UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ПРИМЉЕНО: 30. 10. 2008
ОРГАНИЗ.ЈЕД. | БРОЈ
0603 | 9/1600

Uticaj antimona na hemijsku stabilnost halkogenidnih stakala iz sistema As(Sb)-S-I

- diplomski rad -

Mentor: prof. dr Svetlana Lukić

Kandidat: Ljiljana Ćurčić

Novi Sad, 2008.

Kada sam bila mlada
htela sam biti naučnik tada,
sa izradom diplomskog rada,
snovima sam bliža sada.

Snovi su mi bili motiv,
iako je bilo puno razloga protiv,
ali su to bile mizerne stvari,
i ne dozvolih da mi sreću nešto kvari.

Učenja puno je bilo
al' ostvarilo se što se snilo.

Ovim putem želim da se zahvalim:

prof. dr Svetlani Lukić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na pomoći oko izbora teme, realizacije eksperimentalnog dela rada i interpretacije rezultata. Posebno joj se zahvaljujem na savesnom pregledu rukopisa i izuzetno korisnim sugestijama.

prof. dr Imre Gutu, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći oko interpretacije rezultata, kao i na korisnim sugestijama koje su uticale na poboljšanje kvaliteta rada.

prof. dr Miodragu Krmaru, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na izuzetnoj moralnoj podršci tokom studija i tokom izrade rada.

mr Goranu Štrbcu, asistentu na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Instituta za fiziku, na ukazanoj pomoći oko savlađivanja metodike ispitivanja i tehničkoj obradi rezultata.

prof dr Fedoru Skubanu, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na ukazanoj pomoći tokom pisanja samog rada.

mojim prijateljima a posebno koleginici Jasmini Čubrilo, koja je uočila svaku štamparsku grešku i davala korisne savete tokom same izrade rada.

i, na kraju, svojoj porodici, mami, tati, bratu Živku i mom dragom Saši na velikodušnoj podršci tokom svih ovih godina studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD **1**

1.1. Opšta svojstva amorfnih materijala 1

1.2. Mogućnosti primene halkogenidnih stakala 4

2. SPOSOBNOST HALKOGENIDNIH SISTEMA ZA FORMIRANJE STAKLA **6**

2.1. Uticaj metalizacije hemijske veze 6

2.2. Amorfni sumpor 8

2.3. Sistem arsen-halkogen 8

2.4. Sistem antimon-halkogen 9

2.5. Trokomponentni sistemi 9

3. HEMIJSKA KINETIKA **11**

3.1. Brzina hemijske reakcije 11

3.2. Uticaj koncentracije reaktanata 12

3.3. Uticaj temperature na brzinu reakcije 12

3.4. Analogija sa brzinom rasta kristala 13

4. KARAKTERISTIKE PROCESA RASTVARANJA HALKOGENIDNIH STAKALA **15**

4.1. Stabilnost halkogenidnih stakala u hemijskim reagensima 15

4.2 Uticaj temperature na brzinu rastvaranja. 17

5. BRZINA RASTVORLJIVOSTI STAKALA TIPA $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ U KOH **21**

5.1.Priprema uzoraka i specifičnosti eksperimentalnih merenja 21

5.2. Rezultati i diskusija 22

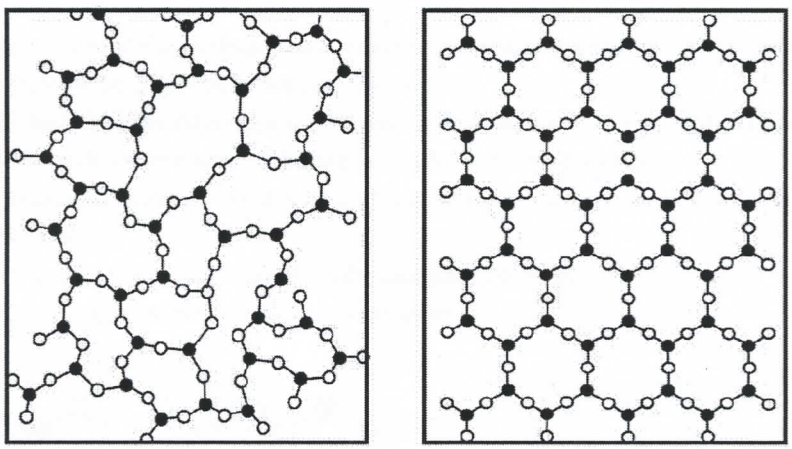
6. ZAKLJUČAK **35**

7. LITERATURA **36**

1. UVOD

1.1. Opšta svojstva amorfnih materijala

Pod terminom amorfno podrazumeva se agregatno stanje tela u kojem dolazi do odstupanja od uređenosti kristalne strukture, svojstvene klasičnom čvrstom stanju. Posmatrano mikroskopski, u amorfnom stanju postoji odsustvo trodimenzionalne periodičnosti (može se govoriti samo o kratkodometnoj uređenosti - short range order - SRO). Za amorfno stanje nije karakterističan minimum slobodne energije i ono se može vremenski relativno dugo očuvati; to je specifična, metastabilna faza. Amorfno (staklasto, nekristalno) stanje karakterišu prekidi strukture klasičnog čvrstog stanja i jasno razvijene površine.



Slika 1.1. Kratkodometno (a) i dugodometno (b) uređenje strukture jedinjenja tipa A_2B_3

Kada se izvesne tečnosti ohlade dovoljno brzo, na određenoj temperaturi ne dolazi do stvaranja kristala, kao što se dešava pri sporom hlađenju. Viskoznost tečnosti se postepeno povećava i najzad se dobija staklasta supstancija. Glavne karakteristike stakla su tvrdoća, krutost i sposobnost da se suprostavlja naprezanju pri smicanju, što su sve osobine čvrstog stanja [1].

Na drugoj strani, stakla su, ako nisu u napregnutom stanju, optički izotropna, slično tečnostima, i transparentna. Proces „topljenja" i očvršćavanja je povratan za staklasta tela. Prividno čvrsto stanje potiče od visoke viskoznosti, pošto se zagrevanjem viskoznost smanjuje i staklo se pretvara, bez ikakvog oštrog prelaza, u pokretnu tečnost. Dugim stajanjem, naročito pri umereno visokoj temperaturi, stakla podležu „rastakljivanju", kada se izdvajaju kristali baš kao iz prehlađene tečnosti ili presićenog rastvora. Stakleno ili staklasto stanje leži između čvrstog i tečnog u kome izvesne supstancije mogu da postoje. Kao rezultat teorijskih gledišta Goldšmita (V. Goldschmidt, 1926.) i Zaharijazena (W. H. Zachariasen, 1932.) i eksperimenata Varena i drugih (V. Warren, 1933.) na difrakciji X-

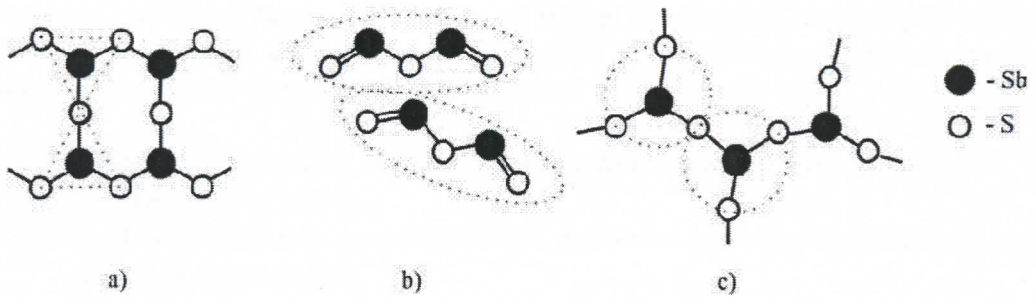
ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКА ПМФ Библиотека

zraka učinjen je važan napredak u rasvetljavanju strukture staklastog stanja. Prema njima osnova strukture stakla jednostavnih jedinjenja su jedinice građe sa malim koordinacionim brojevima. Poznato je da stakla daju difuzne difrakcione trake, slično tečnostima, a Randal (Randal, 1930.) je zabeležio da je rastojanje difrakcionih centara blisko rastojanju difrakcionih centara iste supstance u kristalnom stanju [1]. Mikroskopski, amorfno stanje karakteriše kratkodometno uređenje strukture, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Dužine veza i uglovi između njih, unutar osnovnih jedinica građe, odstupaju od konstantnih vrednosti.

Staklasto stanje karakteriše odsustvo uređenosti dugog dometa, haotičan raspored atoma i atomskih grupa, ali i postojanje pravilnosti bliskog poretka koje je u prvoj aproksimaciji kao kod tečnosti. U pokušaju za objašnjenjem osobina amorfnih tela sledili su klasterni modeli koji su se mogli primenjivati za ograničen opis stakala.

Na osnovu modela predstavljanja strukture amorfnog sistema napravljena je podela prema kojoj postoje četiri grupe amorfnih sistema i to:

- Sistemi kojima odgovara *model trodimenzionalne mreže* sa statički raspoređenim i bez reda orijentisanim oblastima kratkodometnog uređenja
- Sistemi kojima odgovara *model neuređenih slojeva molekula* ili *polimernih lanaca*
- Sistemi kojima odgovara *model gusto pakovanih atoma*
- Sistemi kojima odgovara *model klastera*



Slika 1.2. Strukturna povezanost atoma kod kristalnog (a), tečnog (b) i amorfnog stanja (c) na primeru Sb_2S_3

Na osnovu električne provodljivosti amorfni materijali se dele na:

- Amorfne dielektrike
- Amorfne metale ili metalna stakla
- Amorfne poluprovodnike

Amorfni poluprovodnici se dalje mogu podeliti prema svom sastavu na:

- Oksidna stakla
- Halkogenidna stakla (*chalcogenide vitreous* - CV)

- Amorfne poluprovodnike, čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju

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

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

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

Halkogenidni staklasti poluprovodnici su posebno interesantna klasa materijala, prvenstveno zbog širokih mogućnosti relativno jednostavne sinteze sa osobinama na koje se može uticati na različite načine. Upravo činjenica da sinteza najdirektnije može da utiče na strukturu, a struktura, naravno, na osobine od značaja za savremena istraživanja u tehnici, tehnologiji i industriji, doprinela je da halkogenidni amorfni poluprovodnici budu veoma aktuelni kao područje za nove pozitivne pomake.

Amorfni poluprovodnici se, generalno, mogu dobiti na dva načina:
- Hlađenjem iz rastopa
- Kondenzacijom iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem)

U zavisnosti od forme i načina na koji se nekristalni sistem priprema, postoji podela na: *staklo* ili *balk* i *filmove.*

Hlađenjem iz rastopa se dobijaju masivni uzorci koji se nazivaju stakla. U procesu hlađenja prilikom sintetisanja kao osnovni cilj se postavlja očuvanje homogenosti i izotropnosti rastopa, tj. da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i odigravanje procesa kristalizacije. Dovoljno velika brzina hlađenja, onemogućuje poklapanje maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala, u oblasti gde je proces kristalizacije konkurent obrazovanju amorfnog stanja.

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

1.2. Mogućnosti primene halkogenidnih stakala

Veliki broj istraživanja poslednjih decenija je pokazao da postoji izuzetno širok spektar stabilnih binarnih ili složenijih halkogenidnih stakala, uglavnom poluprovodničkog tipa.

Halkogenidna stakla imaju niz povoljnih osobina u pogledu mogućnosti njihove praktične primene. U tom smislu, sledeće osobine halkogenidnih poluprovodničkih stakala su od značaja:

- Slaba osetljivost elektronskih svojstava prilikom unošenja primesa, što ne iziskuje veoma stroge zahteve u pogledu čistoće polaznih komponenti,
- Velika stabilnost na dejstvo jonizujućeg zračenja,
- Relativno jednostavan tehnološki postupak dobijanja,
- Hemijska stabilnost u odnosu na većinu agresivnih supstanci.

Halkogenidna stakla takođe mogu imati osobine značajne za aplikaciju, koje su svojstvene datoj grupi materijala:

- Halkogenidna stakla na bazi telura (M-As-Te-X, gde je M- metal X- dopand do 5% [2]) odlikuju se tzv. S- negativnom diferencijalnom otpornošću. Ova osobina ih čini aplikativnim u elektronici, odnosno tehnici prekidanja i memorisanja.
- Halkogenidni tanki filmovi, koji se dobijaju naparavanjem dvokomponentnih sistema (npr. As-S, As-Se, M-Se(S)- i itd.) imaju osobinu fotoindukovanih izmena strukture, odnosno formiranja fotozapisa. Fotozapis je praćen promenom niza parametara, koji karakterišu ovu formu halkogenidnih materijala, kao što su koeficijent apsorpcije, indeks prelamanja, gustina, mikrotvrdoća itd [3]. Iz tog razloga halkogenidni tanki filmovi imaju primenu u izradi logičkih kola, difrakcionih rešetki, kao materijali u kserografiji, holografiji itd.
- Halkogenidna stakla sistema As-S, As-Se, As-S-I, Sb-S-I itd. pokazuju efektivna akusto-optička svojstva. Primenjuju se za modulaciju laserskog zračenja putem dvojnog prelamanja ili difrakcijom svetlosti na zvučnim talasima [4].

- Halkogenidna stakla na bazi sumpora i selena imaju visoku transparenciju u infracrvenoj oblasti. Dodavanjem primesa moguće je postići i nezavisnost indeksa prelamanja od temperature za određene talasne dužine elektromagnetnog zračenja [4]. Ovakvi halkogenidni materijali mogu se primenjivati u stabilnim optičkim uređajima, u oblastima svetlosti za koju je dati materijal transparentan.

Halkogenidna stakla imaju široku primenu u optoelektronici, gde se koriste kao zaštitni sloj nekih elemenata, a kao aktivne komponente u elektronici se koriste u preparaciji elemenata.

