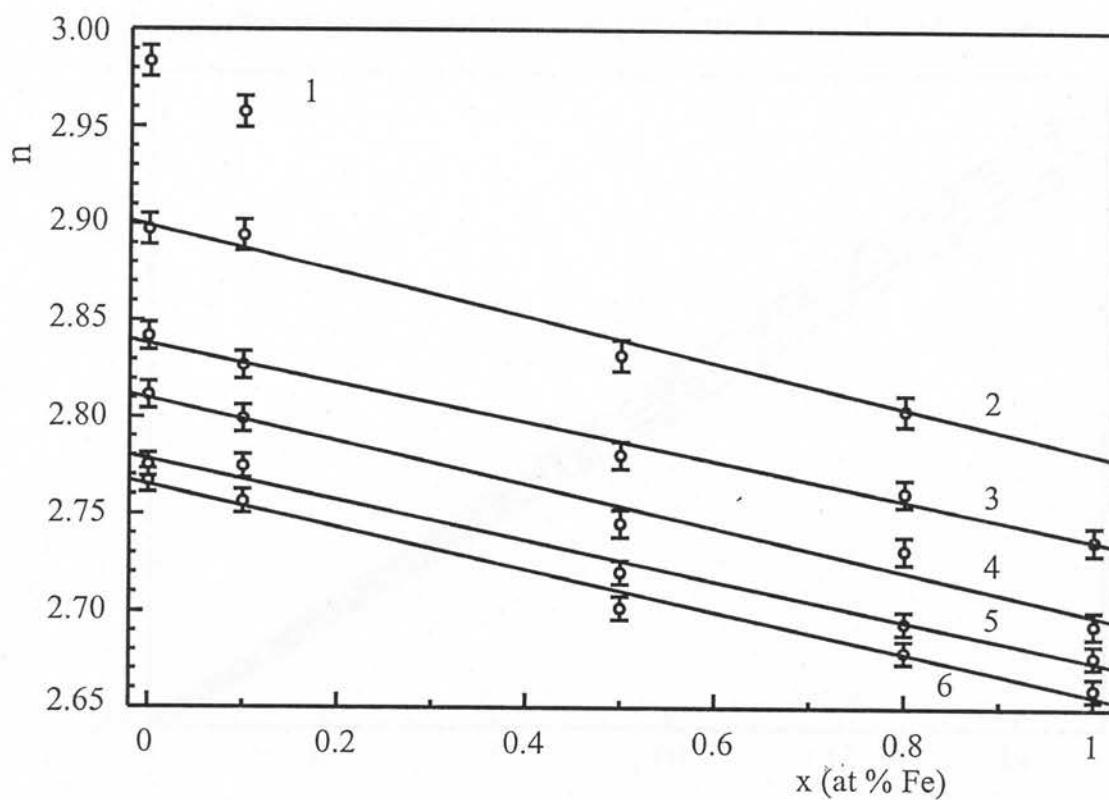
Stakla sa udelom Fe iznad 1 at % su takođe ispitivana. Prvi problem koji se javlja prilikom izrade prizmi od ovih stakala je da im je površina i posle višečasovnog poliranja na svili neravna, iako pokazuje visok sjaj. Verovatno do ovih neravnina dolazi usled različitih mehaničkih osobina osnovnog stakla i amorfnih domena koji se javljaju unutar njega. Ovakva površina se pokazala nesigurnom prilikom pozicioniranja prizmi, a problem je i tačno utvrđivanje ugla prizme. Međutim, čak i prizme sa dosta oštrom ivicom (bez obzira i na eventualne greške pozicioniranja) ne

*Tabela 5.4.1. Uglovi prizmi i veličina skretanja upadnog zraka kod stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.*

$\lambda$ (nm)	x=0	x=0.1	x=0.5	x=0.8	x=1	
	s (mm)					$\Delta s$ (mm)
700	254	198	-	-	-	0.5
750	243.5	193	185.5	-	-	0.5
800	234.5	188	180	176	164	0.5
850	228	183	176	173	159.5	0.5
900	223	178	172	170	156.5	0.5
950	219.5	176	170	166.5	154	0.5
1000	217	174	168	166	152	0.5
1050	214	172	166.5	163	151	0.5
1100	210	170.5	165	161	150	0.5
1150	209.5	169	163	160	148.5	0.5
1200	208.5	168	162	159	148	0.5
	n					$\Delta n$
700	2.984	2.957	-	-	-	0.008
750	2.938	2.926	2.869	-	-	0.008
800	2.897	2.984	2.833	2.804	2.785	0.008
850	2.866	2.861	2.805	2.783	2.755	0.007
900	2.842	2.827	2.778	2.761	2.731	0.007
950	2.824	2.813	2.762	2.735	2.710	0.007
1000	2.812	2.779	2.746	2.732	2.694	0.007
1050	2.796	2.785	2.736	2.709	2.685	0.007
1100	2.775	2.774	2.721	2.694	2.677	0.006
1150	2.772	2.764	2.709	2.687	2.664	0.006
1200	2.767	2.756	2.703	2.679	2.660	0.006
$\varphi$	15°40'	13°53'	14°36'	14°42'	14°26'	2'
$l$ (mm)	325	298	306	306	307	1



Slika 5.4.3. Disperzija indeksa prelamanja stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$  od: 1) 0; 2) 0.1; 3) 0.5; 4) 0.8 i 5) 1 at % Fe na sobnoj temperaturi (fítovanje je izvršeno prema jednačini (5.4.4) sa parametrima iz Tabele (5.4.2)).



Slika 5.4.4. Promena indeksa prelamanja za istu talasnu dužinu u funkciji udela Fe u staklima  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na:  
1) 700; 2) 800; 3) 900; 4) 1000; 5) 1100 i 6) 1200 nm.

daju absolutno nikakav optički signal merljiv opisanom aparaturom. Za upoređivanje treba samo napomeniti da je pri tom osetljivost uređaja povećana za tri reda veličine u odnosu na prizme sa manje gvožđa. Iz ovih razloga nije bilo moguće izvršiti merenja indeksa prelamanja za stakla sa većom koncentracijom Fe.

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. Polazimo od pretpostavke da dominantni valentni elektroni osciluju sa vrlo bliskim, praktično istim frekvencijama. Jednačina (5.4.1) se za ovakav slučaj sa sume svodi na običnu algebarsku jednačinu (sličnu Zeljmajerovojoj [71])

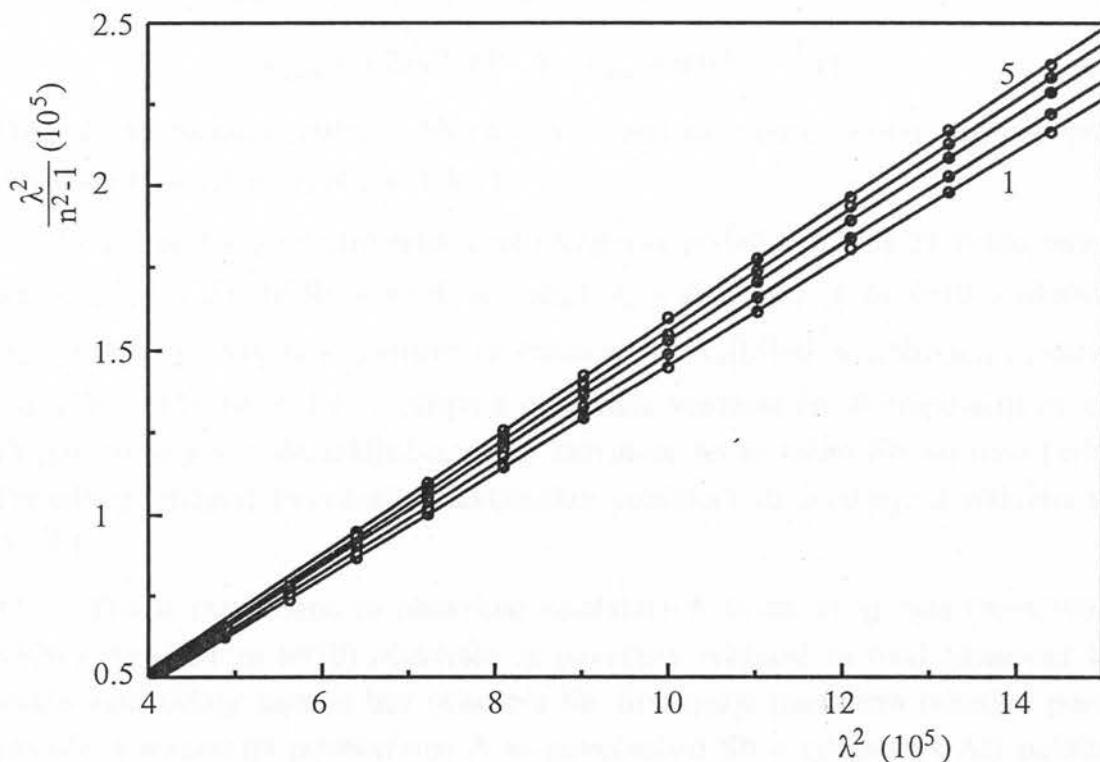
$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = A \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (5.4.4)$$

gde je sa A obeležena ukupna sila oscilatora elektronskog sistema.

Za određivanje A i  $\lambda_0$  je izvršena linearizacija jednačine (5.4.4) na oblik:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} \lambda^2 - \frac{1}{A} \lambda_0^2 \quad (5.4.5)$$

Crtanje  $\lambda^2 / (n^2 - 1)$  u funkciji od  $\lambda^2$  pokazuje linearnu zavisnost (slika 5.4.5) i ukazuje na opravdanost i ispravnost uvedenih pretpostavki, bar što se tiče vrednosti u



Slika 5.4.5. Linearizacija disperzije indeksa prelamanja za stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za x od: 1) 0; 2) 0.1; 3) 0.5; 4) 0.8 i 5) 1 at % Fe.

ispitivanom talasnom opsegu. Eksperimentalni rezultati koreliraju na linearu zavisnost sa faktorom korelacije između 0.99994-0.99998. Iz parametara prave (koeficijent prave i slobodan član) se mogu odrediti potrebne veličine sistema za svako ispitivano staklo i njihove vrednosti se nalaze u Tabeli 5.4.2. Ono što je prvo

*Tabela 5.4.2. Vrednosti talasne dužine svojstvene frekvencije oscilatora i sile oscilatora (A) za stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.*

x (at % Fe)	$\lambda_o$ (nm)	A
0	329.8	6.136
0.1	332.3	6.078
0.5	332.2	5.825
0.8	330.6	5.704
1	328.7	5.605

uočljivo, da sva stakla imaju približno iste vrednosti talasnih dužina frekvencije oscilovanja elektrona. Tako za ovaj sistem možemo reći da su frekvencije elektronskih oscilatora nezavisne od prisustva gvožđa u staklima. Srednja vrednost talasnih dužina iznosi:

$$\lambda_o = 330.8 \text{ (14) nm} \quad (5.4.6)$$

što odgovara energiji odnosno frekvenciji oscilatora od

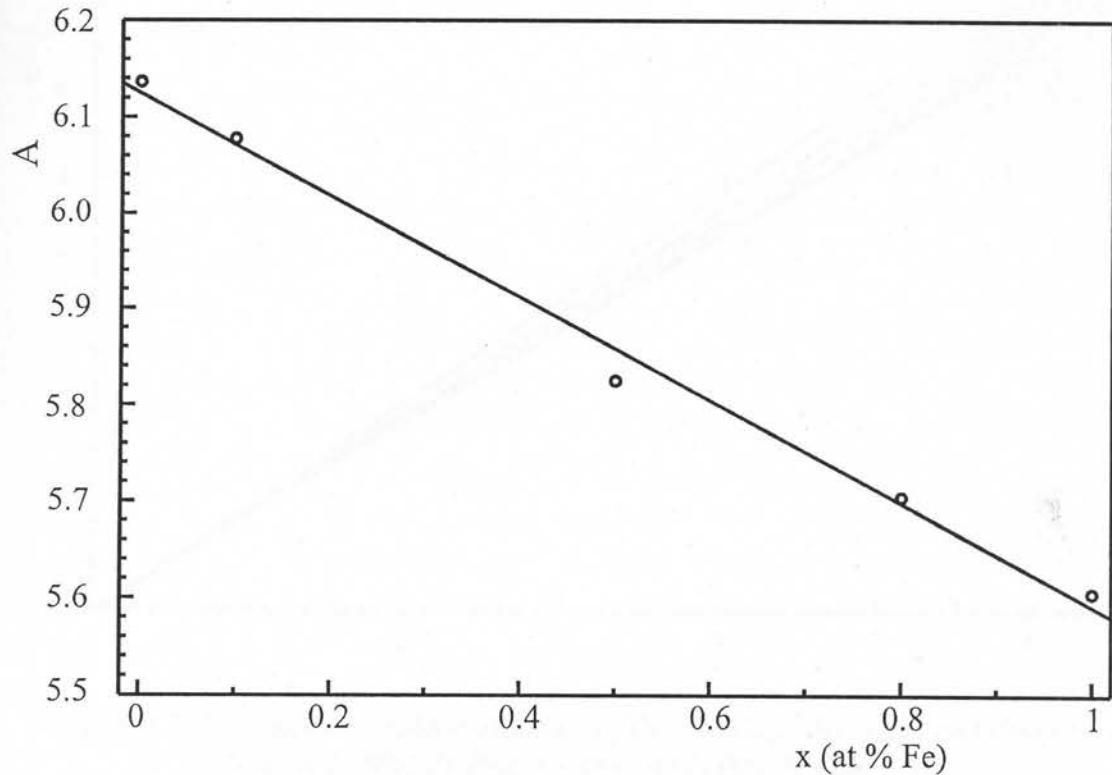
$$E_{osc} = 3.75 \text{ (2) eV} \quad i \quad \nu_{osc} = 9.07 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (5.4.7)$$

Ova talasna dužina se nalazi u bliskoj UV oblasti elektromagnetskog zračenja, što se poklapa i sa teoretskim pretpostavkama.

Isti proračun je primenjen i na literaturne podatke iz [75] za stakla sistema  $\text{As}_x\text{Sb}_{37-x}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ . Za staklo sa  $x=20$  se dobija  $\lambda_o = 294.2 \text{ nm}$ , a za  $x=10$  vrednost je  $\lambda_o = 314.6 \text{ nm}$ . Vrednost dobijena za stakla serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  data sa jednačinom (5.4.6) se dobro uklapa u očekivanu vrednost pri ekstrapolaciji za  $x=0$ . Drugo što se još može zaključiti, da sa zamenom As sa težim Sb-om (ista perioda Periodnog sistema) frekvencija elektronskih oscilatora se smanjuje u staklima tipa A<sup>V</sup>-S-I.

Prema rezultatima za parametar oscilatora A iz citiranog rada ( $A=4.790$  za  $x=20$  i  $A=6.224$  za  $x=10$ ) očekivalo se povećana vrednost za ovaj parametar kod stakla eutektičkog sastava bez prisustva Fe. Smanjenje parametra (ukoliko postoji naslućena tendencija povećavanja A sa povećanjem Sb u odnosu na As) pokazuje uticaj povišenja temperature sinteze na optičke osobine halkogenidnog stakla ove

serije. Uvođenjem Fe u stakla sa druge strane pokazuje linearno smanjivanje parametra A od udela Fe (slika 5.4.6).



Slika 5.4.6. Koncentraciona zavisnost sile oscilatora materijala (A) za stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.

Na osnovu predočenih zavisnosti parametara A i  $\lambda_0$  promena indeksa prelamanja od sastava i talasne dužine elektromagnetskog zračenja za ispitivana stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  (u talasnom opsegu elektromagnetskog zračenja od apsorpcione ivice do 1200 nm) se može opisati jednačinom:

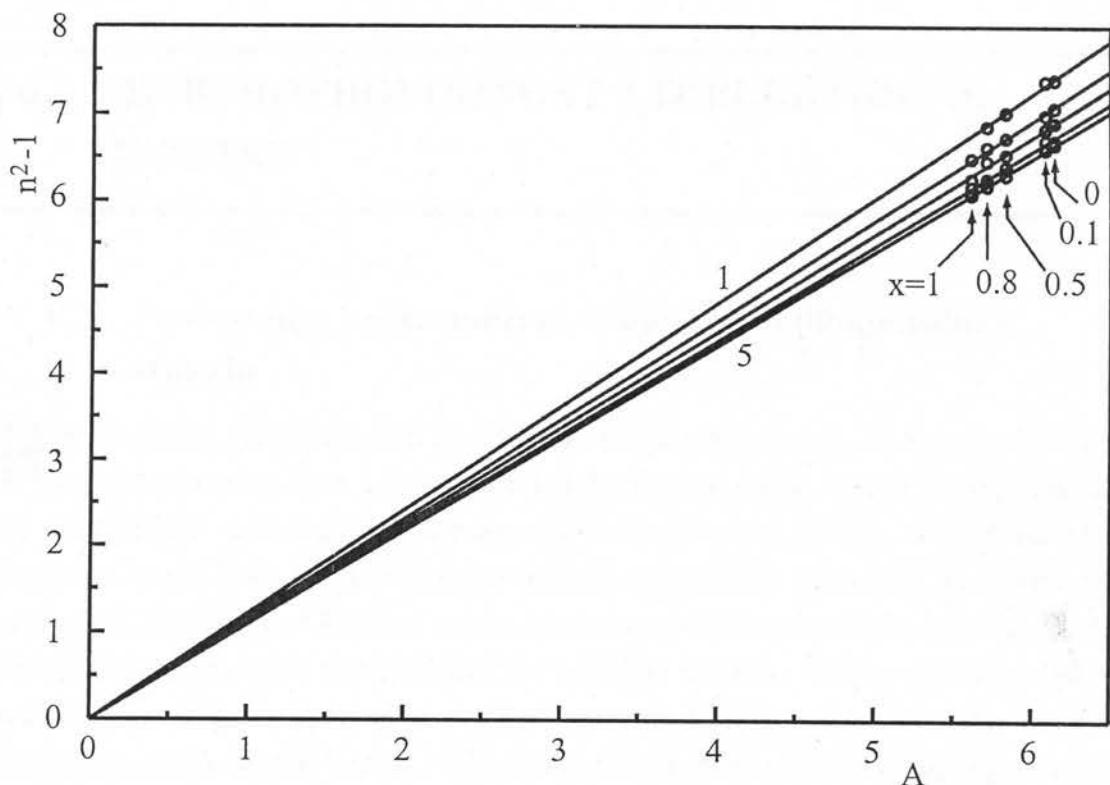
$$n(x, \lambda)^2 = 1 + A(x) \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (5.4.8)$$

gde je A dato izrazom:

$$A(x) = 6.125 - 0.5328 \cdot x \quad (5.4.9)$$

(x je izraženo u at % Fe) a vrednost  $\lambda_0$  je data sa (5.4.6).

Kada se predstavi funkcionalna zavisnost  $n^2 - 1$  od parametra A za stakla sa različitim sadržajem gvožđa na istim talasnim dužinama (slika 5.4.7) sve ove zavisnosti se mogu dobro fitovati pravama koje prolaze kroz koordinatni početak. Posledica ovoga je da stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za sadržaje gvožđa do



Slika 5.4.7. Disperzije osobine stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na talasnim dužinama 1) 800; 2) 900; 3) 1000; 4) 1100 i 5) 1200 nm.

1 at % imaju istu vrednost disperzije indeksa prelamanja ( $dn/d\lambda$ ) na istoj talasnoj dužini u ispitanim frekventnom opsegu, od kratkotalasne granice do talasne dužine od 1200 nm, na sobnoj temperaturi.

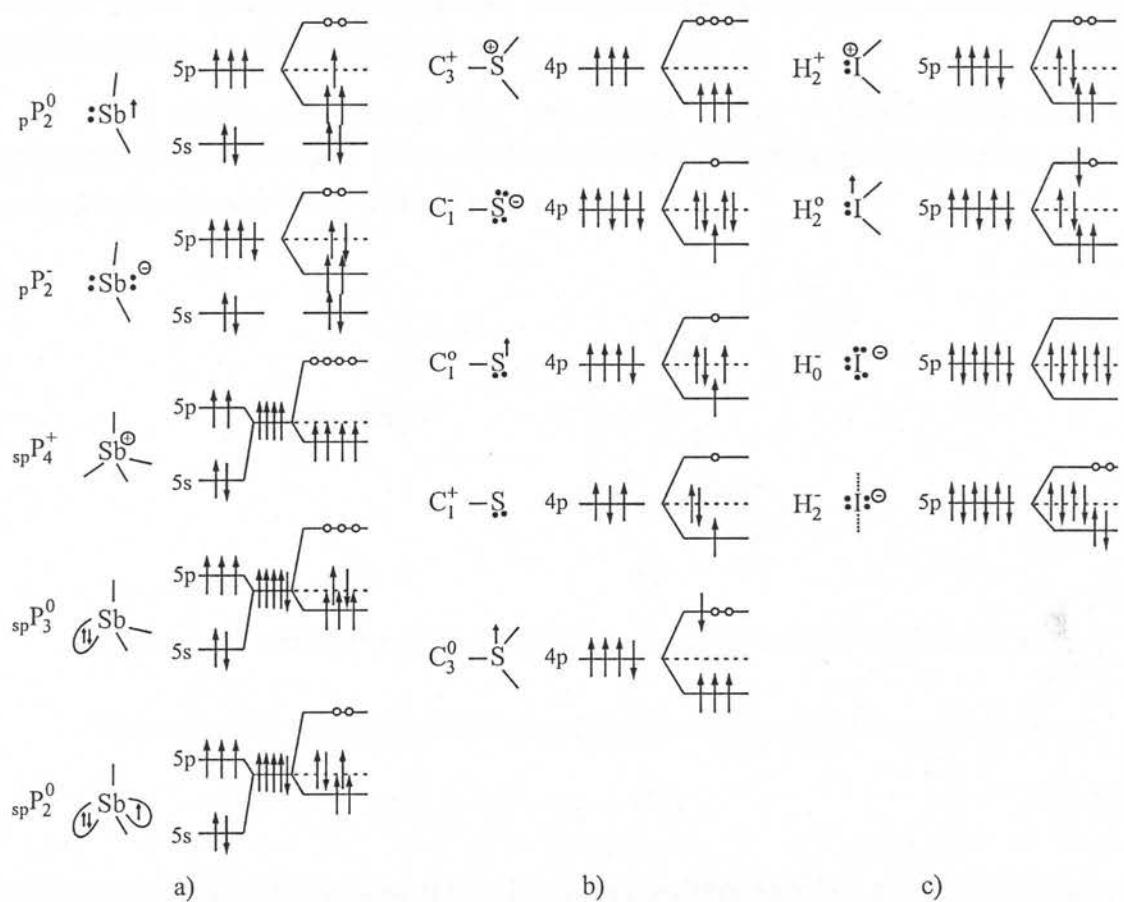
## 6. ELEKTROPROVODNOST I DIELEKTRIČNE OSOBINE

### 6.1. Provodenje jednosmerne struje kod halkogenidnih stakala

R<sub>e</sub>čim sinteze halkogenidnih stakala, kao što je već opisano, se zasniva na brzom prevodenju tečne faze u zamrznuto kondenzovano stanje. Tečna faza, pored toga što obezbeđuje amorfnost i homogenost materijala, sa sobom nosi i određena hemijska stanja koja su u tečnosti u stalnoj dinamičkoj ravnoteži. Kod amorfnih materijala, kod kojih se kritično vreme zamrzavanja mere minutima i satima, postoji dovoljno vremena da se materijal fizički i hemijski relaksira i da to rezultira relativno stabilnom konfiguracijom. Kod kaljenih amorfnih materijala određena hemijski dinamička stanja se zamrzavaju i trajno preuzimaju jedan od oblika koje egzistiraju u tečnosti. Hemijske nesavršenosti realnih amorfnih materijala, kao što su primesni atomi, nespareni valentni elektroni (prekinute veze), dvostrukе veze i slično, imaju u vcomu velik uticaj na elektronsku konfiguraciju materijala. Zbog relativno malog broja ovih primesnih nivoa u odnosu na broj nivoa u valentnoj ili provodnoj zoni, njihov uticaj na optičke osobine je neznatan. Kako se elektronski nivoi ovih defektnih centara redovno javljaju u pukotini pokretljivosti [76], oni itekako igraju veliku ulogu u električnim osobinama ovih materijala i ne retko diktiraju veličinu i karakter elektroprovodnosti.

Da bi objasnili razliku između optičke i električne aktivacione energije (koja kod većine amorfnih poluprovodnika ima odnos  $E_{el} \approx 1/2 \cdot E_{opt}$ ) Devis i Mot su predložili [77] model elektronske konfiguracije amorfnih materijala sa uskom zonom lokalizovanih stanja (reda 0.1 eV) [78] oko sredine pukotine pokretljivosti. Gustina stanja primesnog nivoa je u ovoj oblasti toliko velika da se Fermijev nivo vezuje za ovo energijsko područje u širokom temperaturskom intervalu.

Pored neutralnih atoma koji formiraju idealnu kvazikontinualnu matricu stakla (čije su energijske šeme date na slici 5.1.3.a), u amorfnim sistemima moguće su pojave različitih tačkastih (kvaziatomske) defekata [46, 56]. Ovakvi defekti atoma na osnovu modela Kastnera, Adlera i Fričea (KFO) [79] za atome Sb, S i I su prikazani na slici 6.1.1. Na slici se vidi oznaka defekta i modifikovanje termske šeme pri prelasku atomskog na kondenzovani sistem. Pri opisivanju atoma korišćene su oznake P za element V periodnog sistema, C za halkogenide (VI perioda) i H za



Slika 6.1.1. Najčešći tačkasti (kvaziatomski) defekti atoma a) Sb; b) S i c) I.

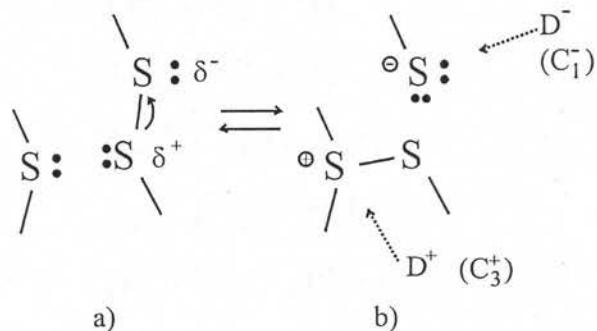
elemente VII periode. Simbol ispred oznake elementa pokazuje da li se radi o običnom valentnom  $p$  elektronu ili  $sp$  hibridizovanom, donji indeks je valenca, a gornji broj je broj duplih veza ili nanelektrisanost atoma.

Važno je uočiti da su defektni atomi skoro uvek sa jednom valencom veći ili manji od neutralnog atoma. Takvi atomi dakle dovode i do promene same topološke strukture matrice stakla. Defektni atom Sb se ne javlja više u trigonalnoj strukturnoj jedinici već, ili u lančastoj (defekti  $pP_2^0$ ,  $pP_2^-$  ili  $spP_2^0$ : strukturna jedinica npr.  $(\text{SbS}_{2/2})^+$ ), ili u tetragonalnoj (defekt  $spP_4^+$ : strukturna jedinica npr.  $(\text{SbS}_{4/2})^+$ ), dok se atom S može pojavljivati u trigonalnoj strukturalnoj jedinici (defekti  $C_3^+$  ili  $C_3^0$ : strukturna jedinica npr.  $(\text{SS}_{3/2})^+$ ) ili kao kraj lanca (defekti  $C_1^-$ ;  $C_1^0$  ili  $C_1^+$ ), a još može graditi lančastu strukturu (defekti  $H_2^0$  ili  $H_2^+$ ).

Pored toga defektni atomi unose dodatna elektronska stanja koja se nalaze na sredini zabranjene zone. U većini slučajeva u literaturi je prihvaćena nomenklatura KFO modela [80], pa se ova defektna stanja obeležavaju kao D centri. Defektni centri

nastaju još u tečnom stanju prilikom dinamičke ravnoteže unutar materijala i oni trajno ostaju posle kondenzacije sistema.

Kod atoma halkogenida kod dva bliska atoma u mostu može doći do preraspodele naelektrisanja (slika 6.1.2.a) i prelaska zajedničkog elektronskog para sa jednog halkogena na drugi (slika 6.1.2.b).

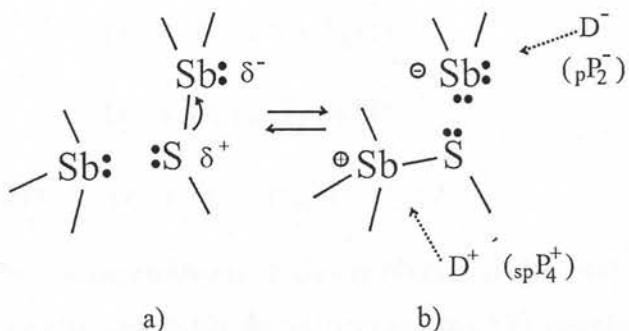


Slika 6.1.2. Obrazovanje naelektrisanih defektnih centara kod atoma S

Na ovaj način se mogu stvoriti centri [46] koji se mogu prikazati relacijom



gde se centri  $C_3^+$  sa dva prazna mesta (šupljine) javljaju kao  $D^+$  centri koji se nalaze iznad Fermi nivoa, a centri  $C_1^-$  sa parom sparenih elektrona se javljaju kao  $D^-$  centri malo ispod Fermi nivoa. Korelaciona energija  $U_{LP}$  se javlja kao energija odbijanja slobodnog elektronskog para nastalog prelaskom elektrona na  $C_1^-$  atom.



Slika 6.1.3. Obrazovanje naelektrisanih defektnih centara kod atoma Sb

Stvaranje naelektrisanih defektnih centara kod atoma Sb je ilustrovano na slici 6.1.3. Ova transformacija se može opisati ravnotežom

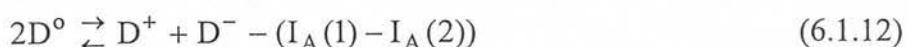


Kod amorfnih slojeva antimona (dobijenih katodnim raspršivanjem) električna merenja pokazuju preovladavanje neutralnih defektnih centara  ${}_p P_2^0$  [22].

U daljem tekstu su date ravnoteže stvaranja još nekih defektnih centara:



Pored nanelektrisanih defektnih centara u halkogenidnim staklima se javljaju i neutralna  $D^0$  stanja. Ova lokalizovana stanja poseduju po jedan elektron na nevezujućim stanjima (otuda se stanje po pravilu nalazi u neposrednoj blizini oko Fermi nivoa). Kod atoma Sb i S ova stanja nastaju najčešće kod defektnih centara  ${}_p P_2^0$ ,  ${}_{sp}P_2^0$ ,  $C_3^0$  ili  $C_1^0$ . Defektni centri  $D^0$  mogu nastati i prilikom optičkog ili električnog pobuđivanja jednog elektrona iz  $D^-$  centra u provodnu zonu. Na isti način dovodenje elektrona na razvezujuće elektronsko stanje  $D^+$  centra dovodi do povećanja interakcije i stvaranje terma niže energije zaposednutog jednim elektronom ( $D^0$ ). Ovo znači da između defektnih centara postoji stalna dinamička ravnoteža

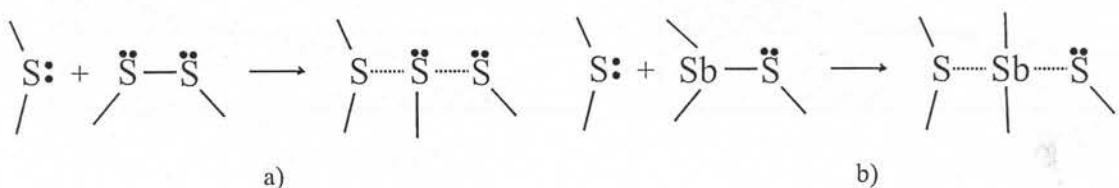


gde je  $I_A$  energija jonizacije elektrona. Kako je obično slučaj [46] da je  $I_A(1) > I_A(2)$  (energetski bilans negativan) znači da se proces (6.1.12) spontano odvija na desnu stranu ravnoteže. Koncentracija defektnih centara pri uslovu  $[D^+] \ll n_o$  i  $[D^-] \ll n_o$ , gde je  $n_o = N_A \cdot \rho / M$  koncentracija strukturnih jedinica u staklu, se može dati jednačinom [46]

$$[D^+] \cdot [D^-] = n_o^2 \cdot e^{-\frac{U_{LP}}{kT}} \quad (6.1.13)$$

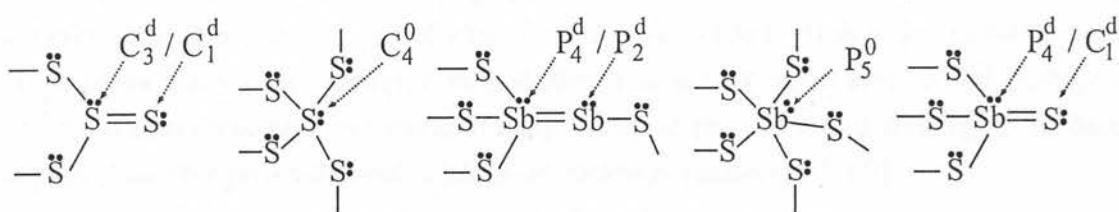
gde je zanemaren entropijski član sa  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ = U_{LP}$ . Odavde se vidi velik uticaj energije odbijanja elektronskog para ( $U_{LP}$ ) na koncentraciju defektnih centara u materijalu. Ova koncentracija se u kondenzovanom stanju zamrzava na vrednost koja postoji u staklu u blizini temperature  $T_g$ .

Pored pojave tačkastih defekata u rastopima amorfnih poluprovodnika moguće su pojave i kvazimolekularnih defekata [81]. Oni obrazuju višeatomske orbitalno-defektne centre koji rezultiraju nižom energijom od tačkastih defekata. Pored toga ovi centri su neutralni i dijamagnetični [82] i mogu nastati pri zameni kovalentne veze dvaju centara sa orbitalno-defektnom vezom tri centra (slika 6.1.4).



Slika 6.1.4. Obrazovanje orbitalno-defektnih centara u sistemu Sb-S

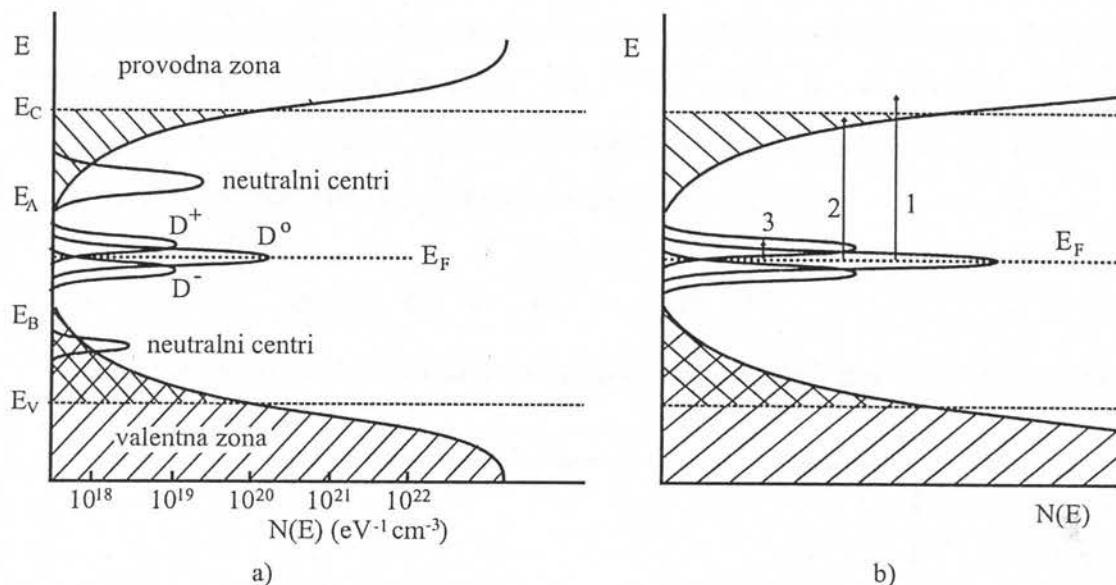
Još jedan vid defekata su pojave hipervalentnih defektnih centara [83, 46, 42]. Ove centre karakteriše povećan broj elektrona u valentnoj zoni za jedan, najčešće usled prelaska jednog elektrona sa popunjene orbitale ispod velentne zone. Mogu nastati usled čistog povećanja broja valentnih elektrona (defektni centri npr.  $P_5^0$  ili  $C_4^0$ ) ili usled obrazovanja dvostrukе veze (defektni centri  $C_3^d/C_1^d$ ,  $P_4^d/P_2^d$  ili  $P_4^d/C_1^d$ ) kao što su dati primeri na slici 6.1.5.



Slika 6.1.5. Hipervalentni defektni centri u sistemu Sb-S

Gustina stanja realnog poluprovodničkog stakla sa nepolarnim ili slabopolarnim vezama može se šematski prikazati kao na slici 6.1.6.a. Vidi se da kod ovakvih materijala energijski procep u klasičnom smislu i ne postoji, jer u pukotini pokretljivosti (između  $E_v$  i  $E_c$ ) uvek postoje energijska stanja sa konačnom verovatnoćom nalaženja elektrona. Na slici 6.1.6.b. je isto to prikazano uvećano kako bi se prikazali mogući mehanizmi prenosa elektrona između valentne, provodne ili defektnih zona. U zavisnosti od toga koji elektroni učestvuju u provođenju struje,

postoje tri mehanizma sa različitom veličinom i funkcionalnom zavisnošću makroskopske elektropovodnosti poluprovodničkog materijala.



Slika 6.1.6. Šema a) gustine elektronskih stanja realnog poluprovodničkog stakla sa nepolarnim ili slabo polarnim vezama [46] i b) mogući mehanizmi prelaza elektrona pri provođenju električne struje

Najveći efekat u provođenju jednosmerne struje (zbog najveće pokretljivosti elektrona) se ostvaruje preskocima nosilaca nanelektrisanja (elektrona ili šupljine) iz stanja u blizini Fermi nivoa na vrha delokalizovanih stanja valentne zone ( $E \leq E_V$ ) ili u dno delokalizovanih stanja provodne zone ( $E \geq E_C$ ) što je na slici 6.1.6.b. obeleženo procesom (1). Drugi proces provođenja (2) je preskocima nosilaca u repove zone (preskok između lokalizovanih stanja), a treći mehanizam (3) je tunelovanje nosilaca između defektnih nivoa u blizini Fermijevog nivoa. Kako je makroskopska povodnost uslovljena i termičkim pobuđenjima unutar supstance, usled postojanja ova tri mehanizma prenosa nanelektrisanja ukupnu provodljivost materijala možemo napisati kao zbir provodljivosti svakog od efekta ponaosob [84, 62]:

$$\sigma = C_1 e^{-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}} + C_2 e^{-\frac{\Delta E_1 + \Delta W_1}{kT}} + C_3 e^{-\frac{\Delta W_2}{kT}} \quad (6.1.14)$$

Celokupna temperaturna zavisnost elektropovodnosti kod realnih halkogenidnih stakala se može predstaviti grafički kao na slici 6.1.7.

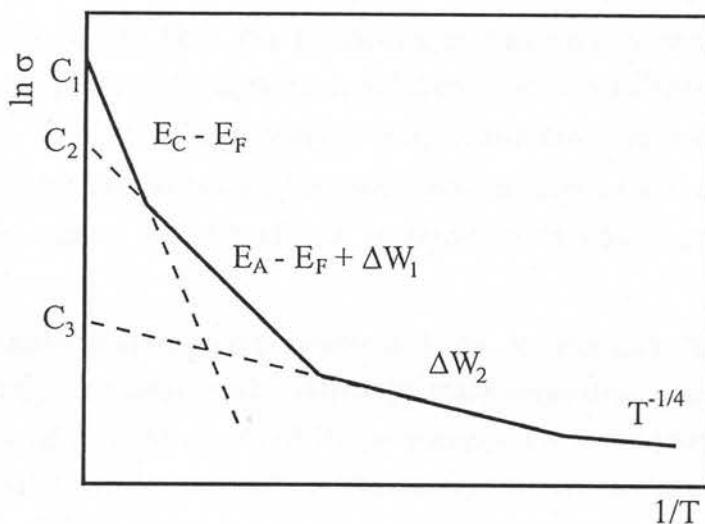
1. Na višim temperaturama dominira povodnost između delokalizovanih stanja. Pri ispitivanju ovog mehanizma polazi se od analogije zabranjene zone (energijskog procepa) povodnosti ( $\Delta E_\sigma$ ) sa širinom optičko zabranjene zone. Ona se takođe aproksimira linearnom funkcijom od temperature [85]

$$\Delta E_\sigma = E_\sigma(0) - \gamma T \quad (6.1.15)$$

gde je  $E_\sigma(0)$  širina zabranjene zone provodnosti na temperaturi od 0 K, a  $\gamma$  njen temperaturni koeficijent. Ukoliko su nosioci nanelektrisanja elektroni, energijski procepljivo provodnosti predstavlja  $\Delta E_\sigma = E_C - E_F$ , a u slučaju šupljina  $\Delta E_\sigma = E_F - E_V$ . Tako se elektroprovodnost za ovaj mehanizam uz korišćenje aproksimativne formule (6.1.15) može napisati jednačinom

$$\sigma = C_1 \cdot e^{\frac{\gamma}{k}} \cdot e^{-\frac{E_\sigma(0)}{kT}} = \sigma_o \cdot e^{-\frac{E_\sigma(0)}{kT}} \quad (6.1.16)$$

Tipične vrednosti predekspONENTA za većinu halkogenidnih poluprovodnika iznose



Slika 6.1.7. Prikaz temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti kod realnih halkogenidnih stakala.

između 10000 i 50000  $\Omega^{-1} m^{-1}$  [62], dok se  $E_\sigma(0)$  nalazi u granicama reda eV.

2. Prenos vezanih nosilaca pobuđenih u lokalizovanim stanjima na ivicama zona, blizu  $E_A$  ili  $E_B$ , se opisuje funkcijom koja ukazuje na skokovit karakter provodnosti sa različitom dužinom skoka:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_1 + \Delta W_1}{kT}} \quad (6.1.17)$$

gde je  $\Delta W_1$  aktivaciona energija skoka, a  $\Delta E_1$  predstavlja širinu energijskog procepa lokalizovanih stanja (ako su nosioci nanelektrisanja elektroni  $\Delta E_1 = E_A - E_F$ , dok za šupljine  $\Delta E_1 = E_F - E_B$ ). Zbog manje gustine elektronskih stanja u repovima i smanjene pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja,

specifična provodljivost  $\sigma_1$  je čak za 2-4 reda veličine manja [62] od predeksponenta za prvi mehanizam prenosa naelektrisanja.

3. Za niže temperature ključnu ulogu u električnoj provodnosti igra elektron-fononska interakcija. Elektron može preskočiti između dva lokalizovana stanja ukoliko apsorbuje energiju fonona. Kako su fononske energije male, provodnost se može realizovati skokovima nosioca naelektrisanja između bližih suseda sa elektronskim nivoima lociranih u blizini Fermijevog nivoa. Temperaturna zavisnost ove provodnosti se može opisati jednačinom

$$\sigma = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta W_2}{kT}} \quad (6.1.18)$$

gde  $\Delta W_2$  predstavlja aktivacionu energiju preskoka. Specifična provodljivost je po pravilu manja od iste kod oba prethodna mehanizma, a aktivaciona energija preskoka, koja približno odgovara i poluširini zone lokalizovanih stanja, ima vrednost  $\Delta W_2 \approx 0.1 \text{ eV}$ . Smanjivanjem temperature raste verovatnoća tunelovanja nosioca naelektrisanja prema udaljenijim centrima, čije su energije bliže energiji lokalizovanog centra, što dovodi do smanjivanja vrednosti energije aktivacije skoka.

