

D-342

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница за научничких послова'

СУДБИНА

Примљен - 1. јула 1996.			
Орг. јед.	Број	Месец	Година
0603	9/195		

Garić Maja

FORMIRANJE STAKLA U
HALKOGENIDNOM SISTEMU
As-S-Se-Te-I

Diplomski rad

Novi Sad
1996.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:

Dr Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na pomoći oko izbora teme, u pripremi i realizaciji eksperimenta, kao i u interpretaciji rezultata.

Dr Dragoslavu Petroviću, radovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, šefu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja u kojoj je rađen ovaj rad, na svesrdnoj pomoći u svim fazama.

Dr fiz.-mat nauka V.V. Himinecu, sa katedre za mikroelektroniku Univerziteta u Užgorodu (Ukrajina) na svesrdnoj pomoći u pripremama, savladavanju metodike i interpretaciji rezultata.

Dr Miladinu Atramoviću, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri eksperimentalnim merenjima, saresnom pregledu rukopisa i korisnim sugestijama.

Branislavu Šešumu, tehničkom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći oko izrade grafikona i slika.

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Amorfni poluprovodnički materijali	3
2.1. Karakteristike amorfног stanja.....	3
2.2. Podela amorfnih poluprovodničkih materijala.....	3
2.3. Fizičko-hemijska svojstva halkogenidnih poluprovodničkih stakala	4
3. Obrazovanje stakla u halkogenidnim sistemima	7
3.1. Obrazovanje stakla u binarnim sistemima As-B ^{VI}	7
3.1.1. Sistem As - S	7
3.1.2. Sistem As - Se	8
3.1.3. Sistem As - Te	9
3.2. Obrazovanje stakla u trokomponentnim sistemima As-B ^{VI} -I	10
3.2.1. Sistem As - S - I	10
3.2.2. Sistem As -Se - I	11
3.2.3. Sistem As -Te - I	13
4. Tehnologija dobijanja stakla tipa (As ₂ S ₃) _x (AsSe _{0,5} Te _{0,5} I) _{1-x}	15
4.1. Proračun i priprema komponenti.....	15
4.2. Priprema ampula	17
4.3. Tehnološka karta režima sinteze.....	17
4.4. Eksperimentalna karakteristika procesa dobijanja uzorka	20
4.4.1. Formiranje stakla.....	20
4.4.2. Formiranje kristalnih uzoraka.....	21
4.5. Karakterizacija dobijenih materijala	22
4.5.1. Boja	22
4.5.2. Neuređenost.....	23
a) Rendgenska analiza	23
b) Polarizacioni mikroskop.....	25
4.5.3. Zapreminska masa (gustina)	26
5. Zaključak	29
6. Literatura	30

1. UVOD

U velikoj grupi poluprovodničkih materijala posebno mesto zauzimaju halkogenidni staklasti poluprovodnici (HSP) [4]. To su materijali u čiji sastav obavezno ulazi bar jedan od halkogenidnih elemenata (S, Se ili Te). Oni se mogu dobiti u formi stakla kao masivni amorfni uzorci ili u obliku tankih slojeva.

Osnovna osobenost hemijske strukture je prevladavanje kovalentne hemijske veze i obrazovanje lančano slojевите građe. Zonalna struktura HSP se razlikuje od klasičnih poluprovodnika. Ovde se javlja karakteristično preklapanje repova gustine stanja, potom energetski interval u kome je pokretljivost nosilaca nanelektrisanja nula, kao i veći broj lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni [2, 3].

Specifična fizička svojstva koja su od značaja za aplikativne mogućnosti HSP-a su sledeće :

- široka spektralna oblast prozračnosti ($0.40 - 14.5 \mu\text{m}$) [2, 4];
- veliki indeks prelamanja (1.8 - 2.95), a dobijena su stakla sa vrednošću čak 3.55 [5];
- široka oblast elektroprovodljivosti na sobnoj temperaturi ($\sigma = 10^3 - 10^{17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [1, 4];
- efekat električnog prekopčavanja sa i bez zapamćivanja [6];
- efekat optičkog zapisa povratne i nepovratne informacije [4, 7];
- visoka hemijska i radijaciona stabilnost [1, 8].

Sve ovo daje realne mogućnosti za praktičnu primenu HSP u mnogim oblastima.

Po pravilu HSP imaju složen sastav. Usložnjavanje sastava stakla daje optimalne uslove za sintezu materijala zadatih kompleksom fizičko-hemijskih parametara i svojstava [1, 8]:

- povećanje atomske mase halkogena proširuje spektralnu oblast prozračnosti, povećava indeks prelamanja i specifičnu provodljivost stakla;



- uvođenje elemenata M (iz III ili IV grupe periodnog sistema elemenata) u sastav sistema As - BM (gde je B - S, Se, Te) dovodi do povećanja temperature razmekšanja, toplotne provodnosti i smanjenja linearног koeficijenta širenja stakla;
- uvođenje halogena (Cl, Br, I) u staklo sistema M - As - BM dovodi do povećanja viskoznosti rastopa pri temperaturi topljenja, što omogućava sintezu uzoraka većih dimenzija i dobrog optičkog kvaliteta;
- elementi retkih zemalja (Eu, Gd, Tb i dr.) doprinose značajnom povećanju provodljivosti i mogu da izmene tip ove karakteristike.