Stakla četvorokomponentnog sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ ispitivana u ovom radu imaju realne mogućnosti primene. Sistem je interesantan jer predstavlja osnovu da se variranjem sadržaja arsena i antimona u sastavu stakla nađe najpogodniji odnos koji bi omogućio indukciju feroelektričnih centara sulfjodida antimona (SbSI) u matrici stakla i tako pružio mogućnost da se u nastalom staklokeramičkom materijalu značajno menjaju feroelektrične karakteristike. Na veoma malom prostoru bi se mogli praviti kondenzatori izuzetno velikog kapaciteta itd. Podaci dobijeni eksperimentalnim istraživanjem pokazuju da povećanje udela antimona u sastavu doprinosi jačini strukturne povezanosti u matrici stakala. $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ stakla, kao i većina halkogenidnih stakala, pokazuju poluprovodnički karakter. Sa porastom udela antimona raste i indeks prelamanja, te manipulacijom komponenata stakla se mogu dobiti željene vrednosti istog. Upravo ta činjenica čini ove materijale optički veoma interesantnim. Stakla tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ su se pokazala termički veoma stabilnim jer se koeficijent linearnog širenja smanjuje sa porastom antimona u sastavu [5]. Zbog prethodno navedenog ove materijale možemo smatrati čvrstim rastvorima.

Kako bi u potpunosti procenili upotrebne karakteristike ovih stakala, pre svega u odnosu na dejstvo spoljašnjih parametara (temperature, mehaničkih napona, hemijskih reagenasa), u ovom radu je ispitivana hemijska stabilnost i uticaj variranja odnosa antimona i arsena u tri uzorka iz pomenutog sistema.

2. SPOSOBNOST HALKOGENIDNIH SISTEMA ZA FORMIRANJE STAKLA

2.1. Uticaj metalizacije hemijske veze

Poznato je da najveću sposobnost za formiranje stakala imaju hemijski elementi i legure kod kojih se veza ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova - *kovalentnih veza* [6]. Kovalentna veza je takođe osnovna karakteristika elemenata sa poluprovodničkim svojstvima, te se zato položaji elemenata sposobnih da grade stakla i elemenata sa poluprovodničkim karakteristikama u Periodnom sistemu elemenata praktično poklapaju.

Najmanju sposobnost za obrazovanje stakala u binarnim sistemima imaju legure sa stehiometrijskim odnosom komponenata. Sa povećanjem broja komponenata u leguri njihova sposobnost ka formiranju stakala raste. Što je veći broj komponenata, to je veća mogućnost formiranja različitih strukturnih jedinica.

U halkogenidnim legurama može doći do izražaja *jonska* hemijska veza među atomima. Ova veza značajno snižava sposobnost halkogenidnih legura ka obrazovanju stakala [6].

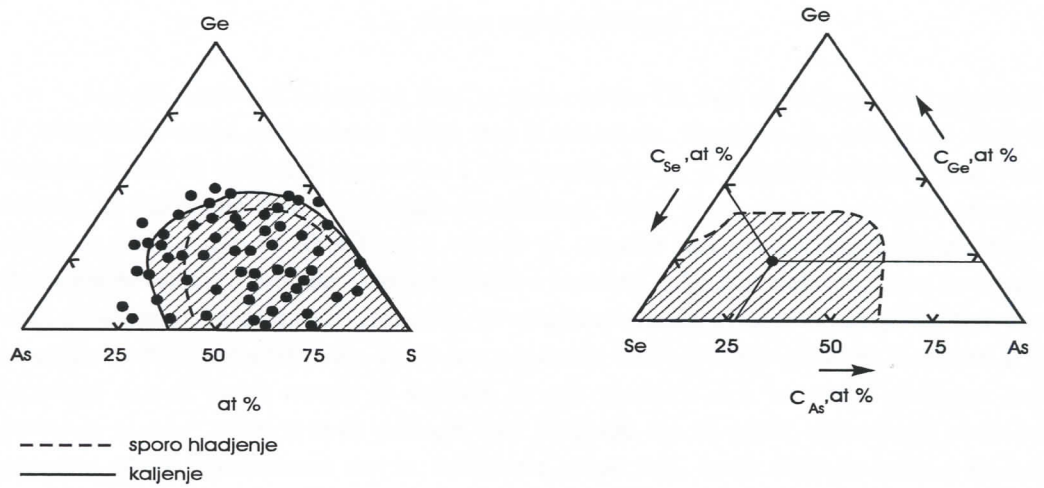
Drugi faktor koji otežava formiranje stakala u halkogenidnim sistemima je *metalizacija hemijske veze* [4]. Dok je bitna odlika kovalentne veze stroga usmerenost veza, metalizacija se ispoljava u delokalizaciji tih veza. Delokalizacija veza u prostoru praćena je razmazivanjem talasnih funkcija, usled čega se olakšava pregrupisavanje komponenata stakla u kritičnoj oblasti temperatura i uvećava se sposobnost rastopa ka kristalizaciji. Tako, na primer, kod binarnih sistema arsen-sumpor i arsen-selen, stepen metalizacije hemijske veze je mali, što potvrđuje činjenica da kod njih postoji velika oblast formiranja stakla. To nije slučaj sa sistemom arsen-telur, gde postoji značajnija delokalizacija hemijskih veza. Stakla ovog tipa mogu se dobiti samo pri naglom kaljenju [4].

Delokalizacija hemijskih veza, a samim tim i izmenjena sposobnost ka formiranju stakala uslovljena je hemijskom prirodom atoma i njihovog uzajamnog elektronskog dejstva. Zamena elemenata četvrte, pete i šeste grupe Periodnog sistema elemenata, u saglasnosti sa uvećanjem stepena delokalizacije hemijskih veza po redu Ge → Sn → Pb, As → Sb → Bi S → Se → Te, dovodi do naglog snižavanja sposobnosti za obrazovanje stakala, a o tome svedoče i umanjenja oblasti formiranja stakala na faznim dijagramima.

S obzirom da ne postoje pouzdane metode za ocenu broja kovalentnih i jonskih veza, kao ni stepena metalizacije kovalentnih veza, ovaj problem se rešava jedino na osnovu kvalitativnih poređenja.

Kako se u amorfnoj konfiguraciji ne moraju očuvati stehiometrijski odnosi komponenti, nije moguća ni svaka proizvoljna kombinacija polaznih komponenata. Eksperimentalnim putem se, na bazi iskustva i osobina pojedinih elemenata iz Periodnog

sistema, određuju oblasti egzistencije amorfnog stanja, tzv. faznim dijagramima. Na slici 2.1. je prikazan primer faznih dijagrama trokomponentnih sistema koji se najčešće prikazuju trouglastim koordinatama, kao što se vidi i na slici. Jednakostraničan trougao predstavlja koncentracionu ravan, sve strane ovog trougla su podeljene na sto delova a tačke u temenima ovog trougla čine čisti elementi dok strane odgovaraju trima graničnim dvojnim binarnim sistemima. Svaka tačka u unutrašnjosti ravni trougla predstavlja koncentraciju jedne trokomponentne legure, čiji se sastav dobija tako što se kroz datu tačku vuku tri prave paralelne stranicama trougla.



Slika 2.1. Oblast formiranja stakla u sistemu: As-S-Ge i As-Se-Ge

Unutar oblasti formiranja stakla se relativno lako mogu dobiti uzorci proizvoljnog odnosa komponenti.

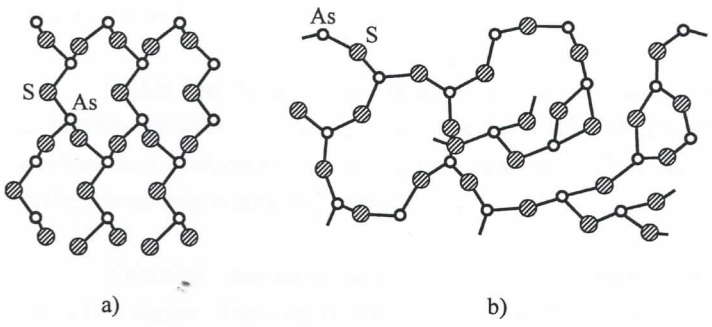
Postoje različiti mehanizmi sinteze amorfnih materijala, a oni su uslovljeni prvenstveno karakteristikama samih komponenti, ali i potrebama daljih istraživanja i primene. Na bazi niza eksperimentalnih istraživanja pokazana je veća sklonost ka nastanku amorfnog stanja pri očvršćavanju rastopa ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i kada viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature, kao i da se režim zagrevanja i hlađenja svakog pojedinačnog rastopa određuje u zavisnosti od sastava, odnosno njegove kristalizacione sposobnosti. Takođe je poznato da se do maksimalne temperature pri sintezi nekog sastava može doći na dva načina: zagrevanjem uzorka u peći u nekoliko etapa ili kontinualno, odgovarajućom brzinom.

2.2. Amorfni sumpor

Sumpor po svojim izolacionim sposobnostima spada u dielektrike. Sumpor koji u obliku pare ima prost molekularni sastav, u kondenzovanom stanju je znatno usložnjen mnogobrojnim strukturno-hemijskim transformacijama. Osnovne, najstabilnije modifikacije sumpora su osmočlani prsteni $S_8(S_\lambda)$ i biradikalne lančane strukture $-S_n-(S_\mu)$ koje karakterišu sastav na visokim temperaturama. Pri nižim temperaturama sumpor je najstabilniji u formi prstenastih molekula S_8 [10].

2.3. Sistem arsen-halkogen

Najviše izučavani sistemi su As_2Ch_3 (gde oznaka Ch stoji za halkogenidni element). U kristalnom stanju elementarna ćelija ima 4 molekula. Struktura se sastoji od slojeva intrapovezanih 12 atomskih prstenova, i ova konfiguracija je najgušće moguće pakovana rešetka za halkogene atome povezane sa arsenom. Svaki atom arsena ima pet valentnih elektrona. Tri od njih su iskorišćeni u vezi sa tri susedna halkogena i druga dva elektrona formiraju nevezujuće orbitale. Atom halkogena ima šest valentnih elektrona: dva formiraju vezu sa arsenom a ostala četiri formiraju nevezujuće orbitale. Ova struktura je opisana kao piramidalna konfiguracija, tako da su šest piramida interpovezane atomima sumpora koji formiraju prsten. Atom arsena je smešten na vrh piramide dok se atomi sumpora, koji povezuju susedne atome arsena, nalaze u bazi piramide. Na taj način, unutar sloja su atomi povezani jakom kovalentnom vezom. Strukturne grupe AsS_3 imaju oblik piramida u kojima je atom As na vrhu, a atomi sumpora čine osnovu. Šest takvih piramida vezanih preko mostovnih atoma sumpora čine pomenuti prsten. Rešetka kristalnog As_2S_3 sadrži slojeve koji slabo međusobno interaguju [10].



Slika 2.2. a) Slojevita struktura kristalnog As_2S_3;
b) struktura neuređene mreže staklastog As_2S_3

Formiranje staklaste faze u sistemu As-S, tj. u sistemima tipa As_xS_{100-x} je moguće u intervalu $5<x<45$. Stabilna stakla zauzimaju koncentracionu oblast $16<x<45$, dok sumporom bogatiji sastavi pokazuju tendenciju ka raslojavanju i kristalizaciji [11]. Povećanje učešća arsena u sastavu stakala u velikoj meri narušava stabilnost, tako da su materijali sa više od 51% As vrlo skloni devitrifikaciji i kristališu na vazduhu u roku od nekoliko minuta do nekoliko sati.

2.4. Sistem antimon-halkogen

Antimon-halkogenidi su karakteristični po polimernim vezama, tako da bi njihova egzaktna formula bila $(Sb_4Ch_6)_\infty$, ponavljajući ekvivalentne pozicije koje se javljaju u kristalnom stanju: dva atoma antimona i tri atoma halkogenog elementa [10]. Pozicije dva halkogena atoma se esencijalno razlikuju od pozicija u arsen-halkogenidnom sistemu As_2Ch_3. Jedan atom antimona je okružen halkogenima smeštenim u uglove veoma deformisanog oktaedra, dok je drugi atom okružen sa pet halkogena u deformisanoj četvorostranoj piramidi [10]. Različita jačina hemijske veze između Sb i Ch atoma je glavna osobina strukture Sb_2Ch_3. Dobijena su stakla iz sistema Sb-S, dok se u sistemu Sb-Se nisu dobili uspešni masivni uzorci stakala, ali su neke kompozicije amorfnog stanja dobijene u obliku tankih filmova. Mogućnost dobijanja stakla Sb_2S_3 vezana je za osobine strukture ovog jedinjenja i to, pre svega, za sposobnost antimona ka sniženju koordinacionog broja.

2.5. Trokomponentni sistemi

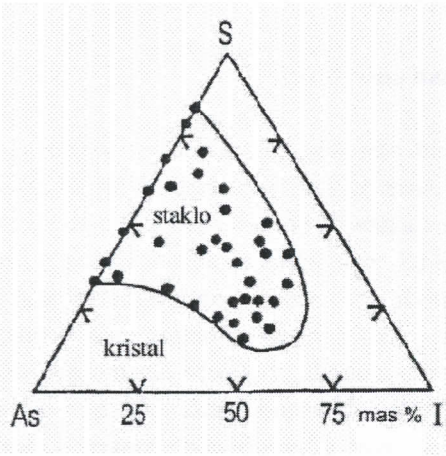
Oblast formiranja staklastog stanja u sistemu Sb-As-S je relativno mala. Za sastave sa velikim sadržajem sumpora u sistemu Sb-As-S primećeno je raslojavanje i oni se, po pravilu, ne nalaze unutar oblasti formiranja staklaste faze.