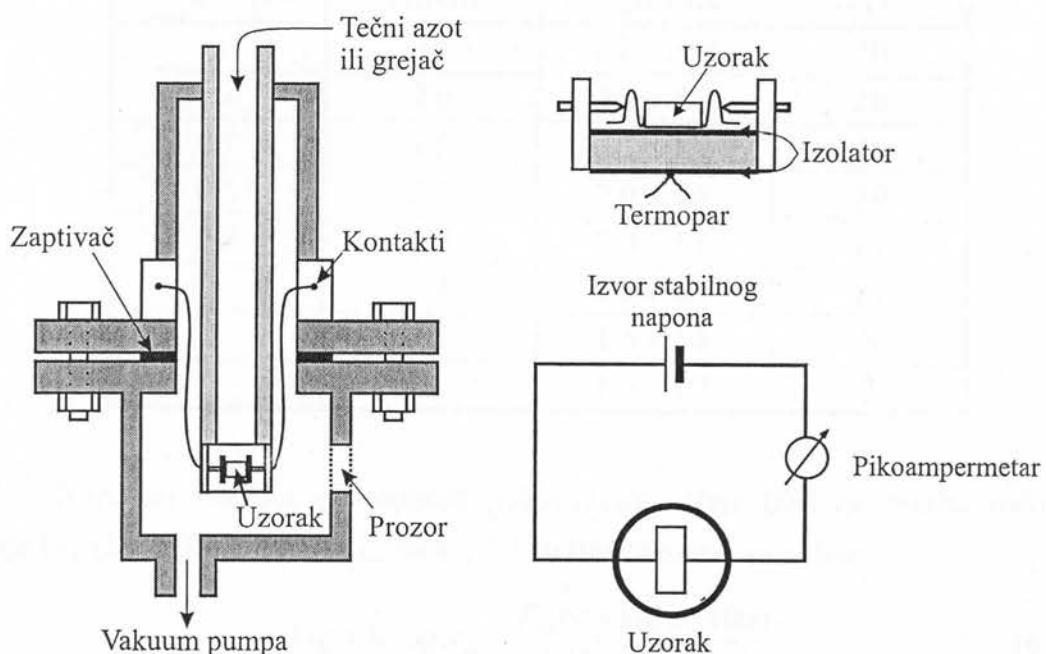
Pri izrazito niskim temperaturama kada je energija fonona manja od aktivacione energije, a višefononska aktivacija malo verovatna, prenos naelektrisanja se odvija između udaljenijih suseda bližih po energiji. Ovakovo provođenje se naziva mehanizam sa promenjivom dužinom skoka za koje se temperaturna zavisnost može napisati relacijom [62]:

$$\sigma = \sigma_3(T) \cdot e^{-\frac{B}{T^{1/4}}} \quad (6.1.19)$$

gde parametar B karakteriše opadanje talasne funkcije sa povećanjem dužine skoka  $B = 2 [\alpha^3 / kN(E)]^{1/4}$ ;  $\alpha$  je broj lokalizovanih stanja, a  $N(E)$  je gustina energijskih stanja.

### 6.1.1. Aparatura za merenje jednosmerne provodnosti halkogenidnih stakala

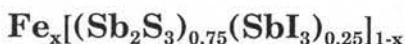
Određivanje elektroprovodnosti pri jednosmernoj struci kod stakala iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  je određivano direktnom primenom Omovog zakona. Konstrukcija aparature se vidi na slici 6.1.8. Osnovu električne šeme čini izvor stabilnog jednosmernog napona (0-30 V) i digitalni pikoampermetar (Вольтметер универсальный электрический В3Э-42) za merenje malih struja. Temperatura na Cu-konstantan termoelementu je merena milivoltmetrom (Вольтметер универсальный В7-16А). Uzorci u obliku tankih paralelopipeda (dimenzije oko 2x3x4 mm) su preparirani šlifovanjem, a sa mernom sondom su električno bili vezani kontaktima od grafitne paste (LEIT-C, Göcke). Uzorci su od nosača izolovani liskunskim pločama i smešteni u zaštitni cilindar. Uz pomoć vakuum pumpe eliminisan je vazduh u prostoru oko uzorka (~4 Pa) radi smanjivanja topotnih gubitaka i samim tim i ravnomernije raspodele i sporije promene temperature na samom nosaču.



Slika 6.1.8. Konstrukcionalna i električna šema uređaja za merenje elektroprovodnosti uzorka pri jednosmernoj strui na različitim temperaturama.

Režim merenja se može odabratи za merenje ispod i iznad sobne temperature. Za niže temperature u šuplju cev nosača se sipa tečni azot i nosač ohladi na temperaturu ključanja tečnog azota (77 K). U nosač se postavi pogodan grejač sa autotransformatorskim napajanjem, što omogućava kontinualno i regulisano zagrevanje uzorka (brzinom oko 1 °C/min) do viših temperatura.

## 6.2. Provodenje DC struje stakala sistema



**N**aponi koji su korišćeni pri merenju provođenja jednosmerne struje su varirali između 5 i 30 V, pri čemu su manji naponi korišćeni za tanje uzorke i uzorke sa većim sadržajem Fe. Osnovni podaci o uzorcima su dati u Tabeli 6.2.1. Temperaturni interval ispitivanja se kretao od temperature kada se na pikoampermetru javila merljiva struja ( $\sim 0.1 \text{ pA}$ , što odgovara temperaturi  $\sim -80^\circ\text{C}$ ), pa do temperature malo ispod temperature omekšavanja. Specifična provodljivost je računata prema Omovom zakonu za homogene otpornike

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot S} \quad (6.2.1)$$

gde je l- veličina stranice paralelopipeda u pravcu električnog polja a S- površina poprečnog preseka uzorka.

Tabela 6.2.1. Podaci o ispitivanim staklima iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

x (at % Fe)	l (mm)	S (mm x mm)	U (V)
0	3.5	1.2 x 2.95	30
0.01	2.0	1.6 x 4.0	20
0.1	1.5	1.2 x 1.9	20
0.5	3.2	2.0 x 4.5	20
0.8	2.7	2.8 x 3.6	20
1	3.4	1.3 x 2.8	20
2	2.8	1.6 x 2.5	5
3	2	1.6 x 3.7	5

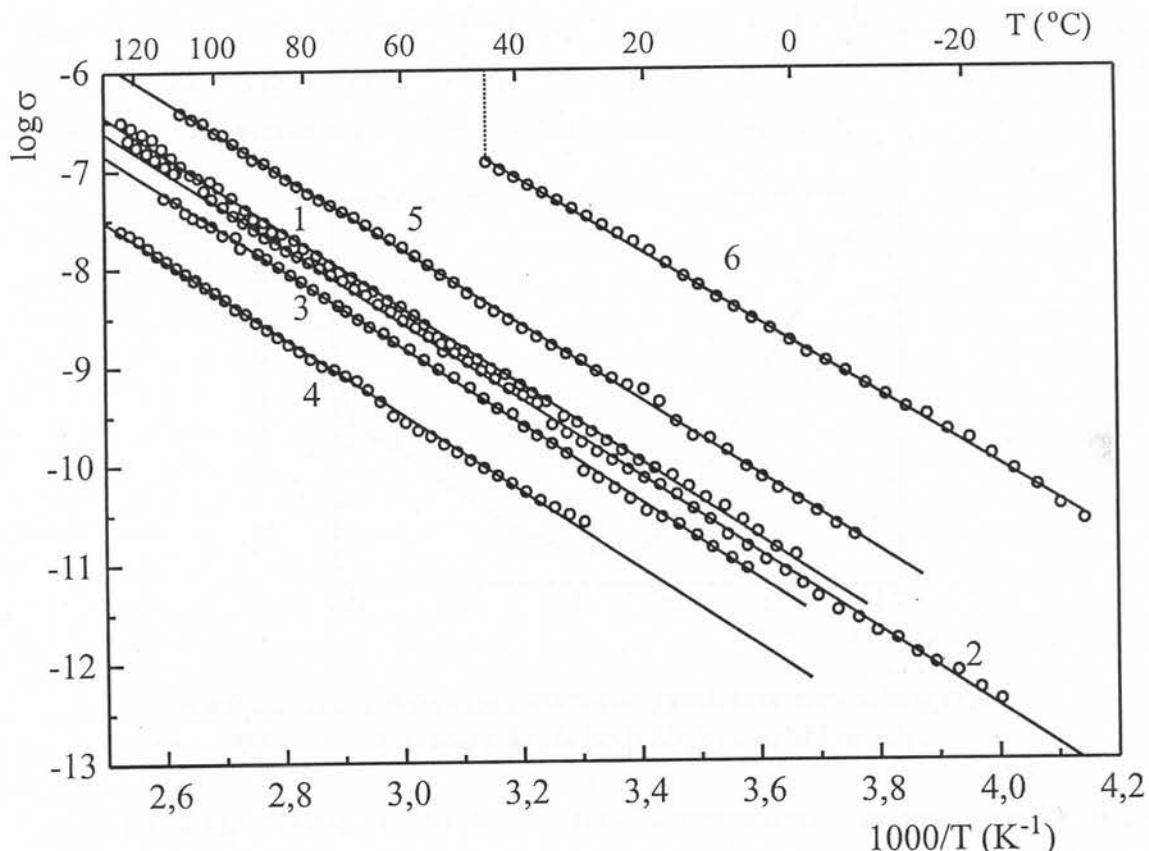
Rezultati merenja provodnosti jednosmerne struje [86] za uzorke stakla iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x \leq 1\%$  u linearizovanom obliku

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_\sigma(0) \cdot \log e}{1000 \cdot k} \cdot \frac{1000}{T} \quad (6.2.2)$$

su prikazani na slici 6.2.1. U prikazanom temperaturnom intervalu zapaža se velika korelacija između veličina  $\log \sigma$  i  $1/T$ . Na nižim temperaturama se kod nekih uzoraka javljaju repovi sa umanjenom strminom nagiba, nagoveštavajući eventualnu promenu u karakteru provodnosti. Međutim, kako je temperaturni interval ovih promena isuviše mali, a merene jačine struje na granici osetljivosti uređaja, ne mogu se izvući pouzdani kvalitativni rezultati ovih promena, te ovi rezultati nisu ni

## I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 110-

prikazani na grafiku. Kod uzorka sa sadržajem Fe od 1 at % na temperaturi od oko 50 °C došlo je do trajnog električnog probaja stakla, što je već ukazalo na promene u režimu provodnosti, delimično kod ovog uzorka i još značajnije kod svih sa većom koncentracijom gvožđa.



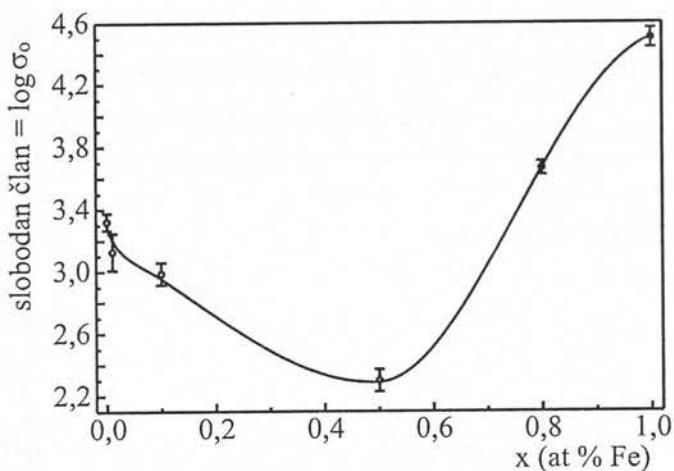
Slika 6.2.1. Temperaturna zavisnost provodnosti jednosmerne struje kod poluprovodnika serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$  od 1) 0; 2) 0.01; 3) 0.1; 4) 0.5; 5) 0.8 i 6) 1 at % Fe ( $\sigma$  je u jedinicama  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ).

Analizirajući dobijene korelacije može se uspostaviti veza između parametara linearne zavisnosti elektroprovodnosti i koncentracije Fe u staklima. Veza slobodnog

Tabela 6.2.2. Parametri provođenja jednosmerne struje kod stakala tipa  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

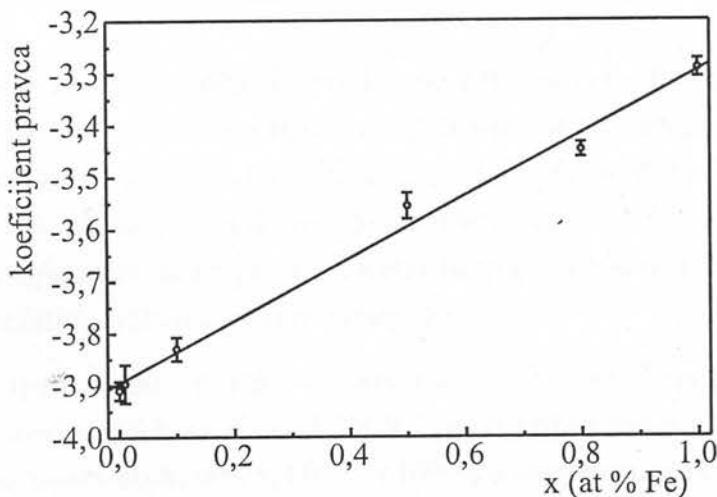
$x$ (at % Fe)	$\sigma_0 \left(10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\right)$	$E_\sigma(0)$ (eV)	$\sigma_{\text{sobna}} \left(10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\right)$
0	2.1 (3)	0.776 (4)	0.95
0.01	1.3 (4)	0.773 (7)	0.67
0.1	0.97 (17)	0.760 (5)	0.37
0.5	0.20 (4)	0.706 (5)	0.077
0.8	4.6 (5)	0.684 (3)	4.04
1	32 (5)	0.653 (3)	13.0

člana, što prema jednačini (6.2.2) odgovara logaritmu specifične provodljivosti za uslov  $T \rightarrow \infty$  ( $\log \sigma_0$ ), od sadržaja Fe je data na slici 6.6.2. i u Tabeli 6.2.2. Do koncentracije od 0,5 at % Fe specifična provodljivost opadne za red veličine, dok između 0,5 i 1 at % poraste za dva reda veličine. Međutim, specifična provodnost za uslov  $T \rightarrow \infty$ , reda veličine  $10^3 \Omega^{-1}m^{-1}$ , ukazuje na to da se kod ovih stakala provodljivost jednosmerne struje ostvaruje prelaskom elektrona između delokalizovanih stanja vrha valentne i dna provodne zone [87].



Slika 6.2.2. Koncentraciona zavisnost predeksponencialnog člana elektroprovodnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$

Sa druge strane, koeficijent pravca temperaturne zavisnosti (slika 6.2.3) linearno raste sa povećanjem koncentracije Fe. Ovaj koeficijent je proporcionalan energiji aktivacije provodnosti jednosmerne struje  $E_\sigma(0)$  i promena ove energije od sadržaja Fe je predstavljena na slici 6.2.4. Aktivaciona energija linearno opada sa

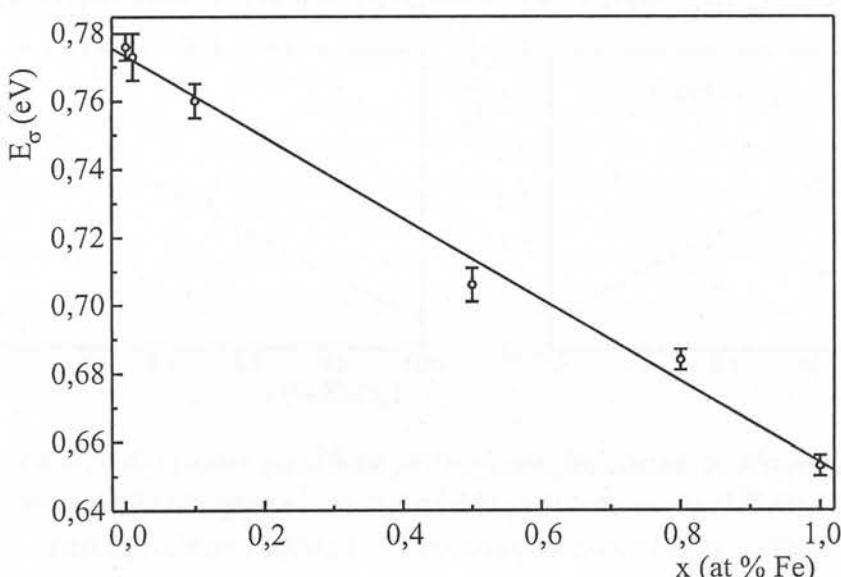


Slika 6.2.3. Koncentraciona zavisnost koeficijenta pravca elektroprovodnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$

konzentracijom Fe i ova zavisnost se može analitički opisati funkcijom (sa koeficijentom korelacije R=0.996):

$$E_\sigma(0) = 0.773(3) - 0.119(5) \cdot x \quad (6.2.3)$$

gde se x izražava u at % Fe, a energija u eV. Kako ova energija predstavlja poluširinu zabranjene zone, morala bi biti u korelaciji sa širinom optički zabranjene zone. Takva korelacija i postoji (jednačina (5.4.1)) i koeficijenti pravaca koncentracionih zavisnosti se odnose kao 2:1. U isto vreme, između polovine širine optički zabranjene zone i aktivacione energije jednosmerne provodnosti postoji stalna razlika od 0.13-0.15 eV. Ova razlika verovatno pokazuje da je za toliko energija Fermi nivoa pomerena od geometrijske sredine zabranjene zone.



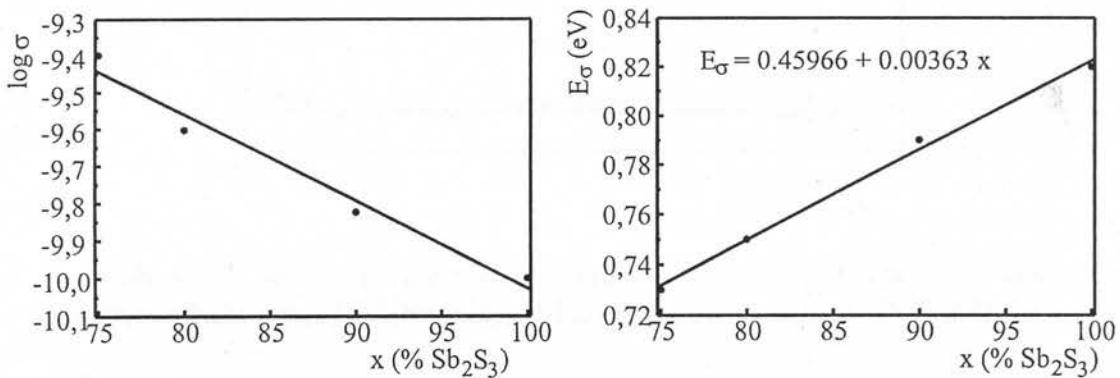
Slika 6.2.4. Zavisnost aktivacione energije elektroprovodnosti jednosmerne struje stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  od sadržaja Fe za koncentracije do 1 at %.

Stoga se može zaključiti da povećanje koncentracije Fe do 1 at % utiče na globalnu strukturu matrice stakla što se manifestuje i u sužavanju širine zabranjene zone kod stakala tipa  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$ . Specifična provodljivost uzorka se smanjuje do 0.5 at % Fe, dok na koncentracijama od 0.8 i 1 % specifična provodljivost naglo raste, ukazujući na početak promene karaktera provođenja, koji će se izrazito zapažati na većim koncentracijama Fe.

U ranijem radu Rubiš i saradnici [87] su ispitivali mehanizam elektroprovodnosti u staklima sistema Sb-S-I po kvazibinarnom preseku  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ , za stakla sa sadržajem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  od 75, 80, 90 i 100 % u temperaturskom intervalu od 170 do 420 K. Sintesa ovih stakala je izvršena prema načinu iz rada [2], uz primedbu da je za dobijanje uzorka  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  u staklastom obliku korišćen nagli režim hlađenja (kaljenja) sa primjenom brzinom hlađenja rastopa od 200 K/s. Ovako dobijeni uzorak je izvan

oblasti formiranja stakla [1, 2] koji je opisan i u Glavi 3, iako su i drugi autori dobijali amorfne uzorke kaljenjem u ledenoj vodi ( $q \sim 250 \text{ K/s}$ ) [88]. U radu [87] su korišćeni uzorci u vidu tankih paralelopipeda sa kontaktima od srebrne paste, a primenjeno polje je bilo daleko manje od kritičnog polja za proboj koji iznosi oko  $5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ .

U ukazanom temperaturskom intervalu sva ispitivana stakla pokazuju elektroprovodnost koja se može opisati jednačinom (6.1.16). Autori ukazuju na to da se vrednosti  $\sigma$  i  $E_\sigma$  u zavisnosti od sastava stakla malo menjaju (slika 6.2.5) u granicama  $1.0 \cdot 10^{-10} - 4.0 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  i  $0.82 - 0.73 \text{ eV}$ , respektivno. Ono što je nejasno je temperatura pri kojoj se ispoljava ova elektroprovodnost. Najverovatnije za

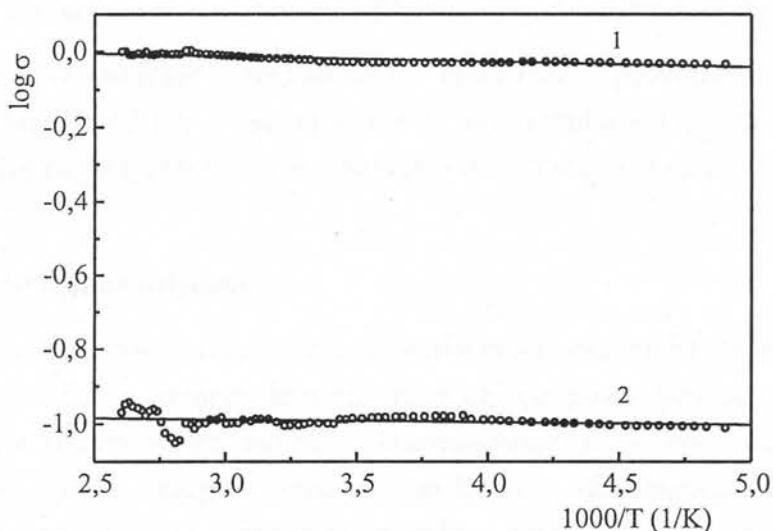


*Slika 6.2.5. Zavisnost specifične provodnosti jednosmerne struje na sobnoj temperaturi ( $\sigma$ ) i energije aktivacije elektroprovodnosti na 0 K ( $E_\sigma$ ) kod nekih halkogenidnih stakala kvazibinarnog preseka  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$*

sobnu temperaturu, mada ova vrednost izlazi iz opsega prikazanog crteža. Za ispitivana stakla predeksponent se nalazi u granicama  $5.0 \cdot 10^4 - 2.0 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  po čemu autori zaključuju da se u ovim staklima pri jednosmernoj struji u temperaturskom intervalu 170-420 K preovladava provodljivost po delokalizovanim stanjima.

Upoređujući rezultate ovih merenja sa rezultatima za staklo eutektičkog sastava iz rada [87], može se videti da sintetizovani uzorci iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}]_{1-x}$  pokazuju isti red veličine vrednosti specifične provodljivosti ( $\sigma = 0.95 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  za eutektički sastav na sobnoj temperaturi u odnosu na  $\sigma = 4 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  uzorka istog sastava prikazanog u radu [87]). Sa druge strane, aktivaciona energija elektroprovodnosti jednosmerne struje u prikazanom radu (0.73 eV) se dobro slaže sa izmerenim vrednostima eutektika (0.78 eV).

Uzorci sa povećanom koncentracijom Fe (slika 6.2.6), preko 1 at %, pokazuju električnu provodnost za nekoliko redova veličine veću od uzorka sa nižom koncentracijom. Zbog velike provodnosti pri merenju je primenjen manji jednosmerni napon od 5 V, a merenja su se mogla izvršiti u celom temperaturskom intervalu između 77 K i temperature malo ispod razmekšavanja uzorka. Specifična provodnost



Slika 6.2.6. Temperaturna zavisnost provodnosti jednosmerne struje kod poluprovodnika serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x$  od 1) 2 i 2) 3 at % Fe.

uzorka se kreće u opsegu  $0.1 - 1 \Omega^{-1} m^{-1}$  i postoji izuzetno mala temperaturska zavisnost, koja se može izraziti aktivacionom energijom elektroprovodnosti od oko  $2 \cdot 10^{-3}$  eV. Ovakav tip provodnosti je karakteristika metala [43] odnosno jona metala. Na prvi pogled nije jasno otkud takva provodnost i kod uzorka iz serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$ , kada širina optički zabranjene zone, u ovoj oblasti koncentracija atoma gvožđa, odgovara poluprovodničkoj provodnosti. Kako promena u karakteru provodnosti nije strogo povezana sa povećavanjem koncentracije Fe centara u strukturnoj matrici stakla, može se zaključiti da atomi Fe u ovako velikoj koncentraciji trpe neku transformaciju usled međusobnog deljstva. Pravi razlog i mehanizam metalne provodnosti se na osnovu ovih merenja ne može zasigurno objasniti. Postoji mogućnost pojave dva efekta:

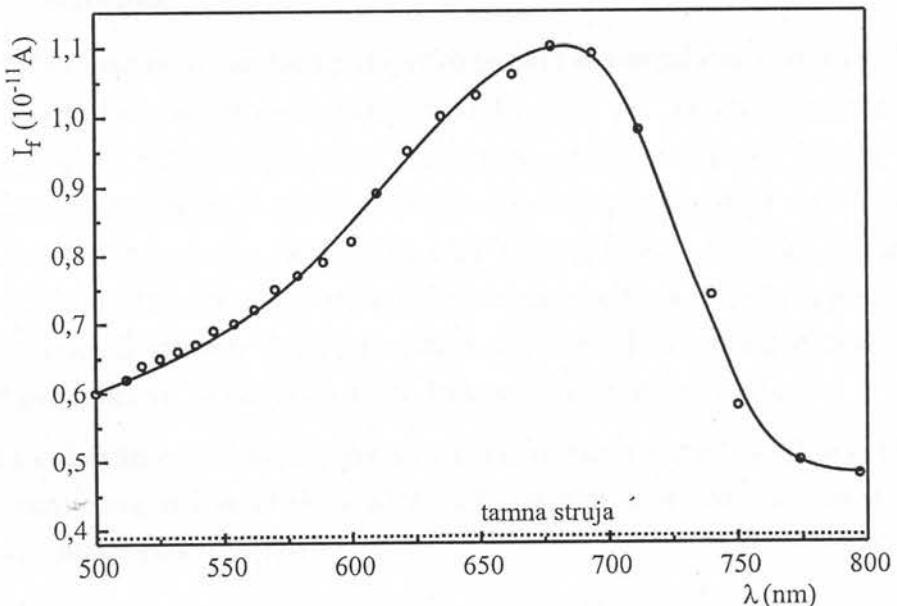
- da se atomi Fe ugrađuju u matricu stakla, ali zbog međusobne interakcije dovode ili do perturbacije energetskih zona ili pojave novih primesnih nivoa u zabranjenoj zoni – ova mogućnost je inače eliminisana zbog koncentracione nezavisnosti širine optički zabranjene zone, ili
- da se atomi Fe preko koncentracije od oko 1 at % ne ugrađuju u matricu stakla već vrše perturbaciju potencijalne barijere između valentne i provodne zone. Ovo rezultira pojavom kanala sa nižom aktivacionom

energijom, duž kojih se, u pravcu deljstva električnog polja, provođenje ostvaruje preskocima sa različitom dužinom skoka. U isto vreme provodnost mimo tih kanala usled veće aktivacione energije je zanemarljiva. Kako se električna provodnost ne ostvarjuje po celom poprečnom preseku uzorka očekivano je i da se provodnost uzorka ostvaruje i sa manjom specifičnom provodnošću od čistih metala.

Pravo objašnjenje mehanizma električne provodnosti na većim koncentracijama Fe od 1 at % se ne nazire iz ovih rezultata. Ono se na ovom mestu preskače, i biće razjašnjeno tek iz rezultata magnetnih merenja na kraju Glave 7.

### 6.3. Fotoprovodnost

**Z**a ispitivanje fotoprovodnosti uzorka korišćena je eksperimentalna postavka data na slici 6.1.9. Na donjem delu zaštitnog oklopa postavljeni su optički prozori, kroz kojih se uzorci mogu osvetliti. Osvetljavanje je vršeno monohromatskom svetlošću da bi se mogla ispitivati spektralna distribucija fotoprovodnosti. Monohromatska svetlost je generisana pomoću snažne sijalice sa usijanim vlaknom, čija se svetlost propuštala kroz univerzalni monohromator YM-2, i fokusirana na površinu uzorka. Ulazne i izlazne pukotine su iznosile 1 mm.



Slika 6.3.1. Spektralna distribucija fotoprovodnosti stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  na sobnoj temperaturi.

Ovakva eksperimentalna postavka je dala merljivu razliku između tamne struje kroz uzorak i fotostruje samo za uzorak bez prisustva Fe [86]. Njegova spektralna distribucija je prikazana na slici 6.3.1. Kako je fotostruja fotomultiplikatora

kvantitativna veličina (pri čemu jedan kvant svetlosti prebacuje jedan elektron u provodnu zonu), razlika između foto- i tamne struje je pokazatelj broja ili verovatnoće prebacivanja elektrona. Povećavanjem talasne dužine upadne svetlosti verovatnoća prelaska elektrona raste do nekog maksimuma koji se dostiže na oko 675 nm, što odgovara energiji od

$$E_f = 1.84 \text{ eV} \quad (6.3.1)$$

Ova vrednost energije odgovara graničnoj energiji pri prebacivanju elektrona po delokalizovanim stanjima sa kraja valentne na kraj provodne zone. Ista se veoma dobro slaže sa eksperimentalno određenom vrednošću optički zabranjene zone za isto staklo ( $E_{opt} = 1.853 \text{ eV}$ ) što pokazuje da se u osnovi oba procesa krije isti efekat i da je bilo potpuno opravdano korišćenje opisane grafičke metode za određivanje ovog parametra. Za veće talasne dužine iznad maksimuma fotoprovodnost naglo opada zbog smanjene pokretljivosti elektrona i gustine energetskih stanja, jer je smanjivanjem energije upadnog fotona sada moguće samo prebacivanje elektrona između lokalizovanih stanja repova valentne i provodne zone.

#### 6.4. Provodenje naizmenične struje kod halkogenidnih stakala

Dinamička provodljivost kod poluprovodničkih materijala se javlja na dva načina [46]. Ukoliko se prenos nanelektrisanja vrši po delokalizovanim stanjima elektrona, koji se nalaze u valentnoj zoni ispod granične energije  $E_v$  i u provodnoj zoni iznad  $E_c$ , provodnost je nezavisna od frekvencije primjenjenog električnog polja u širokoj oblasti frekvencija, do frekvencije reda  $10^8 \text{ Hz}$ . Ukoliko se mehanizam prenosa nanelektrisanja ostvaruje po lokalizovanim stanjima između repova valentne i provodne zone ili između defektnih stanja u blizini Fermijevog nivoa, frekventna zavisnost provodnosti se javlja na nižim frekvencijama, reda  $10^3 \text{ Hz}$ .

Za opisivanje skokovitog prenosa nanelektrisanja između elektronskih nivoa u blizini Fermijevog nivoa Ostin i Mot [89] su dali teorijsku zavisnost specifične provodnosti materijala u obliku

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 kT [N(E_F)]^2 c^{-5} \omega \left[ \ln \frac{v_{ph}}{\omega} \right]^4 \quad (6.4.1)$$

gde je  $N(E_F)$  gustina elektronskih stanja u blizini Fermijevog nivoa,  $c$  opisuje opadanje talasne funkcije lokalizovanog elektrona po dužini skoka ( $e^{-2ca}$ ), a  $v_{ph}$  je frekvencija fonona ( $10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$ ). Prema prethodnoj relaciji elektroprovodnost

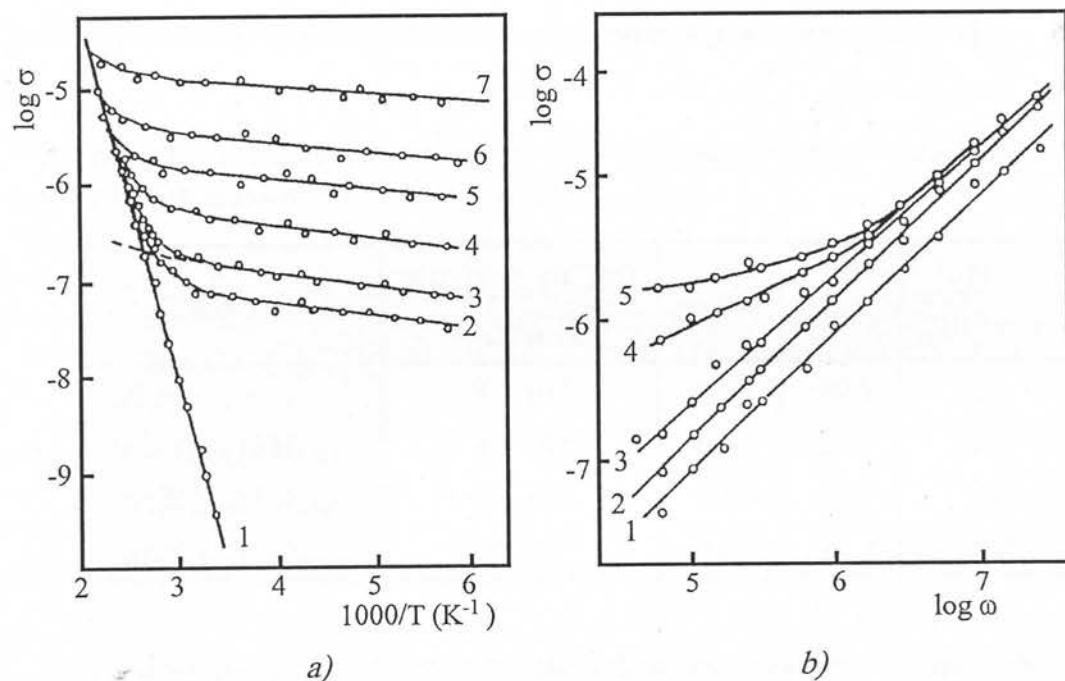
linearno raste sa povećavanjem temperature, dok pri povišenju učestanosti električnog polja  $\ln \sigma(\omega)$  se smanjuje u odnosu na  $\ln \omega$ . Ustanovljeno je dalje [90] da se za većinu poluprovodnika specifična provodnost dobro opisuje aproksimativnom formulom

$$\sigma(\omega) \approx \text{const} \cdot \omega^S \quad (6.4.2)$$

Eksponencijalni faktor koji ima vrednost

$$S = 1 - \frac{4}{\ln \frac{\nu_{ph}}{\omega}} \quad (6.4.3)$$

određuje promenu  $d(\ln \sigma)/d(\ln \omega)$  i ima tipične vrednosti između 0.8 i 1 u oblasti u kojoj električna permeabilnost ne zavisi od frekvencije polja.



Slika 6.4.1. Temperaturna (a) i frekventna (b) karakteristika provodnosti naizmenične struje stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  pri a): 1) jednosmernoj struci, 2)  $\omega = 6 \cdot 10^4$ , 3)  $10^5$ , 4)  $4 \cdot 10^5$ , 5)  $10^6$ , 6)  $3 \cdot 10^6$  i 7)  $10^7$  Hz i b) temperaturi od 1) 200, 2) 300, 3) 353, 4) 400 i 5) 417 K [87].

U radu [87] ispitivan je mehanizam provođenja naizmenične struje u sistemu stakala  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$  za  $x = 1; 0.9; 0.8$  i  $0.75\%$ . O režimu sinteze je već bilo reči u Poglavlju 6.1.1. Eksperimentalna ispitivanja temperaturne i frekventne zavisnosti elektroprovodnosti za naizmenični napon i  $\epsilon$  u dijapazonu frekvencije  $6 \cdot 10^4$ - $3 \cdot 10^7$  Hz, sprovedena rezonantnim metodama, pokazuju odsustvo frekventne zavisnosti  $\epsilon$  i njenu slabu temperaturnu zavisnost. Tipične temperaturne i frekventne zavisnosti za staklo  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  su prikazane na slici 6.4.1.

Provodljivost pri naizmeničnoj struci pri relativno niskim temperaturama i visokim frekvencijama slabo zavisi od temperature. Prelaz ka eksponencijalnoj temperaturnoj zavisnosti  $\sigma(\omega)$  zapažen je pre svega u oblasti niskih frekvencija, a temperatura ovog prelaza se povećava sa porastom frekvencije.

U nekom intervalu temperature koji zavisi od sastava stakla, zapaža se značajna frekventno zavisna komponenta provodnosti proporcionalna  $\omega^S$ , gde je  $S=0.88-0.91$  (Tabela 6.4.1). U oblasti niskih frekvencija vrednost  $\sigma(\omega)$  teži ka  $\sigma(0)$ . U oblasti visokih temperatura,  $\sigma(\omega)$  prestaje da zavisi od frekvencije (slika 6.4.1.b, krive 4 i 5) i poklapa se sa  $\sigma(0)$ , što svedoči o tome da se prenos nosilaca ostvaruje po delokalizovanim stanjima. Sa povišenjem temperature dijapazon frekvencija u kojem  $\sigma(\omega)$  slabo zavisi od frekvencije se širi. Međutim, u bilo kom slučaju pri ekstrapolaciji frekventne zavisnosti  $\sigma(\omega)$  ka nultoj frekvenciji, dobija se takva vrednost provodljivosti koja se sa tačnošću do greške merenja poklapa sa  $\sigma(0)$  [91].

Tabela 6.4.1. Parameri električne provodljivosti naizmenične struje stakala kvazibinarnog preseka ( $Sb_2S_3$ )-(SbI<sub>3</sub>) [87].

Sastav	$\sigma(\omega)$ (pri $10^5$ Hz) ( $\Omega^{-1}m^{-1}$ )	S	$\epsilon$	N ( $10^{24}m^{-1}$ )
$Sb_2S_3$	$8.2 \cdot 10^{-8}$	0.88	20.6	5.2
$(Sb_2S_3)_{0.90}(SbI_3)_{0.10}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	0.91	27.2	3.0
$(Sb_2S_3)_{0.80}(SbI_3)_{0.20}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	0.90	24.7	2.4
$(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	0.89	23.5	1.2

Pri dovoljno niskim temperaturama frekventno nezavisna komponenta  $\sigma(0)$  je mala i u celom ispitivanom dijapazonu frekvencija  $\sigma(\omega)$  je za nekoliko redova veća od  $\sigma(0)$ . Provodljivost  $\sigma(\omega)$  vrlo slabo zavisi od temperature u niskotemperaturnoj oblasti ( $\sigma(\omega) \sim T$ ) pri čemu se taj interval temperatura proširuje pri povećanju frekvencije primjenjenog polja. Slaba promena frekventno zavisne komponente provodljivosti sa temperaturom, a takođe i vrednost S svedoče o tome da je  $\sigma(\omega)$  u oblasti nižih temperatura uzrokovana u osnovi preskocima nosilaca nanelektrisanja po lokalizovanim stanjima u blizini Fermijevog nivoa. Slaba zavisnost  $\sigma(\omega)$  od sastava ispitivanih stakala ukazuje da su ta stanja uslovljena defektima mreže stakla čija je koncentracija određena, u osnovi, režimom sinteze i brzinom kaljenja rastopa.

Autori [87] su lokalizaciju Fermijevog nivoa povezali sa pojmom tačkastih defekata D<sup>-</sup> i D<sup>+</sup> [62]. U oblasti niskih temperatura provodljivost pri naizmeničnoj

struji ostvaruje se putem nadbarijskih skokova bipolarona između nanelektrisanih centara  $D^-$  i  $D^+$  [92, 93]. Dva elektrona (bipolaron) koji se nalaze na centru  $D^-$  vrše prelaz na centre  $D^+$  putem skokova kroz potencijalnu barijeru koja razdvaja ove centre. U ovom modelu na  $N/2$  parova centara,  $\sigma(\omega)$  ima oblik [92]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \epsilon}{24} \left( \frac{8e^2}{\epsilon W_M} \right)^6 \frac{\omega^S}{\tau_0^\beta}, \quad (6.4.4)$$

gde je  $\epsilon$  dielektrična propustljivost,  $W_M$  maksimalna visina potencijalne barijere koja razdvaja daleke parove, a  $\tau_0$  karakteristično vreme relaksacije koje za većinu halkogenidnih stakala ima vrednost  $10^{-13}$  -  $10^{-12}$  s. Parametri  $S$ ,  $\beta$  i  $W_M$  su povezani relacijom

$$1 - S = \frac{6kT}{W_M} = \beta, \quad (6.4.5)$$

Parametar  $W_M$  po autorima rada [87] može biti približno jednak širini zabranjene zone  $E_g$  materijala i prema tome za halkogenidna stakla  $E_g = 0.5 - 3.0$  eV, a parametar  $S$  ima vrednosti 0.8-0.95 pri sobnoj temperaturi (Tabela 6.4.1). Iz formule (6.4.5) takođe sledi da parametar  $S$  zavisi od temperature, tj. smanjuje se pri povećanju temperature što se obično i zapaža.

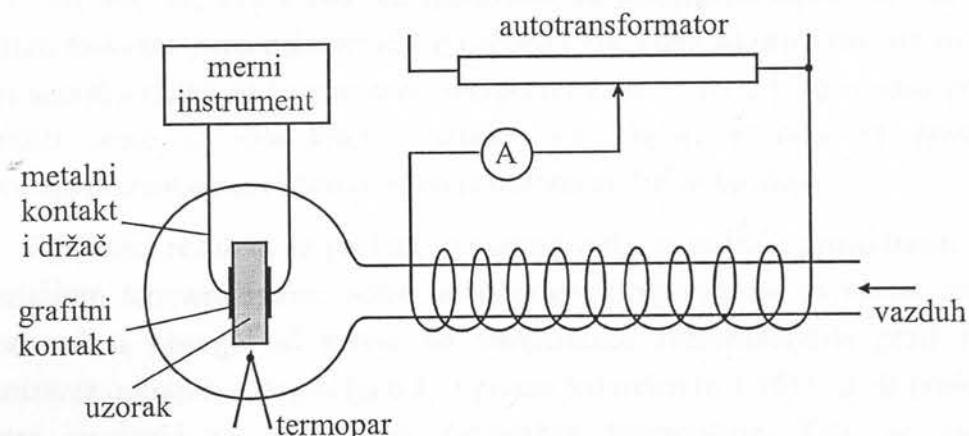
Autori [87] su relaciju (6.4.4) iskoristili za proračunavanje koncentracije defektnih stanja u staklima sistema Sb-S-I (Tabela 6.4.1). Uzimajući da je  $\tau_0 = 10^{-13}$  s, veličine  $W_M$  i  $\beta$  su određene po formuli (6.4.5) uz korišćenje eksperimentalne vrednosti za  $S$  i za stakla datog sistema iznose 1.30-1.75 eV i 0.09-0.12, respektivno. Dati model dobro objašnjava ponašanje parametara provodljivosti pri niskim temperaturama: slaba temperaturna zavisnost  $\sigma(\omega)$ , smanjenje stepena  $S$  sa porastom temperature. Proračunate vrednosti gustine defektnih centara za stakla sistema Sb-S-I iznose  $10^{24}$ - $10^{25}$  m<sup>-3</sup> (Tabela 6.4.1) i zadovoljavajuće se poklapaju sa poznatim literaturnim podacima dobijenim za druga halkogenidna stakla [1, 22, 42, 46, 47 i 56].