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

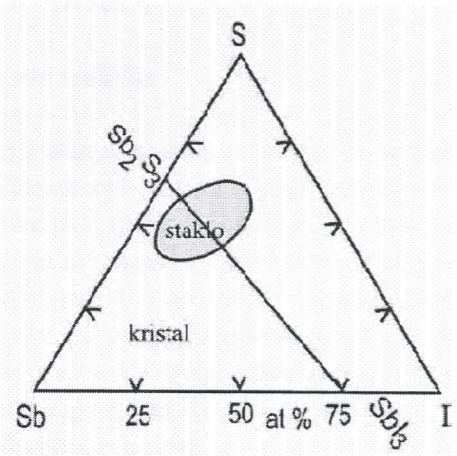
Oblast formiranja stakla u sistemu As-S-I je relativno velika i moguće je dobiti stakla zadovoljavajućeg kvaliteta [5].

Stakla tipa Sb-S-I mogu se dobiti u relativno uskoj oblasti međusobnih koncentracija u okolini sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ [12]. Na taj način se mogu sintetizovati relativno veliki, kompaktni i homogeni uzorci pogodni za dalje analize, kao i za obradu u adekvatnu formu prilagođeno odgovarajućoj nameni.

Kristalni antimon sulfjodid ima feroelektrične osobine i svrstava se u poluprovodnike. Ispitivanja dielektričnih osobina monokristala SbSI pokazala su jasno izraženu anizotropiju uslovljenu lančanom građom kristalne rešetke. Visoke vrednosti dielektrične propustljivosti su motiv da se kombinuje materijal sa izraženim feroelektričnim osobinama, sa jedne strane, sa trisulfidom arsena As_2S_3, materijalom sa visokim afinitetom ka ostakljavanju, čime bi se obezbedilo lakše dobijanje amorfne matrice u datom sistemu. Upravo ovo jedinjenje, antimon sulfjodid, nalazi se izvan pomenutih granica formiranja stakla. Hemijska veza kod kristala SbSI unutar lanaca ima jonsko-kovalentni karakter dok je između atoma Sb i S kovalentnog tipa, a I^- je vezan jonskom vezom sa $(SbS)^+$ ostatkom [13].



Slika 2.3. Oblast formiranja stakla u trojnom sistemu As-S-I



Slika 2.4. Oblast formiranja stakla u trojnom sistemu Sb-S-I

Ovakve karakteristike faznih dijagrama (slika 2.3. i 2.4.) ukazivale su na realne šanse da se pažljivim izborom tehnološkog procesa i u četvorokomponentnom sistemu sintetišu kvalitetna stakla.

3. HEMIJSKA KINETIKA

3.1. Brzina hemijske reakcije

U termodinamici postoji nekoliko funkcija stanja, koje su poslužile da se pomoću njih, ne poznajući mehanizam nekog procesa, izračuna toplotni efekat koji prati tu promenu. Te funkcije daju mogućnost da se izračuna veličina rada ili da se odredi da li je neki proces spontan i u kojem pravcu će se odigrati. Za sva ova razmatranja je potrebno da se poznaju samo koordinate početnog i završnog stanja sistema, bez obzira na to kroz kakva je međustanja sistem morao da prođe i koliko je vremena trebalo da protekne od početka do završetka te promene. Međutim, ako je u cilju da se reakcija odvija željenom brzinom često je potrebno znati sve faktore koji utiču na brzinu hemijske reakcije, a od presudnog značaja je saznanje o vremenu potrebnom za odvijanje određenog procesa.

Hemijska kinetika uvodi vreme i definiše brzinu neke promene, čime se stiče saznanje o mehanizmu posmatranih procesa. Brzina se definiše kao promena neke veličine sa vremenom [14].

Brzina hemijske reakcije se definiše kao promena koncentracije bilo reaktanata, bilo proizvoda sa vremenom. U toku reakcije, koncentracija reaktanata se smanjuje, te će brzina imati negativan predznak, dok koncentracija proizvoda hemijske reakcije raste, a predznak brzine će biti pozitivan [15]. U intervalu vremena *dt* doći će do promene koncentracije *dc*. Brzina reakcije tada ima vrednost:

$$v = \frac{dc}{dt} \qquad 3.1.$$

Brzina reakcije se može još izraziti i kao promena broja molekula u jedinici vremena:

$$v = \frac{dN}{dt} \qquad 3.2.$$

ili kao promenu broja mola u jedinici vremena:

$$v = \frac{dn}{dt} \qquad 3.3.$$

Molekuli, atomi ili joni mogu međusobno reagovati samo ako dođu u dodir. U tim uslovima dolaze do izražaja sile koje mogu dovesti do raskidanja postojećih hemijskih veza unutar molekula reaktanata i do stvaranja novih u proizvodima reakcije. Prema tome, brzina hemijske reakcije mora da zavisi od broja sudara reagujućih čestica u jedinici vremena. Broj sudara je veoma veliki ($10^{34}s^{-1}m^{-3}$), pa bi normalno bilo da i sve hemijske reakcije budu

brze. Iskustvo je pokazalo da to nije slučaj, što znači da svaki sudar između čestica reaktanata ne dovodi do hemijske reakcije. Do hemijske reakcije dolazi samo pri sudaru u kome čestice imaju energiju koja prelazi jedan minimalan iznos energije potrebne da se reakcija odigra [15]. Ovaj minimalan iznos energije čestice, koji je neophodan da dođe do hemijske reakcije, naziva se energija aktivacije, E_a. Energija aktivacije je karakteristična za svaku hemijsku reakciju. Samo oni molekuli koji u trenutku sudara imaju jednaku ili veću energiju od energije aktivacije za datu reakciju će moći i da stupe u nju. Svaka promena uslova koja povećava broj sudara, kao i broj molekula sa energijom jednakom ili većom od energije aktiviranja, dovodi do povećanja brzine hemijske reakcije.

Osnovni faktori koji utiču na brzinu hemijske reakcije jesu: koncentracije raktanata, temperatura, energetsko stanje sistema, površina reaktanata, zračenje, prisustvo katalizatora i priroda reaktanata.

3.2. Uticaj koncentracije reaktanata

Povećanje koncentracije reaktanata dovodi do povećanja brzine hemijske reakcije; to je razumljivo pošto se povećanjem koncentracije povećava broj molekula reaktanata u istoj zapremini, što dovodi i do povećanja broja sudara. Brzina hemijske reakcije je proporcionalna aktivnim masama supstanci koje reaguju. Pod aktivnom masom se podrazumevaju molarne koncentracije onih reaktanata koji utiču na brzinu hemijske reakcije.

3.3. Uticaj temperature na brzinu reakcije

Povišenje temperature u velikoj meri, skoro uvek dovodi do povećanja brzine reakcije i kod homogenih procesa specifična brzina se povećava otprilike, dva do tri puta za svakih 10° povišenja temperature. Ovo se izražava u obliku temperaturnog koeficijenta, k_{t+10}/k_t=2 do 3, gde je k_t specifična brzina na t^0, a k_{t+10} na temperaturi koja je viša za 10°. Ovo je samo približan metod koji ukazuje na uticaj temperature, pošto se koeficijent smanjuje sa povišenjem temperature. Na prvi pogled ovoliki uticaj temperature izgleda začuđujući jer se broj sudara između molekula povećava za svega oko 2 procenta pri povišenju temperature za 10° na običnim temperaturama dok se brzina reakcije može povećati i za 100 do 200 procenata, pa čak i više.

Pri izražavanju uticaja temperature na brzinu hemijske reakcije najviše zadovoljava način koji je primenio S. Arenijus (S. Arrhenius – 1889.), a pre njega J. H. van't Hoff (1884.). Arenijusova jednačina i njen integralni oblik glase:

$$\frac{d\ln w}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = A \qquad \ln w = -\frac{E_a}{RT} + const. \qquad 3.4.$$

Nađeno je da ovaj odnos važi za čitav niz reakcija. Ova jednačina se može u širem obimu primeniti ne samo na homogene gasne reakcije nego i na reakcije u rastvoru i na heterogene procese. Energija E_a koja se naziva energijom aktivacije od velikog je teorijskog značaja i ona se određuje merenjem specifične brzine na dvema (ili više) temperaturama. Kako u svakom sistemu postoji ravnoteža između „aktivnih" i „normalnih" molekula i kako samo ovi prvi mogu učestvovati u reakcijama, povišenje temperature povećava stvaranje „aktivnih" molekula, te se koncentracija istih može udvostručiti pri povišenju za 10° tako da se brzina u velikoj meri povećava uprkos činjenici da se broj sudara između molekula neznatno menja.

3.4. Analogija sa brzinom rasta kristala

Kako se brzina hemijske reakcije može izraziti i preko promene mase uzorka u toku vremena, uočava se analogija brzine reakcije sa brzinom rasta kristala.

Pod pojmom rasta kristala podrazumeva se uvećanje kristalne mase u nekom višefaznom sistemu u toku vremena. Brzina rasta kristala *(dm/dt)* je osnovna veličina karakteristike ovog procesa i definiše se kao priraštaj nataložene mase u jedinici vremena:

$$\frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} \qquad 3.5.$$

gde je m masa, t vreme, ρ gustina a V zapremina.

Dok se pri brzini rastvaranja nekog materijala brzina reakcije izražava preko smanjenja mase, i to tako što se prvo rastvaraju površinski slojevi uzorka, tako da dolazi i do smanjenja površine istog. Brzina rastvaranja se može izraziti kao:

$$w = \left| \frac{dm}{dt} \frac{1}{SM} \right| \qquad 3.6.$$

Prilikom rasta kristala, svaka pljosan kristala se pomera paralelno sama sebi u smeru normale povučene iz tačke nastanka kristalne klice na datu ravan, tj. normala definiše pravac rasta pljosni. Brzina rasta pljosni (W_G) je brzina pomeranja određene pljosni. Poznato je da je kristal anizotropna sredina, stoga će brzina rasta u pojedinim pravcima biti različita. Iz tog razloga, potrebno je definisati linearnu brzinu (U_i) koja je vezana za nastajanje određene ravni kristala. Ako je površina te ravni S_i priraštaj po dužini dl za vreme dt, ukupan priraštaj nataložene mase je:

$$\frac{dm}{dt} = \rho \sum_i S_i \frac{dl}{dt} = \rho \sum_i S_i U_i \qquad 3.7.$$

Prirodna brzina rasta kristala predstavlja prirodnu konstantu ne samo za vrstu kristala već i za pojedini tip kristalnih pljosni. Stoga ova veličina u procesu kristalizacije u strogo kontrolisanim uslovima predstavlja ograničavajući faktor.

Zavisnost oblika kristala (habitusa) od energetskih stanja na površinama teorijski je postavio Gibbs 1878. Ukoliko se kristal nalazi u ravnoteži sa sopstvenim rastvorom on mora imati oblik koji odgovara minimumu njegove površinske energije pri konstantnoj zapremini, što se matematički može izraziti:

$$\sum_i \sigma_i S_i = min \qquad V = const \qquad 3.8.$$

gde je σ_i površinska energija, a S_i površina odgovarajuće pljosni. Gibbsov zakon se može formulisati na sledeći način: formirani kristal je ograničen pljosnima koje imaju minimum površinske energije.

Faktore koji utiču na brzinu rasta kristala možemo podeliti na spoljašnje i unutrašnje.

Spoljašnji faktori su oni koji mogu da utiču na prezasićenje na granici faze kristal i okolina. Tako da snižavanje temperature, povećanje pritiska ili koncentracije rastvora mogu uticati na brzinu procesa kristalizacije. Efekti na kvalitet dobijenih uzoraka mogu biti različiti što predstavlja problem o kojem se sada neće diskutovati. Još jedan bitan element predstavlja i faktor vezan za takozvane koncentracione struje. Kada deo supstance iz neposredne okoline čvrste faze iskristališe, koncentracija opada, pa bi proces kristalizacije mogao da se zaustavi, čak i da krene u suprotnom smeru. Stoga je neophodno da se strujanjem koncentracija u okolini kristala koji je u razvoju obnavlja. Ukoliko je to nemoguće postići u zadovoljavajućoj količini samodifuzijom, potrebno je obezbediti dejstvo i drugih spoljašnjih faktora.

Unutrašnji faktori određeni su prirodom konstituenata kristala i specifičnošću date kristalne konfiguracije tj. od hemijskog sastava i karakteristika kristalne rešetke. Svaki atomski konstituent svojim karakteristikama nosi i sopstvenu sposobnost razmene energije pri procesu kristalizacije. I rešetka ima sposobnost da višak oslobođene energije pri kristalizaciji (egzotermni proces) prenese na totalnu masu kristala. Iz ovog se može zaključiti da je brzina rasta kristala njegova prirodna karakteristika. Ukoliko se uzme u obzir i anizotropni karakter može se reći i da je brzina rasta prirodna karakteristika svake kristalne pljosni konkretnog kristala.

Svi ovi faktori takođe utiču na isti način i na brzinu reakcije, stoga je analogija očevidna.

4. KARAKTERISTIKE PROCESA RASTVARANJA HALKOGENIDNIH STAKALA

4.1. Stabilnost halkogenidnih stakala u hemijskim reagensima

Mnogobrojna eksperimentalna istraživanja izvedena na poluprovodničkim staklima ukazala su na velike mogućnosti praktične primene ovih stakala. Da bi se moglo govoriti o realnosti ovih očekivanja potrebno je izvršiti i ispitivanja koja bi pokazala koliko su ova stakla stabilna u odnosu na vlagu, kiseline i baze, što je sa gledišta primenljivosti u različitm uređajima izuzetno bitno.

Rastvorljivost je sposobnost materijala da se opire koroziji. Većina stakala je inertna i imaju visok nivo rezistencije na koroziju. Ranije se smatralo da se stakla ne rastvaraju, a kasnije je utvrđeno da je rastvorljivost od malog značaja [32]. Neke mehaničke i optičke fizičke veličine ugrožene su korozijom te je neophodno da se razmotre mehanizmi i vremenske zakonitosti u cilju kontrolisanja procesa.