U nekom intervalu pri visokim temperaturama zapaža se kod stakala sistema Sb-S-I jaka temperaturna zavisnost  $\sigma(\omega)$  (slika 6.4.1.a) koja ne proizilazi iz modela nadbarijskih skokova bipolarona. Jaka temperaturna zavisnost  $\sigma(\omega)$  se može objasniti ako se prepostavi da u procesu provodljivosti učestvuju i neutralni centri  $D^0$  [94]. Porast koncentracije centara  $D^0$  sa temperaturom dovodi do velikog doprinosa provodljivosti preskocima elektrona između centara  $D^0$  i  $D^+$  i šupljina između centara  $D^0$  i  $D^-$  čiji doprinos prevazilazi doprinose mehanizma skokova bipolarona. Ova dva mehanizma uslovjavaju izrazitu temperaturnu zavisnost  $\sigma(\omega)$  zbog smanjenja visine

barijere sa temperaturom, a takođe i povećanjem i broja termički aktiviranih elektronskih parova.

#### 6.4.1. Aparatura za merenje AC provodnosti i dielektričnih gubitaka

**M**erenje impedance i dielektričnih gubitaka je vršeno u dve frekventne oblasti. Za niže frekvencije između 5 Hz i 500 kHz korišćen je merač impedancea izmeritelj impedanča BM 507 (Tesla), a za više frekvencije u oblasti 0.5 – 100 MHz, izmeritelj impedanča i predachi B4 BM 538 (Tesla). Na kompaktne planparalelne uzorke su mehanički nanešeni grafitni kontakti (elektrode) u vidu paralelnih kružnih pločica. Ovako pripremljeni uzorci su postavljeni u mernu ćeliju i elastičnim metalnim provodnicima povezani sa mernim instrumentom. U mernu ćeliju se uduvava vazduh (slika 6.4.2.) koji se na svom putu zagreva pomoću grejača, čija se snaga reguliše pomoću autotransformatora. Temperatura termostatiranih uzoraka se određuje merenjem termoelektromotorne sile Cu-konstantan termopara (drugi termospoj se nalazi u mešavini leda i vode). Glava merne ćelije je napravljena od stakla, a metalni držači su međusobno razmaknuti da bi se što više izbegli parazitni kapacitivni otpori koji se mogu javljati.



Slika 6.4.2. Šematski prikaz termoregulisane merne ćelije za merenje provodnosti i dielektričkih gubitaka neizmenične struje.

### 6.5. Temperaturne i frekventne karakteristike provođenja AC struje kod stakala sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

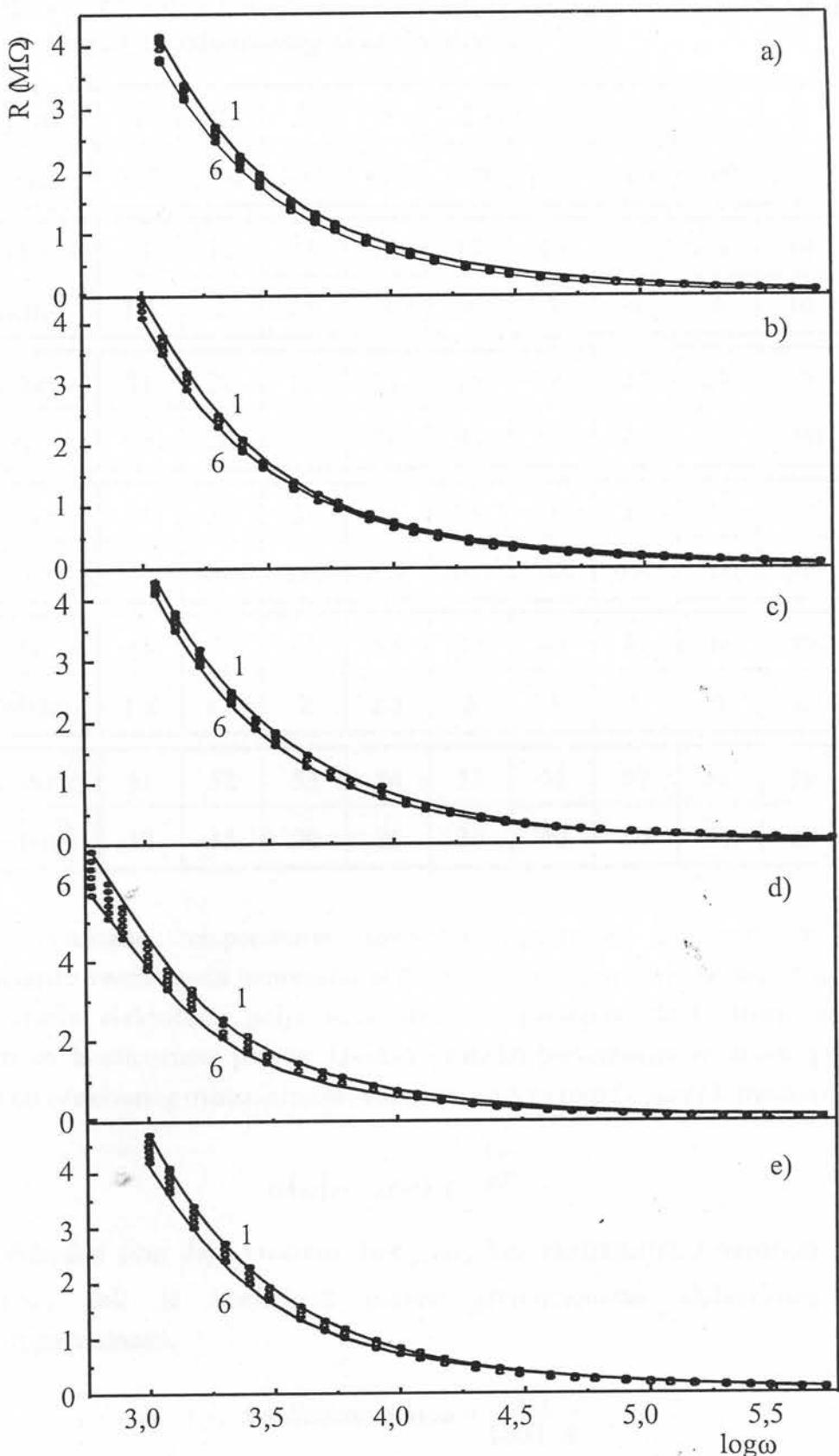
Uzorci stakala iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  su bili preparirani u obliku planparalelnih ploča, čije su debeljine (d) date u Tabeli 6.5.1. Na paralelne strane su mehanički nanešene grafitne elektrode i takvi uzorci su postavljeni između elastičnih metalnih držača u mernoj sondi. Kako se merenje vršilo na kompaktnim uzorcima, maksimalna temperatura merenja je ograničena temperaturom omekšavanja stakala.

*Tabela 6.5.1. Podaci o dimenzijama (debeljina uzorka i poluprečnik elektrode) ispitivanih uzoraka serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  pri merenju električnih osobina.*

x (at % Fe)	0	0.1	0.5	0.8	1	2
d (mm)	1.10	2.88	2.21	2.03	2.52	1.40
r (mm)	2	5	5	5	5	5

Na osnovu merenja impedance uzorka i ugla dielektričnih gubitaka kod uzoraka  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0; 0.1; 0.5; 0.8$  i  $1$  at % Fe, na temperaturama od  $20, 40, 60, 90, 115$  i  $140$  °C, izračunate su termogene otpornosti uzorka na različitim frekvencijama naizmeničnog napona [95], i one su prikazane na slici 6.5.1. Otpori uzorka toliko malo zavise od temperature da su zbog preglednosti povučene zavisnosti samo za dve krajnje temperature. Otpori uzorka sa povećanjem frekvencije primjenjenog električnog polja eksponencijalno opadaju.

Prethodni rezultati su poslužili za određivanje specifične provodnosti uzorka na različitim temperaturama. Kako se očekuje, temperaturna zavisnost specifične provodnosti u opsegu od sobne do temperature razmekšavanja prati neki od mehanizama opisanih u Poglavlju 6.1, i prema jednačini (6.1.14) ima eksponencijalni karakter opadanja sa povišenjem recipročne temperature. Zato se specifična provodljivost prikazuje u vidu grafika  $\ln \sigma(\omega) = f(1/T)$  za odabranu frekvenciju električnog polja. Ovakav oblik prezentacije rezultata merenja za različite frekvencije iz opsega  $200$  Hz –  $100$  MHz je prikazan na slikama 6.5.2.-6.5.6. Da bi se izbeglo pisanje odgovarajuće frekvencije električnog polja na svaku od krivih, one (ili bar krajnje krive) su obeležene brojevima, a korespondencija sa frekvencijama je data u Tabeli 6.5.2.



Slika 6.5.1. Frekventna zavisnost termogene otpornosti uzorka stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = a)$  0; b) 0.1; c) 0.5; d) 0.8 i e) 1 at % Fe, na temperaturama od 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 90, 5) 115 i 6) 140 °C.

Table 6.5.2. Obeležavanje krivih pri prikazivanju osobina stakala za različite frekvencije primjenjenog električnog polja.

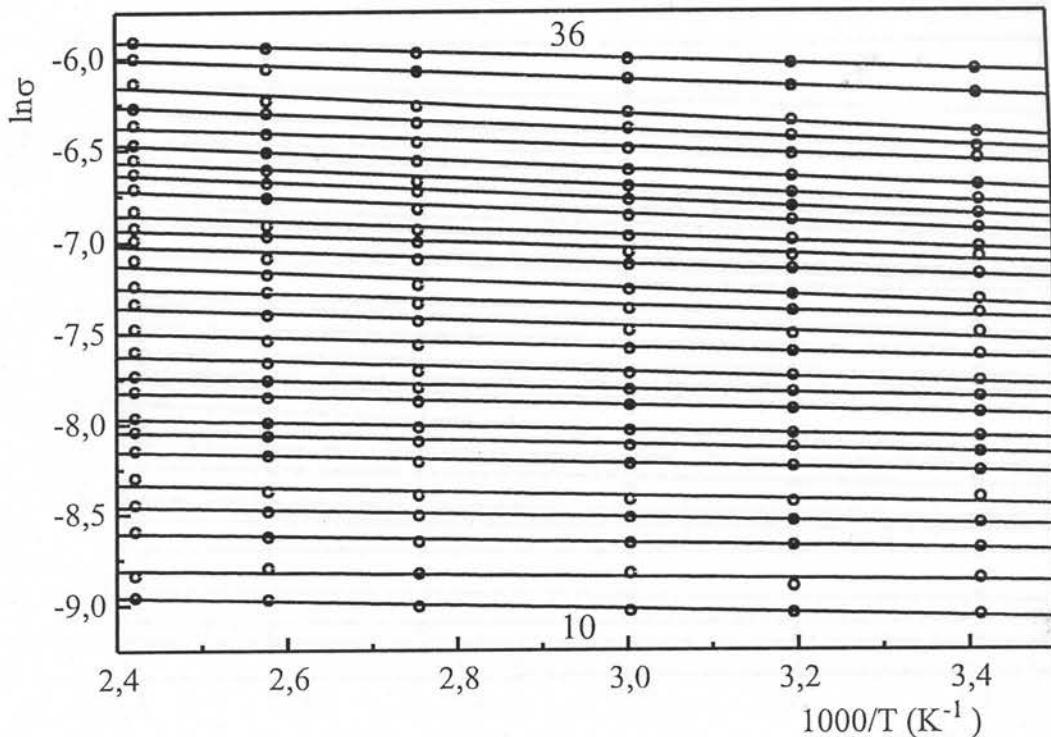
Broj krive	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
v (Hz)	200	250	300	400	500	600	700	800	1000	1200
Broj krive	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
v (kHz)	1.5	2	2.5	3	4	5	6	8	10	12
Broj krive	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
v (kHz)	15	20	25	30	40	50	60	80	100	120
Broj krive	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
v (kHz)	150	200	250	300	400	500	600	700	800	1000
Broj krive	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
v (MHz)	1.2	1.5	2	2.5	3	4	5	6	8	10
Broj krive	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
v (MHz)	12	15	20	25	30	40	50	60	80	100

Prikazane temperaturne zavisnosti specifične provodljivosti uzoraka karakteriše veoma mala temperaturna zavisnost. Dobijene familije krivih za različite frekvencije električnog polja su međusobno paralelne, dakle imaju skoro iste vrednosti koeficijenata pravca. Ovakva grafička prezentacija rezultata, prema bilo kom od očekivanog mehanizma provodnosti, koja se može opisati formulom

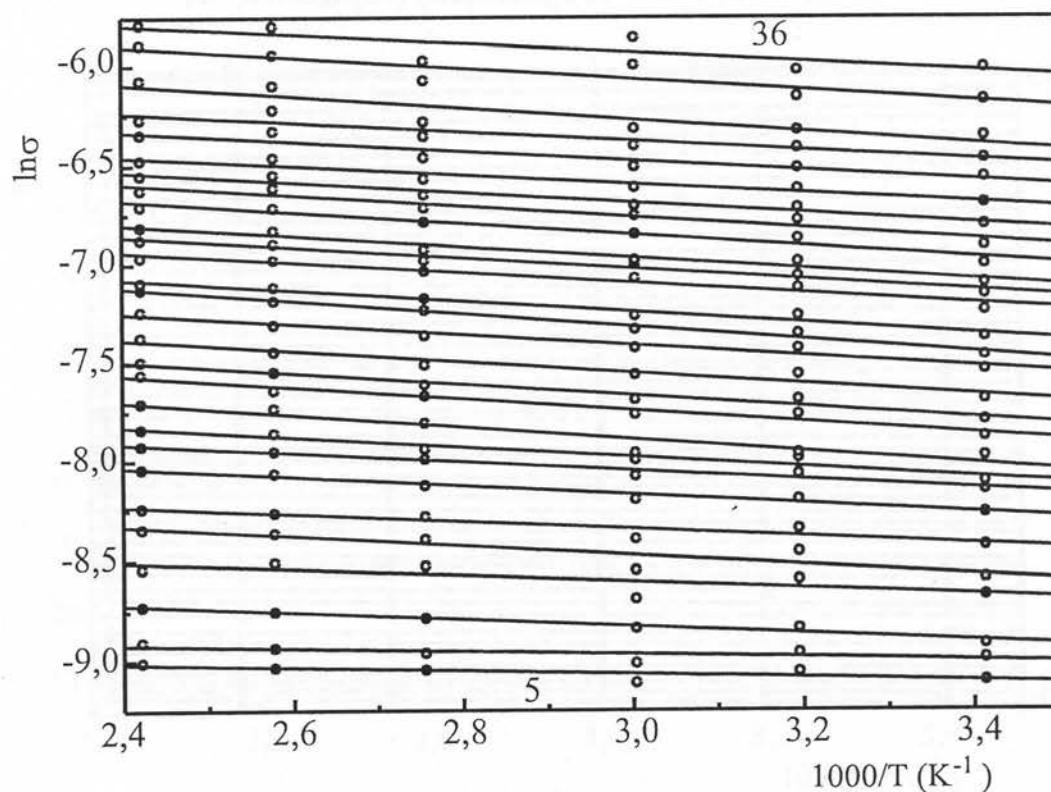
$$\sigma(\omega) = \sigma_o(\omega) \cdot e^{-\frac{E_\sigma}{kT}} \quad (6.5.1)$$

za slobodan član daje vrednost  $\ln \sigma_o(\omega)$ , kao ekstrapolirana vrednost za slučaj  $T \rightarrow \infty$ , dok je koeficijent pravca proporcionalan aktivacionoj energiji elektroprovodnosti:

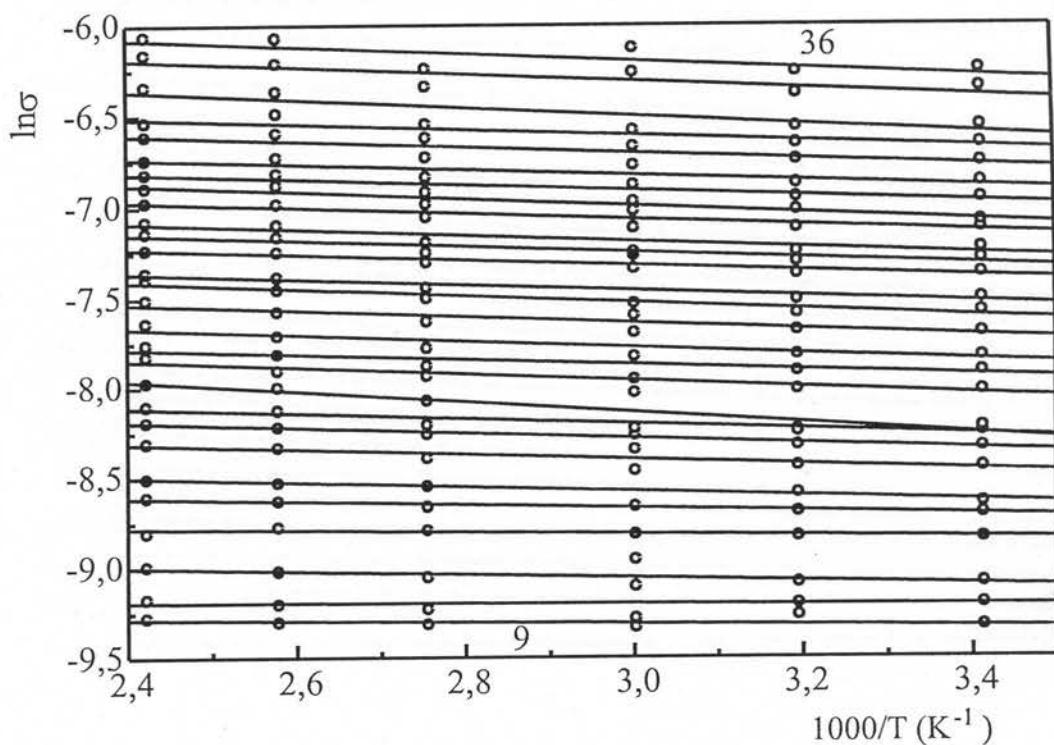
$$\text{koeficijent pravca} = \frac{E_\sigma}{1000 \cdot k} \quad (6.5.2)$$



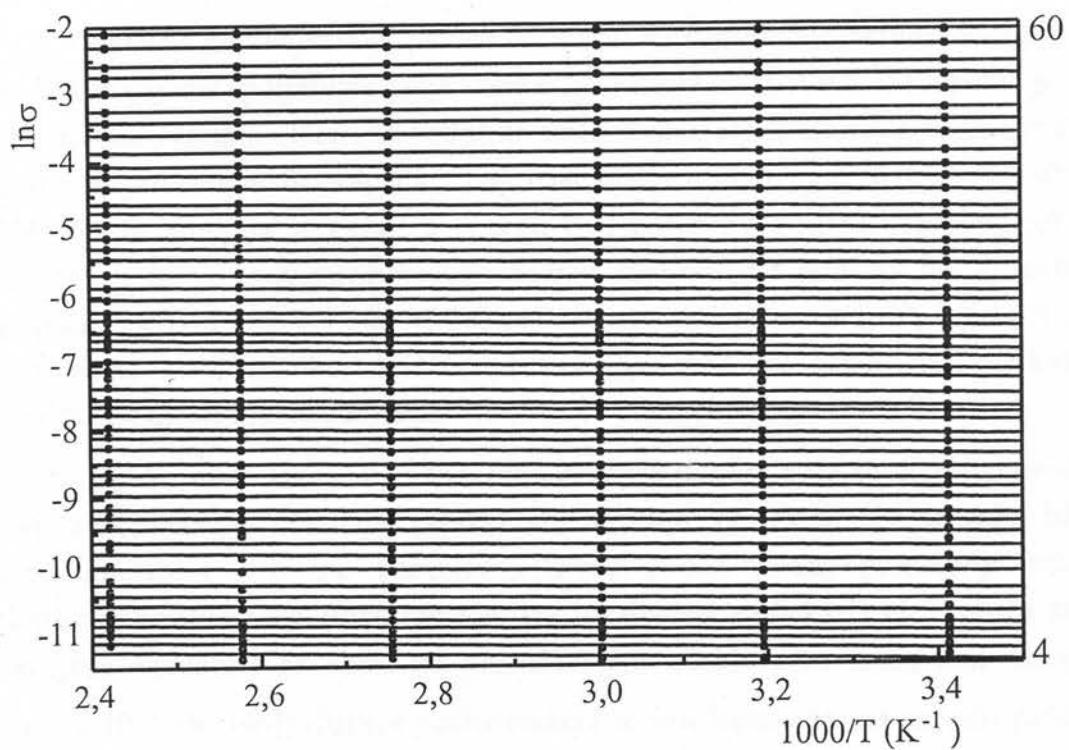
Slika 6.5.2. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0$  za frekvencije električnog polja od 1.2 kHz (10) do 500 kHz (36) (frekvencije su date u Tabeli 6.5.2.)



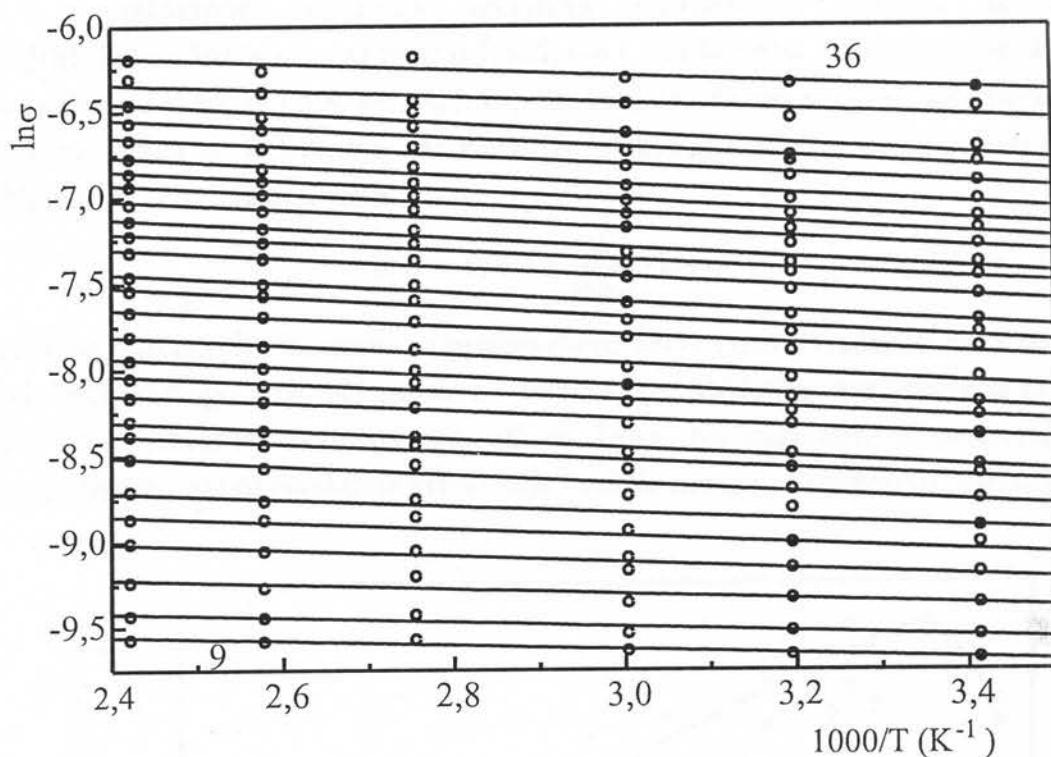
Slika 6.5.3. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.1$  za frekvencije električnog polja od 500 Hz (5) do 500 kHz (36) (frekvencije su date u Tabeli 6.5.2.)



Slika 6.5.4. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.5$  za frekvencije električnog polja od 1 kHz (9) do 500 kHz (36) (frekvencije su date u Tabeli 6.5.2.)



Slika 6.5.5. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  za frekvencije električnog polja od 400 Hz (4) do 100 MHz (60) (frekvencije su date u Tabeli 6.5.2.)



Slika 6.5.6. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  za frekvencije električnog polja od 1 kHz (9) do 500 kHz (36) (frekvencije su date u Tabeli 6.5.2.)

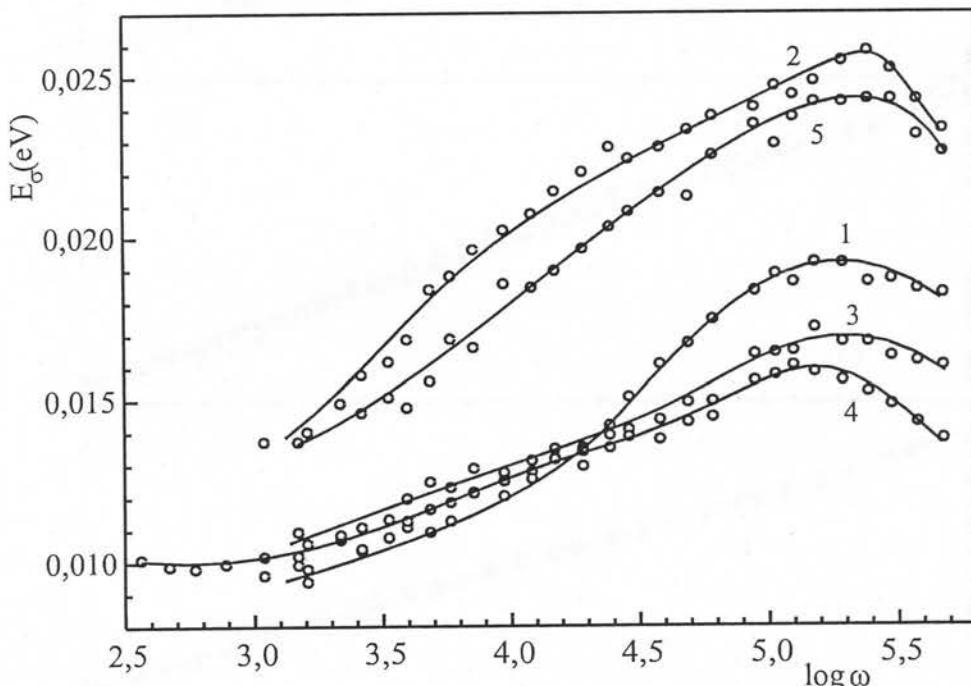
Prema koeficijentima pravca određene su distribucije aktivacionih energija po frekvencijama spoljašnjeg polja i one su prikazane na slici 6.5.7. Primetno je da je aktivaciona energija elektroprovodnosti naizmenične struje izuzetno niska, malo se menja sa promenom frekvencije i ima maksimum u ispitivanoj frekventnoj oblasti. Aktivaciona energija se nalazi u opsegu 0.01-0.026 eV i njene vrednosti pri istoj frekvenciji ne prate linearno koncentracionu zavisnost od sadržaja Fe. Primetno je grupisanje krivih za 0.1 i 1 at % Fe, kao i krivih za koncentracije 0; 0.5 i 0.8 at %. Frekventne karakteristike aktivacionih energija međutim prate oblik frekventne distribucije dielektričnih gubitaka, o kojima će biti reči u poglavljju 6.7.

Ovako mala vrednost aktivacione energije pokazuje da se elektroprovodnost kod ovih materijala odvija preskokom nosilaca nanelektrisanja između bliskih defektnih nivoa u blizini Fermijevog nivoa, i ona ujedno predstavlja energiju aktivacije preskoka elektrona između dva lokalizovana bliska D elektronska stanja. Dobijene vrednosti se slažu sa proračunatom očekivanom energijom aktivacije ( $10^{-2} - 10^{-1}$  eV [46]). Prenos nanelektrisanja se vrši bipolaronima između defektnih nivoa  $D^-$  i  $D^+$ , dok je učešće u provođenju neutralnih  $D^0$  centara zanemarljivo u ispitivanom temperaturnom intervalu.

Frekventne zavisnosti specifične provodnosti uzoraka iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0; 0.1; 0.5; 0.8$  i 1 at % Fe za različite temperature su prikazane na slikama 6.5.8. a-e. Njih karakteriše linearna zavisnost između ispitivanih veličina. Kako se frekventna karakteristika elektroprovodnosti opisuje jednačinom oblika (6.4.2) ili linearizovano

$$\ln \sigma = \text{const} + \frac{S}{\log e} \cdot \log \omega \quad (6.5.3)$$

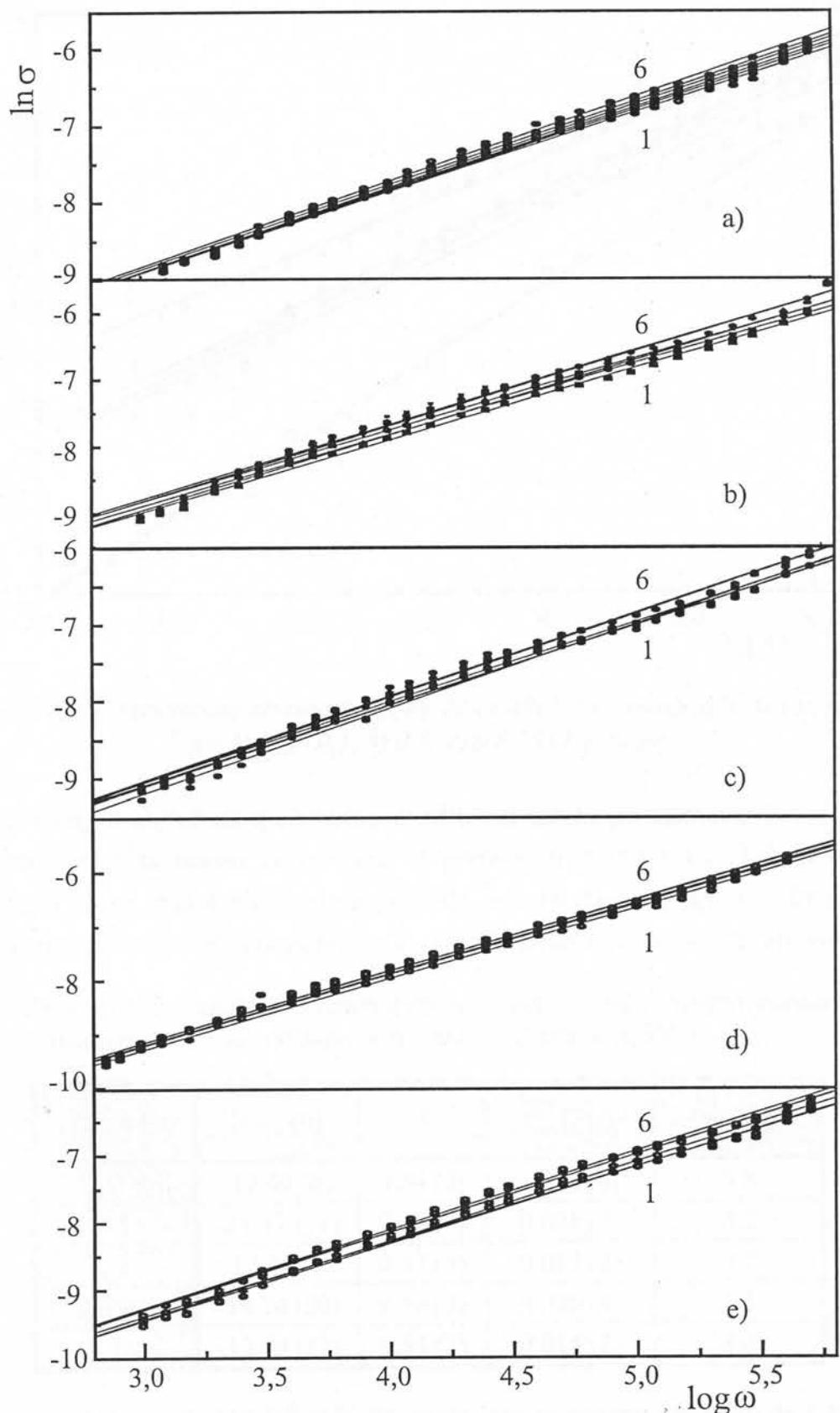
može se primetiti da tangente na predstavljene krive (znači vrednosti za S na datoj frekvenciji) strogo govoreći zavise od frekvencije. Međutim, ova promena je mala, tako da je linearna korelacija prihvatljivo dabra. Na različitim temperaturama se dobija familija skoro paralelnih krivih koje se malo menjaju sa porastom temperature.



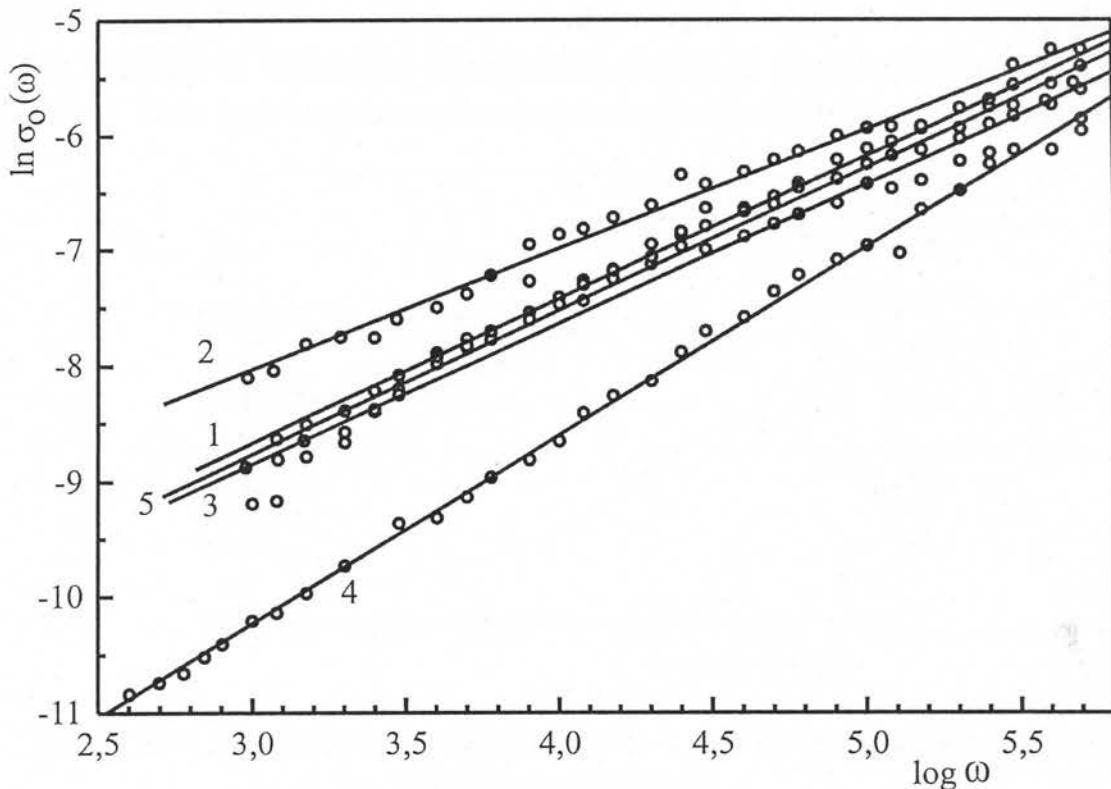
*Slikak 6.5.7. Zavisnost energije aktivacije elektroprovodnosti naizmenične struje kod stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1) 0, 2) 0.1; 3) 0.5; 4) 0.8 i 5) 1 \text{ at \% Fe}$  u funkciji od frekvencije.*

Parametar S se može dobiti iz temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti iz zavisnosti specifične provodnosti od frekvencije primjenjenog električnog polja pri uslovima  $T \rightarrow \infty$  (predeksponencijalni član u jednačini 6.5.1). Ove zavisnosti za ispitivane uzorce su date na slici 6.5.9. One pokazuju dobru linearnu korelaciju između temperaturno nezavisnog parametra  $\ln \sigma_o(\omega)$  i  $\log \omega$ , što znači da se može uspostaviti veza oblika

$$\sigma_o(\omega) = \sigma_o(0) \omega^S \quad (6.5.4)$$



Slika 6.5.8. Frekventna karakteristika elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = a)$  0; b) 0.1; c) 0.5; d) 0.8 i e) 1 at % Fe, na temperaturama od 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 90, 5) 115 i 6) 140 °C.



Slika 6.5.9. Frekventna zavisnost  $\sigma_0(\omega)$  za uzorke  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = 1) 0; 2) 0.1; 3) 0.5; 4) 0.8 i 5) 1 \text{ at \% Fe.}$

gde je sa  $\sigma_0(0)$  obeležena specifična provodljivost uzorka pri uslovima  $T \rightarrow \infty$  i  $\omega \rightarrow 0$ . Parametri ove zavisnosti se menjaju sa promenom sadržaja Fe (Tabela 6.5.3) i prikazani su na slici 6.5.10. Primetno je da oba parametra ( $-\ln\sigma_0(0)$  i  $S$ ) za male koncentracije Fe (0.1 at %) naglo opadaju a posle polako povećavaju svoju vrednost i

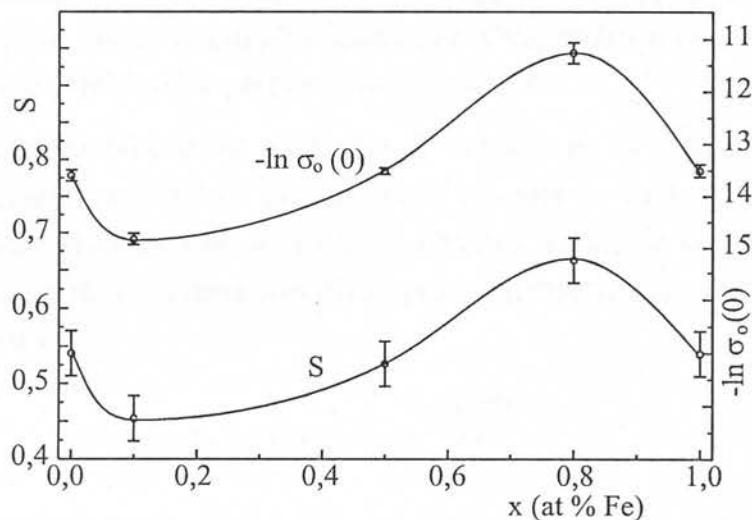
Tabela 6.5.3. Parametri frekventnog člana zavisnosti električne provodnosti naizmenične struje od sastava stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$ .

$x$ (at % Fe)	$\ln \sigma_0(0)$	$S$	$\overline{E}_\sigma$ (eV)	$\frac{4}{1-S} \log e$
0	-12.40 (6)	0.54 (3)	0.013 (4)	3.8
0.1	-11.17 (11)	0.45 (3)	0.021 (5)	3.2
0.5	-12.48 (6)	0.53 (3)	0.013 (2)	3.7
0.8	-14.74 (20)	0.66 (3)	0.020 (4)	5.1
1	-12.49 (12)	0.54 (3)	0.014 (2)	3.8

dostižu maksimum na oko 0.8 at % Fe, posle čega se ponovo smanjuju do 1 at % Fe. Inače, to je samo slučaj sa ovim parametrima jer specifična provodljivost uzorka opada sa porastom sadržaja Fe u staklima na istoj frekvenciji i temperaturi. Ovo je

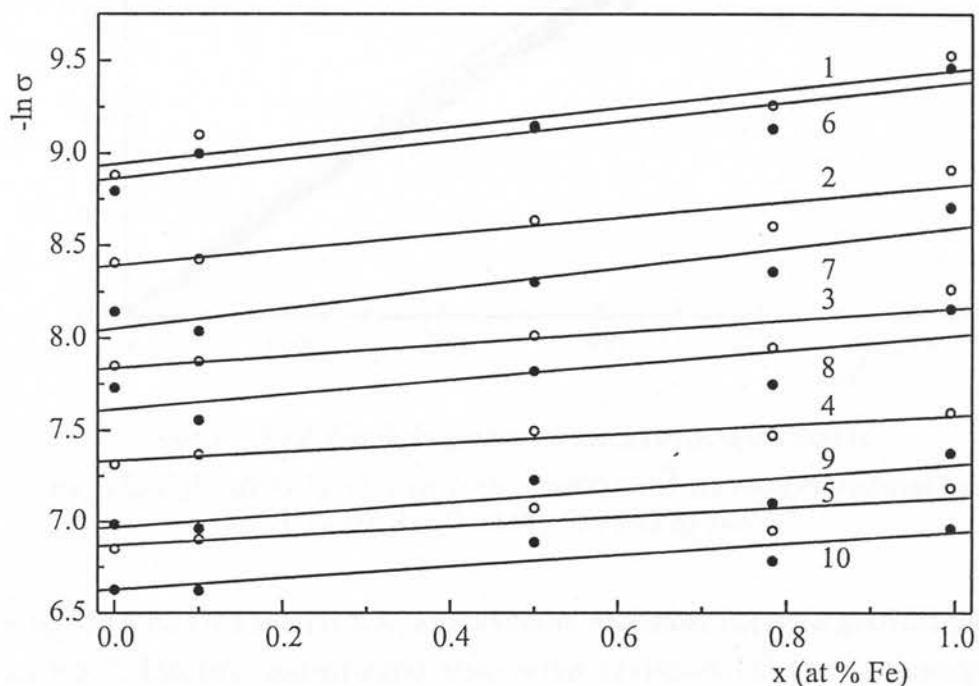
**I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 130-**

ilustrovano na slici 6.5.11, gde je prikazana zavisnost  $\ln\sigma(\omega)$  na sobnoj temperaturi i  $140^{\circ}\text{C}$  za različite frekvencije naizmeničnog napona u funkciji koncentracije Fe u staklima. Treba ipak napomenuti da se na nekim frekvencijama primećuje tendencija



Slika 6.5.10. Zavisnost parametara funkcije  $\ln\sigma_0(\omega)$  od sadržaja Fe u uzorcima  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ .

da je za  $x=0.1$  at % Fe tačka ispod, a za  $0.8$  tačka iznad povučene prave. Primetna je linearna korelacija između  $\ln\sigma(\omega)$  i sadržaja Fe u staklima mada se na nekim

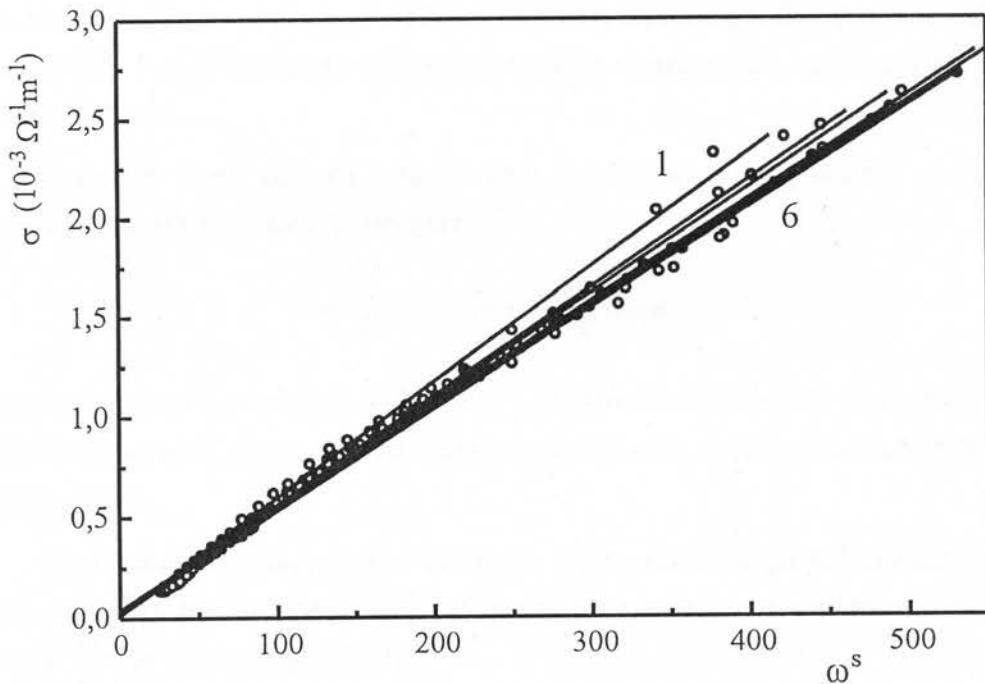


Slika 6.5.11. Zavisnost provodnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  u funkciji sadržaja Fe na frekvencijama od 1,6) 1kHz, 2,7) 3, 3,8) 10, 4,9) 30 i 5,10) 100 kHz na sobnoj temperaturi (neparni) i temperaturi od  $140^{\circ}\text{C}$  (parni)

frekvencijama primećuje tendencija da su za  $x=0.01$  i  $x=0.8$  tačka ispod povučene prave, a za  $x=0.5$  iznad nje. Pad provodljivosti sa povećanjem sadržaja Fe u matrici stakla može biti prema jednačini (6.4.1) ili (6.4.4) povezan sa smanjivanjem broja defektnih centara u okolini Fermijevog nivoa ili sa promenom dielektrične propustljivosti i/ili vremena termičke relaksacije. Ovaj problem će zato biti analiziran posle određivanja dielektrične propustljivosti materijala.