Proces razgrađivanja stakla u agresivnim tečnostima može biti tipa rastvaranja i ispiranja (ekstrahovanja). Pri rastvaranju komponente stakla prelaze u rastvor u istim odnosima u kojima su bile u staklu, dok proces ekstrahovanja karakteriše mehanizam interakcije stakla sa vodom i kiselinama, izuzimajući H_2F_2. Pri ovom procesu u rastvor prelaze određene komponente. Za silikatna stakla to su uglavnom oksidi alkalnih i zemnoalkalnih elemenata.

Brzina rastvaranja CHG (chalcogenide glasses), u kiselinama i alkalnim medijima je proučavana od strane mnogih [3, 7, 25]. Mehanizam korozije stakla esencijalno zavisi od razmene jona [29, 30]. Još 1927. Kraus je zabeležio razmenu jona staklene vune tretirane u destilovanoj vodi. Razmena jona između rastvora soli i stakla proizvodi pukotine na površini. Joni srebra su izuzetci verovatno zbog bliske veličine jona natrijuma i srebra. Ovaj fenomen je kasnije bio veoma koristan u proizvodnji srebrnih stakala [31]. Razmena je delimično galvanska. Najverovatnije u procesima dolazi do zamene mesta jona. Privlačna sila ove razmene je kulonska. Charles je razvio ovu ideju i prezentovao koroziju kao funkciju razmene jona i jonsku difuziju tako da je degradacija staklaste strukture zavisna od jonskog karaktera stakla. Jonski građeni materijali, u kojima su čestice povezane daleko dosežnom elektrostatičkom kulonskom silom, rastvaraju se lakše (zahtevaju manju aktivacionu energiju tokom procesa rastvaranja E_a), nego kovalentna jedinjenja, pošto su čestice čvršće vezane (zahtevaju veću E_a). Brzina rastvaranja je ograničena brzinom difuzionih procesa u rastvorima, a u kovalentno građenim jedinjenjima je ograničena fizičko hemijskom reakcijom, na granicama između čvrste i tečne faze. Kako je ranije napomenuto, hemijska veza u CHG je praktično kovalentna. Jonske komponente hemijske veze su beznačajne.

Za rastvaranje stakala najčešće se koriste koncentrovani rastvori baza alkalnih metala, kao u ovom radu (NaOH je agresivniji od KOH), i rastvor fluorovodonične kiseline H_2F_2. Hidroksidi alkalnih metala su jaki agensi za staklo i u vodi su potpuno disosovani, što je predstavljeno jednačinom 4.1.:

$$MOH \rightarrow M^+ + OH^- \qquad 4.1.$$

U vodenom rastvoru fluorovodonik se ponaša kao slaba dvobazna kiselina što je prikazano reakcijom 4.2.:

$$H_2F_2 \rightarrow H^+ + HF_2 \rightarrow 2H^+ + F_2^{2-} \qquad 4.2.$$

Proces *dekapiranja* ili *nagrizanja* je specijalna obrada površine čvrstog tela u cilju:

- Obrazovanja zadatog reljefa, odstranjivanja površinskog sloja nakon površinske obrade ili čišćenja površine uzorka, jer atomi nečistoća i primesa na površini uzorka pri termičkoj obradi mogu da difunduju unutar uzorka i da izazovu trajne promene karakteristika kao što i same nečistoće na površini bitno utiču na elektrofizička svojstva poluprovodnika.
- Pripreme površine za metalografska ispitivanja, pri čemu se kao rezultat dobija povećanje optičkog kontrasta između različitih delova površine. To omogućuje da se posmatranjem pod mikroskopom odredi stepen homogenosti, fazni sastav, struktura delića, pojava makro i mikro defekata.

Tipovi procesa nagrizanja se prema načinu delovanja na površinu dele na: hemijsko, elektrohemijsko, termičko, jonsko i bojeno nagrizanje.

Značaj rastvorljivosti se ogleda i u mogućnosti stvaranja reljefa, pre svega kod halkogenidnih filmova, koji imaju izuzetno visoku primenu. Kada se delovi filma osvetle u velikom broju slučajeva dolazi do izmene energije kovalentnih veza, a kada se stavi u agresivnu sredinu, uočavaju se razlike u rastvorljivosti osvetljenih i neosvetljenih delova filma, te se ova osobina može iskoristiti u svrhu stvaranja zareza i generalno stvaranja željenih reljefa.

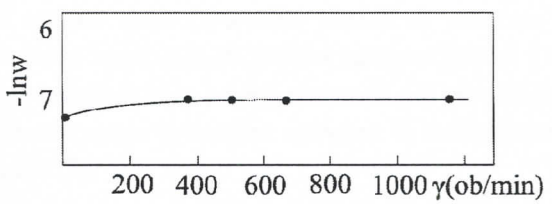
Kvantitativno se hemijska stabilnost najčešće izražava preko gubitka mase uzorka posle obrade u agresivnoj sredini za zadati vremenski interval ili selektivnim određivanjem komponenti koje su prešle u rastvor [22]. Ovaj gubitak mase omogućava da se odredi *brzina rastvaranja* uzorka kao mera njegove hemijske stabilnosti. Brzina rastvaranja čvrstog tela može se odrediti i preko *energije aktivacije* prelaza površinskih čestica čvrstog tela u rastvor pri interakciji sa česticama rastvarača. Energija aktivacije se definiše stepenom elastičnosti hemijskih veza i energijom veza čestica datog čvrstog tela [23].

Kada energija aktivacije ima malu vrednost, brzina rastvaranja je određena procesima difuzije produkata rastvaranja ili reagenata u sloju tečnosti u neposrednoj blizini čvrstog tela. Ukoliko je vrednost ove energije veća od $E_r \geq 40$kJ/mol, na brzinu rastvaranja presudno utiče brzina fizičko-hemijskih reakcija na granici razdvajanja faze. Intenzitet mešanja rastvora imaće uticaj na brzinu rastvaranja samo u prvom slučaju.

Halkogenidni staklasti poluprovodnici su stabilni u odnosu na vodu, vodenu paru, vazduh i uglavnom se ne rastvaraju u kiselinama. Proces rastvaranja u bazama se može podeliti u četiri faze:

- Dovođenje rastvarača na površinu materijala koji se rastvara
- Interakcija rastvarača sa površinskim slojem uzorka, što je najčešće jednosmerna solvatacija jona, molekula ili strukturnih jedinica raspoređenih na površini
- Prelazak ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu
- Odvođenje rastvorenog materijala duboko u rastvor.

Rastvaranje halkogenidnih stakala u bazama, u osnovi se određuje brzinom heterogene hemijske reakcije na površini uzorka. Reakcije uzajamnog dejstva površinskih čestica čvrstih tela sa rastvaračem i hidratacija produkata tog uzajamnog dejstva koje se odvijaju pri rastvaranju čvrstih tela kinetički su povezane sa procesima difuzije rastvarača iz rastvora ka površini čvrstog tela i difuzije hidratizovanih produkata u rastvarač. Kako proces difuzije (četvrta faza) ne utiče na rastvorljivost halkogenidnih stakala, mešanje rastvora nema uticaj na brzinu rastvaranja. Na osnovu eksperimenata je utvrđeno da je brzina rastvaranja halkogenidnih stakala nezavisna od intenziteta mešanja rastvora, te se može reći da ona imaju visoku energiju aktivacije[24].



Slika 4.1. Zavisnost brzine rastvaranja stakla $AsS_{1.5}$ od intenziteta mešanja rastvora (γ)

Brzina rastvaranja halkogenidnih stakala u rastvorima baza je veoma mala i kreće se u intervalu od 10^{-3} do 10^{-5} $molm^{-2}s^{-1}$ [7].

Postoji korelacija između reda reakcije i sastava tj. kompozicije stakla. U zavisnosti od strukture i sastava stakala varira i hemijska stabilnost istih, tj. brzina rastvorljivosti. Stakla sistema As-S su najmanje stabilna pri tretiranju u baznom rastvoru. Mehanizam rastvaranja As_2S_3 i As_2Se_3 u baznim rastvorima se vezuje za sposobnost atoma arsena, sumpora i selena da formiraju anjone promenljivog sastava. Rastvaranje As_2S_3 i As_2Se_3 u bazama se može predstaviti sledećim reakcijama:

a) u bazi

$$As_2S_3+6KOH\rightarrow K_3AsS_3+K_3AsO_3+3H_2O \qquad 4.3.$$

b) u amonijaku

$$As_2S_3+6NH_4OH\rightarrow (NH_4)_3AsO_3+(NH_4)_3AsS_3+3H_2O \qquad 4.4$$

c) u sulfidima alkalnih metala

$$As_2S_3+3Na_2S\rightarrow 2Na_3AsS_3 \qquad 4.5.$$

U već prethodno ispitivanim trokomponentnim sistemima As-Ge-S i As-Ge-Se utvrđena je povišena hemijska stabilnost i visoka energija aktivacije [7]. Pokazalo se da su hemijski najstabilnija stakla $AsSe_{1.5}Ge_{1.5}$ i $AsS_{1.5}Ge_{1.5}$ koja se ne rastvaraju čak ni u 15N rastvoru baze NaOH. Dobijeni rezultati su ukazivali na povećanu stabilnost stakala kod kojih je procenat germanijuma veći. Legiranjem As-S i As-Se germanijumom se takođe postigla veća stabilnost sistema. Povišena hemijska stabilnost selenidnih stakala je povezana sa čvrstinom prostorno trodimenzionalnih $AsSe_{3/2}$ u poređenju sa trigonalno lančanom strukturom $AsS_{3/2}$, a takođe i sa većim jonskim karakterom hemijske veze As-S u odnosu na As-Se [7].

Bitno drugačiji karakter na hemijsku stabilnost selenida arsena ima uvođenje joda u poluprovodničko staklo. Uticaj joda na hemijsku stabilnost uslovljen je njegovim položajem u VII grupi Periodnog sistema i s^2p^5 elektronskom konfiguracijom. Jod je sposoban da difunduje u prostornu rešetku selenida arsena, pritom se narušava neprekidnost rešetke stakla i stvaraju se prekidni lanci, čiji su krajevi zasićeni jodom [7]. U koncentrovanim bazama sistem $AsSe_xI_y$ se raspada brzo i neravnomerno. Od površine stakla se otkidaju celi „blokovi", koji se zatim rastvaraju u baznom rastvoru. U razblaženim rastvorima baza ovi sistemi se sporo rastvaraju [7].

4.2. Uticaj temperature na brzinu rastvaranja

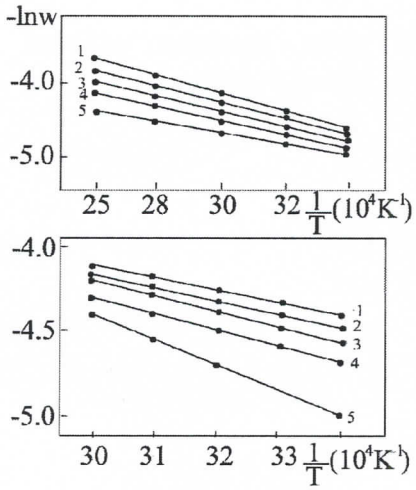
Izuzetno je značajno da se ukaže i na vezu između temperature rastvarača i brzine procesa rastvaranja.

Utvrđeno je da izraz za brzinu rastvaranja ima eksponencijalni karakter dat jednačinom [3]:

$$w = C_a e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad 4.6.$$

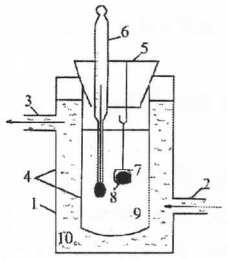
gde je E_a energija aktivacije, C_a predeksponencijalni koeficijent, R univerzalna gasna konstanta, a T apsolutna temperatura.

Ako se grafički predstavi brzina rastvaranja u funkciji od temperature, pokazuje tipičnu zavisnost prikazanu na slici 4.2. Ispitivanje temperaturske zavisnosti brzine rastvaranja omogućava izračunavanje aktivacione energije E_a i predeksponencijalni koeficijent koji figuriše u izrazu 4.3., određivanjem koeficijenta pravca, tj. nagiba prave *lnw=f(1/T).*



Slika 4.2. Temperaturska zavisnost brzine rastvaranja stakala sistema Ge-As-S-I:
$(AsSI)_x(GeS_2)_{1-x}$ u 1N NaOH (gore)
$(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ u 5N NaOH (dole)

Rastvaranje stakala u koncentrovanim rastvorima u nekom određenom intervalu temperature se može vršiti u elektrohemijskoj ćeliji. Na slici 4.3. je prikazana šema jednog takvog eksperimenta gde se uzorak rastvara u natrijum hidroksidu na temperaturama u okviru od 275 do 351 K. Za bolje temperaturno kontrolisanje procesa i uticaja temperature se koristi magnetski mikser koji se okreće frekvencijom od 250 ob/min. Uzorci se stavljaju u žičanu posudu, inertnu na rastvor u ispitivanom temperaturnom intervalu. Nakon postizanja ravnoteže *t=const* žičana posuda sa uzorkom se stavlja u elektrohemijsku ćeliju. Za određivanje brzine reakcije se koristi formula 3.6., a energija aktivacije je određena iz nagiba prave formulom 3.4. tj sa grafika zavisnosti *lnw=f(1/T).*



Slika 4.3. 1- elektrohemijska ćelija; 2 i 3 – ulazni i izlazni otvor; 4-unutrašnji i spoljašnji zidovi ćelije; 5- gumena posuda sa držačem; 6-precizni termometar; 7-inertna metalna korpa; 8-ispitivani uzorak; 9- rastvor; 10- tečnost za zagrevanje (hlađenje)

Za karakterizaciju hemijske stabilnosti stakla u rastvorima pri visokim temperaturama i pritiscima, pored gubitka mase, određuje se i dubina razrušenog sloja i karakter razorene površine.