Na osnovu određenog parametra S moguće je na raznim temperaturama grafički predstaviti specifičnu provodljivost uzoraka u funkciji  $\omega^S$ . Ovo je za euteknički sastav prikazano na slici 6.5.12. Ovakva linearnost se dobije i za ostale uzorke i pokazuje da se ukupna specifična provodljivost uzoraka može dobro opisati funkcijom oblika

$$\sigma(\omega) = \sigma_o(0) \cdot \omega^S \cdot e^{-\frac{E_\sigma(\omega)}{kT}} \quad (6.5.5)$$



Slika 6.5.12. Grafički prikaz elektroprovodnosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0$  u funkciji  $\omega^S$  na temperaturama od 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 90, 5) 115 i 6) 140 °C.

gde su  $\sigma_o(0)$  i S dati u Tabeli 6.5.3., a frekventna zavisnost  $E_\sigma(\omega)$  je grafički prikazana na slici 6.5.7. Ukoliko zanemarimo frekventnu zavisnost aktivacione energije, nju možemo zameniti nekom usrednjrenom aktivacionom energijom  $\bar{E}_\sigma$  datom u Tabeli 6.5.3. Njena zavisnost od sadržaja Fe u staklima je data na slici 6.5.13. i pokazuje tendenciju oscilovanja kao ostali parametri provođenja ( $\ln \sigma_o(0)$ , S). Ovakve oscila-

cije parametara najverovatnije i ne potiču od uticaja samog Fe, nego veću ulogu igraju defekti u mreži stakla, čija je koncentracija određena samim režimom sinteze i brzinom kaljenja rastopa (Dalji komentar sledi u Poglavlju 6.8).

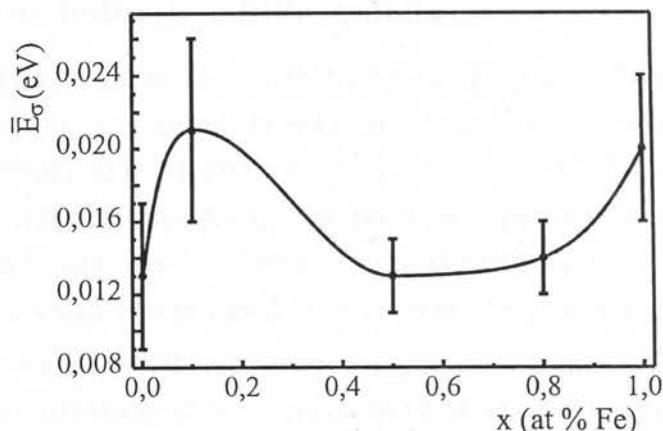
Vrednosti koje se dobiju za parametar S su niže od teoretski očekivane vrednosti (0.8–1) i vrednosti dobijene za eutektički sastav u radu [87] (0.89). Međutim, kako se ovakve vrednosti očekuju van oblasti disperzije dielektrične propustljivosti, ovo je predskazatelj većih promena dielektričnih osobina u ispitivanoj frekventnoj oblasti.

Parametar S na osnovu relacije (6.4.3) takođe može poslužiti za procenu frekvencije fononskih talasa u materijalu

$$\log \nu_{ph} = \log \omega + \frac{4}{1-S} \log e \quad (6.5.6)$$

Na osnovu izračunate vrednosti  $4 \cdot \log e / (1 - S)$  (Tabela 6.5.3) može se proceniti da je frekvencija fononskih talasa u ovim staklima za 3-5 reda veličine veći od frekvencije spoljašnjeg polja.

Provodnost uzorka sa  $x > 1$  at % Fe, slično provođenju jednosmerne struje, pokazuje skok u provodnosti za nekoliko redova veličine i odsustvo frekventne zavisnosti. Nešto više u Poglavlju 6.7.



Slika 6.5.13. Zavisnost usrednjene aktivacione energije od sastava stakala  
 $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$

## 6.6. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala

**K**od većine halkogenidnih stakala značajne su i dielektrične karakteristike. Zbog osobine poluprovodnosti oni se ne mogu svrstati u idealne dielektrične materijale, koji su po svojim osobinama dobri električni izolatori. Međutim, spoljašnje električno polje pored delimične orijentacije već postojećih permanentnih dipola, delujući na vezana nanelektrisanja može dovesti i do pomeranja centara nanelektrisanja. Pomeranja izazivaju indukovane dipolne momente ( $\vec{p}$ ) neutralnih strukturalnih jedinica. Kod halkogenidnih stakala najčešće već postoje stalni dipoli, tako da je za njih najkarakteristična orijentaciona polarizacija sa visokim vrednostima dielektrične propustljivosti, naročito na niskim frekvencijama i visokim temperaturama. Bez prisustva spoljašnjeg električnog polja u termodinamičkoj ravnoteži permanentni dipoli su haotično raspoređeni tako da je ukupan dipolni moment materijala ravan nuli.

Osnovni parametar dielektrika, koji opisuje kvalitativni i kvantitativni karakter ponašanja materijala u električnom polju, je njegova polarizacija  $\vec{P}$ , koja u statičnom polju predstavlja ukupan dipolni moment jedinice zapreminе dielektrika

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{E} \quad (6.6.1)$$

gde je sa  $n$  označen ukupan broj strukturalnih jedinica u jediničnoj zapremini. Polarizacija za većinu materijala je proporcionalna jačini električnog polja ( $\vec{E}$ ), a faktor proporcionalnosti  $\alpha_i$  predstavlja polarizibilnost i-te jedinice. Za dielektrike sa permanentnim dipolnim momentima funkcija od jačine spoljašnjeg električnog polja se može dati makroskopskom relacijom

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (6.6.2)$$

gde je  $\chi_e$  - dielektrična susceptibilnost,  $\epsilon_0$  - dielektrična propustljivost vakuuma,  $\epsilon_r$  - relativna dielektrična propustljivost materijala, a  $\vec{E}$  - srednja makroskopska jačina električnog polja u dielektriku.

U promjenjivom električnom polju, u slučajevima kada je period oscilovanja polja približan veličini vremena relaksacije dipolne orijentacije, polarizacija u dielektričnim materijalima se uspostavlja sa određenim kašnjenjem za promenom električnog polja. Gubitak snage u dielektricima, kao posledica ovog kašnjenja, poznat je pod imenom *dielektrični gubitak*. Kako halkogenidna stakla poseduju i provodne i dielektrične osobine, prilikom propuštanja naizmenične struje kroz njih uvek postoji i fazna razlika između električne struje i napona (slika 6.6.1). Zbog specifičnosti termogenog i kapacitivnog otpora (kod kondenzatora struja prednjači za

$\pi/2$  ispred napona) uvek se javlja aktivna ( $I_a$ ) i reaktivna ( $I_r$ ) struja kroz materijal između kojih se definiše odnos

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} \quad (6.6.3)$$

gde je sa  $\delta$  obeležen specifični fazni ugao zvan *ugao dielektričnih gubitaka*.

Zbog ovakvog ponašanja materijala, definiše se kompleksna relativna dielektrična propustljivost

$$\dot{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (6.6.4)$$

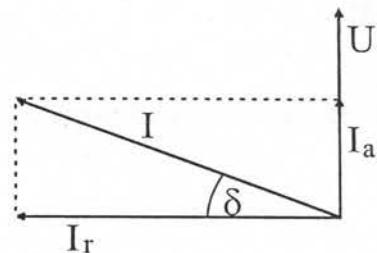
gde je sa  $\varepsilon'(\omega)$  obeležena realna relativna dielektrična propustljivost, a sa  $\varepsilon''(\omega)$  faktor gubitka.

Da bi se sagledale kombinovane provodno-dielektrične osobine materijala potrebno je pronaći ekvivalentnu šemu radi modeliranja njihovih karakteristika. Najčešće korišćena ekvivalentna šema realnog dielektrika [71, 96], koja i najbolje opisuje dielektrične gubitke, je paralelna veza idealnog kondenzatora i termogenog otpornika (slika 6.6.2). Za ovakav slučaj važe relacije:

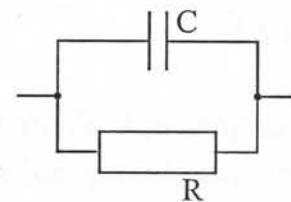
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{R_C}{R} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6.6.5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (6.6.6)$$

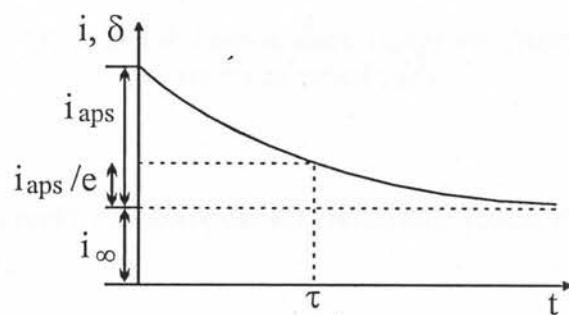
Prilikom proučavanja ponašanja ovakvog dielektrika u odnosu na jednosmeran napon ( $U$ ), u prvom momentu kroz njega protiče jaka inicijalna struja, koja sa vremenom eksponencijalno opada (slika 6.6.3) sve dok se ne dostigne svoju stacionarnu vrednost



Slika 6.6.1. Pojednostavljeni fazni dijagram struje u realnom dielektriku.



Slika 6.6.2. Paralelna ekvivalentna šema realnog dielektrika



Slika 6.6.3. Grafik struje kroz dielektrik pri priključenju na jednosmeran napon.

$$i_{\infty} = \frac{U}{R_{ind}} \quad (6.6.7)$$

gde je  $R_{ind}$  - termogeni otpor dielektričnog materijala. Apsorbovana struja se dakle menja po zakonu

$$i_{aps} = Us \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.6.8)$$

sa s je obeležena provodnost ( $1/R$ ) odgovorna za apsorbovanu struju, a  $\tau$  je vreme relaksacije za koju se ova vrednost smanji e puta (slika 6.6.3).

Kada se dielektrik priključi na sinusni naizmenični napon [96] apsorbovana struja će takođe biti sinusoidalna sa dve komponente:

- aktivna  $I'_{aps} = Us \frac{\omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (6.6.9)$

- i reaktivna  $I''_{aps} = Us \frac{\omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} = \frac{I'_{aps}}{\omega \tau} \quad (6.6.10)$

gde su s i  $\tau$  vrednosti pri jednosmernoj struci. Ove dve formule daju mogućnost određivanja naizmeničnih komponenti apsorbovane struje uz pomoć izmerenih parametara jednosmernog provođenja.

Detaljan fazni dijagram struje i napona za realni dielektrik je prikazan na slici 6.6.4. Sinusoidalne struje koje protiču kroz dielektrik imaju komponente:

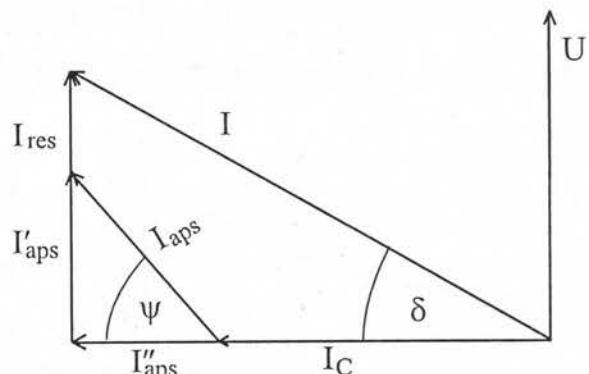
- kapacitivna struja  $I_C$  (fazno pomerena uvek za  $\pi/2$  ispred napona)

$$I_C = U\omega \cdot C_g \quad (6.6.11)$$

$C_g$  je geometrijski kapacitet (videti dalje u tekstu)

- apsorbovana struja čije su aktivne i reaktivne komponente definisane jednačinama (6.6.9) i (6.6.10), pa odatle sledi:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{I'_{aps}}{I''_{aps}} = \omega \tau \quad (6.6.12)$$



Slika 6.6.4. Potpun fazni dijagram struje u realnom dielektriku.

- zaostala (prava) struja provođenja  $I_{res}$

$$I_{res} = \frac{U}{R_{ind}} = U G_{ind} \quad (6.6.13)$$

gde je  $G_{ind} = 1/R_{ind}$  provođenje zaostale struje.

Komponente ukupne struje I kroz dielektrik se mogu dobiti:

- aktivne  $I_a = I'_{aps} + I_{res} = U \left( s \frac{\omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} + G_{in} \right)$  (6.6.14)

- reaktivne  $I_r = I''_{aps} + I_C = U \omega \left( C_g + \frac{s\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right)$  (6.6.15)

- i tangens dielektričnih gubitaka

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\omega^2 \tau^2 (G_{in} + s) + G_{in}}{\omega [s\tau + C_g (\omega^2 \tau^2 + 1)]} \quad (6.6.16)$$

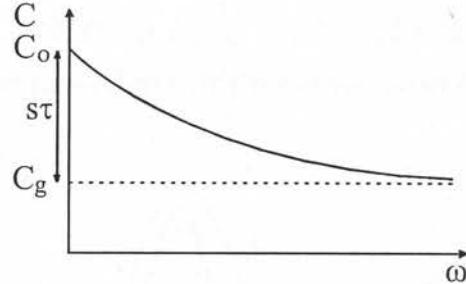
Reaktivna komponenta ukupne struje pruža mogućnost određivanja frekventne zavisnosti kapaciteta dielektrika

$$C = C_g + \frac{s\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (6.6.17)$$

Ovakva zavisnost je prikazana na slici (6.6.5). Vidi se da je kapacitet najveći kada je  $\omega = 0$  (jednosmerna struja)

$$C_o = C_g + s\tau \quad (6.6.18)$$

i opada do vrednosti  $C_g$ . Geometrijski kapacitet odgovara kapacitetu na veoma visokim frekvencijama, kada se pre svega ne manifestuje reaktivna komponenta apsorbovane struje, tj. izostaje efekat orijentacione polarizacije dipola.



Slika 6.6.5. Teorijska zavisnost kapaciteta od frekvencije sinusnog napona primjenjenog na dielektrik.

Frekventna zavisnost tangensa ugla dielektričnih gubitaka, opisanog jednačinom (6.6.16) se grafički može prikazati kao na slici 6.6.6. Na veoma niskim frekvencijama (jednosmerna struja)  $\operatorname{tg} \delta$  teži beskonačnosti, a pri visokim frekvencijama (optičko pobuđivanje) teži nuli. Prva oblast (slika 6.6.6. deo krive 1) nastaje usled gubitaka prouzrokovanih elektroprovodnošću materijala, dok je druga (tzv. oblast Debajevih gubitaka) oblast relaksacione polarizacije dielektrika. Vrednost

$\omega'$ , pri kojoj u oblasti srednjih frekvencija  $\operatorname{tg} \delta$  ima maksimum ( $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ ), se može dobiti izjednačavanjem prvog izvoda jednačine (6.6.16) po  $\omega$  sa nulom. Za slučaj slabo provodnih dielektrika ( $I_{\text{res}} \ll I_{\text{aps}}$ , odnosno  $G_{\text{in}} \ll s$ ) se dobija relacija

$$\omega' = \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \frac{s}{C_g \tau}} \quad (6.6.19)$$

odnosno

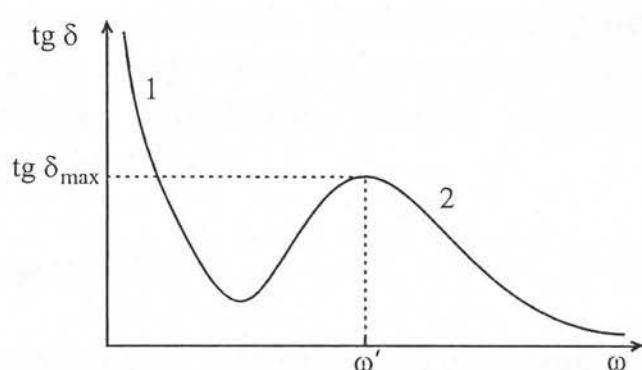
$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{s\tau}{2C_g \sqrt{1 + \frac{s\tau}{C_g}}} \quad (6.6.20)$$

Frekvencija  $\omega'$  odgovara rezonantnoj frekvenciji pri kojoj se period spoljašnjeg električnog polja poklapa sa relaksacionim vremenom  $\tau$  dipola potrebnim da se savlada otpor viskozne sredine. Za slučaj  $s \ll C_g \tau$  maksimalni dielektrični gubitak odgovara uslovima polarnog dielektrika

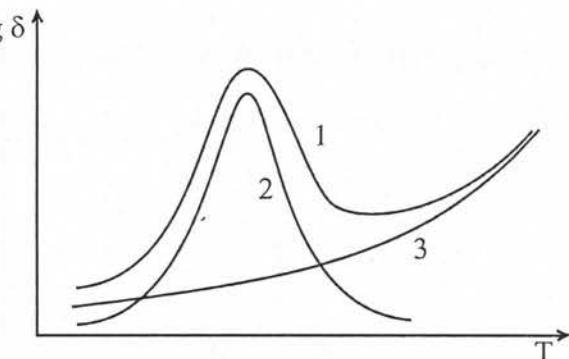
$$\omega' \tau = 1 \quad (6.6.21)$$

Temperaturna zavisnost  $\operatorname{tg} \delta$ , na istoj frekvenciji polja, u sebi sadrži efekte vezane za gubitke usled temperaturne promene provodljivosti i promene usled čistih dipolnih gubitaka. Ove dve komponente se međusobno superponiraju, tako da se ukupna teorijska zavisnost  $\operatorname{tg} \delta$  od temperature može prikazati kao na slici 6.6.7.

Praktično se može naći da se sa povećavanjem frekvencije električnog polja temperatura maksima  $\operatorname{tg} \delta$  pomera ka većim vrednostima, a postoji čak i supstance sa dva maksima na različitim temperaturama.



Slika 6.6.6. Teorijska zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka od frekvencije primjenjenog sinusoidalnog napona na dielektrik, 1- oblast gubitaka usled elektroprovodnosti, 2- oblast Debajevih gubitaka



Slika 6.6.7. Oblik zavisnosti dielektričnih gubitaka od temperature (1), gubici usled Džulovog efekta (2) i gubici usled dipolne ili jonske polarizacije (3).

Debajeva (Debye) teorija polarizacije dipola [71], primenjena na dielektrične gubitke pri toplotnoj polarizaciji, dobro opisuje frekventno ponašanje dielektrične propustljivosti halkogenidnih stakala. Kompleksna relativna dielektrična propustljivost je određena karakterom polarizibilnosti

$$\dot{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon_{opt} + \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (6.6.22)$$

gde se vreme  $t$  meri od momenta uspostavljanja električnog polja u dielektriku. Po ovoj teoriji, gde je naglasak dat na uspostavljanje relaksacione polarizacije okarakterisane eksponencijalnim vremenskim padom polarizacije

$$\alpha(t) = \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_{opt}}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.6.23)$$

rešenje jednačine (6.6.22) se dobije u obliku

$$\dot{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon'_{opt} + \frac{\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}}{1 + i\omega\tau} \quad (6.6.24)$$

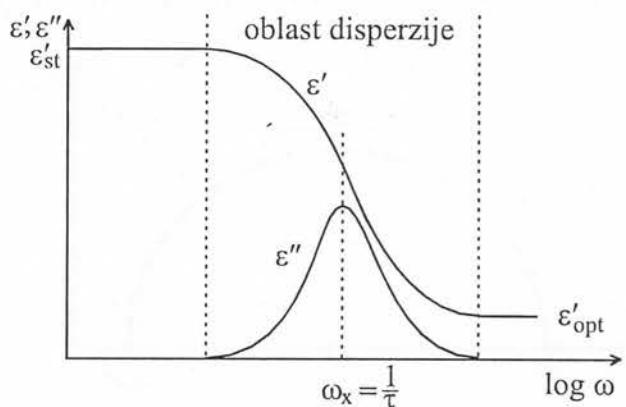
Iz ovog slede komponente dielektrične propustljivosti

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{opt} + \frac{\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (6.6.25)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (6.6.26)$$

$$\operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{(\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}) \cdot \omega\tau}{\epsilon'_{st} + \epsilon'_{opt} \omega^2\tau^2} \quad (6.6.27)$$

Komponente relativne dielektrične propustljivosti prema Debajevoj teoriji su grafički prikazane na slici 6.6.8. Izvan oblasti disperzije realni deo relativne dielektrične propustljivosti  $\epsilon'(\omega)$  ima stalne vrednosti  $\epsilon'_{st}$  (stacionarno) za male frekvencije (slabo zavisi od frekvencije) i  $\epsilon'_{opt}$  za veoma visoke frekvencije. U oblasti disperzije važi jednačina (6.6.25).  $\epsilon''(\omega)$  egzistira samo u oblasti disperzije i ima



Slika 6.6.8. Zavisnost komponenti relativne dielektrične propustljivosti od frekvencije polja.

maksimum na mestu gde  $\epsilon'(\omega)$  padne na polovinu između  $\epsilon'_{st}$  i  $\epsilon'_{opt}$ . Veza ove frekvencije sa vremenom relaksacije se može prikazati relacijom (6.6.21) uz, naravno, odgovarajuće promene indeksa frekvencije. Širina oblasti disperzije je određena vrednošću  $\omega\tau$ .

Vreme ralaksacije se može shvatiti na dva načina: kao vremenski period za koje nanelektrisana čestica u dielektriku pri promeni električnog polja pređe iz jednog ravnotežnog položaja u drugi, koji su međusobno odeljeni potencijalnom barijerom visine U (ova energija se još naziva i aktivaciona energija dipolnih prelaza), ili kao vreme uspostavljanja orientacije dipola u viskozno-polarnoj tečnoj sredini. U prvom slučaju vreme relaksacije je određeno visinom potencijalne barijere relacijom

$$\tau = \frac{1}{2\omega_0} e^{\frac{U}{kT}} \quad (6.6.28)$$

gde je  $\omega_0$  frekvencija oscilovanja čestice u položaju ravnoteže. U drugom slučaju viskoznost takođe eksponencijalno opada sa temperaturom.

Na osnovu jednačine (6.6.27), izjednačavanjem prvog izvod sa nulom, moguće je izvesti jednačinu za frekvenciju pri maksimalnom dielektričnom gubitku (umesto aproksimativne jednačine (6.6.21)) prema modelu Debaja

$$\omega_{(\max \operatorname{tg} \delta)} \cdot \tau = \omega' \cdot \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{opt}}} \quad (6.6.29)$$

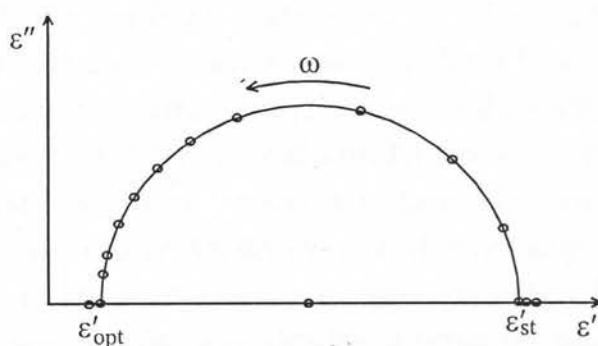
i maksimalne vrednosti  $\operatorname{tg} \delta$

$$\operatorname{tg} \delta_{(\max)} = \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_{opt}}{2 \cdot \sqrt{\epsilon_{st} \cdot \epsilon_{opt}}} \quad (6.6.30)$$

Analizirajući Debajevu teoriju polarizacije dipola Kol (K.S. Cole) i Kol (R.H. Cole) su ustanovili [71, 96] da  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  za različite frekvencije, u pravouglom koordinatnom sistemu sa osama  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$ , u oblasti disperzije leže po polukrugu sa centrom na  $\epsilon'$  osi (slika 6.6.9) i poluprečnika

$$r = \frac{\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}}{2} \quad (6.6.31)$$

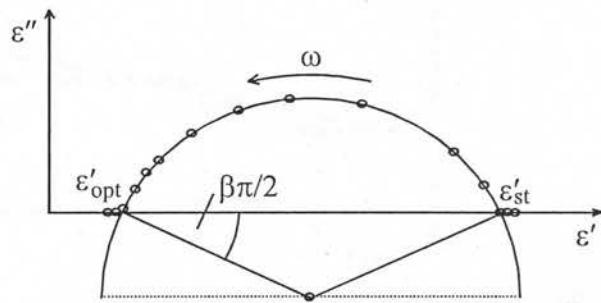
U mnogim slučajevima,



Slika 6.6.9. Kol-Kol dijagram komponenti kompleksne dielektrične propustljivosti.

## I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 140-

međutim, eksperimentalni rezultati odstupaju od Debajeve teorije [71, 96]. Frekventna zavisnost  $\epsilon''(\omega)$  postaje široka, a njena maksimalna vrednost odstupa od predvidene  $(\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt})/2$  vrednosti. Na ovaj način se ponašaju materijali koji u sebi imaju ne jedan, već više tipova molekula (strukturnih jedinica), svaki sa svojim svojstvenim i međusobno dosta bliskim relaksacionim vremenima (kompozitni dielektrici). Usled ovoga Kol-Kol dijagram više ne opisuje zavisnost po polukrugu sa centrom na  $\epsilon'$  osi, već u tački niže nje (slika 6.6.10). Na ovaj način radijus povučen u tački  $\epsilon'_{opt}$  ili  $\epsilon'_{st}$  sa abscisom zaklapa ugao od  $\beta\pi/2$ . Zavisnost kompleksne relativne dielektrične propustljivosti u ovom slučaju se može napisati (analogno sa (6.6.24))

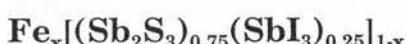


Slika 6.6.10. Kol-Kol dijagram komponenti kompozitnog dielektrika.

$$\dot{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon'_{opt} + \frac{\epsilon'_{st} - \epsilon'_{opt}}{1 + (i\omega\tau_o)^{1-\beta}} \quad (6.6.32)$$

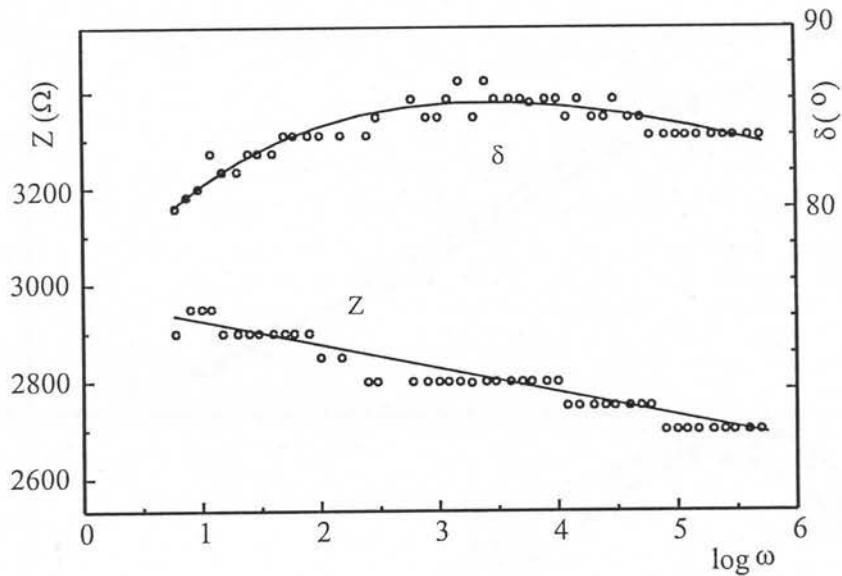
gde  $\tau_o$  predstavlja nekakvo srednje vreme relaksacije dielektrika.

### 6.7. Dielektrične karakteristike sistema

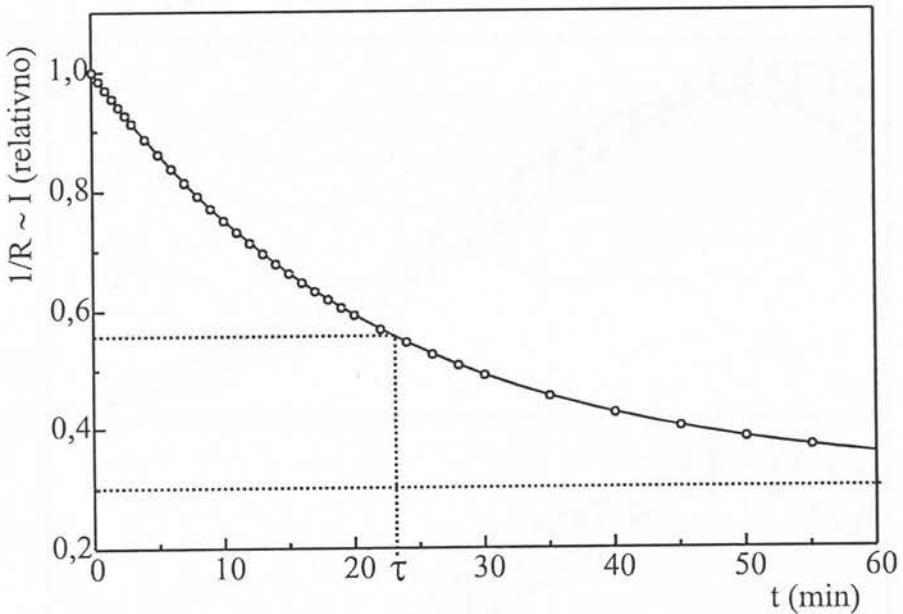


Pri izučavanju dielektričnih karakteristika ispitivanih stakala najpre se postavilo pitanje dali uzorci sa većom koncentracijom Fe od 1 at % i pored pojave metalne provodnosti, ipak zadržavaju određene dielektrične karakteristike. Izmerene impedance i uglovi dielektričnih gubitaka (slika 6.7.1) se praktično ne menjaju u ispitivanom frekventnom opsegu. Niska vrednost impedance, a veliki uglovi dielektričnih gubitaka potvrđuju preovladavanje metalnog tipa provođenja kod ovih uzorka. Potvdu o postojanju dielektričnih osobina dalo je merenje jednosmernog otpora uzorka pomoću otpornog mosta R 4060 (Tesla). Kako uređaj daje konstantan izlazni napon, vremenska zavisnost recipročne vrednosti otpora je upravo proporcionalna jačini električne struje kroz uzorak. Ovakva zavisnost je prikazana na slici 6.7.2. Ona potvrđuje postojanje dielektričnih osobina orijentacionog tipa kod uzorka i grafički se može oceniti vreme relaksacije dipolne orijentacije uzorka (prema jednačini (6.6.8)). Ovo vreme za uzorak sa  $x=2$  at % Fe iznosi.

$$\tau = 23 \text{ min} \approx 1500 \text{ s} \quad (6.7.1)$$

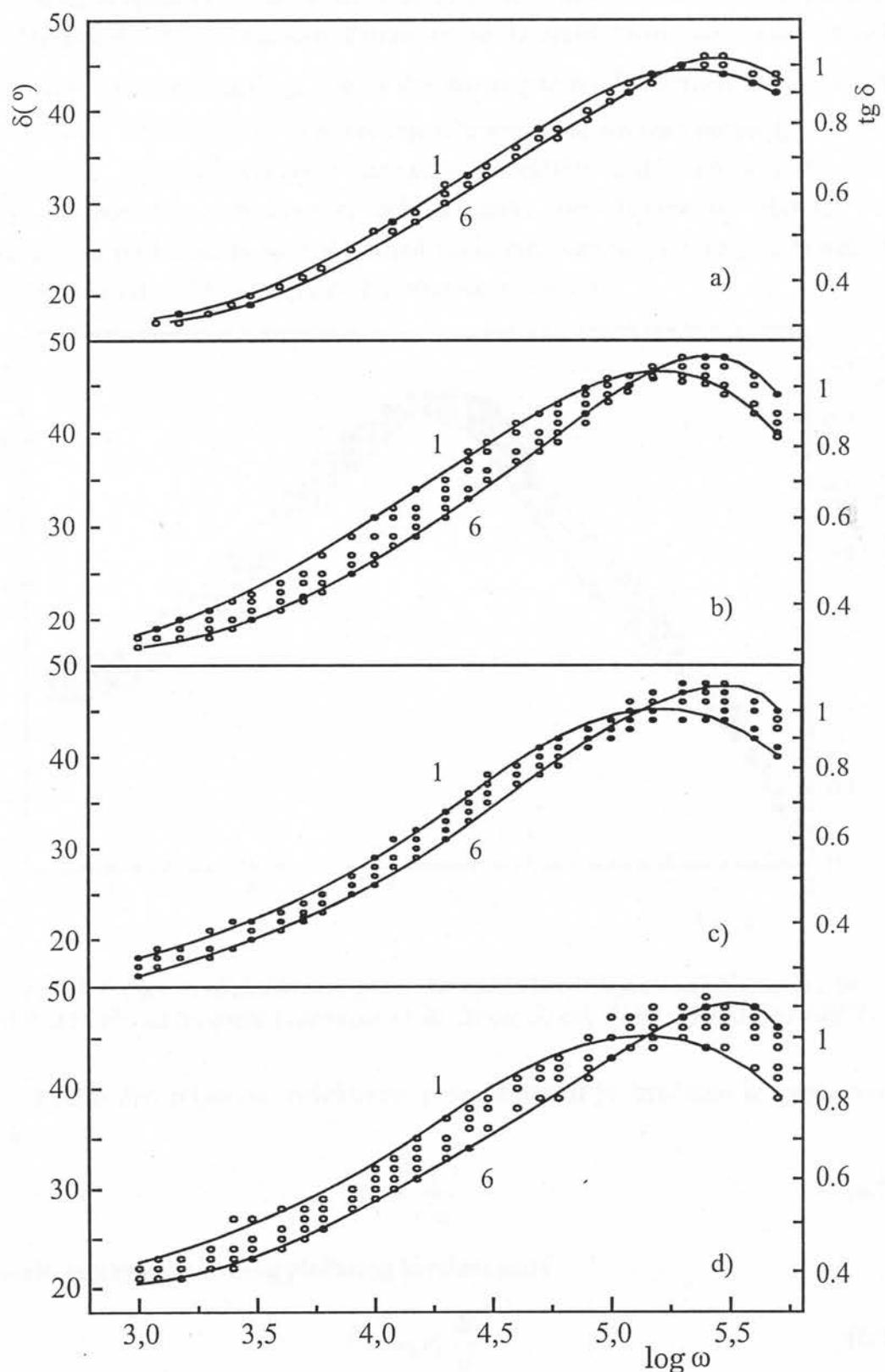


Slika 6.7.1. Frekventna distribucija impedance i ugla dielektričnih gubitaka uzorka  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=2$  at % Fe na temperaturi od  $140^{\circ}C$ .



Slika 6.7.2. Vremenska zavisnost jednosmerne struje kroz uzorak  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=2$  at % Fe na sobnoj temperaturi.

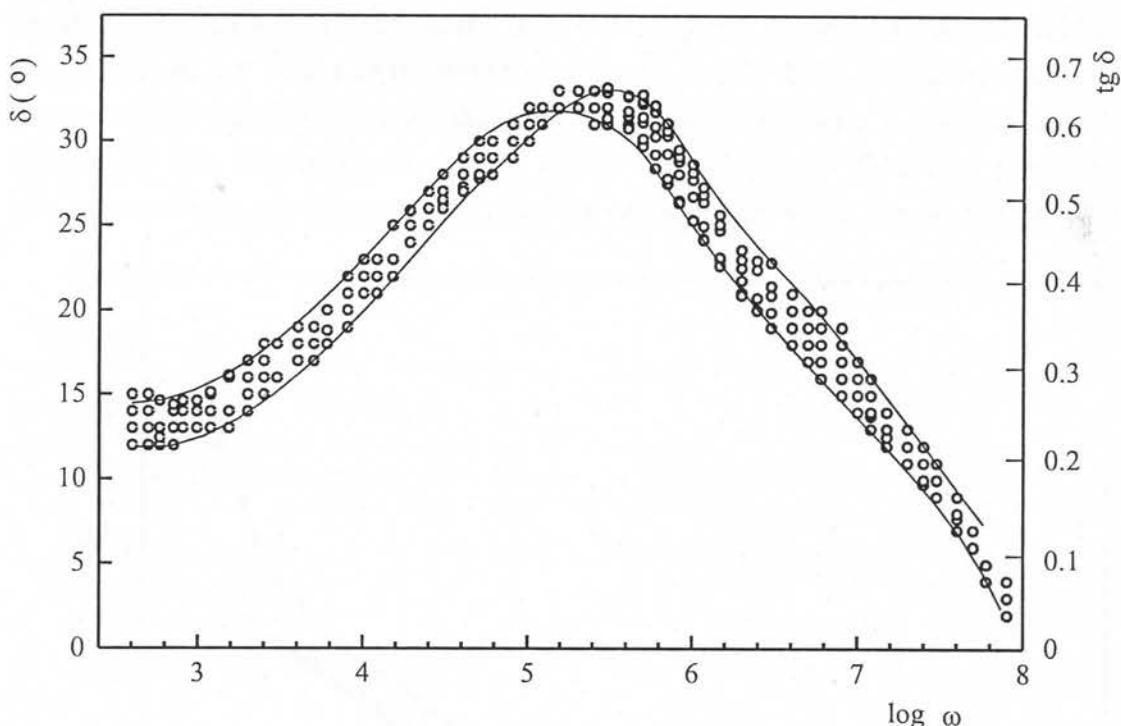
Uzorci stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  koji ne sadrže Fe više od 1 at % su podrobnijsi ispitani. Uzorak sa 0,8 at % Fe je ispitana na svim temperaturama u frekventnom opsegu do 100 MHz, dok su se za ostale uzorke ispitivanja ograničila samo na niže frekvencije (do 500 kHz) i na dve krajnje temperature (20 i  $140^{\circ}C$ ) na višim frekvencijama. Pokazalo se da su kod svih uzoraka uglovi dielektričnih gubitaka izuzetno veliki (slika 6.7.3. i 6.7.4.) i da malo zavise od temperature.



Slika 6.7.3. Uglovi dielektričnih gubitaka stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = a) 0; b) 0.1; c) 0.5 i d) 1$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 90, 5) 115 i 6) 140 °C.

Zavisnost od temperature je toliko mala da su zbog preglednosti na slikama povučene samo dve krajnje krive zavisnosti. Primećuje se da dielektrični gubici rastu do neke maksimalne vrednosti ( $\text{tg } \delta_{\max}$ ), koju dostižu negde na frekvenciji iznad  $10^5 \text{ Hz}$ .

Vrednosti ovih frekvencija se sa povećanjem temperature uzoraka pomeraju ka većim frekvencijama. Ispod frekvencije maksimuma dielektrični gubici na istoj frekvenciji opadaju sa porastom temperature, dok je iznad ove frekvencije obrnuto. Ove frekvencije su poslužile da se posle određivanja dielektrične propustljivosti uzorka, prema jednačini (6.6.29), proceni vreme relaksacije dipola.



Slika 6.7.4. Uglovi dielektričnih gubitaka stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 90, 5) 115 i 6)  $140^\circ\text{C}$ .

Realni deo relativne dielektrične propustljivosti je izračunat iz kapacitivnog otpora

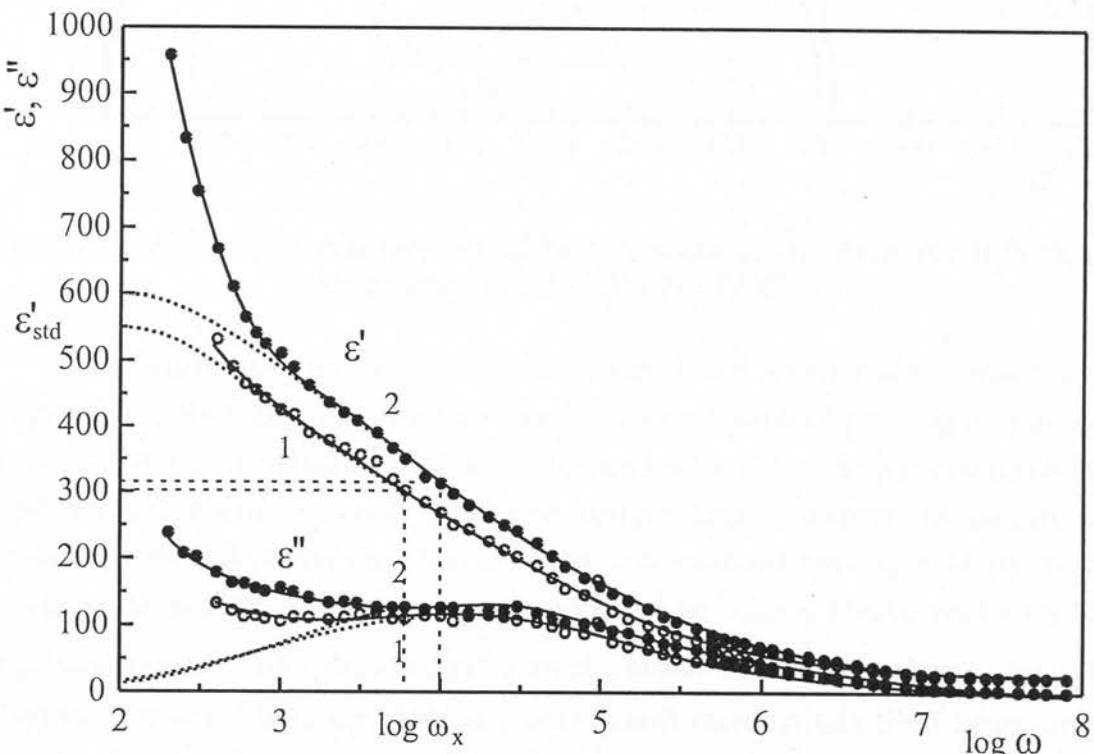
$$R_C = \frac{1}{C\omega} \quad (6.7.2)$$

i formule za kapacitet ravnog pločastog kondenzatora

$$C = \epsilon_0 \epsilon'_r \frac{S}{d} \quad (6.7.3)$$

Podaci za parametre uzorka se nalaze u Tabeli 6.5.1. Faktor gubitaka ( $\epsilon''$ ) je računat na osnovu jednačine (6.6.5).