5. BRZINA RASTVORLJIVOSTI STAKALA TIPA $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ U KOH

5.1. Priprema uzoraka i specifičnosti eksperimentalnih merenja

Za određivanje hemijske stabilnosti stakala sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ korišćena je metoda koja se bazira na merenju promena mase i površine uzorka prilikom tretiranja u agresivnoj sredini. Ova metoda zahteva da uzorak bude pravilnog geometrijskog oblika kako bi se mogle lako pratiti promene dimenzija uzorka. U ovom radu uzorci su pripremani u obliku kvadra.

Među sintetisanim uzorcima odabrani su komadi dovoljne veličine, čija se dalja obrada sastojala u brušenju pomoću abraziva različite krupnoće zrna. Brušenje se izvodi na staklenoj ploči na kojoj je prethodno, korišćenjem vode i praha abraziva, pripremljena pasta. Najpre je vršena gruba obrada (velika krupnoća zrna), a potom fina obrada abrazivima čija je krupnoća zrna manja.

Da bi se dobili pravilni geometrijski oblici (kvadar), sa međusobno paralelnim stranama, prilikom brušenja korišćen je odgovarajući metalni držač koji se sastoji od dva koaksijalna cilindra. Uži, masivni cilindar prečnika 30mm prolazi kroz šupljinu većeg cilindra prečnika 60mm. Prečnik šupljine većeg cilindra odgovara prečniku užeg cilindra. Prilikom obrade uzorak se lepi pomoću neutralnog lepka (Salol) na ravnu površinu užeg cilindra. Nakon obrade uzorak je odlepljivan pomoću acetona koji rastvara lepak.

Uzorci pripremljeni na opisan način korišćeni su za utvrđivanje zavisnosti hemijske stabilnosti, odnosno brzine rastvaranja stakala tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ od međusobnog odnosa Sb i As kao i od jačine vodenog rastvora baze KOH. Merenja su izvršena na sastavima sa x=0, 7, 22. Jačine baza bile su 0.5N, 1N i 2N.

Brzina rastvorljivosti određena je korišćenjem već pomenute relacije 3.6.:

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

gde je $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ promena mase uzorka Δm za vreme rastvaranja Δt, M je molarna masa uslovne hemijske jedinice, a S površina uzorka.

Eksperiment se odvijao na sledeći način: prvo su izmerene početne dimenzije i početna masa uzorka. Merenje dimenzija izvršeno je sa preciznošću od 10^{-5}m mikrometarskim zavrtnjem, dok je merenje mase izvršeno pomoću analitičke vage Mettler B-6 sa tačnošću od $5 \cdot 10^{-8}$kg. Nakon toga, uzorak je tretiran u bazi u vremenskom intervalu od 10s, a potom je vađen iz baze i stavljan u destilovanu vodu radi prekidanja hemijske

reakcije. Nakon ovog postupka uzorak je sušen i ponovo su izvršena merenja mase i dimenzija. Merenja su ponavljana deset puta, pri čemu je uzorak tretiran u rastvoru baze 0.5N, a potom je postupak ponavljan na istom komadu uzorka za jačine baze 1N i 2N.

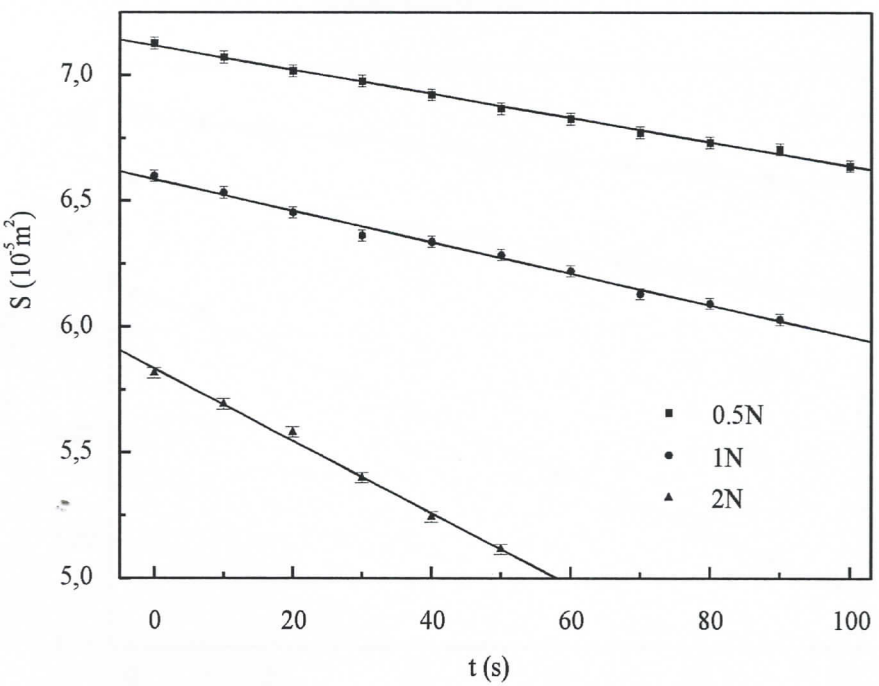
Površina uzorka je na osnovu izmerenih dimenzija pomoću mikrometarskog zavrtnja visine (a), širine (b) i debljine (c), računata po formuli:

$$S = 2(ab + bc + ac)$$

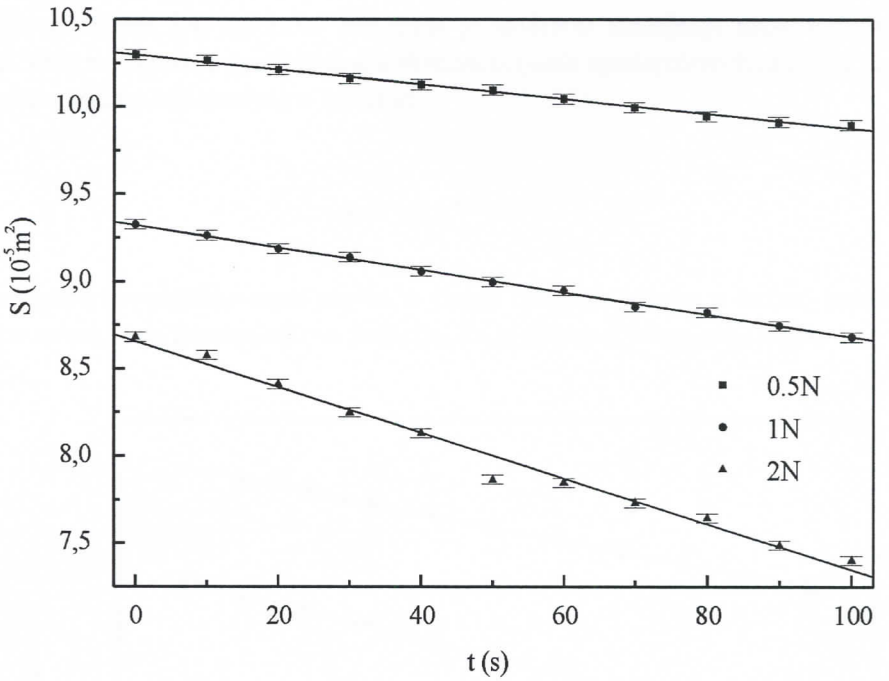
5.2. Rezultati

Tokom ispitivanja brzine rastvorljivosti uočeno je obojenje rastvora nijansama crvenkaste boje pa do sivkaste, u zavisnosti od sastava uzorka i koncentracije rastvora. Uzorci sa manjim udelom antimona su tamno crvene boje, dok je uzorak sa najvećim udelom antimona metalno sive boje.

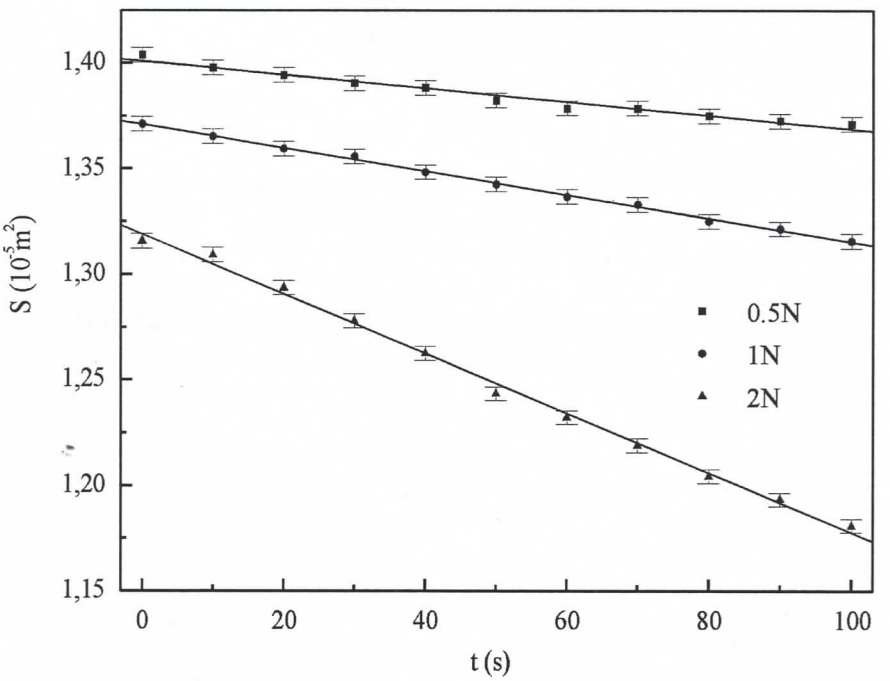
Na slikama 5.1., 5.2. i 5.3 prikazane su promene površina uzoraka kao funkcije od vremena u sve tri jačine vodenih rastvora kalijum hidroksida.



Slika 5.1. Promena površine uzorka $As_{37}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije



Slika 5.2. Promena površine uzorka $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije

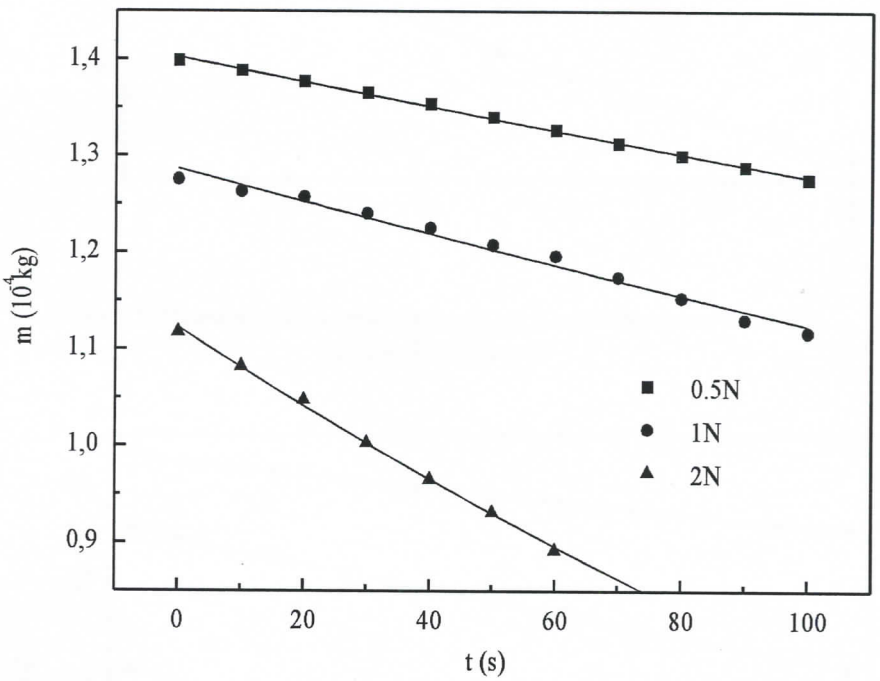


Slika 5.3. Promena površine uzorka $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije

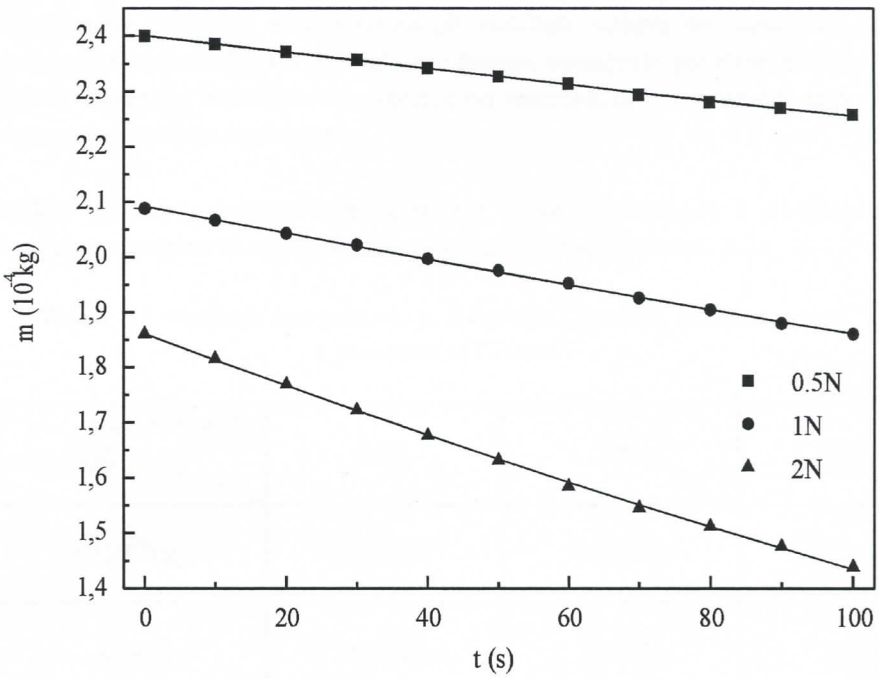
Na graficima 5.4, 5.5 i 5.6 prikazana je zavisnost smanjenja mase u funkciji od vremena. Ova zavisnost je aproksimirana eksponencijalno opadajućom funkcijom, saglasno uobičajenom načinu koji se sreće u literaturi:

$$m = m_0 e^{\frac{-t}{k_1}} \qquad 5.1.$$

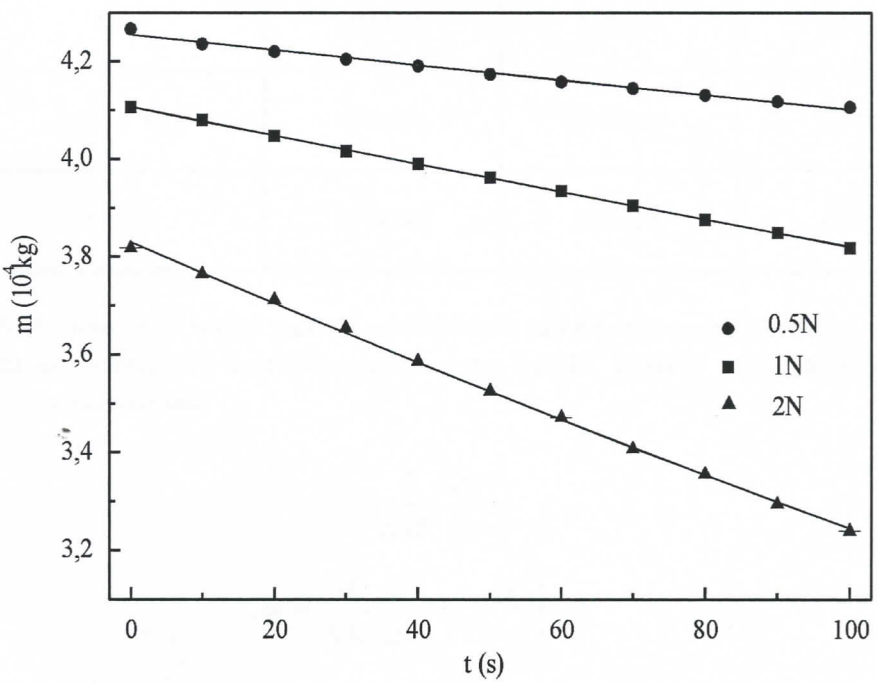
gde je m masa, m_0 početna masa uzorka, t vreme tretiranja uzorka u baznoj sredini, a k_1 parametar se određuje fitovanjem ove funkcije, što je rađeno u programu Origin.



Slika 5.4. Promena mase uzorka $As_{37}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije



Slika 5.5. Promena mase uzorka $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije



Slika 5.6. Promena mase uzorka $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima KOH različite koncentracije

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata uočava se saglasnost sa ranije dobijenim rezultatima na sličnim sistemima, odnosno smanjenje površine uzorka može se aproksimirati linearnom funkcijom u zavisnosti od vremena, dok se promena mase odlikuje blagom eksponencijalnom zavisnošću.

Nakon grafičkog prikazivanja zavisnosti mase od vremena i fitovanja iste na eksponencijalnu, dobijene su vrednosti konstanti m_0 i k_1 prikazane u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Vrednosti konstanti m_0 i k_1 dobijenih iz fitovanja smanjenja mase u zavisnosti od vremena

at%	koncentracija / parametri	0.5N	1N	2N
Sb_0	$m_0[10^{-6}kg]$	140.2(2)	128.7(4)	112.2(3)
	$k_1[s]$	1071(16)	739(33)	267(5)
Sb_7	$m_0[10^{-6}kg]$	240.1(2)	209.1(2)	186.2(2)
	$k_1[s]$	1602(30)	858(10)	384(2)
Sb_{22}	$m_0[10^{-6}kg]$	425,6(3)	410.7(3)	383.0(3)
	$k_1[s]$	2713(80)	1382(22)	603(5)

S obzirom da se brzina reakcije može izraziti kao promena mase u jedinici vremena podeljena sa površinom i molarnom masom datog uzorka, funkcija dobijena iz fitovanja mase je diferencirana kao:

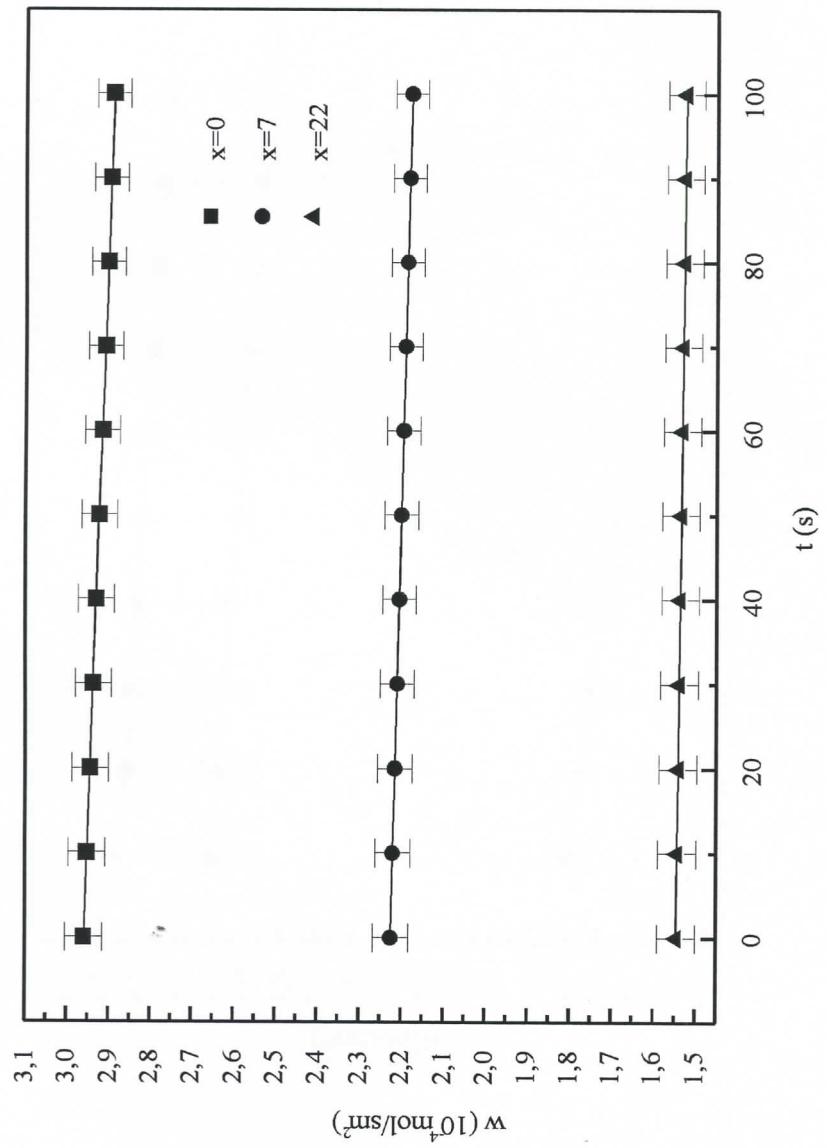
$$w = \frac{1}{SM}\frac{dm}{dt} \tag{5.2.}$$

$$w = \frac{1}{SM}\frac{d}{dt}\left(m_0 e^{\frac{t}{k_1}}\right) \tag{5.3.}$$

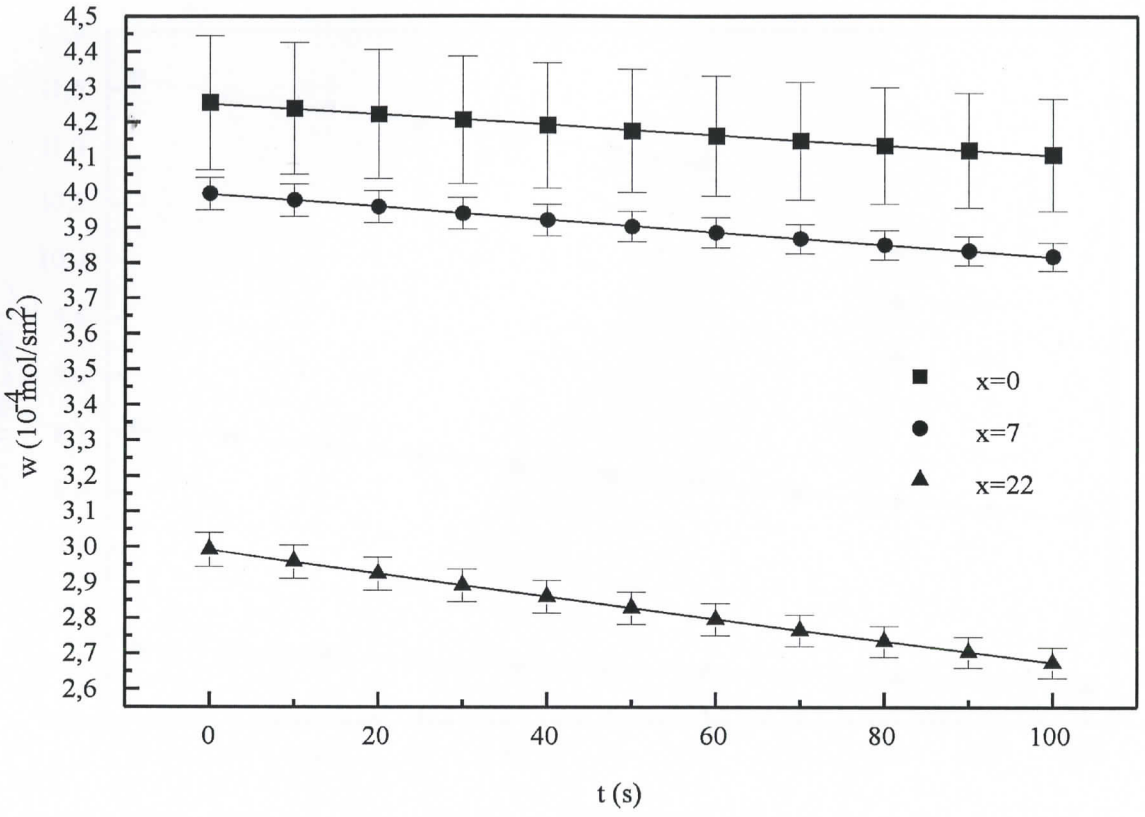
$$w = -\frac{1}{SM}\frac{m_0}{k_1}e^{\frac{-t}{k}} \tag{5.4.}$$

Negativan predznak u izrazu 5.4. ima fizički smisao jer dolazi do smanjenja mase tokom tretiranja uzoraka u agresivnoj sredini, o čemu treba voditi računa, ali su prilikom crtanja grafika uzimane apsolutne vrednosti. Vidi se da i brzina reakcije ima eksponencijalni karakter i da njene vrednosti opadaju sa povećanjem vremena, baš kao i kod mase. Vrednosti konstanti m_0 i k_1 su date u tabeli 5.1.

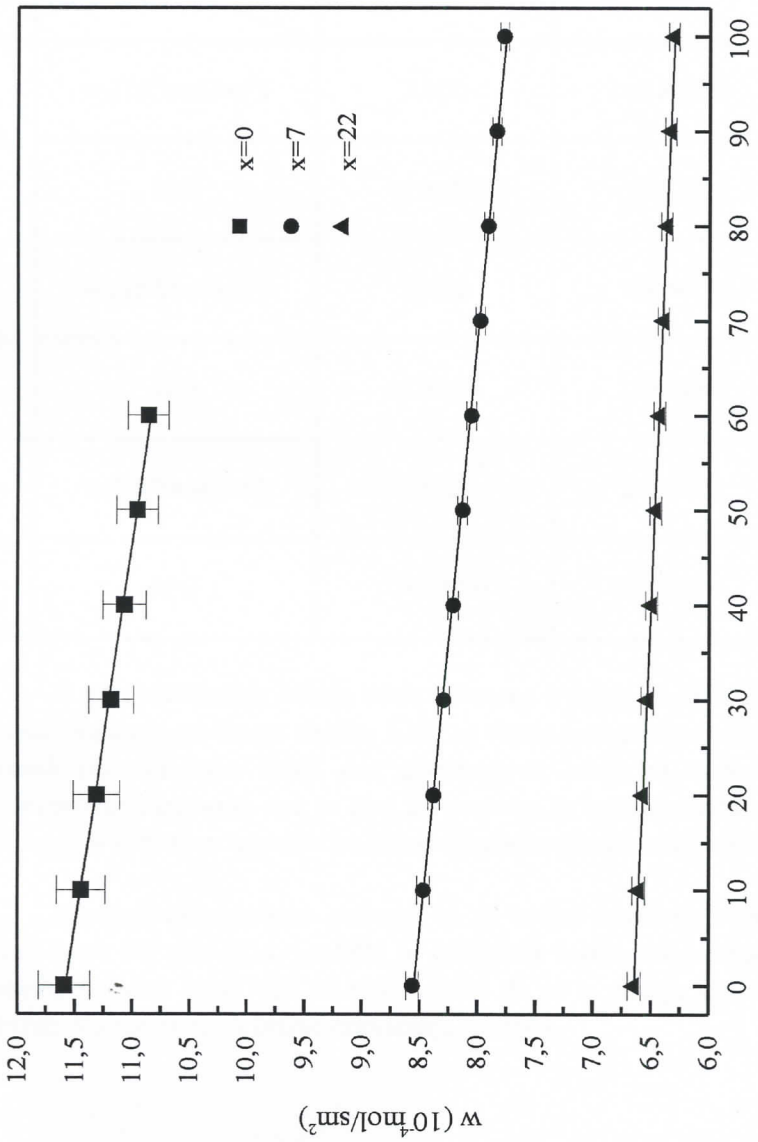
Grafički prikazi brzina rastvaranja u zavisnosti od vremena su prikazane na slikama 5.7., 5.8. i 5.9.