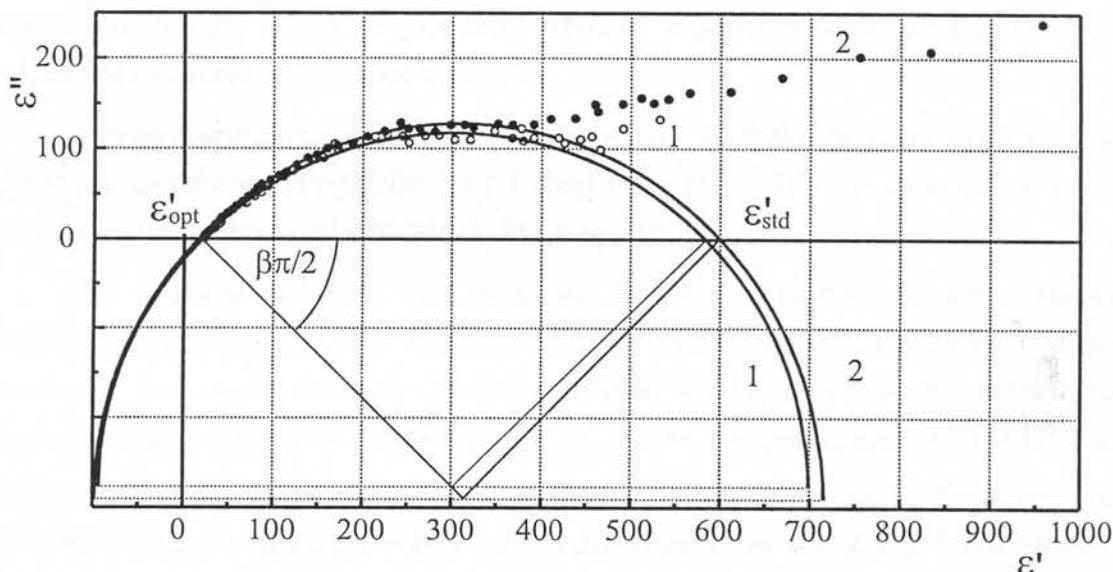
Relativna dielektrična propustljivost uzorka  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0; 0.1; 0.5; 0.8$  i  $1$  at % Fe pokazuje velike vrednosti naročito na niskim frekvencijama. Na slici 6.7.5. je prikazana frekventna distribucija komponenti relativne dielektrične propustljivosti uzorka sa  $0.8$  at % Fe na temperaturama od  $20$  i  $140^\circ\text{C}$  u frekventnoj oblasti između  $300 \text{ Hz}$  i  $100 \text{ MHz}$ . Primećuje se da na visokim frekvencijama relativna dielektrična propustljivost postaje praktično frekventno i temperaturno nezavisna i teži vrednosti  $\epsilon'_{\text{opt}}$ . Disperzija počinje na frekvencijama ispod  $10^6 \text{ Hz}$ , ispod koje realni deo propustljivosti  $\epsilon'$  postepeno raste, dok je na niskim frekvencijama (ispod kHz) njen rast nagliji. Imaginarni deo dielektrične propustljivosti ( $\epsilon''$ ) ima maksimum između  $10$  i  $100 \text{ kHz}$ . Međutim, na niskim frekvencijama odstupa od teorijski očekivane vrednosti (slika 6.6.8), snižavanjem frekvencije ima tendenciju ponovnog rasta. U disperzionoj oblasti sa povišenjem temperature obe komponente rastu i prate isti oblik kao na nižim temperaturama.



Slika 6.7.5. Frekventne karakteristike promene komponenti relativne dielektrične propustljivosti stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0.8$  at % Fe, na temperaturama od 1)  $20$  i 2)  $140^\circ\text{C}$ . Isprekidane linije na niskim frekvencijama prikazuju teoretski očekivane vrednosti na osnovu Debajeve teorije

Da bi se razjasnila dilema oko rasta  $\epsilon''$  na niskim frekvencijama, na slici 6.7.6. je uporedno dat Kol-Kol dijagram za pomenut uzorak na obe temperature. Na visokofrekventnom delu (frekvencije za prikazane eksperimentalne tačke rastu sa desna na levo) zavisnost se dosta dobro može fitovati kružnicom koja prolazi kroz vrednost  $\epsilon'_{\text{opt}}$  i prolazi kroz većinu tačaka. Na ovoj slici je nacrtan kompletan

polukrug kako bi se video da je centar polukruga dosta pomeren ispod koordinatne ose. Dakle, može se zaključiti da je reč o kompozitnom dielektriku kod koga na višim frekvencijama (iznad kHz-a) važi Debajeva teorija. Položaj centra kružnice sa povećanjem temperature se pomera ka većim vrednostima dielektrične propustljivosti, a poluprečnik kružnice se povećava.



Slika 6.7.6. Kol-Kol dijagram stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = 0.8$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2)  $140^\circ\text{C}$ .

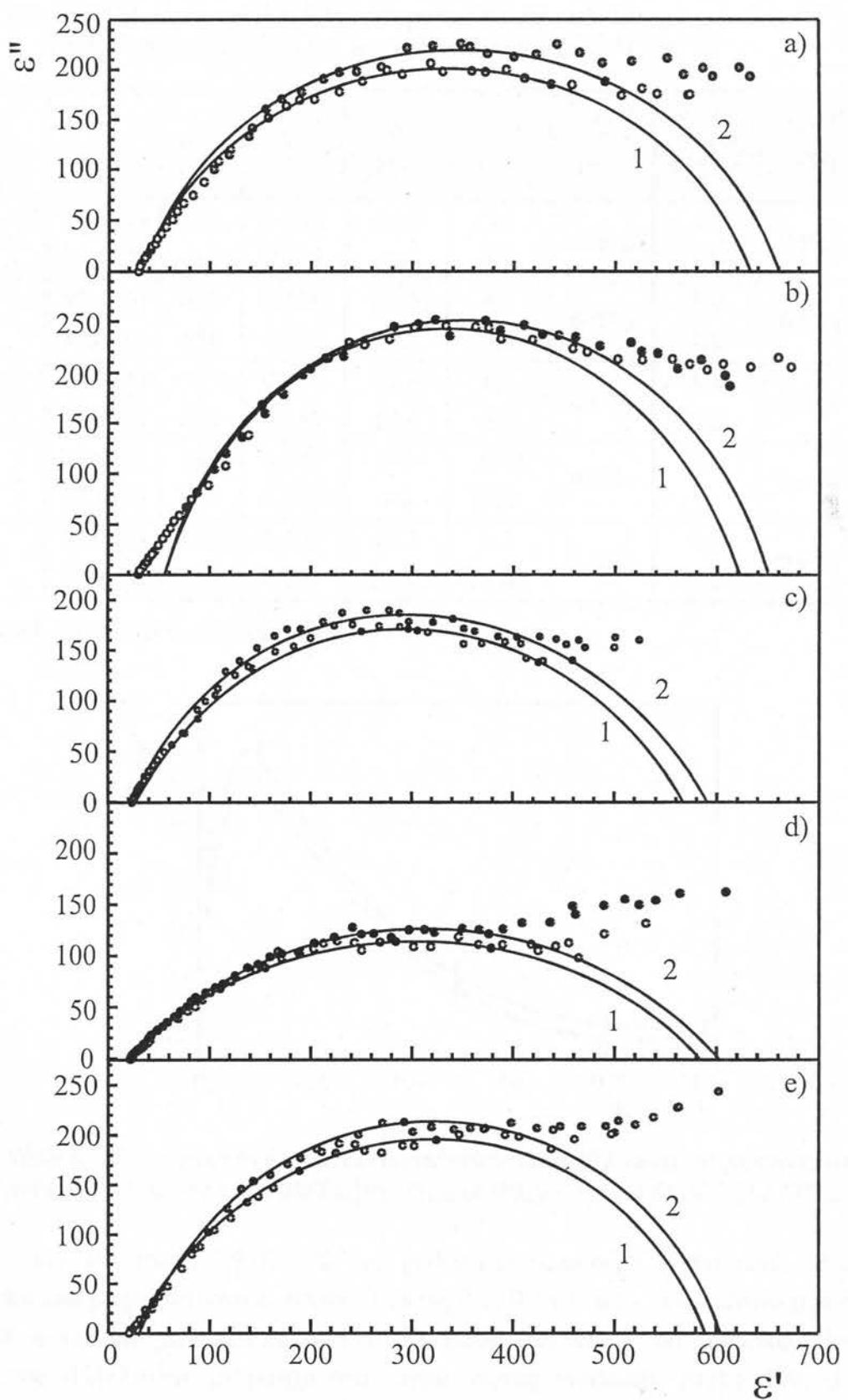
Do odstupanja na niskim frekvencijama dolazi usled nadovezivanja druge disperzije oblasti koja se pruža na još nižim frekvencijama i čiji se nagoveštaj dobro vidi naročito na višim temperaturama. Tendencija rasta  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  ne prestaje na najnižoj ispitanoj frekvenciji, što znači da se nije dostigla sredina disperzione oblasti. Ovo znači da niskofrekventna disperziona oblast ima vrednost realnog dela stacionarne relativne dielektrične propustljivosti  $\epsilon'_{\text{st}}$  od nekoliko hiljada. Ovako velika vrednost  $\epsilon'_{\text{st}}$  ukazuje na veliku dominaciju, u ovoj oblasti, strukturne jedinice tipa SbSI. Poznato je naime, da se dielektrična propustljivost monokristala SbSI kreće između  $\epsilon'_{\text{opt}} = 24$  do  $\epsilon'_{\text{st}} = 5 \cdot 10^4$  [97]. Tako se ova disperziona oblast pripisuje strukturnim jedinicama tipa SbSI, dok disperziona oblast kHz-MHz pripada prvenstveno strukturnim jedinicama tipa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i eventualno  $\text{SbI}_3$ .

Kako zbog ovog prelapanja  $\epsilon''$  ne pada na nulu, ne može se eksperimentalno dobiti vrednost Debajevskog realnog dela dielektrične propustljivosti za stacionarne uslove ( $\epsilon'_{\text{st}}$ ), već se ona za ovaj tip dipolnih centara može odrediti samo grafičkim putem ( $\epsilon'_{\text{std}}$ ). Na osnovu ovako određenih vrednosti, isprekidanim linijama na slici 6.7.5. su nacrtani oblici frekventne zavisnosti komponenti relativne dielektrične

propustljivosti, za dielektrične centre čija disperzija leži u frekventnoj oblasti kHz-MHz, a koji se očekuju prema Debajevoj teoriji. Pomoću ove vrednosti se može grafički odrediti frekvencija  $\omega_x$ , na kojoj relativna dielektrična propustljivost padne na polovinu između  $\epsilon'_{std}$  i  $\epsilon'_{opt}$ , a  $\epsilon''$  bi trebao imati maksimum (slika 6.6.8). Pošto postoji povezanost  $\omega_x$  sa vremenom dipolne relaksacije, čiji je oblik opisan jednačinom 6.6.21, možg se proceniti vremena dipolne relaksacije kod ispitanih stakala reda veličine  $10^{-5}$  s (Tabele 6.7.1).

Druga disperziona oblast (SbSI), koja počinje na frekvencijama ispod kHz, sa opisanom aparaturom (Poglavlje 6.4.1.) zbog male provodljivosti uzorka na ovako niskim frekvencijama se nije mogla do kraja ispitati.

Na slikama 6.7.7.a-e. su prikazani Kol-Kol dijagrami uzorka stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  do koncentracije Fe od 1 at %. Primetno je slično ponašanje kod svih uzorka. Eksperimentalne vrednosti relativne dielektrične propustljivosti na visokim frekvencijama ( $\epsilon'_{opt}$ ) na temperaturama 20 i 140°C su odredene na osnovu merenih vrednosti dielektrične propustljivosti na frekvenciji od 100 MHz. Podaci se nalaze u Tabeli 6.7.1. i prikazani su na slici 6.7.8. Sa uvodenjem Fe u matricu stakla u maloj koncentraciji relativna dielektrična propustljivost naglo raste. Iznad toga, porastom koncentracije Fe relativna dielektrična propustljivost opada do koncentracije od oko 0.5 at % Fe, posle čega vrednosti ovog parametara stagniraju. Na višim temperaturama  $\epsilon'_{opt}$  ima nešto veće vrednosti, ali po obliku u potpunosti prati koncentracionu zavisnost na nižoj temperaturi.

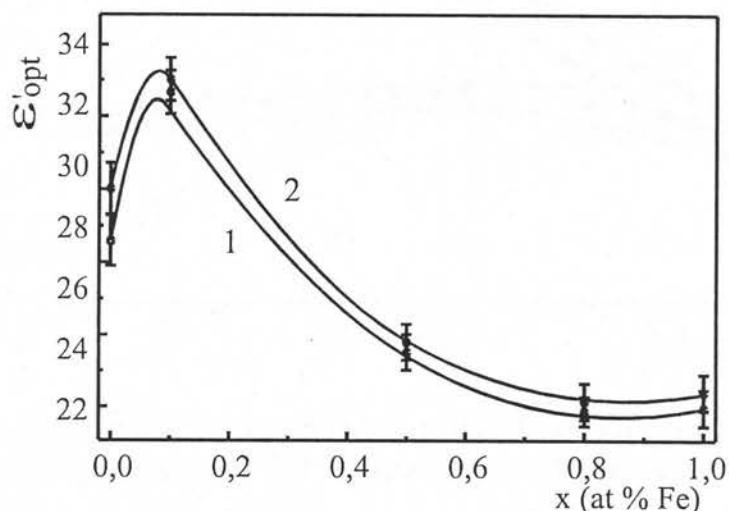


Slika 6.7.7. Kol-Kol dijagrami stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = a)$  0; b) 0.1; c) 0.5; d) 0.8 i e) 1 at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2)  $140^{\circ}C$ .

Tabela 6.7.1. Podaci o dielektričnim parametrima stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  na temperaturama od 20 i  $140^{\circ}C$ .

x (at % Fe)	$\epsilon'_{\text{opt}}^{*}$	$\epsilon'_{\text{std}}$	$\beta$	$\omega_x$ (kHz)	$\tau$ ( $10^{-5}s$ )	U (eV)	$\tau_{\max\delta}$ ( $10^{-5}s$ )	$U_{\delta}$ (eV)
0	26.6 (7)	630	0.238	26.9	3.7	0.012	3.2	0.045
	28.0 (7)	660	0.201	30.9	3.2		1.9	
0.1	30.7 (6)	620	0.126	24.5	4.1	0.016	3.0	0.043
	31.0 (6)	650	0.112	29.5	3.4		1.8	
0.5	23.5 (5)	575	0.269	12.3	8.1	0.028	3.3	0.043
	23.8 (5)	600	0.267	17.0	5.9		2.0	
0.8	21.9 (4)	580	0.445	5.9	17.0	0.044	3.4	0.044
	22.2 (5)	600	0.447	9.8	10.2		2.1	
1	22.0 (5)	590	0.209	12.3	8.1	0.050	3.4	0.044
	22.4 (5)	605	0.191	21.9	4.6		2.1	

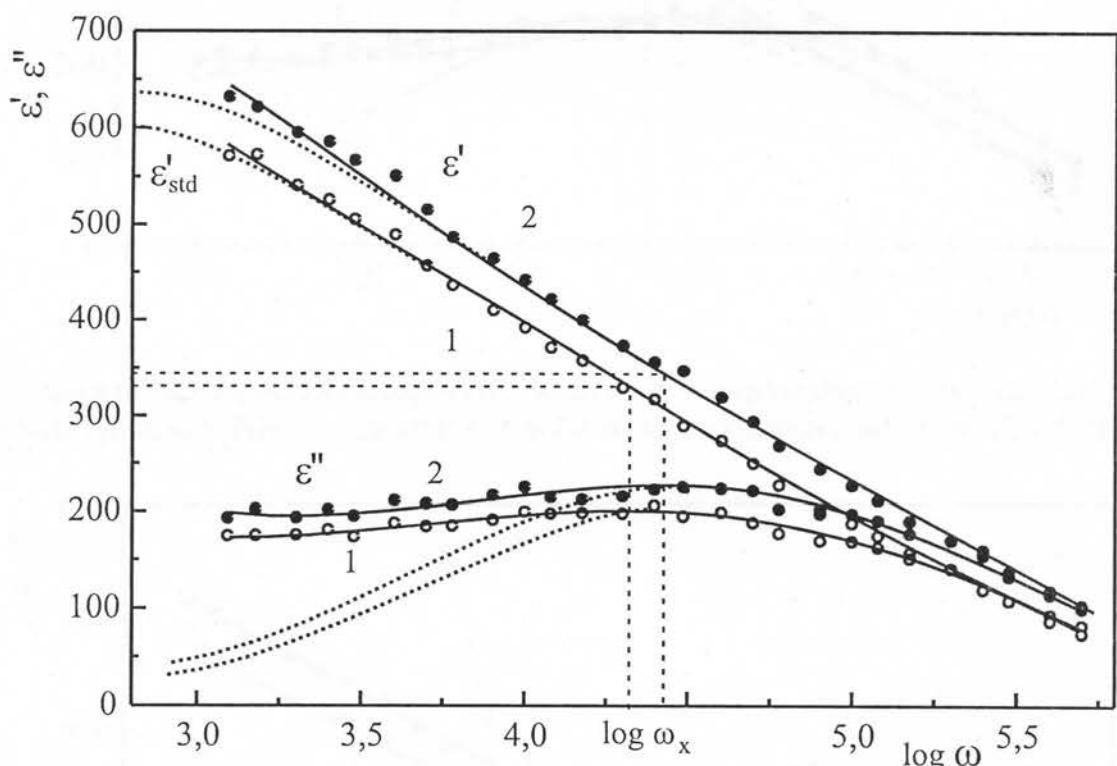
\* određeno na frekvenciji od  $10^8$  Hz.



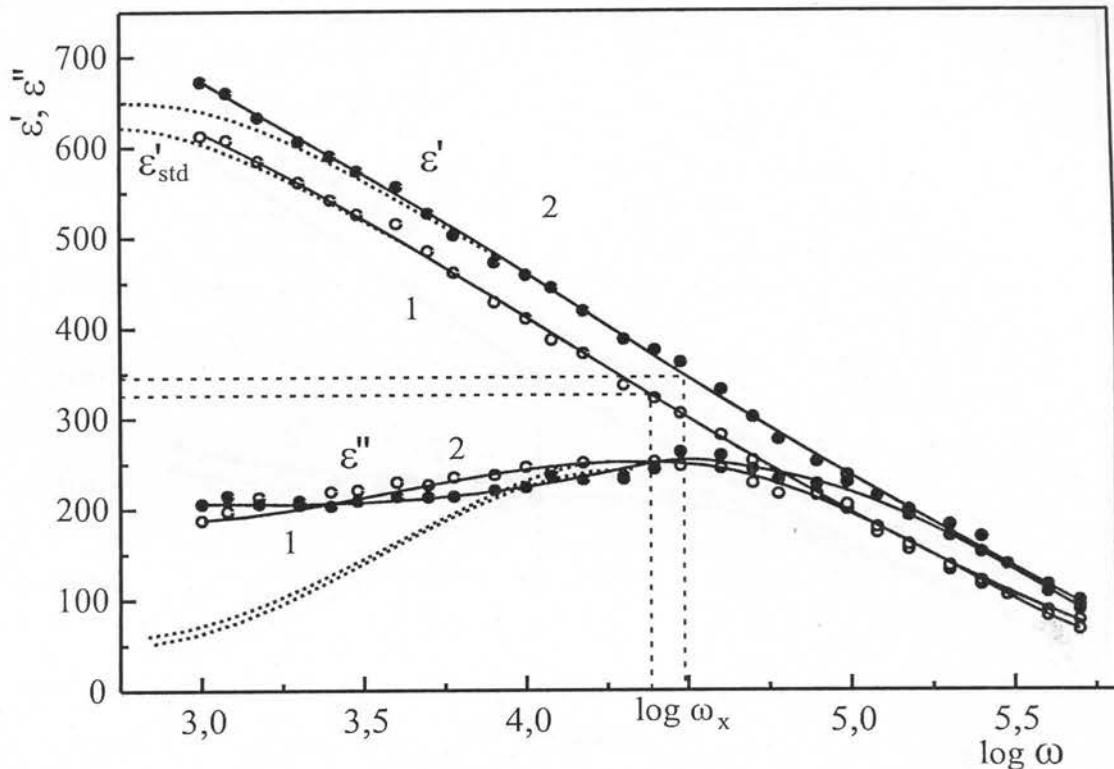
Slika 6.7.8. Zavisnost visokofrekventne relativne dielektrične propustljivosti od koncentracije Fe stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1) 20 i 2)  $140^{\circ}C$ .

- Na slikama 6.7.9.-6.7.12. su prikazane disperzije komponenti relativne dielektrične propustljivosti za uzorke sa  $x=0; 0.1; 0.5$  i  $1$  at %, respektivno (uzorak sa  $x=0.8$  je već bio prikazan na slici 6.7.5). Ispod frekvencije od nekoliko kiloherca relativne dielektrične propustljivosti imaju visoke vrednosti, preko 500, dok je maksimalna vrednost izmerena opisanom aparaturom bila 950 ( $x=0.8$ ), i ima tendenciju brzog rasta sa daljim snižavanjem frekvencije. Na osnovu Kol-Kol dijagrama su određene vrednosti Debajevske stacionarne relativne dielektrične

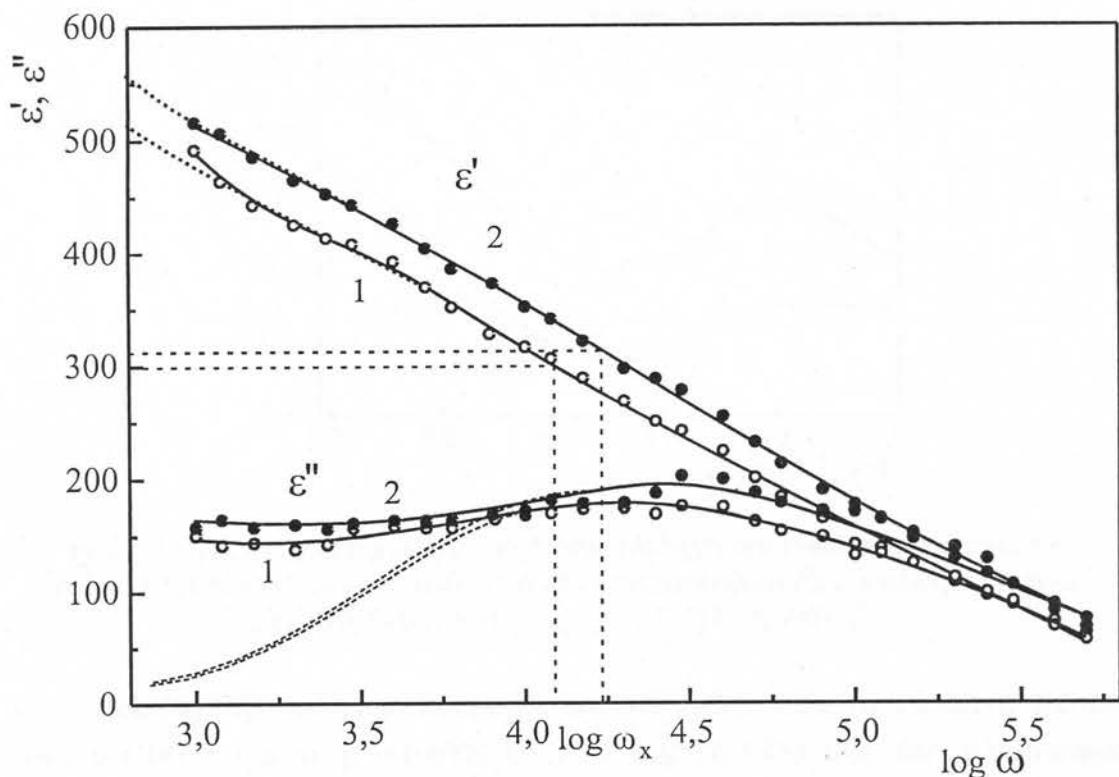
propustljivosti ( $\epsilon'_{std}$ ) za centre čije disperzije padaju u frekventnu oblast kHz-MHz. Njihova promena sa sadržajem Fe u uzorku na dve temperature je prikazana na slici 6.7.13. One pokazuju blag pad vrednosti sa povećanjem koncentracije Fe u matrici stakla i međusobno se razlikuju za oko 5% vrednosti između sobne i temperature od 140°C. Na osnovu ovih vrednosti za  $\epsilon'_{std}$  na slikama 6.7.9-6.7.12. su isprekidanim linijama ucrtani oblici disperzije komponenti dielektrične propustljivosti ovih centara koji se očekuje po teoriji.



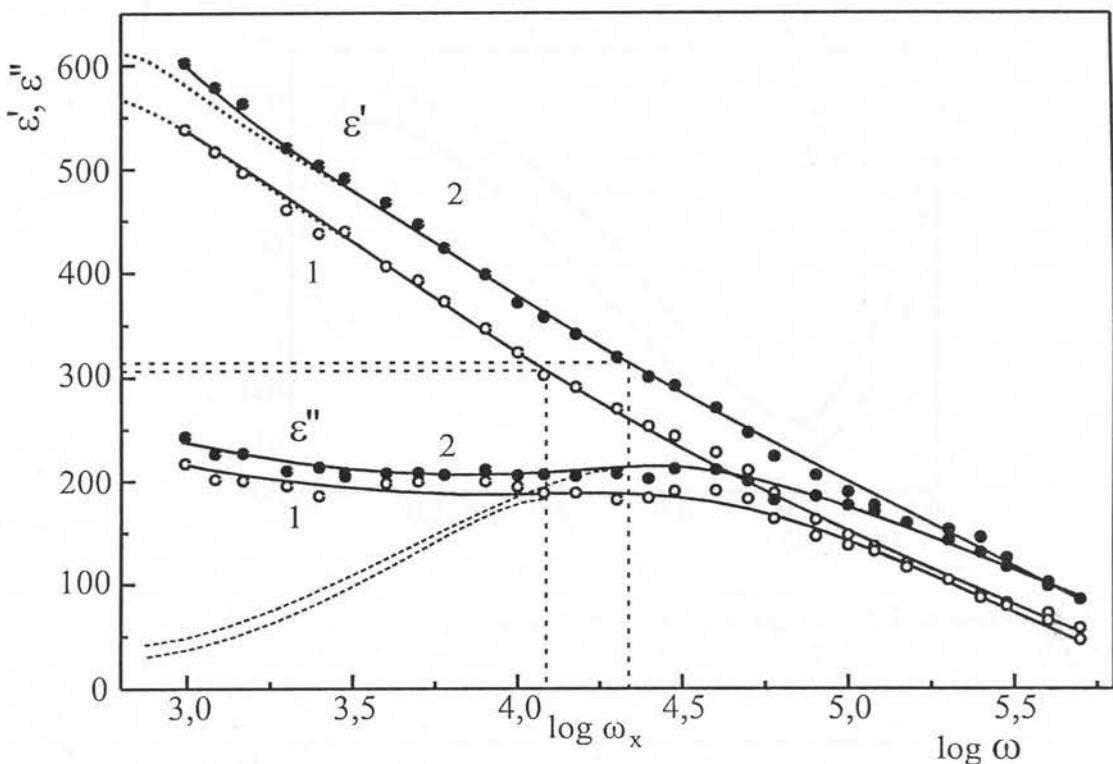
Slika 6.7.9. Disperzija komponenti relativne dielektrične propustljivosti stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=0$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2) 140 °C.



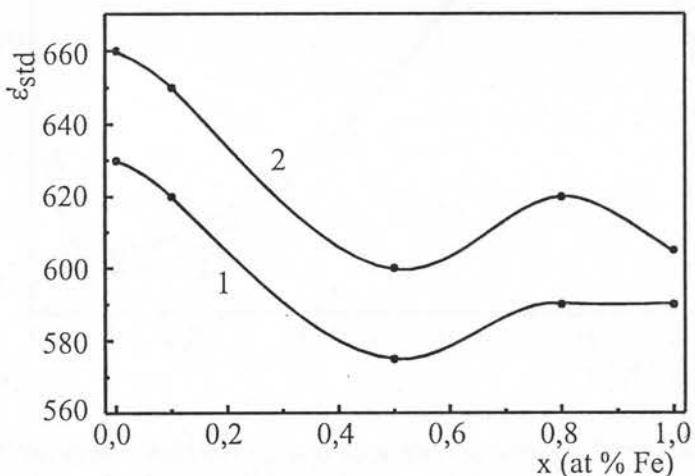
Slika 6.7.10. Disperzija komponenti relativne dielektrične propustljivosti stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = 0.1$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2)  $140^\circ\text{C}$ .



Slika 6.7.11. Disperzija komponenti relativne dielektrične propustljivosti stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x = 0.5$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2)  $140^\circ\text{C}$ .

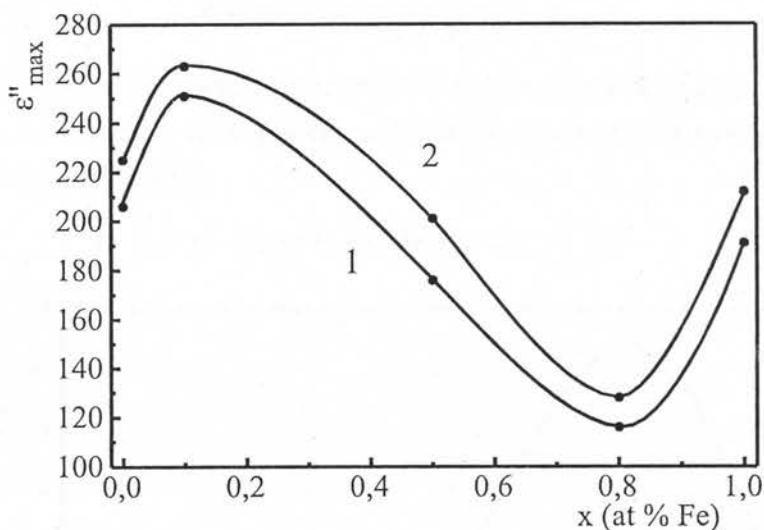


Slika 6.7.12. Disperzija komponenti relativne dielektrične propustljivosti stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  at % Fe, na temperaturama od 1) 20 i 2)  $140^\circ\text{C}$ .

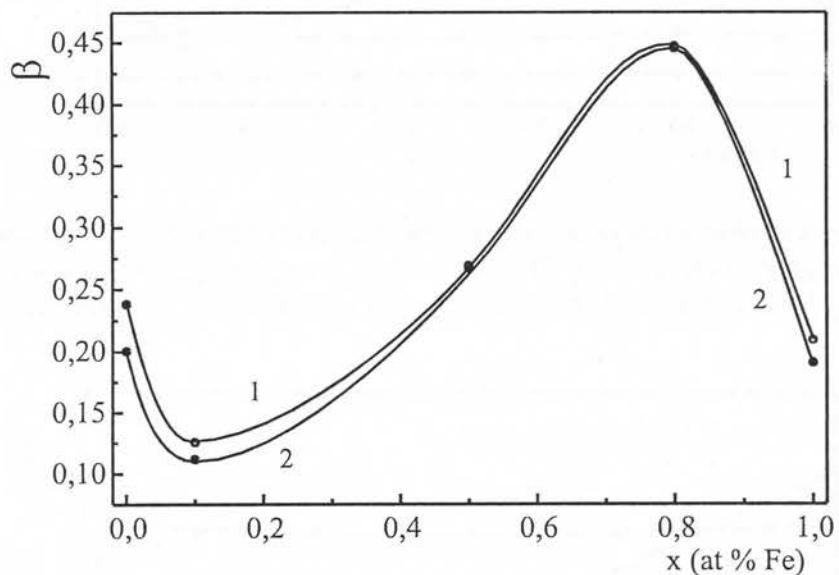


Slika 6.7.13. Promena grafički deobijene Debajevske vrednosti stacionarne relativne dielektrične propustljivosti sa koncentracijom Fe u staklima sastava  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1) 20 i 2)  $140^\circ\text{C}$ .

Pokušaj uspostavljanja korelacije između sadržaja Fe sa faktorom gubitaka (slika 6.7.14) i uglom  $\beta$  (Tabela 6.7.1. i slika 6.7.15) nije dao odgovarajuću očekivanu zavisnost. Ovakve promene parametara ukazuju na prvenstveni uticaj režima sinteze na njihovu vrednost, pre nego koncentracija samih atoma Fe.



Slika 6.7.14. Promena maksimalnog faktora gubitaka u staklima sastava  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1) 20 i 2)  $140^{\circ}C$ .



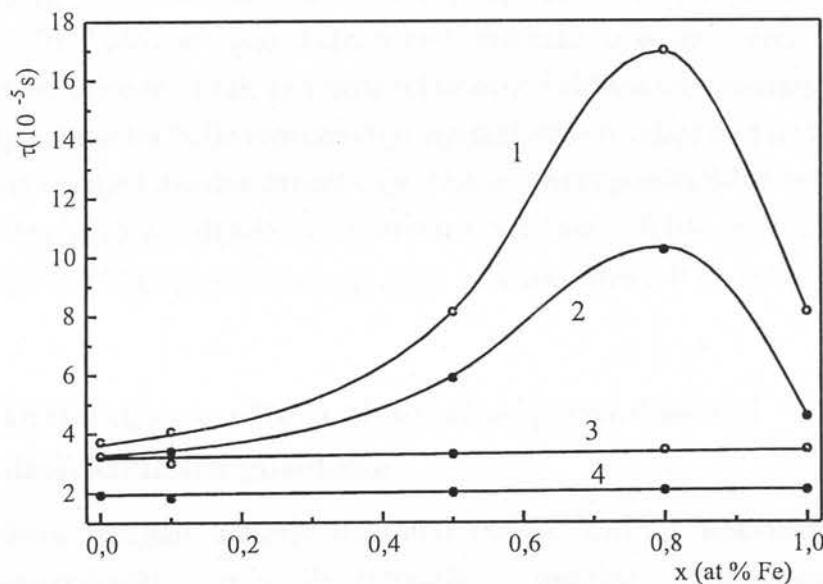
Slika 6.7.15. Promena vrednosti ugla  $\beta$  sa koncentracijom Fe u staklima sastava  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1) 20 i 2)  $140^{\circ}C$ .

Grafičko procenjene vrednosti  $\epsilon'_{std}$  su poslužile za određivanje frekvencije najmenične struje ( $\omega_x$ ) pri kojoj relativna dielektrična propustljivost opadne na polovinu između  $\epsilon'_{std}$  i  $\epsilon'_{opt}$ . Iz ovih frekvencija je određeno vreme relaksacije dipolne orientacije  $\tau$ , koje je prikazano na slici 6.7.16. (krive 1 i 2) za dve krajnje temperature. Prikaz temperaturne zavisnosti oblika date jednačinom (6.6.28) nije moguće zbog male temperaturne zavisnosti, te se računanje aktivacionih energija vrši analitičkim putem iz dve krajnje temperature

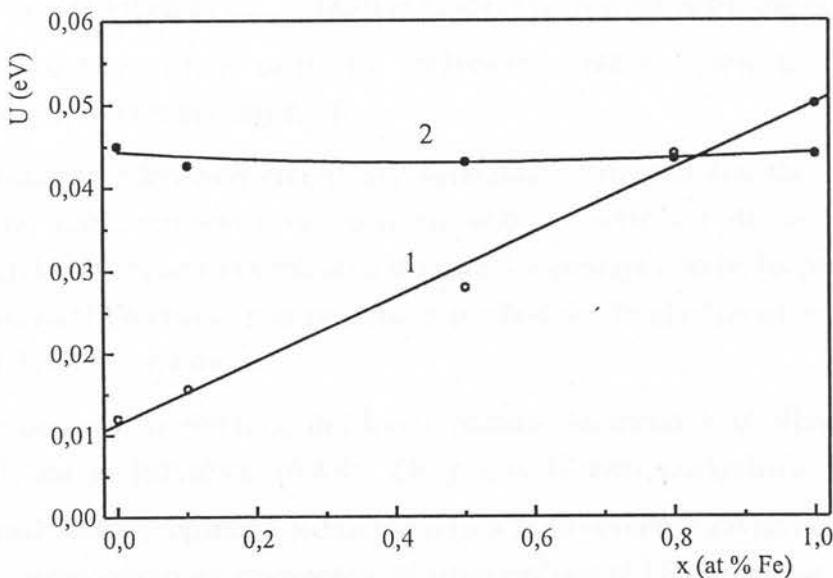
$$\ln \tau_1 - \ln \tau_2 = \frac{U}{k} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (6.7.4)$$

Na ovaj način dobijene aktivacione energije dipolne orijentacije su prikazane na slici 6.7.17, kriva 1, i mogu se napisati analitičkim izrazom linearog oblika (faktor linearne korelacije R=0.995):

$$U (eV) = 0.0113 + 0.0388 \cdot x (\text{at \% Fe}) \quad (6.7.5)$$



Slika 6.7.16. Promena vremena dipolne orijentacije u staklima sastava  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na 1,3) 20 i 2,4) 140 °C računato iz temperaturne zavisnosti (1,2) i maksimalnog ugla dielektričnih gubitaka (3,4).



Slika 6.7.17. Promena aktivacione energije dipolne orijentacije sa koncentracijom Fe u staklima sastava  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na osnovu 1)  $\omega_x$  i 2) maksimuma dielektričnih gubitaka  $\omega'$ .

Zavisnost pokazuje izuzetno niske vrednosti aktivacionih energija, ali veliki koncentracioni gradijent (energija za uzorak sa  $x=1$  at % Fe je veći četiri puta od uzorka bez prisustva Fe).

Ocena vremena relaksacije preko frekvencije pri maksimalnom ugлу dielektričnih gubitaka ( $\tau_{\max \delta}$ ), primenom relacije (6.6.29) daje relativno ujednačene vrednosti (slika 6.7.16. krive 3. i 4. i Tabela 6.7.1.) što rezultira praktično nepromjenjenom veličinom aktivacione energije, nezavisno od prisustva Fe (slika 6.7.17. kriva 2). Pošto je ugao dielektričnih gubitaka u ovim merenjima direktno merena veličina, stiče se utisak da vreme relaksacije i aktivacione energije dobijene na osnovu ovog parametra bolje reprezentuju ispitani sistem i daje se prednost oceni da je aktivaciona energija dipolne orientacije. Dakle, visina potencijalne barijere između dva ravnotežna položaja dipola je konstantna veličina (~0.044 eV) za sve uzorke stakla iz serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  gde  $x$  varira između 0 i 1 at % Fe.

## **6.8. Diskusija rezultata električne provodnosti i dielektričnih gubitaka**

Predstavljeni rezultati ukazuju na bitnu razliku između frekventne zavisnosti elektroprovodnosti i dielektričnih osobina ispitano sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  i stakala kvazibinarnog preseka  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  predstavljenog u radu [87]. Kod stakala kvazibinarnog preseka  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$  odsustvuje disperzija relativne dielektrične propustljivosti i u oblasti frekvencija  $6 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$  Hz, odnosno  $\epsilon'$  se slabo menja ( $\epsilon'_{opt}$ ). Da li je moguće da je ovakva promena u ponašanju stakala uzrokovana samo različitim režimom sinteze (različita maksimalna temperatura sinteze i brzina kaljenja)?

Ponašanje određenih električnih parametara ispitanih stakala, koji ukazuju pre svega na tesnu zavisnost sa režimom sinteze, zahtevaju da se izvrši ocena brojnosti defektnih centara i eventualno uspostavi uspešnija korelacija parametara, ne sa koncentracijom Fe (kako je to uradeno u prethodnim Poglavljima), već sa brojem nastalih defektnih D centara.

Za ocenu koncentracije defektnih centara, lociranih u okolini Fermijevog nivoa, poslužila je jednačina (6.4.4). Zbog specifičnosti provođenja naizmenične struje kod ovih stakala, opisanih jednačinom (6.5.5), frekventno zavisni član  $\omega^S$  treba proširiti i sa temperaturnom zavisnošću. Iz istog razloga je i S parametar zamjenjen sa efektivnim parametrom S', koji se dobija iz relacije

$$\omega^{S'} = \omega^S e^{-\frac{E_\sigma(\omega)}{kT}} \quad (6.8.1)$$

Adekvatno tome treba promeniti i  $\beta$  u  $\beta'$  prema jednačini (6.4.5). Tako predloženu jednačinu (6.4.4) za ispitivana stakla je nužno modifikovati u oblik

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \epsilon}{24} \left( \frac{8e^2}{\epsilon W_M} \right)^6 \frac{\omega^{S'}}{\tau_0^{\beta'}} \quad (6.8.2)$$

odakle se može izračunati  $N$  poznavanjem ostalih parametara. Za izračunavanje je odabrana frekvencija od  $10^5$  Hz. Parametri  $\sigma$  na sobnoj temperaturi i frekvenciji od  $10^5$  Hz,  $\epsilon'$ ,  $S'$  i  $\beta'$  se nalaze u Tabeli 6.8.1, a za  $\tau_0$  su korišćene vrednosti  $\tau_{\max\delta}$  iz Tabele 6.7.1. Za visinu potencijalne barijere je uzeta aproksimativna vrednost

$$W_M \approx 2 \cdot E_\sigma(\omega) \quad (6.8.3)$$

Tabela 6.8.1. Parametri stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

$x$ (at % Fe)	$\sigma_{\text{sobna}}(\omega)$ ( $10^{-3} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )	$\epsilon'$	$W_M$ (eV)	$S'$	$\beta'$	$N$ ( $10^{23}\text{m}^{-3}$ )
0	1.10	200	0.037	0.471	0.529	7.1
0.1	1.06	200	0.049	0.366	0.634	9.3
0.5	0.91	165	0.032	0.470	0.530	6.6
0.8	1.36	150	0.031	0.612	0.388	3.8
1	0.78	160	0.047	0.504	0.305	7.1

Ovakav račun pokazuje povećan broj koncentracije defektnih centara kod uzorka sa  $x=0.1$  at % Fe i umanjen broj kod uzorka sa  $x=0.8$  u odnosu na ostale uzorke stakla. Inače red veličine koncentracije defektnih centara se zadovoljavajuće poklapa sa podacima iz literature za druga halkogenidna stakla [92, 2, 24]. Međutim, na osnovu gustine i efektivne molarne mase materijala može se izračunati broj strukturalnih jedinica ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  i  $\text{SbI}_3$ ), koji kod ovih stakala iznosi  $7.6 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Udeo gvožđa kod uzorka sa 1 at % je  $7.6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  strukturalnih jedinica. Kako je na osnovu merenja električnih osobina ovog uzorka, procenjena brojnost defektnih centara za dva reda veličine manja ( $7.1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) od broja centara Fe, i u isto vreme je ona istovetna sa brojem defektnih centara uzorka bez gvožđa, jedino se može zaključiti da defektni D centri u blizini Fermijevog nivoa uopšte ne potiču od gvožđa. Kako se

iz rada [87] može zaključiti, provodljivost potiče od strukturnih jedinica tipa Sb-S, a uvođenje joda u matricu stakla električnu provodljivost još više povećava.

Sa ovako procenjenim koncentracijama defektnih centara u okolini Fermijevog nivoa uspostavljena korelacija parametara električne provodnosti ( $S$  i  $\ln \sigma_o(0)$ ) i dipolnih osobina ( $\epsilon''_{\max}$  i ugla  $\beta$  na Kol-Kol dijagramu) koji nisu dali dobru korelaciju sa koncentracijama Fe u matrici stakla, je prikazana na slici 6.8.1. Dobra linearna korelacija potvrđuje ranije iznetu pretpostavku da veličinu ovih parametara određuje ukupan broj defektnih centara u okolini Fermi nivoa.