Slika 5.7. Zavisnost brzine rastvaranja stakla tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ u 0.5N vodenom rastvoru KOH od vremena



Slika 5.8. Zavisnost brzine rastvaranja stakla tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ u 1N vodenom rastvoru KOH od vremena



Slika 5.9. Zavisnost brzine rastvaranja stakla tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ u 2N vodenom rastvoru KOH od vremena

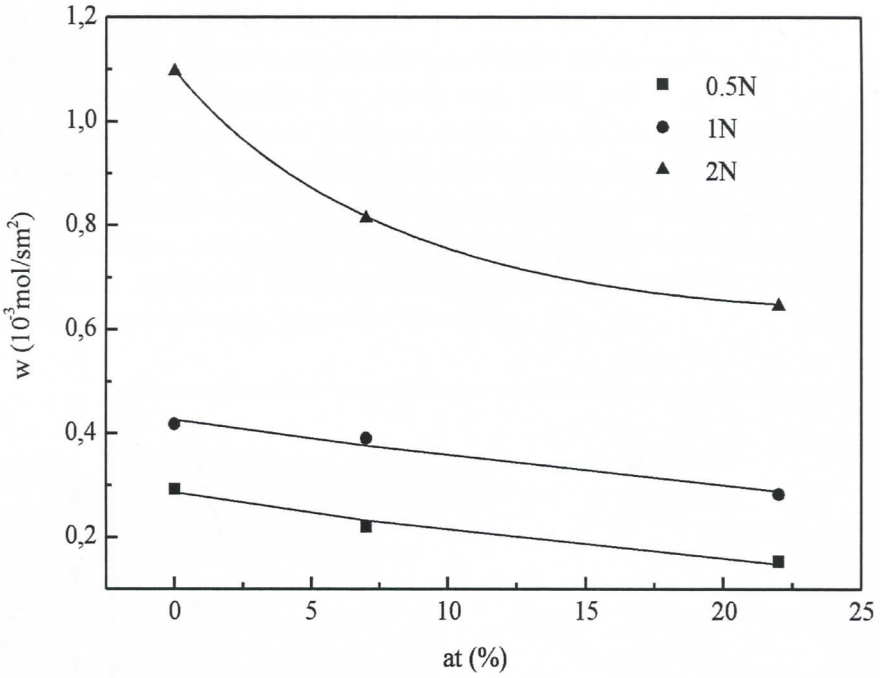
U tabeli 5.2. su prikazane vrednosti konstanti w_0 i k, dobijene iz fitovanja brzine reakcije u zavisnosti od mase na eksponencijalnu funkciju.

Tabela 5.2. Vrednosti konstanti w_0 i k dobijenih iz fitovanja brzine reakcije u zavisnosti od vremena

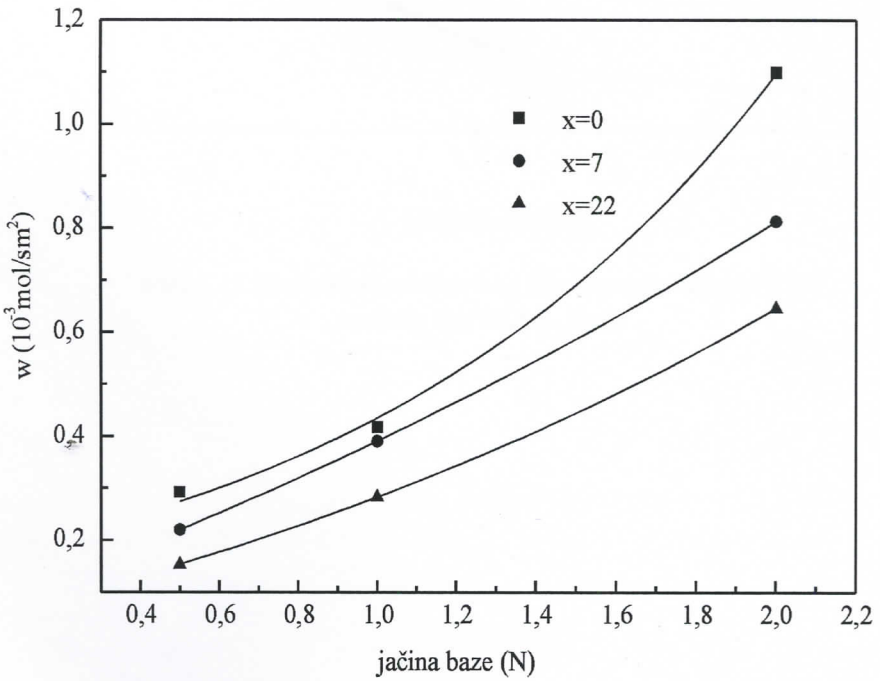
at%	koncentracija / parametri	0.5N	1N	2N
Sb_0	$w_0[10^{-4}mol/sm^2]$	2,9(2)	4,2110(7)	11,267(5)
	k[s]	4191(23)	2811(23)	919(15)
Sb_7	$w_0[10^{-4}mol/sm^2]$	2,22(2)	3,9940(7)	8,510(6)
	k[s]	4811(41)	2200(136)	1032(13)
Sb_{22}	$w_0[10^{-4}mol/sm^2]$	1,55(2)	2,9910(5)	6,620(6)
	k[s]	7396(140)	891(4)	1900(56)

U cilju istraživanja uticaja udela antimona u staklu na brzinu rastvaranja, grafički je predstavljena ova zavisnost na slici 5.10. za vreme rastvaranja t=50s. U slučaju 0.5N i 1N vodenih rastvora baze KOH ova zavisnost se može sa zadovoljavajućom tačnošću aproksimirati linearnom, dok je kod 2N rastvora ta tačnost znatno manja, i zavisnost se aproksimira sa boljom tačnošću rastućom eksponencijalnom funkcijom.

Rezultati eksperimenta pokazali su da brzina rastvaranja stakla raste sa porastom jačine baze. Na slici 5.11. grafički je prikazana brzina rastvaranja u funkciji od jačine vodenog rastvora baze, gde se može uočiti da je u pitanju eksponencijalni porast ove veličine. Vreme merenja brzine rastvaranja je t=50s.

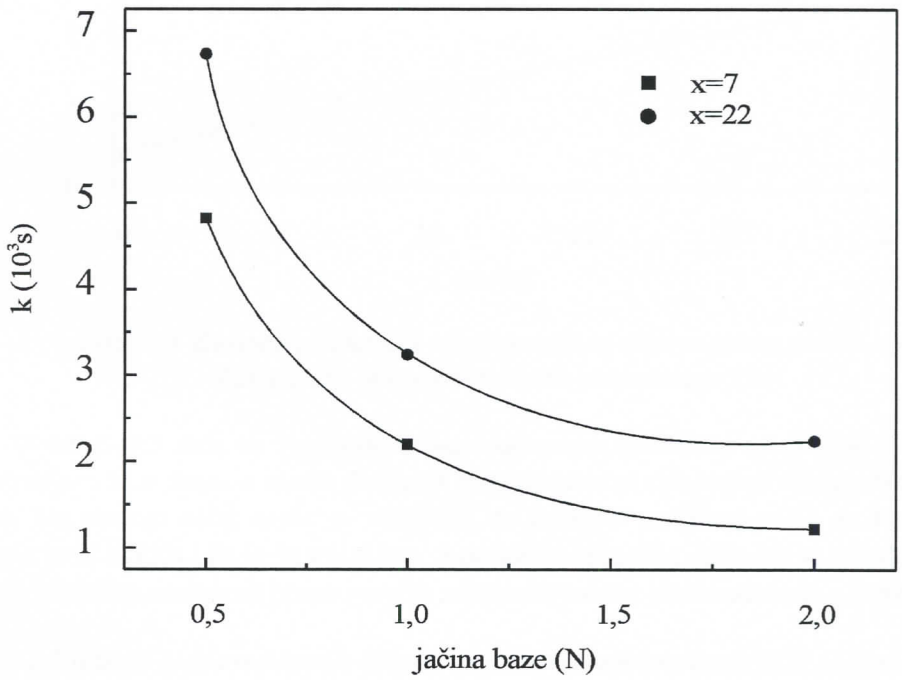


Slika 5.10. Zavisnost brzine reakcije od procentualnog udela antimona za različite koncentracije KOH

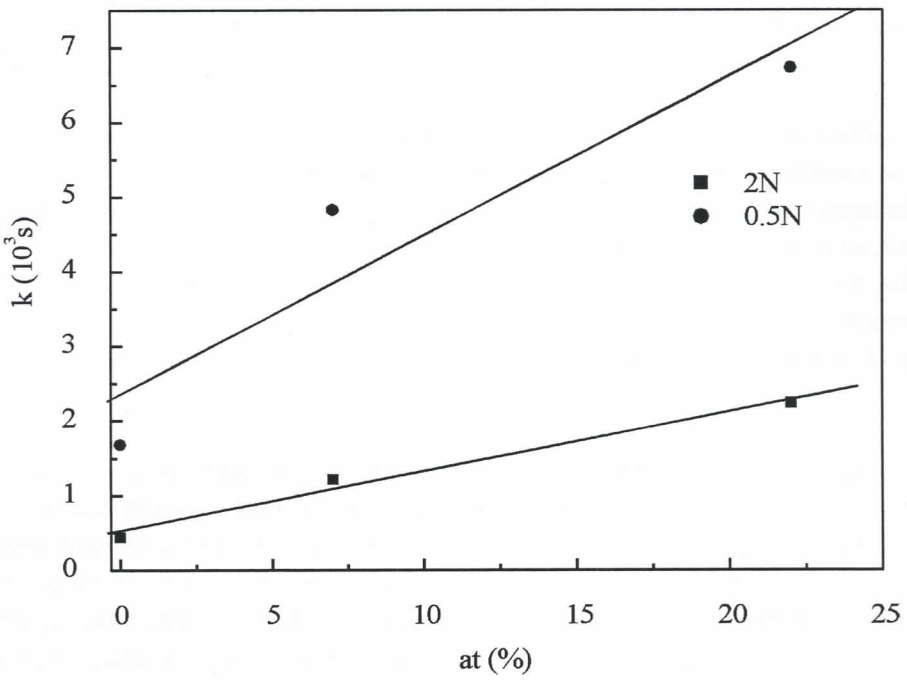


Slika 5.11. Zavisnost brzine rastvaranja od jačine baze za stakla sastava $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$

Vrednost parametra *k* koji figuriše u formuli 5.4. je dobijena fitovanjem brzine rastvaranja u zavisnosti od vremena na eksponencijalno opadajuću funkciju. Na slici 5.12. prikazana je zavisnost parametra *k* od jačine baze KOH, dok je na slici 5.13. prikazana zavisnost istog od udela antimona u sastavu stakala tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$. Funkcija prikazana na grafiku na slici 5.12. opada sa porastom koncentracije rastvora i ima eksponencijalni karakter, dok se funkcija sa slike 5.13. može predstaviti linearnom zavisnošću. Posmatrajući ove grafikone, uočava se da je zavisnost parametra *k* od jačine baze moguće aproksimirati eksponencijalnom funkcijom. Zavisnost parametra *k* od procentualnog udela antimona u sastavu stakla je aproksimirana linearnom zavisnošću.



Slika 5.12. Zavisnost parametra k od koncentracije rastvora KOH za stakla tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$



Slika 5.13. Zavisnost parametra k od procentualnog udela antimona u staklu tipa $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ za rastvore različitih koncentracija KOH

U tabeli 5.3 date su vrednosti brzine rastvaranja ispitivanih uzoraka u različitim koncentracijama baze. Jasno se zapaža da brzina reakcije raste sa opadanjem udela antimona u sastavu. Na osnovu ovog može se zaključiti da antimon pozitivno utiče na hemijsku stabilnost ovih stakala i da je taj uticaj jači sa porastom njegovog udela što se takođe može uočiti na graficima zavisnosti brzine reakcije od procentualnog udela antimona u staklu.

Tabela 5.3. Vrednosti brzina rastvaranja uzoraka u različitim koncentracijama KOH za vreme t=10s

Uzorak	w_0[mol/sm^2]		
	0.5N	1N	2N
$Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$	$1.55\ 10^{-4}$	$2.99\ 10^{-4}$	$6.65\ 10^{-4}$
$Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$	$2.22\ 10^{-4}$	$4.00\ 10^{-4}$	$8.56\ 10^{-4}$
$As_{37}S_{48}I_{15}$	$2.96\ 10^{-4}$	$4.25\ 10^{-4}$	$1.16\ 10^{-3}$

Sa slike 5.10. se vidi da brzina reakcije linearno opada sa povećanjem procentualnog udela antimona za rastvore baze KOH koncentracije 0.5N i 1N, dok je opadanje brzine reakcije za slučaj rastvora baze 2N eksponencijalno. Takođe, grafički je prikazan uticaj antimona na veličinu vremenskog parametra *k* (slika 5.13.), gde se vidi da ovaj parametar linearno raste za koncentracije rastvora baze 0.5N i 2N. Sa iste se zaključuje da je ova linearna zavisnost ustanovljena sa većom tačnošću za koncentraciju rastvora 2N. Za stakla $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$ i $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$ sa grafika na slici 5.12. uočljivo je da se njihova zavisnost

parametra k od jačine rastvora baze može predstaviti eksponencijalno opadajućom funkcijom.