Povećanje koncentracije defektnih centara povećava veličinu specifične električne provodljivosti naizmenične struje ( $\ln \sigma_o(0)$ ) prema linearnoj korelaciji:

$$\ln \sigma_o(0) = -17.06(38) + 0.650(54) \cdot N (10^{23}) \quad (6.8.4)$$

dok energija aktivacije zavisi od matrice stakla i primenjene frekvencije struje.

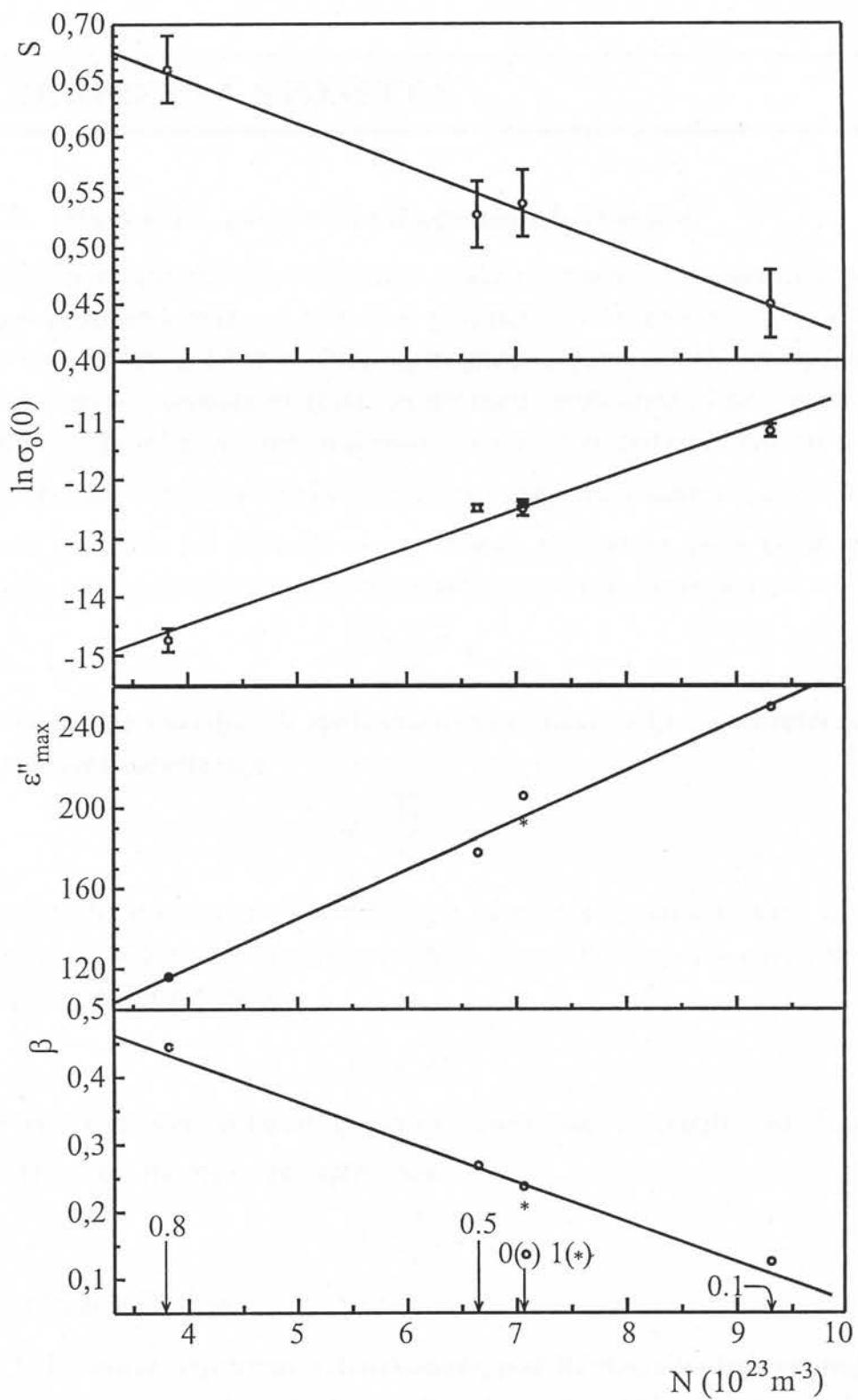
Sa povećanjem broja defekata takođe se povećava naizmenična provodljivost usled smanjivanja vrednosti eksponencijalnog parametra  $S$  (pošto je  $S$  manje od 1). Ovaj se parametar može analitički predstaviti u obliku:

$$S = 0.799(25) - 0.0377(37) \cdot N (10^{23}) \quad (6.8.5)$$

Kako se vidi na slici 6.8.1., maksimumi faktora gubitaka ( $\epsilon''$ ) se isto podvrgavaju zavisnosti od koncentracije defektnih centara, čijim povećavanjem se (pored već pomenutog povećanja provodljivosti naizmenične struje) Kol-Kol dijagrami pomeraju ka  $\epsilon'$  osi. Zbog toga se i uglovi  $\beta$  adekvatno smanjuju. Ova dva parametra u funkciji koncentracije defektnih stanja se mogu analitički predstaviti u obliku:

$$\epsilon''_{\max} = 22.1(12) + 24.6(17) \cdot N (10^{23}) \quad (6.8.6)$$

$$\beta = 0.658(37) - 0.0591(53) \cdot N (10^{23}) \quad (6.8.7)$$



Slika 6.8.1. Zavisnosti parametara električne provodljivosti i dielektričnih gubitaka od koncentracije defektnih cenara u staklima  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

## 7. MAGNETNA SVOJSTVA

### 7.1. Magnetne osobine halkogenidnih stakala

**K**ao posledica specifične elektronske strukture atoma, jona, molekula, pa čak i provodnih elektrona, svi materijali poseduju neke magnetne osobine. One su obično slabo izražene i bez spoljašnjeg magnetnog polja delovi materijala koji su nosioci magnetnih osobina (domeni) su haotično raspoređeni. Tako većina čvrstih materijala ne poseduje uočljiv makroskopski magnetni moment. Tek pri unošenju ovih materijala u magnetno polje elementarni magnetni momenti ( $\vec{p}_m$ ) elektrona, atoma ili molekula se orijentisu prema pravcu spoljašnjeg polja (u istom ili u suprotnom smeru) što rezultira pojavi magnetnog momenta materijala

$$\overrightarrow{M} = \sum_i \vec{p}_m \quad (7.1.1)$$

Ponašanje materijala u spoljašnjem magnetnom polju se najčešće iskazuje preko veličine magnetizacije

$$\overrightarrow{J} = \frac{\overrightarrow{M}}{V} \quad (7.1.2)$$

koja predstavlja magnetni momenat jedinice zapremine materijala (A/m). Za većinu materijala i naročito pri manjim jačinama polja, magnetizacija je proporcionalna jačini primjenjenog magnetnog polja

$$\overrightarrow{J} = \chi \cdot \overrightarrow{H} \quad (7.1.3)$$

gde se faktor proporcionalnosti  $\chi$  naziva zapreminska susceptibilnost. Često je u upotrebi i masena magnetna susceptibilnost

$$\chi = \frac{\chi}{\rho} \quad (7.1.4)$$

gde je  $\rho$  gustina materijala.

Usled orijentacije magnetnih momenata, pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, efektivna magnetna indukcija unutar samog materijala će biti jednak zbiru magnetne indukcije spoljašnjeg polja ( $\overrightarrow{B}_o$ ) i magnetne indukcije koja potiče od unutrašnje magnetizacije (indukovane ili orijentacione,  $\overrightarrow{B}_i$ )

$$\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B}_o + \overrightarrow{B}_i = \mu_o \overrightarrow{H} + \mu_o \overrightarrow{J} \quad (7.1.5)$$

gde je  $\mu_0$  magnetna permeabilnost vakuuma ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m). Uvrštanjem jednačine (7.1.3) u (7.1.5) se može videti da je veličina magnetne indukcije u materijalima proporcionalna jačini spoljašnjeg magnetnog polja

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (7.1.6)$$

gde je sa

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (7.1.7)$$

obeležena relativna magnetna permeabilnost materijala. Pored klasifikacije (analogno sa dielektričnim osobinama) materijala na magnetike sa stalnim magnetnim momentom i bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja i indukovane magnetike, postoji još jedan način podele materijala po magnetnim osobinama, na osnovu veličine relativne magnetne permeabilnosti materijala (ili magnetne susceptibilnosti):

- dijamagnetični  $\mu_r < 1$   $(\chi < 0)$
- paramagnetični  $\mu_r > 1$   $(\chi > 0)$
- feromagnetični  $\mu_r \gg 1$   $(\chi \gg 0)$

Osnovni tipovi magnetnih stanja materije koje se najčešće javljaju u kondenzovanim sistemima su [98]:

- spinski i orbitalni magnetizam atoma, jona i molekula sa slabim uzajamnim deljstvom,
- spinski i orbitalni magnetizam delokalizovanog elektronskog gasa (provodni elektroni) metala, poluprovodnika i dielektrika kao i lokalizovanih elektrona jonskih rešetki,
- magnetna svojstva materijala sa primesnim atomima izrazitih magnetnih uređenja, uslovljjenom međusobnom izmenom deljstava, i
- u kondenzovanim sistemima je moguća pojava i izrazitog magnetizma atomskih jezgara (koji je kod većine materijala slabiji i zanemarljiv u poređenju sa elektronskim magnetizmom).

Čista (neprimesna) halkogenidna stakla poseduju slabe magnetne osobine i spadaju u grupu dija-, a nekad i paramagnetička.

### 7.1.1. Dijamagnetne osobine

Dijamagnetizam se u kondenzovanim sistemima (tečnim, amorfni i kristalni) javlja

- kod nekih elemenata u tečnom stanju, kristalnom, rastvoru i jedinjenjima (naročito kod jonskih veza) u kojima njihov dijamagnetizam preovladava nad paramagnetizmom kolektiviziranih provodnih elektrona,
- kod nekih organskih molekula sa nepolarnim vezama u tečnom i kristalnom stanju, u kojima unutrašnje dejstvo (polje) ima bitan uticaj na magnetne osobine,
- kod provodnih elektrona metala i poluprovodnika, koji su pri normalnim uslovima maskirani jačim paramagnetizmom elektrona i jonske rešetke. Ovaj vid je najviše izražen pri nižim temperaturama i većim jačinama magnetnog polja,
- kod superprovodnika.

Karakteristika dijamagnetičnih osobina je da za male jačine magnetnog polja imaju relativno male vrednosti magnetne susceptibilnosti ( $|\chi| \sim 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) i da praktično ona ne zavisi od temperature.

Halkogenidna stakla koja ne sadrže paramagnete primeće se javljaju kao dijamagneti [39, 42]. Kako u eutektički sastav stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  ulaze komponente dijamagnetskih osobina (Tabela 7.1.1.), očekuje se i dijamagnetsko ponašanje ovog stakla.

Tabela 7.1.1. Vrednosti relativnih magnetnih susceptibilnosti [23]

Supstanca	Sb (č)	Sb (t)	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{SbI}_3$	SI	
$\chi(10^{-9} \text{ kg/m}^3)$	-99.0	-2.5	-86	-147.0	-52.7	
Supstanca	S (α)	S (β)	S (t)	$\text{I}_2$ (č)	FeS	$\text{FeI}_2$
$\chi(10^{-9} \text{ kg/m}^3)$	-15.5	-14.9	-15.4	-88.7	1074.0	13600.0

Dijamagnetne osobine materijala obično prate i prekrivaju paramagnetske osobine. Kako vrednosti dijamagnetske susceptibilnosti malo zavise od temperature i jačine magnetnog polja, praktično je nemoguće njihovo izdvojeno određivanje. U eksperimentima se uvek određuje ukupna magnetna susceptibilnost, a postoje poluempiirijski metodi za njihovo (računsko) razdvajanje. Često se koristi Kirkvud-Dorfmanov metod za određivanje dijamagnetske komponente materijala [99, 100].

Dijamagnetizam se javlja usled indukcije elementarnih struja u atomima, kao rezultat uzajamnog dejstva elektronskih oblaka atoma sa spoljašnjim magnetnim

poljem. Spoljašnje polje menja ugaonu brzinu precesije elektrona u odnosu na elektron u potencijalnoj jami (kutiji). Otuda se ovaj vid magnetizma često zove i precesioni ili Lanževenov dijamagnetizam. Usled promene ugaone brzine elektrona indukuje se magnetni moment [100]

$$\Delta M_{st} = -\frac{e^2}{6mc^2} H \cdot \sum_{i=1}^z \left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle \quad (7.1.8)$$

m i e su masa i nanelektrisanje elektrona,  $\left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle$  je svojstvena vrednost dijagonalnih elemenata operatora kvadrata poluprečnika (kvadrat radiusa i-tog elektrona na n-toj orbitali), a z ukupan broj elektrona u atomu. Odavde se može izraziti magnetna susceptibilnost jednog mola ( $N_A$ ) međusobno neinteragujućih atoma (gasa)

$$\chi_{st}^{(g)} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2} \cdot \sum_{i=1}^z \left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle \quad (7.1.9)$$

Za zamenu sume kvadrata radijusa elektrona koristi se kvantnomehanička veza elektronske polarizibilnosti z-elektronskog atoma, koji je dao Kirkvud u obliku [98]

$$\alpha_\infty = \frac{4}{9z \cdot a_0} \left( \sum_{i=1}^z \left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle \right)^2 \quad (7.1.10)$$

gde je  $a_0$ -Borov radius ( $4\pi\hbar^2/\mu_0 c^2 m_e e^2 = 5.292 \cdot 10^{-11}$  m). Ovo se još kombinuje sa formulom Lorenc-Lorenca

$$\alpha_\infty = \frac{3}{4\pi N_o} \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \quad (7.1.11)$$

$N_o$  je broj atoma u jedinici zapremine ( $N_o = N_A \rho / M$ ), a  $n_\infty$  staticki indeks prelamanja (pri  $\omega \rightarrow \infty$ ).

Iz jednačina (7.1.9)-(7.1.11) se može izračunati magnetna susceptibilnost precesionog dijamagnetizma mola atoma

$$\chi_{dm} = -\frac{N_A c^2}{4mc^2} \sqrt{\frac{3}{4} \frac{a_0 z M}{\pi \rho N_A} \cdot \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}} \quad (7.1.12)$$

Staticka vrednost indeksa prelamanja se može odrediti na osnovu merenja vrednosti indeksa prelamanja na dve talasne dužine ( $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ ) u oblasti gde indeks prelamanja malo zavisi od talasne dužine svetlosti [101]

$$n_\infty = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^2 - 1} \quad (7.1.13)$$

Ovakvo povezivanje optičkih i magnetnih osobina materijala u praksi korisno služi za određivanje veličine dijamagnetne komponente materijala [102]. Na osnovu

ove vrednosti se zatim određuje učešće paramagnetizma u ukupnom magnetnom ponašanju supstance.

### 7.1.2. Indukovane paramagnetne osobine

**V**an Flek (Van Vleck) [103, 104] i Pauling [105] su dali teorijsku formulu za opisivanje indukovanih magnetnih momenta z-elektronskog atoma u spoljašnjem magnetnom polju u obliku

$$\Delta M_{at} = -\frac{e^2}{6mc^2} \cdot H \cdot \sum_{i=1}^z \left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle + \frac{2H}{3} \sum_{\ell \neq k} \frac{\left( \left\langle k \left| \hat{M}_x \right| \ell \right\rangle \right)^2}{E_\ell^o - E_k^o} \quad (7.1.14)$$

Prvi član predstavlja Lanževinov precesioni dijamagnetizam, a drugi dodatni član magnetnu polarizacionu deformaciju u spoljašnjem polju (Van Flekov paramagnetizam). Karakteristika Van Flekovog indukovanih paramagnetizma je takođe slaba temperaturna zavisnost i njeno odsustvo bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja. Veličina  $\left\langle k \left| \hat{M}_x \right| \ell \right\rangle$  predstavlja svojstvenu vrednost matričnih elemenata operatora projekcije prelaznog magnetnog momenta na pravac spoljašnjeg magnetnog polja. Sumiranje se vrši po kvadratima projekcije prelaznog momenta na x osu (pravac spoljašnjeg polja) po nedijagonalnim elementima matrice pri prelazu elektrona sa k-tog na pobudeni nivo svih elektrona. Adekvatno se na osnovu (7.1.14) može izraziti magnetni susceptibilitet mola hemijski nereagujućih atoma (gas)

$$\chi_{at}^{(g)} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2} \cdot \sum_{i=1}^z \left\langle n \left| r_i^2 \right| n \right\rangle + \frac{2N_A}{3} \sum_{\ell \neq k} \frac{\left( \left\langle k \left| \hat{M}_x \right| \ell \right\rangle \right)^2}{E_\ell^o - E_k^o} \quad (7.1.15)$$

Ukoliko atomi poseduju sfernu simetriju u magnetnom polju, drugi član u jednačini je jednak nuli (matrica  $M_x$  je tada dijagonalna).

Uz sledeće obeležavanje

$$\alpha_o = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^z \left\langle i \left| r_i^2 \right| i \right\rangle \quad i \quad \beta_o = \frac{2}{3} \sum_{\ell \neq k} \frac{\left( \left\langle k \left| \hat{M}_x \right| \ell \right\rangle \right)^2}{E_\ell^o - E_k^o} \quad (7.1.16)$$

magnetni susceptibilitet se može napisati kao

$$\chi_{at}^{(g)} = N_A (\alpha_o + \beta_o) \quad (7.1.17)$$

U ovoj formuli  $\beta_o$  predstavlja udio paramagnetne susceptibilnosti jednog atoma u ukupnom magnetnom ponašanju jednog mola supstance.

Ukoliko se atomi grupišu u molekule sa zanemarljivom međusobnom interakcijom (tečnost) takođe će važiti jednačine (7.1.15) i (7.1.17) sa tom razlikom što se sumiranje vrši po svim elektronima molekula, a  $M_x$  predstavlja operator projekcije prelaznog momenta molekula na pravac polja.

U kondenzovanim sistemima atoma jedne vrste, hemijsko vezivanje između atoma može se stvoriti rešetka koja dovodi do narušavanja sferne simetrije atoma i povećavanja polarizacionog magnetizma. Uzajamno dejstvo između atoma praktično ne utiče na veličinu dijamagnetne komponente susceptibilnosti (menja se oblik elektronskih orbitala, a ne sama veličina, sem eventualno kod valentnih elektrona). Zato se formalno magnetni susceptibilitet kondenzovanog jednoatomskog sistema može napisati za mol supstance

$$\chi_m = N_A (\alpha_o + \beta) = \chi_{dm} + N_A \beta \quad (7.1.18)$$

gde  $\beta$  predstavlja udeo paramagnetc susceptibilnosti jednog izdvojenog atoma u ukupnoj susceptibilnosti jednog mola čvrstog materijala, i on predstavlja magnetnu susceptibilnost hipotetičkog slobodnog atoma koji se nalazi u istom stanju svojstava kao vezan u rešeci [106]. Obrazovanje rešetke znači dovodi do promene polarizacionog paramagnetizma za  $N_A(\beta - \beta_o)$  po molu supstance.

U opštem slučaju parametar  $\beta$  je različit za atome na površini i unutar zapremine materijala. Ukupna magnetna susceptibilnost je

$$\chi_{pm} = N_A (X_S \beta_S + X_V \beta_V) \quad (7.1.19)$$

gde je  $X$  udeo atoma koji se nalazi na površini ( $S$ ) ili u zapremini ( $V$ ). Pri značajnoj razlici između  $\beta_S$  i  $\beta_V$ , stepen dispergovosti materijala bitno utiče na dobijenu veličinu susceptibilnosti. Najčešće se mrvljenjem (sprašivanjem) magnetni susceptibilitet poluprovodnika (koji je u zbiru dijamagnetičan) smanjuje po apsolutnoj vrednosti, pokazujući da je  $\beta_S \gg \beta_V$  [107].

Ako se radi o sistemu od  $s$  vrsta uzajamno neinteragujućih čestica, čije su koncentracije u molu materije  $n$ , magnetni susceptibilitet takvog sistema će biti

$$\chi^{(g)} = \sum_{i=1}^s n_i (\alpha_{oi} + \beta_{oi}) \quad (7.1.20)$$

Pri kondenzaciji ovog sistema atomi se mogu nalaziti u jednom od  $j$  stanja u zavisnosti koji ih atomi okružuju. Analogna jednačina magnetnog susceptibiliteta se može napisati kao [106]

$$\chi^{(c)} = \sum_{i=1}^s \left( \sum_j n_{ij} \right) \alpha_{oi} + \sum_j \sum_{i=1}^s n_{ij} \beta_{ij} \quad (7.1.21)$$

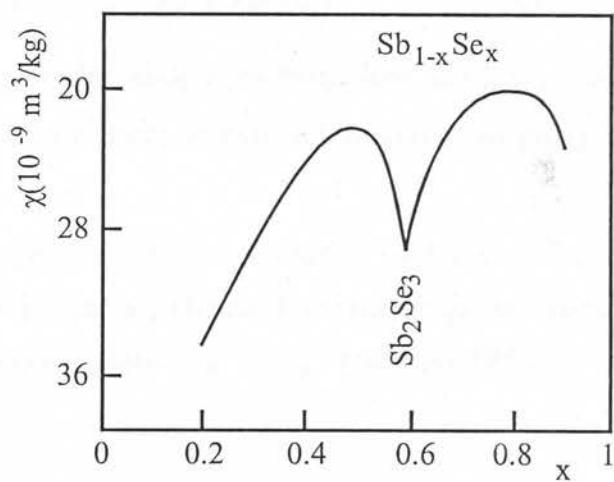
ili ako se pređe na molarnu koncentraciju i-te čestice u j-tom stanju ( $\xi_{ij} = n_{ij} / N_A$ ) bruto molskog sastava x, paramagnetna susceptibilnost se može izraziti za pseudomol čestica

$$\chi_{pm}(x) = N_A \sum_j \sum_{i=1}^s \beta_{ij} \xi_{ij}(x) \quad (7.1.22)$$

Naravno, i za ovaj sistem je  $\beta_{ij}$  različito za površinske i zapreminske čestice tako da bi se i tu mogli razmatrati ovi slučajevi (analogno jednačini (7.1.19)).

U zavisnosti od stepena uzajamnog dejstva komponenti u sistemima binarnih smeša razlikujemo slučajeve:

- energija izmene  $U > 0$ : izoterma  $\chi_{pm}$  se javlja kao linearna funkcija sastava
- energija izmene  $U \approx 0$ : u tom slučaju  $\chi_{pm}$  odstupa od linearne funkcije sastava i ima karakter pravolinjske, uvijene, izvijene ili s-oblik krive.
- energija izmene  $U < 0$ : u karakterističnim tačkama sistema se javljaju ekstremi  $\chi_{pm}$  (slika 7.1.1).



Slika 7.1.1. Izmena izotermne vrednosti  $\chi$  u sistemu  $\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_x$

### 7.1.3. Magnetne osobine poluprovodnika

Kod poluprovodničkih materijala postoje različiti tipovi i elektronskih nosilaca magnetnog momenta. Mada se u literaturi većinom misli na kristalne poluprovodnike, ista klasifikacija važi i za amorfne poluprovodničke materijale. Posebne magnetne osobine elektronskog podsistema kod njih mogu proizvesti [98]:

$\chi_{A1}$  -zarobljeni elektroni jonskih ostataka u rešeci (osnovni atom ili primesa)(npr. kod tačkastih defektnih centara  $C_1^0$ ,  $C_3^0$ ,  $pP_2^0$  ili  $spP_2^0$ )

$\chi_{A2}$  -valentni elektroni,

$\chi_{d,f}$  -elektroni nezaposednutih unutrašnjih d i f orbitala jonskih ostataka rešetke,

$\chi_L$  -elektroni i šupljine kao slobodni nosioci nanelektrisanja nastali pobudivanjem sopstvenog ili primesnog poluprovodnika iz valentne ili zabranjene zone,

$\chi_s$  -elektroni i šupljine na lokalizovanim stanjima repova i primesnih nivoa između valentne i provodne zone, i

$\chi_T$  -elektroni i šupljine lokalizovani na mestu različitih defekata rešetke kristala i stakla (nanelektrisani defektni centri).

U saglasnosti sa ovakvom podelom elektronska podrešetka kod poluprovodnika unosi svoj deo magnetne susceptibilnosti (ili predstavlja magnetnu susceptibilnost ako su atomske magnetne osobine materijala zanemarljive) koja se približno može napisati kao

$$\chi_{pp} = \chi_{A1} + \chi_{A2} + \chi_{d,f} + \chi_L + \chi_s + \chi_T \quad (7.1.23)$$

Članovi  $\chi_{A1}$  i  $\chi_{A2}$  se mogu odrediti klasičnom formulom Lanževenovog dijamagnetizma (7.1.9).  $\chi_d$  će biti opisan u jednom od narednih poglavlja na primeru atoma Fe.

$\chi_L$  se javlja naročito kod materijala sa dobrim provodnim osobinama. On se sastoji od Paulijevog paramagnetizma i dijamagnetizma Landaua, koja za sistem sopstvenog provodnika (isti broj elektrona i šupljina  $n_{on} = n_{op}$ ) ima oblik [98]:

$$\chi_L \approx \chi_{pm} + \chi_{dm} = \\ = \frac{2}{\rho'} \left( \frac{2\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m_n}{m_n^*} \right)^2 \right] \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m_p}{m_p^*} \right)^2 \right] \left( m_n^* m_p^* \right)^{\frac{3}{2}} \mu_B^2 \sqrt{kT} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (7.1.24)$$

gde su  $m_n^*$  i  $m_p^*$  redukovane mase elektrona i šupljine,  $\mu_B$ -Borov magneton ( $\mu_B = \mu_0 e \hbar / 2m_e = 1.16 \cdot 10^{-29} \text{ J/T}$ ),  $\rho'$ - gustina poluprovodnika, a  $\Delta E$  širina zabranjene zone, koja najčešće odgovara širini optički zabranjene zone.

Magnetna susceptibilnost donorskih primesa  $\chi_s$  se sastoji iz paramagnetizma Lanževenskog tipa i indukovanih dijamagnetizma, i pri manjim energijama magnetnog polja se može prikazati [98]:

$$\chi_s = n_d^o \left( \frac{\mu_B^2}{kT} - \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6m^* c^2} \right) \quad (7.1.25)$$

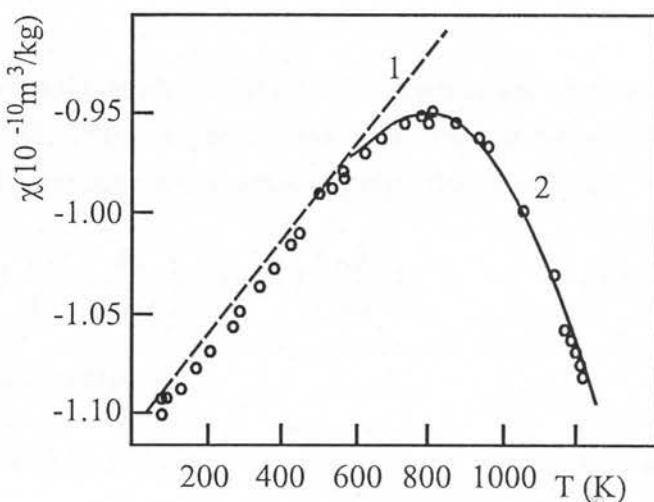
gde je  $n_d^o$  koncentracija primesa u materijalu.

Kod poluprovodnika temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti pokazuje promene u karakteru zavisno koje vrste elektrona ili atoma daju dominantnu

magnetnu osobinu materijalu. Tipičan primer je Ge (slika 7.1.2) [108, 109]. Na niskotemperaturnom delu se zavisnost njegove magnetne susceptibilnosti pokorava linearnom zakonu

$$\chi = \chi_o + bT \quad (7.1.26)$$

gde je  $\chi_o$  susceptibilnost na  $T=0$  K, a  $b$  parametar materijala. U ovom delu temperaturne oblasti je  $\chi_L \approx 0$  i većinska magnetna susceptibilnost potiče od atomskih magnetizama (unutrašnji elektroni) i  $\chi_A(T)$  nosilaca nanelektrisanja. Kompletna zavisnost  $\chi$  se može opisati zakonom



Slika 7.1.2. Temperaturna zavisnost u dela  $\chi_d$  kod Ge. Tačke su eksperimentalni rezultati, 1- prema (7.1.26) i 2- (7.1.27) [109]

$$\chi = \chi_o + bT - a \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\Delta E_o}{2kT}} \quad (7.1.27)$$

gde je  $a$  parametar a  $\Delta E_o$  širina zabranjene zone (koja odgovara širini optičke zabranjene zone) na apsolutnoj nuli. Pri većim temperaturama ( $T > 800$  K) se javlja i treći član koji potiče od temperaturne zavisnosti  $\chi_L(T)$  za sopstveni poluprovodnik.

#### 7.1.4. Paramagnetne osobine orijentacionog tipa

**Z** bog odsustva sferne simetrije kod atoma, molekula i strukturnih jedinica i bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja postoje domeni u materijalu sa stalnim magnetnim momentom. Ovo je posebno izraženo kod atoma sa neparnim brojem elektrona i kod atoma i jona sa delimično popunjениm unutrašnjim ljuskama. Njih karakteriše postojanje stalnog efektivnog magnetnog momenta ( $\mu$ ) koji je funkcija spinskog, orbitalnog i ukupnog momenta elektrona, a čija veličina ne zavisi ni od jačine spoljašnjeg magnetnog polja ni od temperature.

Ovaj ansambl magnetnih čestica se nalazi u termodinamičkoj statističkoj ravnoteži sa haotično orijentisanim elementarnim magnetnim momentima, tako da je vektorski zbir ukupnog magnetnog momenta bez prisustva spoljašnjeg polja ravan nuli. Spoljašnje polje delimično orijentiše vektore elementarnih magnetnih momenata. Do potpune orijentacije u pravcu polja nikada neće doći (sem na apsolutnoj nuli) jer

termičko kretanje je u stalnoj težnji ka haotičkoj dezorientaciji. Kao rezultat ove dinamičke ravnoteže orijentacija-dezorientacija, formira se stanje delimične polarizacije, zavisnog kako od jačine spoljašnjeg magnetnog polja tako i od termičkog kretanja (temperature).

Na osnovu jednačina termodinamike i statističke mehanike, magnetna klasična teorija Lanževena [110, 98, 106] magnetizaciju, kao rezultat orijentacije magnetnih momenata atoma ( $\mu$ ) u spoljašnjem magnetnom polju, daje u obliku:

$$J = N_A \mu \left[ \operatorname{cth} \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right] = N_A \mu L \left( \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (7.1.28)$$

gde je sa  $L$  obezežena Lanžavenova funkcija

$$L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \quad (7.1.29)$$

Rešenja Lanžavenove funkcije se obično nalaze grafičkim putem, međutim, u slučaju kada je magnetna energija mnogo manja od energije topotnog kretanja ( $\mu H \ll kT$ ), funkcija kotangens hiperbolikus se može aproksimirati sa prva dva člana njenog razvijenog reda ( $\operatorname{cth} x \approx 1/x + x/3$ ) tako da je  $L(x \ll 1) \approx x/3$  pa je

$$J_{(\mu H \ll kT)} \approx \frac{N_A \mu^2 H}{3kT} \quad (7.1.30)$$

odnosno magnetni susceptibilitet iznosi

$$\chi_{pm} = \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (7.1.31)$$

što predstavlja Kirijev (Curie) zakon, a  $C$  je Kirijeva konstanta (obično se obeležava za jediničnu masu materije).

Pri većim jačinama magnetnog polja kod atoma sa većim efektivnim magnetnim momentima, kada je  $\mu H \gg kT$ , magneti dolaze u zasićenje i  $\chi$  će biti funkcija i jačine polja.

U sredinama u kojima magnetni momenti atoma međusobno interaguju ili je njihova veličina zavisna od temperature i jačine magnetnog polja, orijentacioni paramagnetizam može odstupati od Kirijevog zakona. Naročito pod uticajem kristalnog polja ili kada je prisutna jaka elektronska izmena između atoma, temperaturska funkcija paramagnetne susceptibilnosti se opisuje Kiri-Vajsovim (Weiss) zakonom

$$\chi_{pm} = \frac{C}{T - \theta} \quad (7.1.32)$$

gde Vajsova konstanta  $\theta$  određuje korekciju unutrašnjeg magnetnog polja. Ovakva zakonitost se najčešće javlja u dva slučaja. Neki joni prelaznih metala poseduju kako spinski tako i orbitalni magnetni moment između kojih je energija izmene uporediva sa energijom topotnih fluktuacija i njihove magnetne osobine na većim temperaturama se mogu okarakterisati sa dve nezavisne komponente (spinski i orbitalni magnetni momenti- Rasel-Saundersova sprega). Drugi se javlja kod takozvanog efekta zamrzavanja orbitalnog magnetnog momenta koji nastaje pod uticajem električnog polja susednih jona rešetke čvrstog tela, tako da atomi poseduju samo spinski magnetizam.

Kako su efekti izmene okarakterisani njenom energijom i znakom, razlikujemo tri slučaja:

- $\theta > 0$  - magnetni momenti se orijentisu paralelno, pozitivna energija izmene,
- $\theta = 0$  - slabo interagujući atomi,
- $\theta < 0$  - magnetni momenti se orijentisu antiparalelno, negativna energija izmene.

Iz relacije Kiri-Vajs (7.1.31) sledi da pri temperaturi koja odgovara Vajsovoj konstanti, magnetna susceptibilnost teži beskonačnosti, te je dovoljno postojanje malog spoljašnjeg magnetnog polja da bi došlo do samonamagnetisanja materijala.

### **7.1.5. Uticaj primesnih atoma gvožđa na magnetne osobine**

**M**atom Fe se javlja u hemijskim jedinjenjima u dve forme: FeI ( $Fe^{2+}$ ) i oksidisanjon FeII ( $Fe^{3+}$ ). Njihove elektronske konfiguracije i osnovni termovi su:

FeI, Fe(II), $Fe^{2+}$	$3d^6 4s^2$	$^5D_4$
FeII, Fe(III), $Fe^{3+}$	$3d^5 4s^2$	$^6S_{5/2}$

Magnetne osobine atoma potiču od njegove specifične elektronske strukture. Za opisivanje magnetnog momenta više elektronskih atoma koristi se vektorski model atoma. Elektroni koji kruže oko atoma mogu biti dvojaki izvori magnetizma: spinskog i orbitalnog. Prema vektorskome modelu atoma kod više elektronskog sistema postoje dve krajnje međusobne sprege između orbitalnih i spinskih momenata elektrona [98]:

- LS ili Rassel-Saundersova sprega: kod slabe spin-orbitalne sprege spinski momenti impulsa se sprežu kao i orbitalni. Sprega spinskih momenata impulsa rezultira ukupnim spinskim momentom atoma koji je opisan spinskim brojem  $S$ , a na isti način se dobija i ukupni orbitalni moment opisan orbitalnim kvantnim brojem  $L$ . Oni karakterišu veličine spinskog i orbitalnog magnetnog momenta više elektronskog atoma

$$|\mu_\ell| = \sqrt{L(L+1)} \mu_B \quad (L = \sum \ell_i) \quad (7.1.33)$$

$$|\mu_s| = \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (S = \sum s_i) \quad (7.1.34)$$

i njihov vektorski zbir daje ukupan magnetni moment atoma  $\mu_{LS}$  (slika 7.1.3)

- jj-sprega: kod jake spin-orbitalne sprege spinski i orbitalni momenti elektrona su čvrsto spregnuti i vektorskim sabiranjem oni daju ukupan moment impulsa opisan kvantnim brojem atoma  $J$  (slika 7.1.3)

Ukupan magnetni moment se opisuje pomoću Landeovog g-faktora [98]

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (7.1.35)$$

gde je

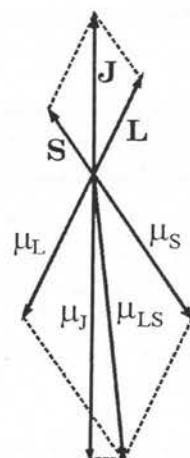
$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2 \cdot J(J+1)} \quad (7.1.36)$$

Vrednosti atomskih kvantnih brojeva za  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  su date u Tabeli 7.1.2. Popunjeni elektronski nivoi imaju zbir momenata 0, tako da oni ne igraju ulogu u stvaranju magnetnih osobina atoma, uvek samo valentni d-elektroni ( $\chi_d$ ).

U spoljašnjem magnetnom polju dolazi do kvantizovane orijentacije magnetnog momenta atoma

$$\mu_z = g_J m_J \mu_B \quad (7.1.37)$$

gde se magnetni kvantni broj atoma  $m_J$  kreće od  $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ . Pošto je  $m_{J_{\max}}=J$ , faktor  $g_J$  određuje maksimalnu projekciju magnetnog momenta atoma na pravac spoljašnjeg magnetnog polja, izraženo u Borovim magnetonima. Iz Tabele 7.1.2. se vidi da atom  $\text{Fe}^{2+}$  ima po vektorskom modelu veći magnetni moment od jona  $\text{Fe}^{3+}$ .



Slika 7.1.3. Mehanizmi stvaranja magnetnih momenata elektronskog omotača atoma.

Tabela 7.1.2. Vrednosti atomskih kvantnih brojeva prema vektorskom modelu i efektivnih magnetnih momenata kod atoma  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  [98]

atom	$\text{Fe}^{2+}$			$\text{Fe}^{3+}$	
S	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		2	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$
L	2+1+0-1-2+2		2	2+1+0-1-2	0
J	2+2		4	$\frac{5}{2} + 0$	$\frac{5}{2}$
$g_J$	$\frac{3}{2}$			2	
$g_J J$	6			5	
$p_{\text{eff}}$	teo	4.9		5.92	
	exp	5.0-5.5		5.4-6.0	

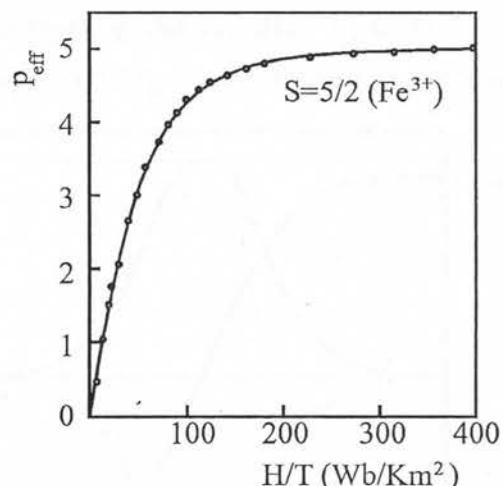
U praksi se međutim pokazala anomalija kod prelaznih jona grupe gvožđa. Kod njih odsustvuje orbitalni magnetizam i magnetne osobine su uslovljene jedino spinom elektrona. Ovaj efekat se naziva "zamrzavanje" orbitalnog momenta i javlja se usled dejstva električnog polja unutar materijala. Orientacioni paramagnetizam koji potiče od ovakvih primesnih atoma se može napisati Kirijevim zakonom

$$\chi_{pm}^{Fe} = \frac{n_{Fe} p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3kT} \quad (7.1.38)$$

gde je  $n_{Fe}$  koncentracija atoma Fe, a efektivni magnetni moment zamrznutih orbitala ( $L=0$ ,  $J=S$  i  $g_J=2$ ) prema jednačini (7.1.35) je

$$p_{\text{eff}}^2 = 4S(S+1) = n(n+1) \quad (7.1.39)$$

gde je  $n$ -broj neparnih elektrona. Vrednosti teorijskih  $p_{\text{eff}}$  i eksperimentalno izmerenih za atome Fe su date u Tabeli 7.1.2. Efektivni magnetni moment predstavlja njegovu najveću vrednost koja se postiže pri uslovima jakih polja a niskih temperatura (slika 7.1.4).

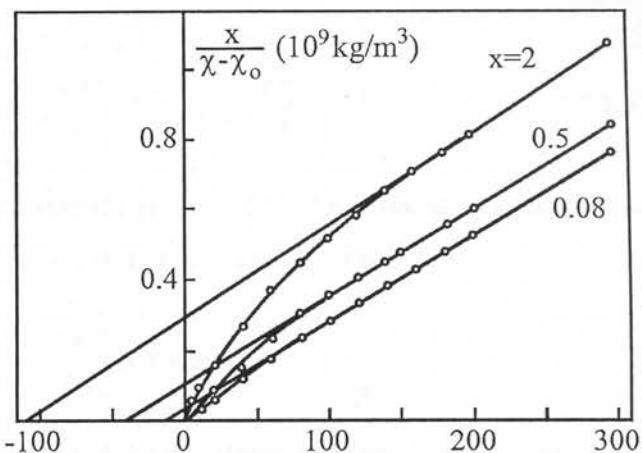


Slika 7.1.4. Zavisnost efektivnog magnetnog momenta atoma  $\text{Fe}^{3+}$  od magnetnog polja i temperature [111]

Ukoliko postoji interakcija između primesnih atoma Fe i matrice stakla, analogno Kiri-Vajsovom zakonu i jednačini (7.1.38) se može napisati

$$\chi_{pm}^{Fe} = \frac{n_{Fe} p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k(T - \theta_N)} \quad (7.1.40)$$

gde se  $\theta_N$  zove paramagnetska temperatura Nila. Zakonitost (7.1.40) važi za veće temperature, a karakteristično odstupanje na nižim temperaturema je prikazano na slici 7.1.5.



Slika 7.1.5. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti stakla  $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}-Fe$  za razne koncentracije gvožđa ( $x$  u at %) [39].

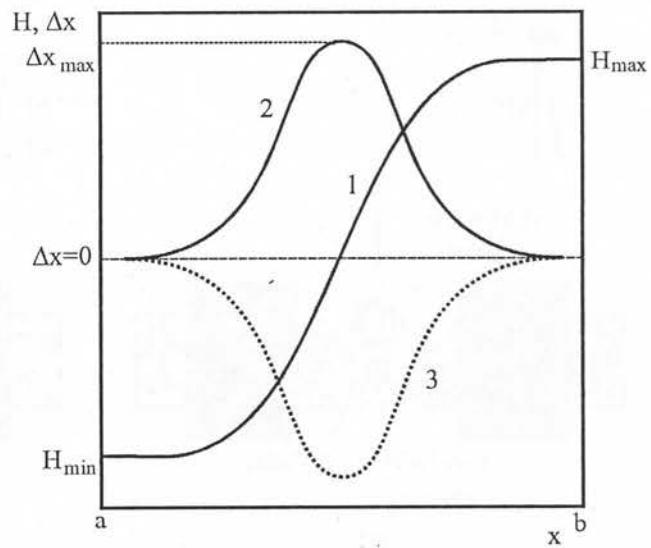
### 7.1.6. Merna aparatura

**M**erenje magnetne susceptibilnosti uzoraka stakala sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  je vršeno pomoću modifikovane Faradejeve metode.

Uzorak se unosi u nehomogeno magnetno polje. Nehomogenost i uniforman gradijent polja se postiže zakošenim polnim nastavcima. Izgled jačine polja u horizontalnom pravcu normalnom na osu magneta je dat na slici 7.1.6. O konac okačen uzorka se unosi iz spoljašnjosti magneta ( $H_{min} \approx 0$ ) u sredinu prostora između polova, gde je polje homogeno i maksimalno ( $H_{max}$ ). Pri tome treba utrošiti rad:

$$\int_0^{H_{max}} \chi H dH = \int_a^b F dx \quad (7.1.41)$$

gde je  $F$  sila kojom magnetno polje deluje na uzorak. Granice po  $x$  se odnose na položaj sa potpunim odsustvom magnetnog polja (a) i sredine magneta gde vlada maksimalna jačina polja (b). Kako je realizovano



Slika 7.1.6. 1) Promena jačine magnetnog polja duž horizontale i otklon 2) dija- i 3) paramagnetskog uzorka u polju gradijentnog magneta.

magnetno polje sa uniformnim gradijentom ( $dH / dx = k = \text{const.}$ ), može se dobiti da je magnetna energija

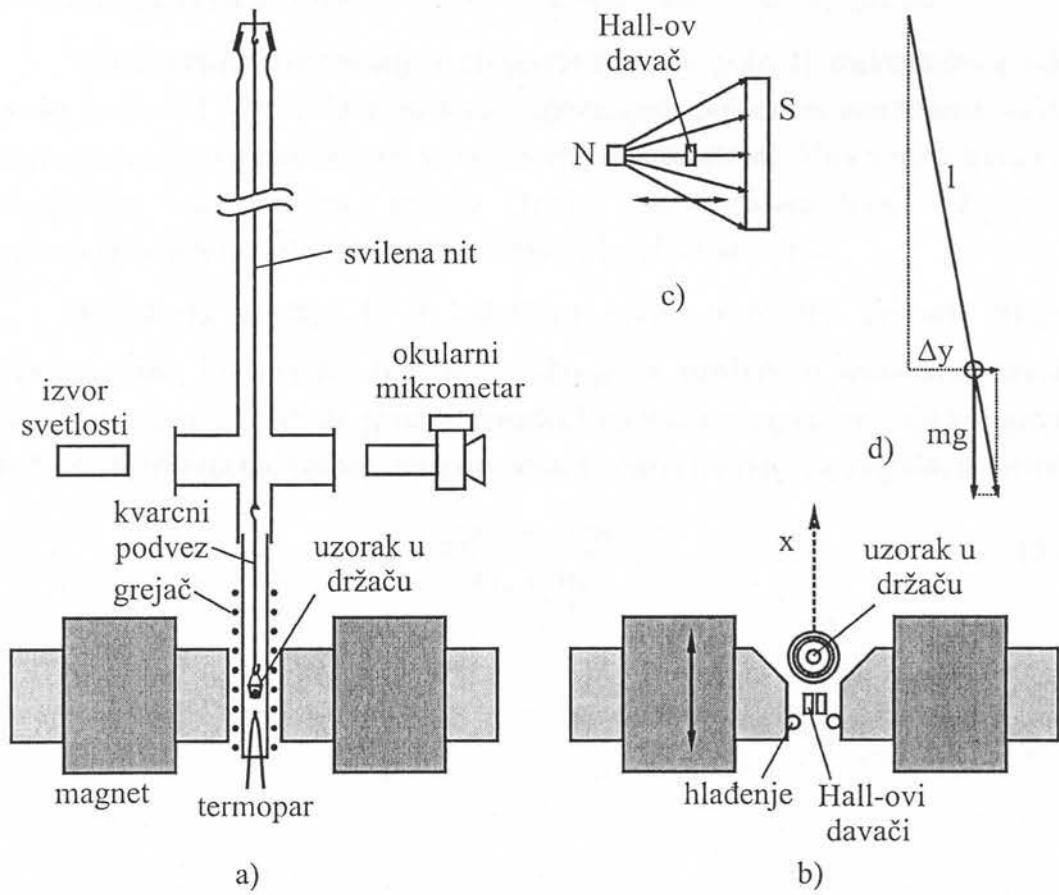
$$\int_0^{H_{\max}} \chi H dH = \int_0^{H_{\max}} \chi \frac{dH}{dx} dx = k \chi \frac{H_{\max}^2}{2} \quad (7.1.42)$$

Sa druge strane, iz geometrije eksperimenta je  $l >> \Delta x$ , tako da se prema sličnosti trouglova (slika 7.1.7.d) može pokazati da je  $1/\Delta x \approx mg/F$ . Tako je

$$\int_a^b F dx = \frac{mg}{I} \int_a^b \Delta x dx \quad (7.1.43)$$

Poslednji integral je jednak površini ispod krive otklona (slika 7.1.6. krive 2 i 3). Oblik krive i njena širina je određena gradijentom magnetnog polja koji je strogo definisan oblikom polnih nastavaka elektromagneta (slika 7.1.7.b). Zato postoji stroga korelacija između površine otklona i maksimalne vrednosti otklona, tj.

$$\int_a^b \Delta x dx \approx \text{const.} \cdot \Delta x_{\max} \quad (7.1.44)$$



Slika 7.1.7. Šema uređaja za merenje magnetne susceptibilnosti uzorka na temperaturama iznad sobne, a) vertikalni i b) horizontalni presek c) način zadavanja veličine magnetnog polja i d) geometrija eksperimenta

Na kraju se sve formule mogu svesti na izraz iz kojeg se može izraziti magnetni susceptibilitet jedinice mase

$$\frac{\chi}{m} = \chi = K \cdot \frac{\Delta x_{\max}}{H_{\max}^2} \quad (7.1.45)$$

koji se može eksperimentalno odrediti merenjem jačine magnetnog polja između polova magneta i maksimalnog otklona uzorka od ravnotežnog položaja.

Konstrukcija merne aparature se vidi na slici 7.1.7. U homogenom delu polja hlađenog magneta se nalaze dva Hall-ova davača: jedan za merenje jačine magnetnog polja i drugi za regulaciju napajanja elektromagneta. Treći Hall-ov davač se nalazi u polju permanentnog magneta, čijim mehaničkim pomeranjem (slika 7.1.7.c) se zadaju komparativni uslovi jačine magnetnog polja kontrolnoj-napajačkoj elektronici elektromagneta. Magnetno polje se moglo kontinuirano menjati u granicama  $0.17 - 0.3 \text{ T}$ .

Uzorak se stavlja u kvarcnu posudicu sa drškom, koja je kvarcnim podvezom (zbog visoke temperature) okačena o tanku svilenu nit. Držač se postavlja u sredinu cevi staklenog držača, oko koje se u visini uzorka nalazi obavijen grejač.

Horizontalnim pomeranjem magneta traži se položaj maksimalnog otklona uzorka (slika 7.1.7.b). Otklon se kroz odgovarajući prozor na stranicama staklenog držača prati i meri u mikroskopu sa okularnim mikrometrom. Viša temperatura uzorka sa postiže aktiviranjem grejača preko autotransformatora, uz praćenje termoelektrorne sile termopara u neposrednoj blizini uzorka.

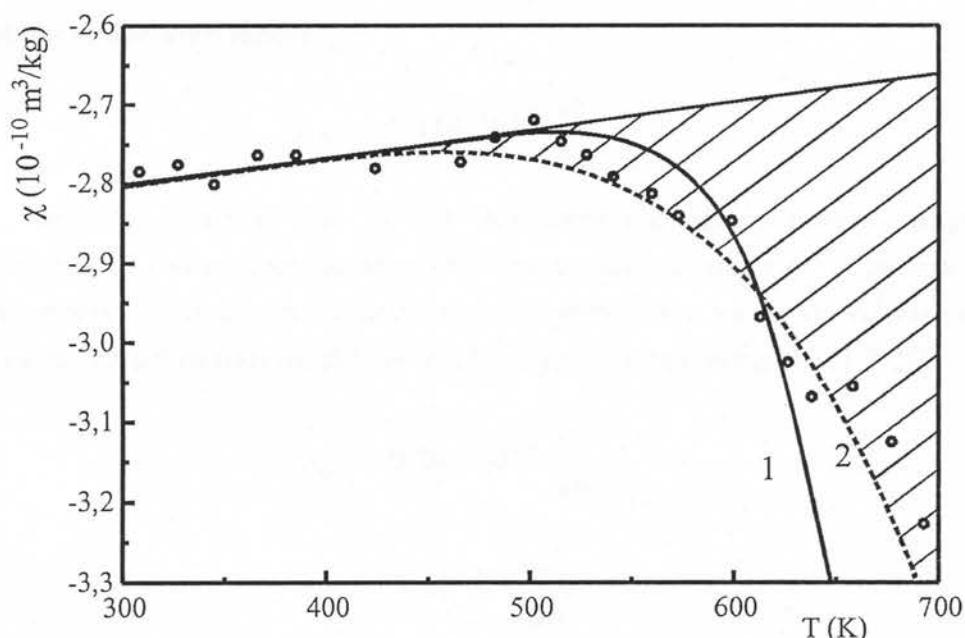
Konstanta uređaja  $K$  je određena prema uzorcima poznate magnetne susceptibilnosti i iznosi  $K = 6.2 \cdot 10^{-14}$  (ako je  $\Delta x$  izraženo u podeocima okularnog mikrometra, a  $H$  u  $T$ ). Pošto je nosač uzorka kvarčni, merenja se moraju korigovati na vrednost dijamagnetne susceptibilnosti nosača prema formuli (a-ampula, u-uzorak)

$$\chi_{a+u} = \frac{\chi_a m_a + \chi_u m_u}{m_a + m_u} \quad (7.1.46)$$

## 7.2. Magnetne osobine stakala sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

### 7.2.1. Temperaturna zavisnost magnetnih osobina matrice stakla $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

**S**ama matrica stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  pokazuje preovladavanje dijamagnetnih osobina. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti stakla je prikazano na slici 7.2.1. Da bi se što više izbegao uticaj površinskog magnetizma, magnetna susceptibilnost je merena na nepravilnom ali kompaktnom uzorku, tako da se može reći da se svi mereni susceptibiliteti odnose na zapreminske ( $\chi \sim \chi_V$ ).



Slika 7.2.1. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti jedinice mase stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  (fîtovano prema jednačini (7.2.9) i parametrima 1) (7.2.8) i 2) (7.2.11).

Za određivanje dijamagnetske komponente materijala za precesioni Lanževenov dijamagnetizam je primenjena Kirkvud-Dorfmanova metoda (jednačine (7.1.9)-(7.1.13)). Gustina materijala je uzeta iz Tabele 3.3.1, srednja molarna masa je  $M = 80.11 \text{ g/mol at}$ . Srednji broj elektrona je procenjen na 34.7. U nedostatku podataka za indeks prelamanja daleko van oblasti disperzije,  $n_\infty$  je određen prema formuli (7.1.13) koristeći vrednosti indeksa prelamanja za 900 i 1200 nm iz Tabele 5.1.1. Ovako se dobija vrednost  $n_\infty = 2.6706$ . Uvrštavajući konstante u jednačinu (7.1.12) ona se može izraziti

$$\chi_{dm} = -1.958 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{zM}{\rho}} \quad (7.2.1)$$

Na osnovu navedenih podataka dobija se precesioni dijamagnetizam stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  za jediničnu masu uzorka

$$\chi_{dm} = -0.399 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (7.2.2)$$

Kako je na sobnoj temperaturi ukupni izmereni susceptibilitet stakla

$$\chi = -0.281 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (7.2.3)$$

sledi da Van Flekovski udeo (polarizacionog) paramagnetizma kod osnovnog stakla na sobnoj temperaturi iznosi

$$\chi_{pm} = 0.118 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (7.2.4)$$

Niskotemperaturni deo ( $T < 500$  K) magnetne susceptibilnosti stakla (slika 7.2.1) pokazuje linearu temperaturnu zavisnost, mada se može reći i da ona ne zavisi od temperature; naime njen koeficijent pravca je brojčano za 4 reda veličine manji od  $\chi$ . Ako se izvrši linearan fit, dobiju se koeficijenti prema jednačini (7.1.26)

$$\chi_o = -0.291 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (7.2.5)$$

$$b = 3.55 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^3}{\text{kgK}} \quad (7.2.6)$$

Iznad temperature početka razmekšavanja stakla i kristalizacije SbSI i  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , (opisano u Glavi 4) dijamagnetizam po apsolutnoj vrednosti naglo počinje da raste. Dodatni magnetizam (šatirana oblast na slici 7.2.1) se može dobro opisati trećim članom u jednačini (7.1.27). Udeo ovog člana se može fitovati funkcijom oblika

$$\Delta\chi \approx \chi_L = -a \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_o}{2kT}} \quad (7.2.7)$$

gde je za  $E_o$  uzeta širina optički zabranjene zone (prema Tabeli 5.4.2.)  $E_{\text{opt}} = 1.83$  eV sa parametrom

$$a = 0.04 \quad (7.2.8)$$

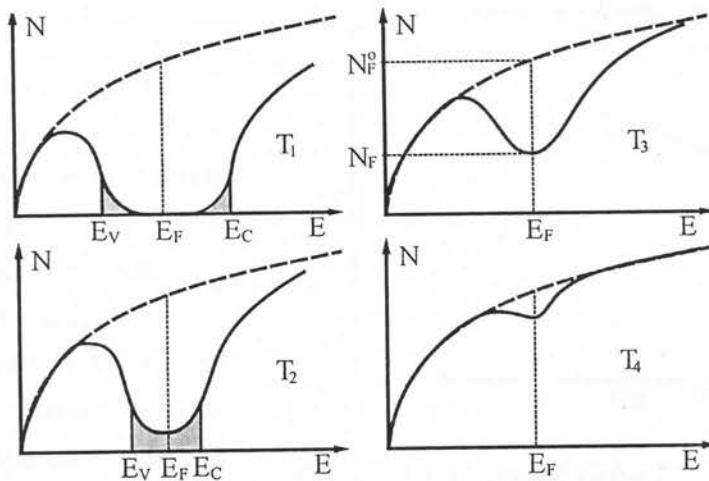
Ukupna temperaturna zavisnost magnetnog susceptibiliteta stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  se dobro može opisati jednačinom

$$\chi = \chi_o + bT - a\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_o}{2kT}} \quad (7.2.9)$$

sa gore navedenim parametrima, što je na slici 7.2.1. obeleženo krivom 1. Problem koji nastaje je sledeći: mada naizgled fit prati eksperimentalne tačke u oblasti merenja, ovako neočekivano velika vrednost parametra  $a$  (za Ge on iznosi  $a = 2.7 \cdot 10^{-11}$  [97]) dovodi do naglog eksponencijalnog rasta računske vrednosti magnetne susceptibilnosti po apsolutnoj vrednosti. Ovo ukazuje na odredenu promenu koja se desila sa vrednošću aktivacione energije i koja povlači potrebu drugačije analize problema.

Mała temperaturna zavisnost niskotemperaturnog dela magnetnog susceptibiliteta stakla i njeno opadanje po apsolutnoj vrednosti sa porastom temperature je u dobroj korelaciji sa isto takvom zavisnošću provođenja naizmenične struje. Ovo pokazuje na malu promenu (smanjivanje) broja valentnih elektrona (tj. isti trend porasta provodnih elektrona) u valentnoj zoni, repu valentne zone i primesnim nivoima oko Fermijevog nivoa koji imaju valentni karakter. Tek pri strukturnoj promeni stakla, zbog povećanja broja aktiviranih elektrona usled pretrpljenih strukturalnih modifikacija i energetskih stanja, broj slobodnih nosilaca rapidno raste. To se verovatno odražava i na električnu provodljivost, koja se nije mogla meriti jer je na ovim temperaturama uzorak već razmekšan. Dalje se u povećanju temperature pri magnetnom ispitivanju nije moglo ići jer se na staklenim površinama unutrašnjosti merne aparature pojavljuje kondenzat joda iz ispitivanog stakla, kao prvi znak početka strukturne razgradnje uzorka. No, već i ovakav trend porasta dijamagnete suscepitibilnosti po apsolutnoj vrednosti ukazuje na to, da se približavanjem oblasti prelaska u tečno stanje povećava broj aktiviranih sopstvenih elektrona u provodnu zonu, što povećava koncentraciju slobodnog Fermijevog gasa. Znači, transformaciju agregatnog stanja prati i konfiguracioni prelaz, i granica na oko  $T \approx 500$  K predstavlja prelaz iz poluprovodničkog u tečno-metalnu fazu. Ovaj prelaz je odmah praćen i hemijskom razgradnjom materijala kao što se to može videti sa DTA krivih (slika 4.2.1).

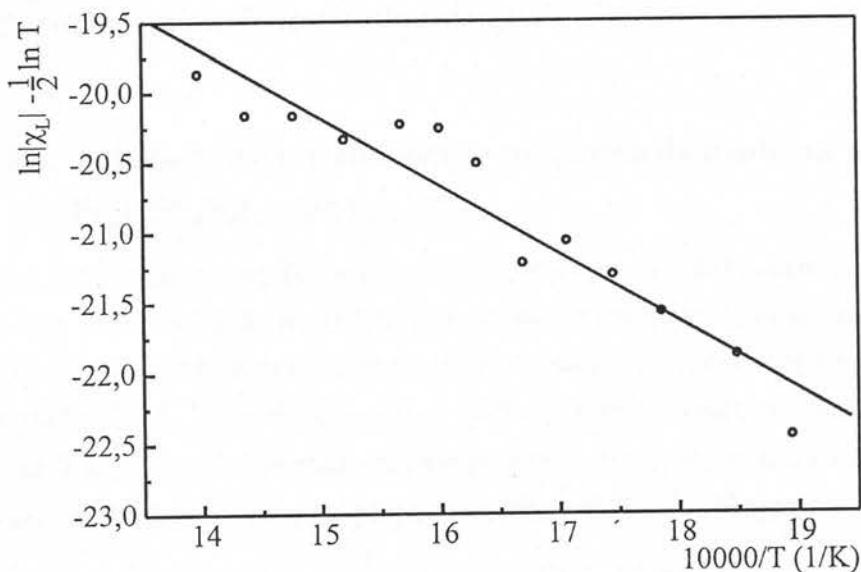
Prelaz poluprovodničko stanje-metalno karakteriše proširivanje valentne i provodne zone, a na višim temperaturama i njihovo prekrivanje. Ovaj efekat je ilustrovan na slici 7.2.2. i dobija se utisak kao da se zabranjena zona izdiže sa povećanjem temperature. U slučaju ispitivanog stakla na krajnjoj temperaturi ispitivanja je verovatno tek dostignuto stanje označeno sa  $T_2$  na slici 7.2.2. Naravno, izdizanje zabranjene zone sa sobom povlači i smanjivanje širine zabranjene zone u oblasti prelaza, sve do nule pri prelazu u potpunu metalnu tečnost. U jednačini (7.2.9) energija je bila fiksna i ona je odgovarala odprilično dvostrukoj vrednosti širine električne zabranjene zone na apsolutnoj nuli. Ako se pode od toga da je širina zabranjene zone na početku transformacije ( $E_o^t$ ) nepoznata, primenom u jednačini (7.2.9), linearizovan oblik može se pisati



Slika 7.2.2. Transformacija gustine stanja u zabranjenoj zoni pri prelazu poluprovodnik-metal [106] na razlicitim temperaturama  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$  ( $N_F^0$  - broj elektrona na Fermi nivou u slučaju slobodnog elektronskog gasa).

$$\ln|\chi_L| - \frac{1}{2} \ln T = \ln A - \frac{E_o^t}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.2.10)$$

Ukoliko se nacrti leva strana ove jednačine u funkciji  $1/T$  (slika 7.2.3), član  $\ln A$

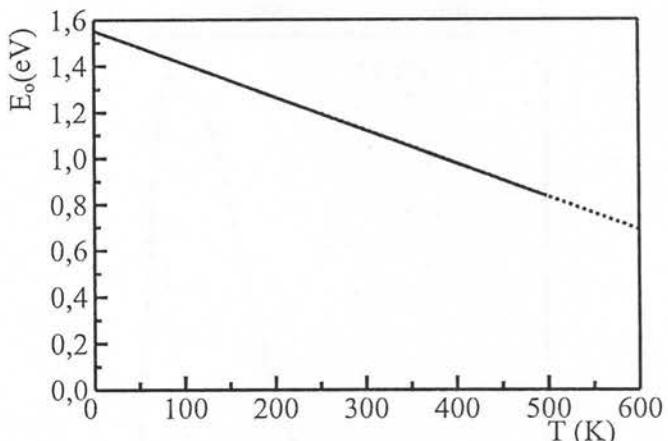


Slika 7.2.3. Grafički prikaz jednačine (7.2.10.).

predstavlja slobodan član, a  $-E_o^t / 2k$  koeficijent pravca zavisnosti. Iz ovih parametara se može dobiti aktivaciona energija na početku transformacije (500 K) i koeficijent A

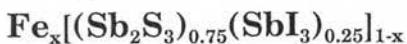
$$E_o^t = 0.834 \text{ eV} \quad \text{i} \quad A = 2.45 \cdot 10^{-9} \quad (7.2.11)$$

Zavisnost magnetne susceptibilnosti sa ovim fitom je na slici 7.2.1. data krivom 2, koja pokazuje bolje poklapanje sa eksperimentalnim tačkama i manju brzinu rasta magnetne susceptibilnosti po apsolutnoj vrednosti sa porastom temperature. Ukoliko se ova vrednost energije prihvati kao širina zabranjene zone na temperaturi od 500 K, kao i udvostručena energija električno zabranjene zone za 0 K, uz linearan oblik promene širine zabranjene zone, dat relacijom (6.1.15), može se prikazati orientaciona temperaturna zavisnost širine zabranjene zone stakla  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  kao na slici 7.2.4. Sa ovakvom procenom temperaturni koeficijent energijske širine zabranjene zone ima vrednost  $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV / K}$ . Dalji tok smanjivanja širine zabranjene zone je verovatno nagliji, obuhvaćeno hemijskom transformacijom (degradacijom) materijala, što već izlazi iz temperaturne oblasti primenljivosti ovih materijala.



Slika 7.2.4. Promena širine zabranjene zone sa temperaturom kod stakla  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$

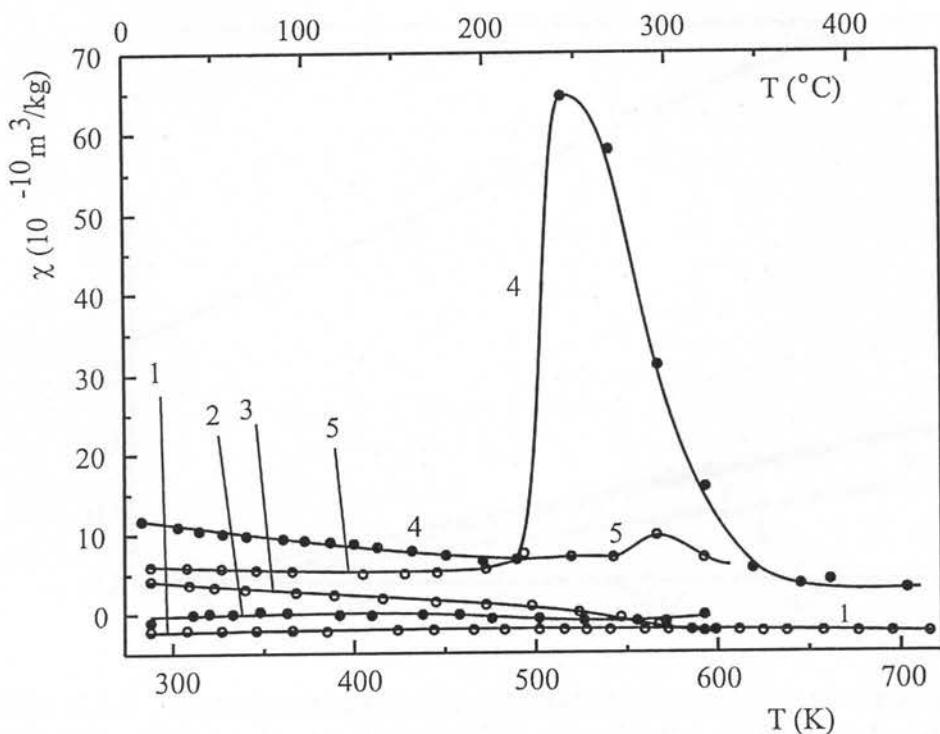
## 7.2.2. Temperaturna zavisnost magnetnih osobina stakala



Promena magnetne susceptibilnosti sa temperaturom za stakla različitog sastava je prikazana na slici 7.2.5. Na mestu gde se javlja promena u čistoj matrici stakla (slika 7.2.1) u staklu sa prisustvom Fe te promene su izraženije, naročito za uzorak sa 1 at % Fe (slika 7.2.5. kriva 4). Zbog ove velike promene magnetne susceptibilnosti stakla,  $\chi$  osa je toliko razvučena da opisane promene u matrici stakla na krivoj 1 se u ovoj razmeri i ne uočavaju. Na prvi pogled neočekivane su dve činjenice:

- manja vrednost  $\chi$  za uzorak od 3 at % Fe od uzorka sa 3 puta manjom koncentracijom primesa
- umanjenje (umesto rasta kao kod ostalih uzoraka) vrednosti  $\chi$  za 0.5 at % Fe u oblasti  $T > 500 \text{ K}$ , i ispod vrednosti  $\chi$  matrice stakla.

Za određivanje paramagnetskih komponenti magnetne susceptibilnosti primesnih stakala polazi se od pretpostavke da primesa (Fe) ne utiče na magnetne osobine matrice stakla. Za niske koncentracije Fe ( $\sim 1 \text{ at \%}$ ) ovo je sigurno i ispunjeno (za veće



Slika 7.2.5. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za sadržaj Fe od 1) 0, 2) 0.1, 3) 0.5, 4) 1 i 5) 3 at %.

koncentracije verovatno postoji jača izmena koja dovodi do nekih promena). Magnetna susceptibilnost ova dva nezavisna podsistema se tada može napisati (staklo, ms-matrica stakla, pFe-podsistem gvožđa)

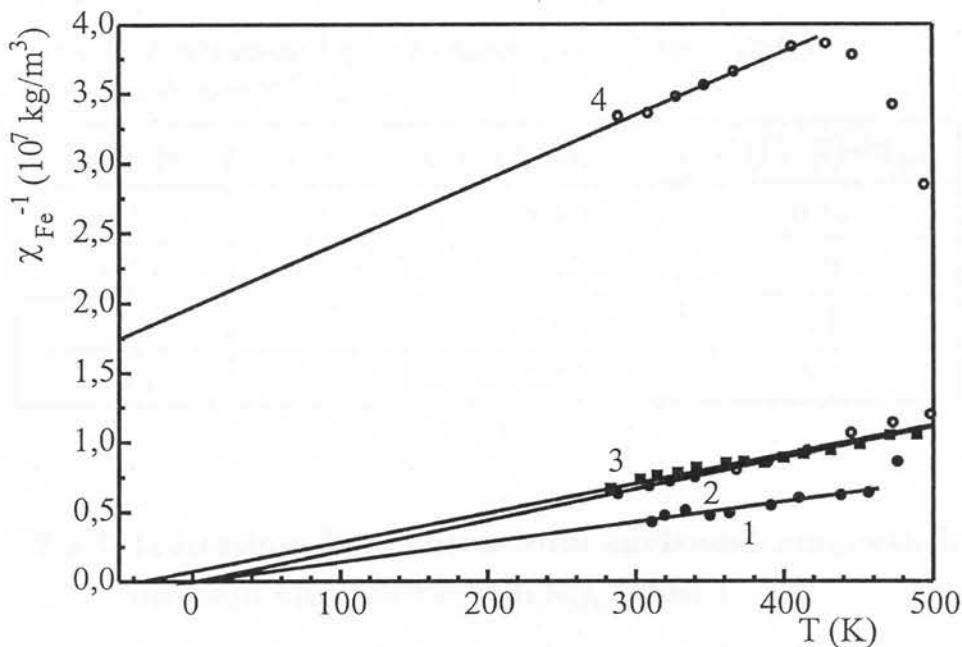
$$\chi_{st} = \chi_{ms} + \chi_{pFe} \quad (7.2.12)$$

Formalno govoreći sva magnetna susceptibilnost iznad dijamagnetne komponente stakla na odgovarajućoj temperaturi se pripisuje podsistemu Fe. Pošto je dobijeni dijamagnetizam  $\chi_{Fe}$  orijentacionog tipa, koji se može opisati Kiri ili Kiri-Vajsovim zakonom, magnetna susceptibilnost je proporcionalna koncentraciji primesa i obrnuo srazmerna sa temperaturom (jednačine (7.1.38) i (7.1.40)). Upravo zato je na slici 7.2.6. nacrtana zavisnost paramagnetizma primesa

$$\chi_{Fe} = \frac{\chi_{pFe}}{x} \quad (7.2.13)$$

u obliku  $\chi_{Fe}^{-1} = f(T)$ .

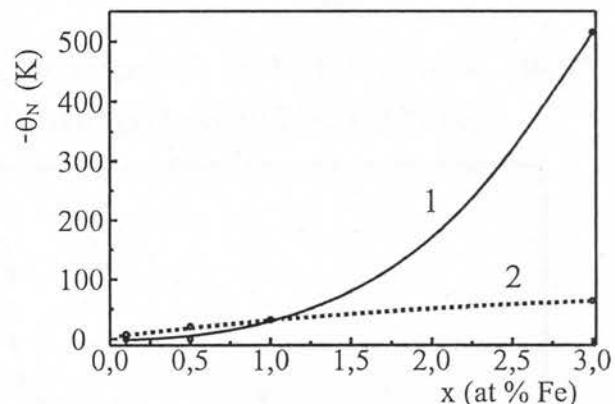
Stakla sa 0.1 i 0.5 at % Fe se dobro mogu opisati Kirijevom jednačinom, tj. zavisnosti  $\chi_{Fe}$  konvergiraju ka nuli za temperature od 0 K. Kod uzorka sa 1 at % Fe se pojavljuje mala energija izmene koja se može opisati Vajsovom konstantom – Nilovom temperaturom od oko  $\theta_N = -30$  K. Kod većih koncentracija primesa negativna interakcija (negativna energija izmene) je tolika da Neelova temperatura za



Slika 7.2.6. Temperaturna zavisnost paramagnetizma podsistema Fe za stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  pri koncentraciji Fe od 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1, i 4) 3 at %.

staklo sa 3 at % Fe ima vrednost  $\theta_N = -515$  K. Ovo znači da se magnetni momenti podistema stakla i podistema Fe orijentišu antiparalelno. Na slici 7.2.7. je prikazana zavisnost energije izmene, date u obliku Nilove temperature, u funkciji koncentracije Fe u staklu  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ . Do 1 at % Fe interakcije primese sa stakлом i nema, a na većim koncentracijama ona naglo poraste.

U Tabeli 7.2.1. su date vrednosti za Kirijeve konstante stakala i za jedinični atomski ideo Fe. Kako iz (7.1.40) sledi da je vrednost Kirijeve konstante podistema Fe sa negativnom energijom izmene



Slika 7.2.7. Koncentraciona zavisnost Nilove temperature (Vajsove konstante) kod stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  (1) i prema jednačini (7.2.19) (2).

$$C = \frac{n_{\text{Fe}} p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k} \quad (7.2.14)$$

može se izračunati  $p_{\text{eff}}$  uz poznavanje broja atoma Fe u jedinici mase uzorka ( $n_{\text{Fe}}$ ). Ovaj parametar će se međutim odrediti iz koncentracione zavisnosti u sledećem poglavljju.

Tabela 7.2.1. Vrednosti Vajsove i Kirijeve konstante za stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ .

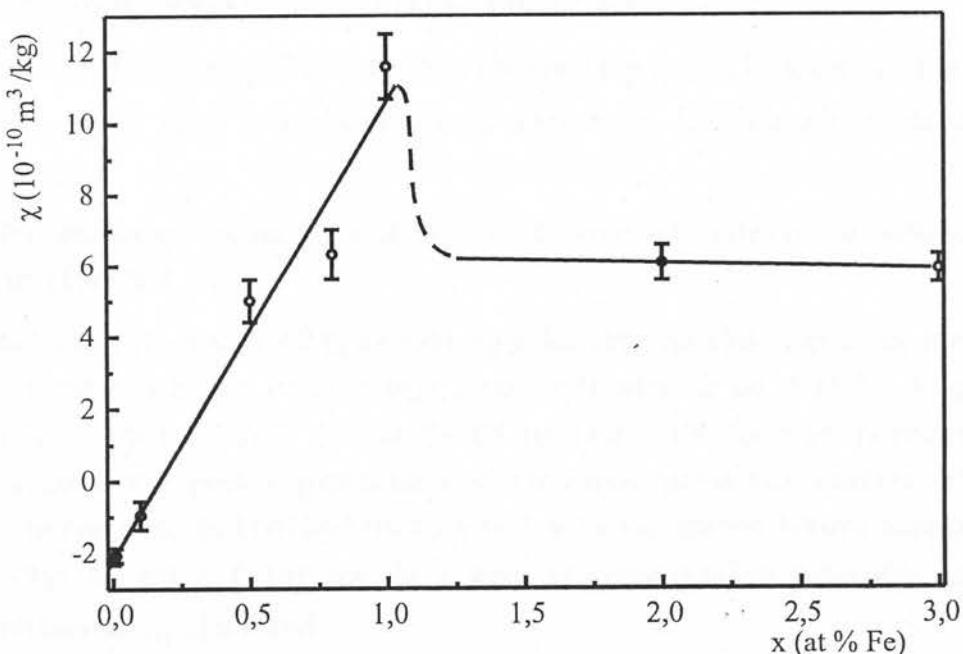
x (at % Fe)	$-\theta_N$ (K)	$C/x \cdot 10^{-5} \text{ Km}^3/\text{kg}$	$C \cdot 10^{-7} \text{ Km}^3/\text{kg}$
0.1	0	5.8	0.58
0.5	0	3.8	1.9
1	30	4.1	4.1
3	515	1.9	5.7

### 7.2.3. Izotermna koncentraciona zavisnost magnetnih osobina stakala $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

Zavisnost magnetne susceptibilnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi za različite koncentracije Fe je prikazana na slici 7.2.8. Do sadržaja od 1 at % Fe magnetna susceptibilnost stakla prati koncentraciju Fe primese. Ova zavisnost se može linearno fitovati jednačinom

$$\chi_{st} = [-2.18 + 12.77 \cdot x(\text{at}\%)] \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (7.2.15)$$

Jednačina pokazuje promenu globalnih magnetnih osobina ispitivanih stakala od dijamagnetcog ( $0 \leq x < \sim 0.2$  at % Fe) ka paramagnetcnom ( $0.2 < x \leq 1$  at % Fe).



Slika 7.2.8. Koncentraciona zavisnost magnetne susceptibilnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi.

## I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 182-

Koefficijent pravca u jednačini (7.2.15) pokazuje usrednjeni udio paramagnete komponente Fe za koncentraciju od 1 at %. Ova vrednost se uvrštava u jednačinu (7.1.40). Za Nilovu temperaturu je uzeta vrednost iz Tabele 7.2.1. a broj atoma Fe po kilogramu supstance za ovu koncentraciju iznosi

$$n_{Fe} = 2.71 \cdot 10^{25} \frac{\text{atom}}{\text{kg}} \quad (7.2.16)$$

Na osnovu ovih podataka se dobija da za koncentracije Fe ispod 1 at % u staklima  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  efektivni magnetni moment atoma Fe iznosi

$$\mu_{eff}^{Fe} = 5.31 \quad (7.2.17)$$

Ova vrednost se donekle razlikuje od teorijske vrednosti od 4.9 (Tabela 7.1.2), međutim dobro se uklapa u opseg eksperimentalno izmerenih vrednosti magnetnog momanta atoma gvožđa u čvrstim materijalima (5.0-5.5) [98]. Ona pokazuje da na niskim koncentracijama Fe u staklu preovladava  $\text{Fe}^{2+}$  forma dvostruko oksidisanog jona gvožđa. Ranija ispitivanja su pokazala [106, 112] da u halkogenidnim staklima na nižim koncentracijama dominira +2 oksidisana forma, dok je prisustvo  $\text{Fe}^{3+}$  za dva tri reda veličine manje.

Ispitivanja uvođenja gvožđa u malim količinama u halkogenidna stakla su potvrdila da:

- trojna jedinjenja gvožđa imaju veliku sposobnost stvaranja stakla [113, 114],
- na malim koncentracijama atomi Fe ulaze u sastav građe stakla i ne obrazuju mikrokristalnu fazu [115] (linearni deo na slici 7.2.8),
- gvožđe se nalazi u stanju  $\text{Fe}^{2+}$  (vrednost parametra  $\mu_{eff}$ ), sa halkogenidom u prvoj koordinacionoj sferi, u visokospinskoj elektronskoj konfiguraciji (oktaedarsko okruženje),
- lokalno okruženje atoma Fe u staklu se razlikuje od okruženja u halkogenidu gvožđa (Tabela 7.1.1).

Kako se vidi na slici 7.2.8, a i kako su pokazala i optička i električna merenja, karakter primesnog atoma Fe se menja iznad koncentracije od 1 at %. Magnetna susceptibilnost uzoraka sa 2 i 3 at % Fe ne prati više linearne povećanje sa koncentracijom, već postaje praktično koncentraciono nezavisna veličina. Visoku energiju izmene gvožđa, koju kod uzorka sa 3 at % karakteriše Nilova temperatura od čak  $-515$  K, autori [116] dovode u vezu sa smanjivanjem rastojanja između magnetnih atoma ( $r_{Fe-Fe}$ ) u formi

$$\sqrt{-\theta_N} = \frac{a}{r_{Fe-Fe}} \quad (7.2.18.)$$

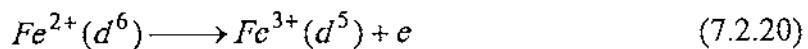
gde je  $a$  konstanta odgovarajuće proporcionalnosti. Kako u slučaju uniformne raspodele atoma Fe po zapremini stakla postoji proporcionalnost između srednjeg rastojanja između atoma Fe na treći stepen njegove recipročne koncentracije, linija 2 (ispredikana) na slici 7.2.7. predstavlja fitovanje oblika ( $b$ - konstanta proporcionalnosti)

$$-\theta_N = b \cdot x^{2/3} \quad (7.2.19)$$

Veliko odstupanje na visokim koncentracijama Fe (iznad 1 at %) se javlja zbog međusobne asocijacije atoma Fe (verovatno već u tečnoj fazi prilikom sinteze) i samim tim i snižavanja međusobnog efektivnog rastojanja.

Mesbauerska spektroskopija i elektronska paramagnetska rezonanca halkogenidnih stakala sa većom koncentracijom primesa Fe [117, 115] su pokazale da se Fe nalazi u visokospinskom stanju  $\text{Fe}^{2+}$ , ali u energetski nepovoljnijem tetraedralnom okruženju. 3d elektroni ovih atoma gvožđa se lokalizuju u blizini primesnog atoma. Tetraedralno okruženje povećava energiju atomskog terma, što dovodi do pojavljivanja energetskih stanja 3d elektrona u zabranjenoj zoni halkogenidnog stakla. Za njihovo učešće u procesu provođenja u literaturi predviđaju se dva moguća mehanizma:

- primesni atomi gvožđa igraju ulogu donora; pobuđivanjem 3d elektrona javljaju se dopunski nosioci nanelektrisanja u provodnoj zoni [117]



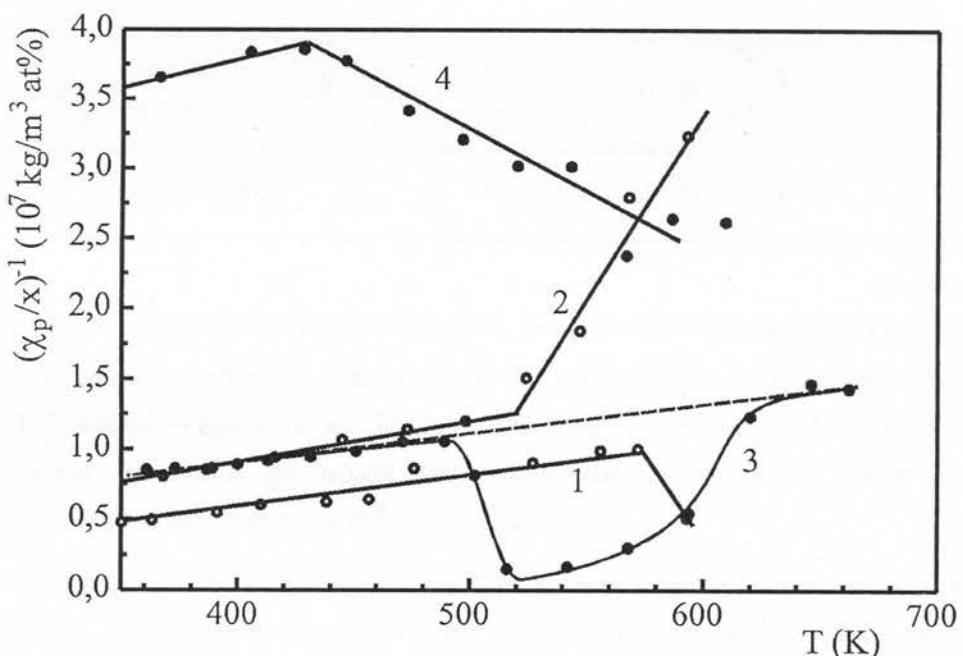
- između lokalizovanih 3d-orbitala primesnih atoma Fe, sa različitim stepenima oksidacije, prenos nanelektrisanja se vrši putem polaron-a (analogno oksidnim staklima sa primesama prelaznih metala [118]).

U prvom slučaju zonskog mehanizma koncentracija ionizovanih donora  $\text{Fe}^{3+}$  se javlja kao eksponencijalno opadajuća funkcija temperature. Kod mehanizma prenosa polaronima količina centara  $\text{Fe}^{3+}$ , koji su sposobni da prime elektron od centara  $\text{Fe}^{2+}$ , ne zavise od temperature. Praktično, temperaturna nezavisnost jednosmerne i naizmenične provodnosti kod uzoraka sa većom koncentracijom Fe od 1 at % govori u prilog drugom mehanizmu.

Pri ispitivanju dvojnog legiranja stakala ustanovljeno je [119] uzajamno dejstvo joda sa primesnim gvožđem, pri čemu se deo atoma Fe nalazi u okruženju sa jodom. Veća energija veze Fe-I u odnosu na energiju veze Fe-S dovodi do povećanja energije vezivanja polaron-a a time i energije aktivacije prenosa polaron-a. Vezivanje atoma Fe sa okruženjem najverovatnije isključuje taj atom iz učešća u stvaranju magnetnih osobina materijala, što rezultira manjim magnetnim susceptibilitetom uzoraka od stakala sa manjom koncentracijom primese Fe (1 at %).

### 7.2.4. Magnetne osobine na višim temperaturama

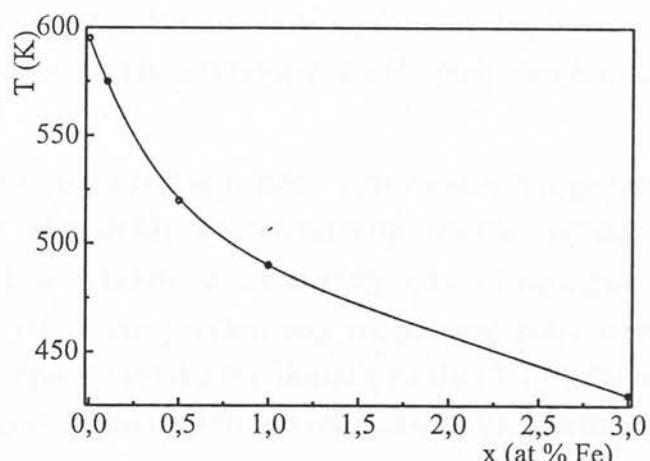
Promene magnetne susceptibilnosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na višim temperaturama su prikazane na slici 7.2.9. Temperature, pri kojima započinju ove transformacije, su predstavljene na slici 7.2.10., i primetne su na slikama 7.2.9. i 7.2.11. Do 1 at % Fe zavisnost prati po obliku, ali predhodi, zavisnosti početka termičke dekompozicije koja je prikazana na slici 4.2.12. Ovo pokazuje usku povezanost između magnetnih termičkih transformacija materijala i likvacije (prelaska u tečnost).