Izmenom sastava dolazi do menjanja pojedinih strukturnih jedinica u matrici stakla. Poznato je da je As_2S_3 [25] izgrađen od trigonalnih piramidalnih jedinica baš kao i Sb_2S_3, te se može pretpostaviti da je regrupisanje trigonalne piramide Sb_2S_3 znatno komplikovanije [26]. Veze Sb-S-I su slabije u odnosu na veze Sb-S kao i veze As-S-I u odnosu na As-S, jer jod dovodi do uvećanja jonskog udela u hemijskoj vezi [10]. I ovo bi moglo biti jedno od potencijalnih objašnjenja ovakvog ponašanja materijala u agresivnoj sredini. Rastvaranje amorfnih dvokomponentnih sistema As_2S_3 je povezano sa sposobnošću atoma As i S da formiraju anjone promenljivog sastava [27].

Da bi se nešto više moglo reći o hemijskoj stabilnosti ovih stakala potrebno je izvršiti dodatna merenja, kako na više uzoraka iz sistema ovog sastava tako i u jačim rastvorima kalijum hidroksidne baze. U cilju daljeg istraživanja hemijske stabilnosti ovog sistema moglo bi se pristupiti merenjima na nekim određenim temperaturama i utvrditi uticaj temperature na brzinu reakcije. Ukoliko bi se posedovale informacije šta se dešava na određenoj temperaturi ili u određenom intervalu temperature, mogla bi se izračunati i neka termodinamička veličina kao npr: energija aktivacije. Takođe bi se u daljem radu mogao eventualno izračunati red reakcije i utvrditi njen mehanizam.

6. ZAKLJUČAK

Ispitana su tri uzorka iz sistema Sb(As)-S-I sa ciljem da se ispita uticaj variranja odnosa antimona i arsena u sastavu stakala na hemijsku stabilnost ovih materijala.

Izvršena su merenja na osnovu kojih je određena brzina rastvorljivosti halkogenidnih materijala $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ u vodenim rastvorima baza KOH različitih koncentracija (0.5N, 1N, 2N). Dobijeni rezultati se mogu tumačiti na sledeći način.

Grafici površine su linearno zavisni od vremena tretiranja uzorka u bazi. Nagib prave se povećava sa koncentracijom rastvora, što naravno direktno sledi iz činjenice da se površina uzorka smanjuje.

Grafici mase ukazuju na eksponencijalno opadajuću prirodu pojave. Sa porastom jačine baze masa se brže smanjuje tj. više dolazi do izražaja eksponencijalni karakter krive.

Pomoću dobijenih rezultata promena mase, u programu Origin urađen je fit na eksponencijalnu funkciju tipa

$$m = m_0 e^{\frac{-t}{k_1}}$$

iz koje su dobijene vrednosti parametara m_0 i k_1. Tok funkcije pokazuje da će ukoliko je vreme trajanja reakcije jednako vrednosti parametra k_1 masa uzorka opasti e puta u odnosu na početnu masu. Diferencirajući ovako dobijenu funkciju po vremenu i deleći je sa površinom uzorka i molarnom masom istog, dobijen je izraz za brzinu rastvaranja stakala u koji su uvrštene vrednosti parametara m_0 i k_1 i dobijene njene vrednosti. Grafički prikaz ukazuje da funkcionalna zavisnost brzine rastvaranja od vremena za ova stakla ima veoma blag eksponencijalni karakter, što je u skladu sa činjenicom da se brzina rastvaranja smanjuje u toku vremena zbog zasićenja rastvora. Fitovanje i brzine reakcije na eksponencijalnu funkciju istog tipa omogućilo je dobijanje vrednosti novih parametara w_0 i k koji figurišu u dobijenom izrazu.

Sva tri uzorka su pokazala relativno mali stepen rastvorljivosti. Brzina rastvaranja stakala $Sb_7As_{30}S_{48}I_{15}$ i $Sb_{22}As_{15}S_{48}I_{15}$ u sve tri koncentracije rastvora baze KOH opada, dok se same vrednosti brzine povećavaju sa povećanjem jačine rastvora. Staklo $As_{37}S_{48}I_{15}$ se ponaša drugačije. U jednonormalnom rastvoru ima iste karakteristike kao i prethodna dva uzorka, dok u rastvorima 0.5N i 2N brzina reakcije vidno raste.

Konačno, moglo bi se zaključiti da su ispitivanja uticaja sadržaja antimona u neuređenoj strukturnoj mreži na hemijsku stabilnost ovih materijala, pokazala da sa porastom njegovog udela u sastavu opada brzina rastvorljivosti, odnosno da ovaj element pozitivno utiče na hemijsku stabilnost sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$.

6. LITERATURA

[1] Samuel Glasstone, „Textbook of physical chemistry", Lancaster press, INC., United States of America, 1967.

[2] С. А. Костылев, В. А. Шкут, „Электронное переключение в аморфных полупроводниках", Науковая думка, Киев, 1978.

[3] А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, А. А. Кикинеши, Д. Г. Семак, „Сложные стеклообразные халкогенидыи", Выцшая школа, Львов, 1987.

[4] Г. Штрбац, Дипломски рад, Универзитет у Новом Саду, 2002.

[5] Г. Штрбац, Магистарски рад, Универзитет у Новом Саду, 2007.

[6] Д. М. Петровић, С. Р. Лукић, „Експериментална физика кондензоване материје", Унивезитет у Новом Саду, 2000.

[7] З. А. Борисова, „Химия стеклообразных полупроводников", Ленинградский университет, 1972.

[8] Д. Н. Наследов, Изв. АН СССР, 5, 4, 470, 1941,; Д. Н. Наследов, Е. Н. Малышев, ЖТФ, 16, 1127, 1946.

[9] Л. А. Байдаков, З. У. Борисова, Р. Л. Мюллер,ЖПХ, 33, 2486, 1961.

[10] M. A. Popescu, „Non-Crystalline chalcogenides", National Institute of Materials physics, Bucharest, Romania, 2002

[11] S. S. Flaschen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Amer. Cer. Soc., 42, 450, 1959.; 43, 274, 1960.

[12] Л. М. Беляев, В. А. Ляховицкая, Г. Б. Нетесов, В. М. Мохосоев, С. М. Алейкина, Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, 1, 12, 1965.

[13] Ф. Скубан, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, 2007.

[14] И. Бајаловић, „Основи физичке хемије", Универзитет у Београду, 1968.

[15] W. J. Moore, „Physical chemistry", PRENTICE-HALL, INC., United States of America, 1955.

[16] В. В. Химинец, Квантовая электроника, 24, 84, 1983.

[17] Г. З. Виноградова, „Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах", Наука, Москва, 1984.

[18] P. T. Seargent, R. Roy, Mat. Res. Bull., 3, 265, 1968.

[19] С. Р. Лукић, Д. М. Петровић, „Сложени аморфни халкогениди", Графо Атеље, Нови Сад, 2002.

[20] D. M. Petrović, S. R. Lukić, M. I. Avramov, J. Mater. Sci. Lett., 5, 290-292, 1986.

[21] Я. А. Угай, „Введение б химию полупроводников", Высшая школа, Москва, 1975.

[22] С. Р. Лукић, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, 1991.

[23] D. W. Bullett, Phys. Rev. B. 14, 1683, 1976.

[24] Г. М. Орлова, Л. И. Тихомирова, ЖОХ, 35, 1336, 1965.

[25] В. В. Химинец, Квантовая электроника, 23, 64, 1982.

[26] А. И. Попов, Н. И. Михалев, Сб. Докл. Межд. Конф., „Аморфные полупроводники-82", Бухарест, 208-210, 1982.

[27] И. И. Туяница, „Исследование оптической записи на слоях халькогенидов мышяка“, Авт. дис. канд. физ-мат. наук, Киев, 1982.

[28] Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, В. Г. Рубцов, УФЖ, 18, 6, 915, 1973.

[29] R. W. Douglas, T. M. M. El-Shamy, „Reaction of glasses with aqueous solutions“, J. Am. Ceram. Soc., 50, 1, 1967.

[30] D. M. Sanders, L. L. Hench, „Mechanisms of glass corozion“, J. Am. Ceram. Soc., 56, 373, 1973.

[31] I. J. McColm, „Ceramic science for Materials Technologists“, University of Bradford, 1983.

[32] Б. Т. Коломиец, В. М. Любин, В. П. Шило, ФХС, 4, 3, 351, 1978.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: **RBR**	
Identifikacioni broj: **IBR**	
Tip dokumentacije: **TD**	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: **TZ**	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: **VR**	Diplomski rad
Autor: **AU**	Ljiljana Ćurčić
Mentor: **MN**	dr Svetala Lukić, redovni profesor, PMF, Novi Sad
Naslov rada: **NR**	Uticaj antimona na hemijsku stabilnost halkogenidnih stakala iz sistema As(Sb)-S-I
Jezik publikacije: **JP**	srpski (latinica)
Jezik izvoda: **JI**	srpski/engleski
Zemlja publikovanja: **ZP**	Srbija
Uže geografsko područje: **UGP**	Vojvodina
Godina: **GO**	2008
Izdavač: **IZ**	Autorski reprint
Mesto i adresa: **MA**	Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Fizički opis rada: **FO**	(7/37/0/3/7/15/0)
Naučna oblast: **NO**	Fizika
Naučna disciplina: **ND**	Fizika čvrstog stanja i kondenzovane materije
Predmetna odrednica/ ključne reči: **PO**	halkogenidna stakla, hemijska stabilnost
UDK	
Čuva se: **ČU**	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
Važna napomena: **VN**	nema
Izvod: **IZ**	U cilju karakterizacije hemijske stabilnosti izvršena su merenja koja su omogućila određivanje brzine rastvorljivosti ovih materijala u vodenim rastvorim baza različitih koncentracija (0.5N, 1N, 2N). Ispitivani materijali iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ pokazuju mali stepen rastvorljivosti u odnosu na rastvore baze KOH, tj. njihove brzine rastvorljivosti imaju male vrednosti. Dobijeni rezultati ukazuju da funkcionalna zavisnost brzine rastvaranja od vremena za ova stakla ima veoma blag eksponencijalni karakter, što je u skladu sa činjenicom da se brzina rastvaranja smanjuje u toku vremena zbog zasićenja rastvora. Ispitujući uticaj antimona na hemijsku stabilnost ovih stakala, utvrdjeno je da sa porastom njegovog udela u sastavu ovih materijala opada brzina rastvorljivosti, te se može zaključiti da ovaj element pozitivno utiče na hemijsku stabilnost sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$.
Datum prihvatanja teme od NN veća: **DP**	Oktobar, 2008.

Datum odbrane: Novembar, 2008.

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: dr Imre Gut, vanredan profesor PMF-a

član: dr Svetlana Lukić, redovan profesor PMF-a

član: dr Miodrag Krmar, vanredan profesor PMF-a

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: **ANO**	
Identification number: **INO**	
Document type: **DT**	Monograph publication
Type of record: **TR**	Textual printed material
Content code: **CC**	Final paper
Author: **AU**	Ljiljana Ćurčić
Mentor/comentor: **MN**	prof. PhD Svetlana Lukić
Title: **TI**	Influence on antimony on chemical stability of chalcogenide glasses from As(Sb)-S-I system
Language of text: **LT**	Serbian (Latin)
Language of abstract: **LA**	English
Country of publication: **CP**	Serbia
Locality of publication: **LP**	Vojvodina
Publication year: **PY**	2008
Publisher: **PU**	Author's reprint
Publication place: **PP**	Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Physical description: ***PD***	(7/37/0/3/7/15/0)
Scientific field: **SF**	Physics
Scientific discipline: **SD**	Physics of condense matter
Subject/ Key words: **SKW**	Chalcogenide glasses, chemical stability
UC	
Holding data: **HD**	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
Note: **N**	none

Abstract: **AB**

In order to describe chemical stability of given materials, performed mesurments enabled determing the solubility rate of these materials in water basis solutions of different concentrations (0.5N, 1N, 2N). Tested materials of system $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ show small rate of solubility in solutions of KOH. Their's dissolution rate has small values. Results indicate that dependency of dissolution in function of time have exponential character, which is in accordance with the fact that dissolution rate is decreasing during the time because of solution saturation.

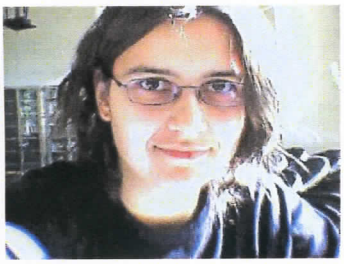
Studying the effect of antimony on chemical stability of these glasses, it has been confirmed that with increase of antimony in given materials the dissolution rate decreases, therefore it can be concluded that this element has a positive influence on chemical stability of system $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$.

Accepted by the Scientific Board: **ASB**	October, 2008.
Defended on: **DE**	November, 2008.

Thesis defend board:
DB

President:	prof. PhD Imre Gúth
Member:	prof. PhD Svetlana Lukić
Member:	prof. PhD Miodrag Krmar

Kratka biografija



Ljiljana Ćurčić, rođena 28.12.1983. godine u Novom Sadu. Osnovnu Školu „Ivan Gundulić“ završava u svom rodnom mestu Čenej. 1998. godine nastavlja školovanje u Gimnaziji „Jovan Jovanović Zmaj“ (prirodno-matematički smer) u Novom Sadu. 2001. učestvuje prvi put u programu razmene studenata i poslednju godinu srednje škole završava u srednjoj školi „Westfall“ u Ohaju. 2002. se upisuje na studije fizike na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Školske 2004/05. po drugi put učestvuje u programu razmene studenata, i treću godinu studija fizike pohađa na Univerzitetu u Liježu, u Belgiji. U toku studiranja 2007. godine radi kao nastavnik fizike u Osnovnoj Školi „Ivan Gundulić“ u Čeneju. 2008. godine je položila sve ispite predviđene nastavnim planom i programom.