Slika 7.2.9. Magnete osobina stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na višim temperaturama: 1) 0.1, 2) 0.5, 3) 1 i 4) 3 at % Fe.

Kod uzoraka sa 0.1 at % Fe temperatura transformacije je toliko visoka da je uhvaćena jedna tačka do početka dekompozicije. Može se samo konstatovati da posle preobražaja paramagnetne susceptibilnost raste (slika 7.2.9. kriva 1).

Kod uzoraka sa  $x=0.5$  at % Fe pri temperaturi od  $\sim 520$  K zapaža se iščezavanje paramagnetizma (slika 7.2.5). To može biti rezultat dve činjenice:



Slika 7.2.10 Temperature početka transformacija magnete osobina stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ .

- obrazovanje kristala sa metalnom provodnošću, kod kojih d-elektroni gvožđa ulaze u provodnu zonu i stiču Paulijev paramagnetizam ili
- obrazovanje antiferomagnetskih kristala sa visokom Nilovom temperaturom (preko 600 K) i isčezavanje paramagnetske susceptibilnosti.

U tablicama fizičkih veličina materijala, jedina supstanca koja odgovara ovom drugom opisu je kristal FeS [24]. Njegovi osnovni podaci su prikazani u Tabeli 7.2.2.

*Tabela 7.2.2. Osnovni podaci antiferomagnetskog kristala FeS*

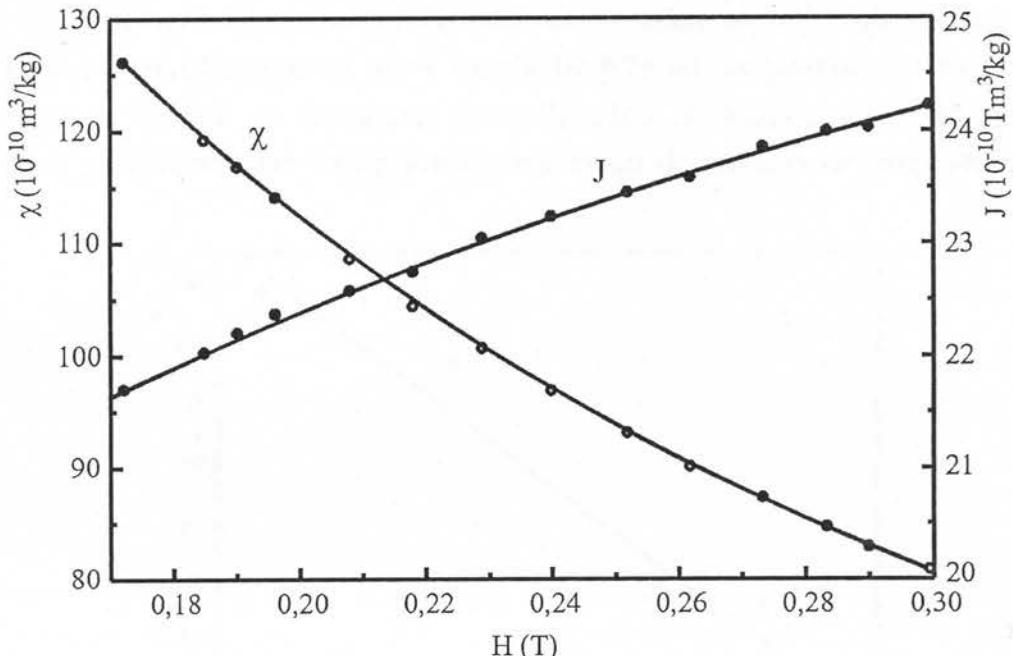
molekul	kristalna rešetka	simetrija	$T_{\text{prelaza}}$ (K)	$T_N$ (K)	$-\theta$ (K)	$\chi$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
FeS	heksagonalna	$D_{6h}^4$	~400 K	593-600	917	$2.2 \cdot 10^{-6}$

Ako je pretpostavka o stvaranju FeS kristala ispravna, uz poznavanje  $\chi$  čistog kristala,  $\chi$  merenog uzorka i koncentracije Fe može se proceniti da se u kristalnom obliku FeS nalazi svega 6 % od ukupnih atoma Fe. To je oko 0.03 at % od ukupnog broja atoma u staklu, pa otuda se ova kristalizacija ni ne može videti na visokotemperaturnim snimcima difrakcije praha.

Kod uzorka sa 1 at % Fe iznad 490 K magnetna susceptibilnost naglo raste (slika 7.2.5). Ova pojava se može pripisati stvaranju kristala u staklu sa izrazitim feromagnetskim osobinama. Oblast njegove egzistencije u režimu grejanja je jako sužena, i na Kirijevoj temperaturi od oko 620 K nestaje, a staklo zadržava paramagnetske osobine od pre početka transformacije. To nije čudno, pošto u formiranju feromagnetizma uzimaju učešća krajnje mali deo atoma Fe, i zato je koncentracija atoma u paramagnetskom stanju praktično jednak ukupnoj koncentraciji Fe.

Uzorku stakla sa 1 at % Fe je u magnetnom polju u procesu bržeg grejanja povećavana temperatura, sve dok nije došlo do intenzivnog otklona uzorka u magnetnom polju (~520 K). Uzorak je ohlađen na sobnu temperaturu i izmerena je zavisnost njegove susceptibilnosti od jačine primjenjenog magnetnog polja (slika 7.2.11). Kriva magnetizacije ovog preparata je takođe prikazana na slici 7.2.11. Porast krive magnetizacije i zavisnost magnetne susceptibilnosti od jačine polja, ukazuju na feromagnetske karakteristike ovog preparata.

Temperaturna zavisnost magnetizacije zasićenja feromagnetika u blizini Kirijeve temperature je opisana relacijom [106]:



Slikak 7.2.11. Zavisnost magnetne susceptibilnosti i magnetizacije od primjenjenog magnetnog polja kod feromagnetnog preparata stakla  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  at % na sobnoj temperaturi.

$$Y = N_{Fe} \mu_{Fe} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \quad (7.2.21)$$

gde je Y magnetizacija zasićenja jedinične mase supstance,  $\mu_{Fe}$  - magnetni moment atoma Fe,  $N_{Fe}$  broj atoma Fe u jedinici mase supstance koji uzimaju učešće u formiranju feromagnetizma, a  $T_C$  – Kirijeva temperatura. Ova veličina omogućuje ne samo određivanje same Kirijeve temperature nego i ocenu približnog udela atoma Fe u feromagnetnom stanju. Linearizacija jednačine (7.2.21) se vrši u obliku

$$Y^2 = 3 N_{Fe}^2 \mu_{Fe}^2 - \frac{3 N_{Fe}^2 \mu_{Fe}^2}{T_C} \cdot T \quad (7.2.22)$$

što je grafički prikazano na slici 7.2.12.

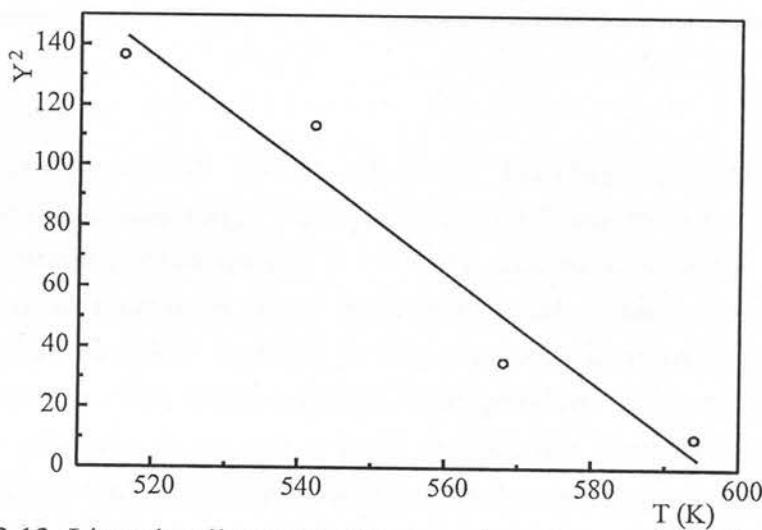
Metodom najmanjih kvadrata se dobijaju parametri linearne zavisnosti, iz čega se mogu odrediti vrednosti

$$N_{Fe} = 1.4 \cdot 10^{23} \frac{\text{atom}}{\text{kg}} \quad (7.2.23)$$

$$T_C = 597 \text{ K} \quad (7.2.24)$$

Upoređivanjem (7.2.23) sa ukupnom koncentracijom Fe atoma (7.2.16) može se oceniti da u stvaranju feromagnetizma učestvuje oko 0.5 % ukupnog broja primesa atoma Fe.

Kod veće koncentracije Fe od 1 at % usled pojavljivanja d-elektronskih orbitala u blizini Fermijevog nivoa (poglavlje 6.2) pri temperaturnoj transformaciji obrazuju se kristali sa metalnom provodljivošću. Kolektivizirani elektroni stiču Paulijev paramagnetizam koji pokazuje tendenciju iščezavanja na temperaturi iznad 600 K.



Slika 7.2.12. Linearizacija temperaturne zavisnosti magnetizacije zasićenja feromagnetsnih centara stakla  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za  $x=1$  at % u blizini Kirijeve temperature, prema jednačini (7.2.22).

Ovakva raznovrsnost magnetnih osobina stakala  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  direktnije od drugih osobina (termičkih, optičkih, električnih...) ukazuje na raznovrsnost interakcije primesnih atoma Fe sa osnovnom matricom stakla u zavisnosti od variranja udela Fe u sastavu. Magnetna merenja pokazuju već ranije uočenu promenu stanja atoma Fe na koncentraciji od oko 1 %, ali ukazuju i na promenu hemijske interakcije gvožđa na koncentraciji od 0.5 at %.

## 8. ZAKLJUČAK

Sintetizovani uzorci stakala iz serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  su u potpunosti opravdali očekivanja, i dobijen je niz od 9 amorfnih uzorka u rasponu koncentracije atoma gvožđa između 0 i 3 at %, dok su kod uzorka sa 5 at % Fe detektovani kristalni centri u inače amorfnom ostatku matrice stakla. Stvaranje amorfne strukture sa čak 3 at % Fe je 2-3 puta veća koncentracija u odnosu na maksimalne primeće ovog atoma u drugim halkogenidnim staklima. Većina fizičkih parametara je pokazala da se radi o seriji ujednačenih karakteristika i da postoji glatka i neprekidna funkcionalna zavisnost parametara od koncentracije primeša.

Termička ispitivanja stakala ove serije su pokazala da uvođenje atoma Fe u strukturu stakla snižava njihovu termičku stabilnost. Već i najmanja količina Fe (od 0.01 at %) pomera oblast dekompozicije stakla za oko 200 K ka nižim temperaturama, ukazujući na katalitički karakter atoma Fe u termičko-degradacionim procesima. Sa druge strane, ista mala količina Fe učvršćuje hemijsku stabilnost stakla, tako da se pri dekompoziciji povećava ostatak čvrstog taloga ( $Sb_2O_4$ ) za oko 30 % u odnosu na eutektički sastav bez primeša. Ova pojava je objašnjena uticajem Fe na oksidacioni proces prevodenja  $Sb_2O_3$  u stabilan ostatak  $Sb_2O_4$ . Povećanje koncentracije gvožđa sužava temperaturni interval termičke dekompozicije, ali ne utiče bitno na njen karakter i veličine promena u masi tokom nje. Kako pokazuju difrakcije praha ostataka termičke dekompozicije, atomi gvožđa se izdvajaju u monokristalnoj formi stibnita ( $FeS_2$ ).

Termičko širenje ispitanih stakala pokazuje prevoj u parametrima u blizini koncentracije od 1 at % Fe. Do ove koncentracije temperature razmekšavanja i viskozno-plastičnog prelaza se povećavaju sa porastom koncentracije Fe, dok iznad ove koncentracije opadaju. U isto vreme koeficijenti širenja stakala se smanjuju sa količinom Fe u njima. Visokotemperaturna analiza praha je pokazala da se u temperaturnom intervalu između 230 i 320 °C (viskozno-plastična faza) vrši kristalizacija centara  $Sb_2S_3$  i SbSI. Ovo rezultira trajnim formiranjem tih centara, koji se zadržavaju i u ohlađenim staklima predhodno sinterizovanih u naznačenom intervalu temperatura.

Interpretacija termičke dekompozicije stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  je izvršena na osnovu modeliranja struktornog sastava stakala. Ovo je izvedeno na bazi statističke raspodele pojavljivanja određenih kompozicionih jedinica. Kompozicione jedinice su određene kao strukturno-topološke celine, čije statističko spajanje čini kostur (osnovu) matrice stakla. Modelom su odredene verovatnoće pojavljivanja određenih kompozicionih jedinica, kao i učestalosti prostorno-razgranatih i lančastih struktura u staklu. Model opisuje strukturu uredenja dugog dometa u funkciji polaznog sastava materijala, dok uredenje kratkog dometa ostaje definisano osnovnim fizičko-hemijskim osobinama atoma supstituenata. Transformacijom određenih klasa kompozicionih jedinica mogu se objasniti maseni gubici nastali pri termičkoj dekompoziciji, što se inače klasičnim strukturalnim modelom nije moglo izvesti.

Optička ispitivanja su pokazala široku oblast transparencije ispitanih stakala od granice crvena-bliska infracrvena pa sve do daljnje IC oblasti ( $20 \mu\text{m}$ ) elektromagnetskog zračenja. Kratkotalasni deo ovako široke transparencije se završava karakterističnim repom, čiji položaj varira u zavisnosti od udela gvožđa u staklima. Manja vrednost koeficijenta transparencije ispitivanih uzoraka u odnosu na većinu halkogenidnih stakala rezultiralo je niskim vrednostima apsorpcionog koeficijenta, usled čega nije bilo moguće primena standardnih metoda za određivanje optičke širine zabranjene zone (grafička ekstrapolacija ili Štukeova metoda). Ocena je izvršena na osnovu uočene korelacije između talasne dužine (energije) kraja apsorpcionog repa i debljine uzorka, ekstrapolacijom na nultu debljinu uzorka. Na ovaj način je utvrđeno da do 1 at % uvođenog Fe optička širina zabranjene zone se linearno smanjuje sa količinom primesa (1.83-1.60 eV), a do 5 at % Fe energija procepa se linearno povećava (1.60-1.65 eV). Indeksi prelamanja u bliskoj IC oblasti za stakla do 1 at % Fe pokazuju velike vrednosti (2.66-2.98) kao i linearno smanjivanje njihovih vrednosti na istoj talasnoj dužini sa povećanjem primesa Fe u staklima.

Na osnovu merenja provodnosti jednosmerne struje za uzorke do 1 at % Fe ustanovljeno je da se ova provodnost odvija prekocima elektrona između delokalizovanih elektronskih stanja valentne i provodne zone. Iz temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti je određena njena aktivaciona energija (0.65-0.78 eV) koja zavisi linearno od koncentracije Fe u matrici stakla. Ustanovljeno je da ova energija korelira sa energijom optički zabranjene zone i da postoji veza  $E_\sigma \sim E_{opt}/2$ , što ukazuje na stalno postojanje primesnih nivoa lociranih na sredini zabranjene zone (pukotine pokretljivosti) oko Fermijevog nivoa.

## I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 190-

Mehanizam provođenja naizmenične struje je preskocima elektrona između defektnih nivoa u blizini Fermijevog nivoa. Parametri ovog provođenja zavise od broja defektnih nivoa, za koje je ustanovljeno da ne potiču od atoma Fe, već su determinisani malim promenama parametara tokom sinteze. Naizmeničnu provodljivost karakteriše mala temperaturna zavisnost i samim tim i mala aktivaciona energija ( $\sim 0.02$  eV), dok je frekventna zavisnost izrazita i podleže zakonu  $\sigma \sim \omega^S$  ( $S \sim 0.45 - 0.66$ ).

Dielektrične osobine pokazuju disperziju relativne dielektrične propustljivosti stakala u oblasti ispod MHz i malu temperaturnu zavisnost. Relativne dielektrične propustljivosti se od granične vrednosti na visokim frekvencijama (21-31) sa snižavanjem frekvencije povećavaju (i do preko 1000). Stakla se ponašaju kao kompozitni dielektrici, sa disperzijom u oblasti kHz-MHz i nagoveštajem još jedne disperzione oblasti na frekvencijama ispod kHz (koji verovatno pripada centrima SbSI). Energija aktivacije dipolne orijentacije je dosta niska ( $\sim 0.044$  eV) kao što je i vreme dipolne orijentacije (reda  $10^{-5}$  s).

Uzorci sa sadržajem gvožđa iznad 1 at % pokazuju osobine metalnog provodenja sa neznatnim temperaturnim i frekventnim uticajem. Provođenje se ostvaruje prostorno ograničenim kanalima provodenja, koji se stvaraju duž električnog polja. Ostali deo materijala zadržava odredene dipolne karakteristike orijentacionog tipa sa velikim vremenom relaksacije ( $\sim 1500$  s).

Magnetične osobine osnovne matrice stakla pokazuju dijamagnetni karakter sa izuzetno malim temperaturnim koeficijentom. Naglo povećanje dijamagnetizma se javlja na početku fluidnosti stakla, gde ono prelazi iz poluprovodničkog u tečno-metalnu fazu. Temperaturne zavisnosti magnetnih osobina stakla sa primesama gvožđa pokazuju antiparalelnu orijentaciju magnetskih momenata podsistema Fe u odnosu na matricu stakla, sa negativnom energijom izmene i Nilovom temperaturom od oko 0 K za stakla sa sadržajem ispod 1 at % Fe i  $\theta_N = -515$  K za staklo sa 3 at % Fe. Koncentraciona zavisnost izotermičke magnetne susceptibilnosti stakla do 1 at % Fe pokazuje linearan karakter rasta, iz čega se može odrediti efektivni magnetni moment atoma Fe u matrici stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$ , i on iznosi  $p_{eff}^{Fe} = 5.31$ . Ovo pokazuje da se na niskim koncentracijama atomi nalaze u visokospinskom  $\text{Fe}^{2+}$  stanju sa halkogenidom u prvoj koordinacionoj sferi. Ovakvo oktaedarsko okruženje uzrokuje da primesni atomi ulaze u sastav osnovne matrice stakla i izostaje stvaranje mikrokristalne faze. Pri višim koncentracijama primesni atomi gvožđa prelaze u oksidisanu  $\text{Fe}^{3+}$  formu, čiji se lokalizovani 3d donorski nivoi nalaze u zabranjenoj zoni halkogenidnog stakla. Njihovim pobuđivanjem se javljaju dopunski nosioci nanelektrisanja u provodnoj zoni, koji uzrokuju i već pomenutu metalnu provodljivost.

Linearna zavisnost širine optički zabranjene zone (tj. najmanja energetska razlika između delokalizovanih valentnih i provodnih elektrona) do koncentracije Fe od 1 at % ukazuje na to da do ove koncentracije svi atomi Fe se ugrađuju u maticu stakla. Iznad ove koncentracije Fe širina procepa ostaje praktično nepromenjena (tj. u matrici i dalje ostaje ugrađeno oko 1 at % Fe). Magnetne osobine prate sličnu promenu. Međutim, pad magnetne susceptibilnosti za uzorke sa koncentracijom Fe iznad 1 at % na oko 60 % paramagnetne susceptibilnosti maksimuma podsistema Fe u staklu, ukazuje na to da na većim koncentracijama i deo implementiranih atoma Fe u matrici stakla prelazi u formu  $\text{Fe}^{3+}$ . Donorski nivoi 3d orbitala ovih ugrađenih  $\text{Fe}^{3+}$  atoma, koji se po energiji nalaze u pukotini pokretljivosti, a atomi po svojim geometrijskim mestima su blisko povezani sa maticom stakla, učestvuju u provođenju električne struje. Sudeći prema niskoj aktivacionoj energiji elektroprovodnosti ( $\sim 0.02 \text{ eV}$ ) može se zaključiti da se donorski nivoi ugrađenih  $\text{Fe}^{3+}$  atoma nalaze vrlo blizu provodnoj zoni, vrlo lako se pobuđuju u provodnu zonu tako da ovakva stakla lako poprimaju metalni karakter provođenja električne struje. Ostali atomi Fe (višak) ne utiču vidno na električne ili optičke parametre stakala, pa čak ni na mehanička ili tetnička svojstva.

Ukratko, opšte ponašanje halkogenidnih poluprovodnih stakala iz serije  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  se može podeliti u tri karakteristične oblasti:

- oblast niske koncentracije Fe (do 1 at %) gde su uglavnom sve korelacije veličina linearne funkcije koncentracije primesa atoma Fe,
- oblast srednjih koncentracija Fe (od 1-3 at %) gde se zbog promene stanja atoma Fe menja karakter nekih korelacija sa koncentracijom primesa. Parametri stakla uglavnom stagniraju, a uzorci su amorfni, i
- oblast visokih koncentracije Fe (iznad 3 at %) gde su već vidljivi znaci kristalizacije viška primese Fe u inače amorfnoj matrici materijala.

## **9. LITERATURA**

1. Г.З. Виноградова, „Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах”, Издательство „Наука”, Москва, 1984.
2. И.Д. Туряница, Б.М. Коперлес, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.9, №5, 851-852 (1973).
3. Л.М. Беляев, В.А. Ляховицкая, Г.Б. Нетесов, М.В. Мохосоев, С.М. Алейкина, Изв. АН СССР. Неорган. Материалы, Т.1, №12, 2178-2181 (1965).
4. А.А. Рязанцев, „Р-Т-Х-диаграммы состояния систем иодид бисмута-сульфид бисмута и иодид сурьмы-сульфид сурьмы”, Автореф. дис. канд. хим. наук. Москва МГУ, 1969.
5. А.А. Рязанцев, Л.К. Вареха, В.А. Ляховицкая, А.В. Новоселова, Изв. АН СССР, Неорган. материалы, Т.5, №7, 1296-1298 (1969).
6. О.В. Лукша, Ю.Ю. Фирцак, Н.И. Добошай, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.14, №7, 1236-1241 (1978).
7. S.R. Lukić, A.F. Petrović, D.M. Petrović, I Balkan Conf. on Glasses, Volos, Grčka, 2000.
8. F. Skuban, D.M. Petrović, S.R. Lukić, M.M. Garić and I.O. Gut, J. Therm. Anal. and Cal., 59, 877 (2000).
9. V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps Akad., I. Math-naturwis., №8, Oslo, 7 (1926).
10. I. Gutzow, Glass Formation and Crystallization, XV<sup>th</sup> International Congress on Glass, Leningrad, 209-233 (1989).
11. Дж. Стевелс, „Электрические свойства стекла”, Прев. с. англ. Изд. ИЛ, 1961.
12. I. Gutzow, D. Kaschiev, I. Avramov, J. Non-Cryst. Solids, Vol 73, 477 (1985).
13. G. Tammann, G. Hesse, Z. anorg. allg. Chem., Vol. 156, 245 (1926).

14. D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, Vol 25, 42 (1977).
15. I. Gutzow, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 45, 301 (1981).
16. М.В. Добош, В.П. Пинзник, И.Д. Туряница, АН СССР, Физика и Химия стекла, Т.5, №1, 117-119 (1979).
17. Г. Роусон, „Неорганические стеклообразующие системы”, Мир, Москва, 1970.
18. D.R. Uhlmann, T.J. Gray, V.D. Frechette, “Kinetics of Reactions in Ionic Systems”, Plenum Press, New York, 1969.
19. З.У. Борисова, Неорг. Материалы, Т1, № 10, 1720-1724 (1971).
20. F. Skuban, I. Gúth, A.F. Petrović, Ž.N. Popović and M.M. Garić, “Temperature Regime of the Process of Obtaining Some Chalcogenides With Ferroelectric Properties”, XIV Nacionalna konferencija o Fizici kondenzovanog stanja, Ioannina, Grčka, 53, 1998.
21. D.M. Petrović, I. Gut, A.F. Petrović, S.R. Lukić, “Uticaj temperature na formiranje feroclektričnih centara u amorfnom pseudobinarnom sistemu  $Sb_2S_3-SbI_3$ , legiranim gvožđem, YUCOMAT '97, Herceg Novi, 26, 1997.
22. А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак, „Сложные стеклообразные халькогалогениды”, Издательское объединение „Вища школа”, Львов, 1987.
23. “Handbook of Chemistry and Physics”, 55<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974-75.
24. „Таблицы физических величин”, под. ред. акад. И.К. Кикоина, Атомиздат, Москва, 1976.
25. Uputstva za upotrebu difraktometra Philips.
26. Ž.D. Živković i B. Dobovišek, “Diferencijalno termijska analiza- Teorija i primena”, Zbornik radova Tehničkog fakulteta, Bor, 1984.
27. R.C. Mackenzie, “Differential Thermal Analysis”, Vol 1, Academie Press, London, 1970.
28. Uputstvo za derivatograf Paulik-Paulik-Erdey (MOM Budapest).
29. И.П. Шаркань, С.В. Микуланиец, Н.И. Добошай, Ю.Ю. Фирцак, Исследование испарения полупроводниковых материалов сложного состава на масс-спектрометре МИ-1201, ПТЭ. №5, 166-167 (1980).

**I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 194-**

30. В.А. Трифонов, В.И. Дерновский, Б.А. Поповкин, Изучение испарения сульфиоиода сурьмы, Деп. в. Винити, №7305-73 (1973).
31. О.В. Лукша, Н.И. Добошай, М.Н. Набока, Д.В. Чепур, Масс-спектрометрическое исследование испарения монокристаллов SbSI, Пробл. Исследования свойств сегнетоэлектриков, Б.24., Ужгород, 68-70 (1974).
32. О.В. Лукша, Н.И. Добошай, М.Н. Набока, Д.В. Чепур, Состав молекулярных пучков при испарении сульфиоиода сурьмы, Деп. в. Винити, №1016-76 (1976).
33. Д.А. Саксеев, Л.Г. Тимофеева, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, Т.9, 1121-1125 (1973).
34. О.В. Лукша, И.И. Опачко, Ю.Ю. Фирцак, Напыление пленок SbSI с помощью гигантских импульсов иодного лазера с одномерным масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения, Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников, Ужгород, 65-68 (1975).
35. А.А. Аппен, „Химия стекла”, Изд. Химия, Ленинград, 1970.
36. W.W. Wendlandt, “Thermal Methods of Analysis”, Wiley-Interscience, New York, 1974.
37. Н.В. Белякова, З.У. Борисова, Физ. и Хим. Стекла, Т 10, №2, 238-242 (1984).
38. Е.А. Бычков, Ю.Г. Власов, З.У. Борисова, Физ. и Хим. Стекла, Т 4, №3, 335-340 (1978).
39. З.У. Борисова, Е.А. Бычков, Ю.С. Тверьянович, „Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами”, Изд. Ленинградского Университета, Ленинград, 1991.
40. Uputstvo za upotrebu dilatometra Perkin-Elmer TMA7.
41. Powder Diffraction File, Publ. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1974.
42. З.У. Борисова, „Химия стеклообразных полупроводников”, Изд. Ленинградского Университета, 1972.
43. D.M. Petrović, I.O. Gúth, S.R. Lukić and M.M. Garić, “The Temperature Interval of Existence of Ferroelectric Centers in the Amorphous Fe-Sb-S-I System”, 6<sup>th</sup> Europ. Powder Diffraction Conference (EPDIC-6), P 09-07, pp.298, (1998).

44. D.M. Petrović, I.O. Gúth, S.R. Lukić and M.M. Garić, "The Temperature Interval of Existence of Ferroelectric Centers in the Amorphous Fe-Sb-S-I System", Materials Science Forum Vol. 321-324, 531-534 (1999).
45. S.R. Lukić, D.M. Petrović, A.F. Petrović, F. Skuban, I.I. Turyanitsa, Journal of Materials Science Letters, 15, 678-679, 1996.
46. А. Фельц, „Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела”, Мир, Москва, 1986.
47. С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошай, „Сложные некристаллические халькогениды и халкогалогениды и их применение в оптоэлектронике”, Академия Наук Украины, Киев, 1992.
48. В.П. Захаров, В.С. Герасименко, „Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии”, Киев, 1976.
49. A. Kawski, "Fotoluminescencija rastvorów", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992.
50. S.G. Schulman, "Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford, 1977.
51. N.F. Mott, Advan. Phys. 16, 49 (1967).
52. M.H. Cohen, J. Non-Cryst. Solids, 2, 432 (1970); 4, 391 (1970).
53. P.W. Anderson, Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
54. M.H. Cohen, H. Fritzsch, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 22, 1065 (1969).
55. A.I. Gubanov, "Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors", Consultants Burean, New York, 1965.
56. М.В. Минаев, „Стеклообразные полупроводниковые сплавы”, Металлургия, Москва, 1991.
57. E.A. Davis, N.F. Mott, Phill. Mag., 22, 179, 903 (1970).
58. J. Tauc, Mat. res. Bull. Vol 5 721-730 (1970).
59. J. Tauc, "Optical Properties of Solids", editor F. Abeliu, North-Holland, Amsterdam, 1970.
60. J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, 1974.
61. F. Košek, J. Tauc, Czech. J. Phys., B 20, 94 (1970).
62. N.F. Mott, E.A. Davis, "Electron Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press. Oxford, 1971, Second Edition, Oxford, 1979.

**I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 196-**

63. J. Stuke, J. Non-Cryst. Solids, 4, 1 (1971).
64. F. Urbach, Phys. Rev., 92, 1324 (1953).
65. S.R. Lukić, D.M. Petrović, M.I. Avramov, E. Marquez, Journal of Materials Science Letters, 16, 1845-1847 (1997).
66. Ž.N. Popović, D.M. Petrović, S.R. Lukić, M.M. Garić, S.J. Skuban, J. Optoelectr. Adv. Mat., Vol. 2, No. 3, 255-258 (2000).
67. D.M. Petrović, M.I. Avramov, S.R. Lukić, V.V. Khiminets, M.V. Dobosh, J. Mat. Sci., 25, 3560, (1990).
68. L. Bergmann, Cl. Schaffer, "Lehrbuch der Experimentalphysik", Bd III: Optik, Atomphysik, 1 Teil Wellenoptik. W. de Gruyter. Berlin, 1962.
69. I. Gut, D.M. Petrović, M.I. Avramov, V.P. Pinzenik, "Uticaj uvođenja Fe na energetski proces amorfnih poluprovodnika sistema Sb-S-I. Simpozijum o Fizici kondenzovane materije, Kladovo, 43, 1997.
70. I.O.Gúth, S.R.Lukić, "The Influence of Iron on the Optical Gap in Glasses of Sb-S-I Type", J. Optoelectr. Adv. Mat., (2001)(prihvaćeno za štampu).
71. М.Э. Борисова, С.Н. Кайков, Физика диэлектриков, Изд. Мир, Москва.
72. S.J. Skuban, S.R. Lukić, M.I. Avramov, F. Skuban, Review of Research, Faculty of Sciences, Novi Sad - Physics Series, 24/25, 39-43, 1995.
73. E.Marquez, J.M. Gonzalez-Leal, R.Jimenez-Garay, S.R.Lukić, D.M.Petrović, Applied Physics, 30, 690-702, 1997.
74. S.R. Lukić, T.M. Ičević, B. Đurić-Stanojević, Zbornik radova Konferencije Triada sinteza-struktura-osobine novih materijala, SANU, Beograd, 78 (1999).
75. S.R. Lukić, V. Manić, B. Đurić-Stanojević, I.O. Gut, Zbornik radova sa 10 kongresa fizičara Jugoslavije, 115-118 (2000).
76. J.M. Marshall, A.E. Owen, Phil. Mag., 24, 1281 (1971).
77. E.A. Davis, N.F. Mott, Phil. Mag., 22, 179, 391-409 (1970).
78. S.R. Elliott, E.A. Davis, J.Phys. C, Solid State Phys., 12, 2577 (1979).
79. С.А. Костылев, В.А. Шкут, „Электронные переключение в аморфных полупроводниках”, Наукова Думка, Киев, 1978.
80. M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett., Vol. 37, 1504 (1976).
81. Н.А. Попов, Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников, Конф. „Аморфные полупроводники-80”-Кишинев, АН СССР, АН МССР, 1980, 154-157.

82. M. Kastner, J. Non-Cryst. Sol., Vol. 31, 228 (1978).
83. R. Stendel, J. Non-Cryst. sol., Vol. 83, №1, 63-79 (1986).
84. H. Fritzsche, "Electronic Properties of Amorphous Semiconductors, in Amorphous and Liquid Semiconductors", Ed. J. Tauc, Plenum Press, London, 1974.
85. H.Y. Fan, Phys. Rev. 78, 808 (1950).
86. I.O. Gut, S.R. Lukić, D.M. Petrović i A.A. Kikineši, "Elektroprovodne i fotoprovodne karakteristike feroelektričnih keramika tipa Fe-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SbI<sub>3</sub>", ETRAN '98, Vrnjačka Banja, 348-350 (1998).
87. В.М. Рубиц, И.Д. Туряница, П.П. Штец, Украинский Физический Журнал, Т. 29, №10, 1532-1535 (1984).
88. Б.Т. Мелех, С.В. Маслова, М.С. Аблова, Т.Б. Жукова, А.А. Андреева, Физ. Хим. Стекла, Т.2, 189 (1976).
89. I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Physics 18, 45 (1969).
90. A.K. Jonscher, Nature 267, 673 (1974); "The universal dielectric response", Chelsea College, London 1978.
91. В.М. Рубиц, „Механизм проводности в стеклах системы Cu-Sb-S-I”, Москва, 1982, Рукопись деп. в ВИНИТИ, 5.05.82. № 2662-82.
92. S.R. Elliott, Phil. Mag., 36, №6, 1291-1304 (1977).
93. S.R. Elliott, Solid State Communs, 27, №8, 749-751 (1978).
94. K. Shimakawa, Phil. Mag., 46, №2, 123-135 (1982).
95. I. Gut, J. Tverjanović, D. Petrović, "Uticaj gvožđa na provodenje naizmenične struje kod halkogenidnih stakala tipa Sb-S-I", ETRAN '99, Zlatibor, 240-243 (1999).
96. B.M. Tareev, "Physics of dielectric materials", Mir Moscow, 1979.
97. Д.М. Берча, Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка, И.Д. Туряница, „Сложные халькогенидные и халькогалогенидные, Львов, Вища Школа, 1983.
98. С.В. Вонсовский, „Магнетизм”, Издательство „Наука”, Москва, 1971.
99. Я.Г. Дорфман, Изв. АН СССР, Сер. Физики 21, 796 (1959).
100. Я. Г. Дорфман, „Диамагнетизм и химическая связь”, Москва, Физматгиз, 1961.

**I. Gut: Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I 198-**

101. Ю.В. Иоффе, „Рефрактометрические методы химии”, Химия, Ленинград, 1974.
102. M.I.Avgamov, S.R.Lukić, D.M.Petrović, I.Guth and V.P.Pinzenik, J. of Res. Phys., Vol. 27, No 1, 21-25, 1998.
103. J.H. Van Vleck, Proc. Nat. Acad. Am. 12, 662 (1926).
104. J.H. Van Vleck, “The theory of electric and magnetic susceptibilities”, Oxford 1932.
105. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. A114, 181 (1927).
106. Ю.С. Тверьянович, М.С. Гутенев, „Магнетохимия стеклообразных полупроводников”, Изд. С-Петербургского Университета, 1997.
107. Л.П. Страхов, „Влияние механической обработки на магнитные свойства твердых тел/ Вопросы электроники твердого тела”, Ленинград, Вып. 7, 1978.
108. G.A. Busch, E. Mooser, Helv. Phys. Acta 26, 611 (1953). G.A. Busch, N. Helfer, Helv. Phys. Acta 27, 201 (1954).
109. G.A. Busch, R. Kern, Helv. Phys. Acta 32, 24 (1959).
110. P. Langevin, J. de phys. 4, 678 (1905), Ann. chim. et phys 5, 70 (1905).
111. W.E. Henry, Phys. Rev. 88, 559 (1952).
112. I.V. Chepeleva, Z.U. Borisova, Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov, J. Non-Cryst. Solids., Vol 97-98, 656 (1987).
113. Н.В. Белякова, З.У. Борисова, Физ. Хим. Стекла, Т 10, №3, 238 (1984).
114. Г.Н. Белозерский, Н.В. Белякова, З.У. Борисова, Физ. Хим. Стекла Том 12, 20 (1986).
115. Е.А. Бычков, З.У. Борисова, Ю.Г. Власов, Г.Н. Белозерский, В.Н. Гитцович, Физ. Хим. Стекла Том 10, №3, 278 (1984).
116. Е.А. Бычков, З.У. Борисова, Ю.Г. Власов, Физ. Хим. Стекла Том 10, №3, 390, (1984).
117. Ю.Г. Власов, Е.А. Бычков, „Эффект Мессбауэра в халькогенидных стеклах с добавками железа”, и “Amorphous Semiconductors '78”, Pardubice, Czechoslovakia, 1978, 174.
118. I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Physics 18, 41 (1969).
119. Л.А. Байдаков, В.А. Тарев, Физ. Хим. Стекла 15, 456 (1975).

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

**Redni broj:**

**RBR**

**Identifikacioni broj:**

**IBR**

**Tip dokumentacije:** Monografska dokumentacija

**TD**

**Tip zapisa:** Tekstualni štampani materijal

**TZ**

**Vrsta rada:** Doktorska disertacija

**VR**

**Autor:** mr Imre Gut

**AU**

**Mentor:** dr Dragoslav Petrović

**Mn**

**Naslov rada:** Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I

**NR**

**Jezik publikacije:** Srpski

**JP**

**Jezik izvoda:** Srpski/Engleski

**JI**

**Zemlja publikacije:** Jugoslavija

**ZP**

**Uže geogrefsko područje:** Vojvodina

**UGP**

**Godina:** 2001

**GO**

**Izdavač:** Autorski reprint

**IZ**

**Mesto i adresa:** Novi Sad, Braće Krklijuš 11/106

**MA**

**Fizički opis rada:** 8 poglavlja/ 198 strana/119 lit. citata/ 27 tabela/

**FO** 35 slika/ 127 grafikona/

/6 str. priloga/

**Naučna oblast:** Fizika

**NO**

**Naučna disciplina:** Fizika kondenzovane materije

**ND**

**Predmetna odrednica/ Ključne reči:** Halkogenidna stakla,  
**PO** amorfni poluprovodnici, sistem Fe-Sb-S-I,  
staklo-keramika

**UDK:**

**Čuva se:**

**ČU**

**Važna napomena:**

**VN**

**Izvod:** Izvršena je sinteza halkogenidnih stakala iz serije  
**IZ**  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  za oblast koncentracije do 5 at % Fe.

Uradena su dilatometrijska i derivatografska merenja na višim temperaturama, i predložen je model termičke dekompozicije stakala. Snimljeni su transparentni spektri u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti. Iz kratkotalasne granice透parencije odredena je energija optičko zabranjene zone kao i njena zavisnost od koncentracije atoma Fe u matrici stakala. Date su karakteristike električne provodnosti stakala. Provodenje jednosmerne i naizmenične struje za stakla do koncentracije od oko 1 at % Fe je poluprovodničkog tipa koji se može objasniti zonskim modelom sa defektuim nivoom na sredini zabranjene zone. Stakla poseduju izuzetno naglašene feroelektrične osobine. Utvrđeno je da se do koncentracije atoma Fe od 1 at %, gvožde ugrađuje matricu u stanju  $Fe^{2+}$  i utiče na smanjivanje širine zabranjene zone. Za stakla veće koncentracije od 1 at % Fe je karakteristična pojava metalne provodnosti, pri čemu se pored sitnodispergovanih dela gvožđa javlja i deo u stanju  $Fe^{3+}$  koji je ugrađen u matricu stakla. Matrica stakla je dijamagnetična, atomi  $Fe^{2+}$  čine paramagnetičku antiparalelno orijentisanu podrešetku, dok u fazi staklokeramike poseduju i jake feromagnetne osobine.

**Datum prihvatanja teme od strane NN Veća:** 11.4.2000.

**DP**

**Datum odbrane:**

**DO**

**Članovi komisije:**

**KO**

**Predsednik:** dr Svetlana Lukić, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

**Član:** dr Dragoslav Petrović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

**Član:** dr Lazar Novaković, vanredni profesor Fizičkog fakulteta u Beogradu

**Član:** dr Leposava Šiđanin, redovni profesor FTN-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

**Accession number:**

**ANO**

**Identification number:**

**INO**

**Document type:** Monograph document

**DT**

**Type of record:** Printed matter

**TR**

**Contents code:**

**CC**

**Author:** mr Imre Gut

**AU**

**Mentor:** dr Dragoslav Petrović

**MN**

**Title:** Phisical Properties of Non-Crystalline Materials of Fe-Sb-S-I Type  
**TI**

**Language of text:** Serb

**LT**

**Language of abstract:** Serb/English

**LA**

**Country of publication:** Yugoslavia

**CP**

**Locality of publication:** Vojvodina

**LP**

**Publication year:** 2001.

**PY**

**Publisher:** Author's reprint

**PU**

**Publ.place:** Novi Sad, 11. Braće Krklijuš /106

**PP**

**Physical description:** 8 chapters/ 119 literature/ 27 tables/ 35 pictures/  
**PD** 127 graphs/ 6 additional list

**Scientific field:** Physics

SF

**Scientific discipline:** Physics of Condensed Matter

SD

**Subject/Key words:** Chalcogenide glasses, Amorphous semiconductors,  
SKW system Fe-Sb-S-I, glassy-ceramics

UC:

**Holding data:**

HD

**Note:**

N

**Abstract:** The synthesis of chalcogenide glasses belonging to series  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  for concentration range up to 5 at % Fe  
**AB** was performed. Dilatometric and derivatographic measurements at high temperatures were carried out, and the model of thermal decomposition was proposed. The optical transmittance spectra were recorded in visible and near infrared range. The energy of optical gap and its dependence on iron concentration in glass matrix were determined from the transparency shortwave boundary. The AC and DC conductivity of the glass was studied and it was shown to be of semiconducting type up to concentration of 1 at % Fe, which can be explained by energy level model with defect level near the energy gap center. These glasses have substantially expressed ferroelectric characteristics. It was determined, that up to concentration of 1 at % Fe, iron atoms were implemented in glassy matrix in  $Fe^{2+}$  state and influence the energy gap reduction. For glasses with higher concentration than 1 at % Fe, the appearance of metallic conduction is characteristic. Aside the part of dispersed Fe, part of Fe atoms appears in  $Fe^{3+}$  state, which is built in glass matrix. Glass matrix has diamagnetic properties,  $Fe^{2+}$  atoms making paramagnetic sublattice, with spins oriented antiparalelly to spin of glass matrix. Glass-ceramics phase, however possesses strong ferromagnetic properties.

**Accepted by the Scientific Board on:** 11.4.2000.

ASB

**Defended:**

DE

**Thesis defend board:**

DB

**President:** dr Svetlana Lukić, associate professor, Faculty of Sciences of Novi Sad

**Member:** dr Dragoslav Petrović, full professor, Faculty of Sciences of Novi Sad

**Member:** dr Lazar Novaković, associate professor, Physical Faculty of Belgrade

**Member:** dr Leposava Šidarin, full professor, Faculty of Technical Science of Novi Sad