Sredinom 80-tih godina na Institutu za fiziku PMF-a u Novom Sadu izvršene su prve sinteze amorfnih halkogenida.

U nizu radova [9, 10, 11, 12, 13] poslednjih desetak godina, ispitivani su trokomponentni i složeniji halkogenidi sistema As - Se - I, Cu - As - Se, Ge - As - Se - I, Cu - As - Se - I, Ge - As - S - Se - I sa ciljem da se nađu najoptimalnije karakteristike poluprovodničkog stakla kao elemenata koji bi mogli naći primenu u različitim optičkim uređajima.

Ovaj rad daje prikaz prvih rezultata na novim petokomponentnim staklima tipa $(As_2S_3)_x(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{1-x}$. Naime, u ranije relativno dobro izučenom sistemu Ge - As - S - Se - I nađeni su izuzetno zahvalni sastavi sa aspekta kako optičkih i električnih, tako i mehaničkih karakteristika. Sa ciljem da se zadrže sve nadene dobre osobenosti, a da se zamenom Ge sa Te utiče na električne parametre, odabran je navedeni presek novog složenog petokomponentnog stakla.

2. AMORFNI POLUPROVODNIČKI MATERIJALI

2.1. KARAKTERISTIKE AMORFNOG STANJA

Uobičajeno je da se pod terminom *amorfno* podrazumeva specifično agregatno stanje tela okarakterisano prekidima strukture klasičnog čvrstog stanja i sasvim razvijenom površinom. Amorfno stanje se mikroskopski karakteriše kratkodometnim uređenjem strukture, odnosno odsustvom njene trodimenzionalne periodičnosti i velikim brojem nezasićenih hemijskih veza [14, 15]. Elementarne ćelije, tipične za kristalno stanje, su kod amorfног stanja dezorientisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužina atomskih veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih veličina.

Amorfno stanje se može smatrati prelaznim između tečnog i kristalnog. Haotičan raspored atoma i atomskih grupa i odsustvo uređenosti je, u prvoj aproksimaciji, kao kod tečnosti, dok mnoga mehanička svojstva dozvoljavaju da se staklo smatra čvrstim telom [16]. Nasuprot kristalu, amorfne supstance su izotropne u odnosu na optičke, električne, mehaničke i druge karakteristike, a eventualna odstupanja su posledica delovanja spoljašnjih faktora [17].

2.2. PODELA AMORFNIH POLUPROVODNIČKIH MATERIJALA

Sistematsko ispitivanje fizičkih pojava u staklima je pokazalo da postoje tri vrste amorfnih materijala koji imaju elektronsku provodljivost poluprovodničkog karaktera: oksidna stakla, halkogenidna stakla i amorfni poluprovodnici čiji je sastav istovetan sastavu klasičnih poluprovodnika u kristalnom stanju.

Po nekim autorima je opšta karakteristika amorfnih tela da očuvaju prvu koordinaciju odgovarajućeg kristala, pa se najčešće koristi klasifikacija koja u osnovi sadrži koordinatni broj i grupu elemenata u periodnom sistemu.

Raširena je i podela koja polazi od modela predstavljanja strukture:

- materijali kojima odgovara model neprekidnih, statistički raspoređenih mreža;
- materijali kojima odgovara model neuređenih slojeva, molekula ili polimernih jedinica;
- materijali kojima odgovara model gusto pakovanih atoma.

U mnogim slučajevima je veoma teško odlučiti se za određeni model, jer ni jedan ne opisuje problem u potpunosti ili pak više modela podjednako zadovoljavaju.

Za ilustraciju je u Tabeli (2.1.) data podela prema koordinaciji [14].

Prva koordinacija	Tip prema periodnom sistemu	Primer
2	A ^{VI}	Se, Te
3	A ^V	P, As, Sb
3, 4	A ^{IV}	C
4	A ^{IV}	Si, Ge
4	A ^{IV} - B ^{IV}	SiC
4	A ^{III} - B ^V	(Ga, In) (P, As, Sb)
4	A ^{III} - B ^{VI}	InSe, (Ga, In) ₂ (Se, Te) ₃
4	A ^{II} - B ^{IV} - C ^V	CdGe (P, As) ₂
6	A ^{III}	B
3 - 2	A ^V - B ^{VI}	(As, Sb, Bi) ₂ (S, Se, Te) ₃
4 - 2	A ^{IV} - B ^{VI}	SiO ₂ , (Ge, Sn, Pb) (S, Se, Te)

Tabela 2.1. Podela prema koordinaciji

2.3. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH POLUPROVODNIČKIH STAKALA

Osnovni fizički parametri stakla sistema As - B^{VI}, As - B^{VI} - I zavise od sastava i menjaju se u širokom opsegu (Tabela 2.2.) [4, 18].

	Sistem	ρ [g/cm ³]	H[10 ⁻⁷ Pa]	T _g [K]	-log ₁₀ 273Kσ	E _σ [eV]
1	As-S	2.20-3.22	15-130	290 - 480	14-18	1.9-2.6
2	As-Se	4.20-4.60	40-150	310 - 445	12-14	1.65-2.1
3	As-Te	5.40-5.75	120-140	390 - 420	4-6	0.5-0.7
4	As-S-I	2.80-3.80	10-120	290 - 450	10-12	1.9-2.2
5	As-Se-I	4.25-4.80	20-130	310 - 440	8-11	1.7-1.9
6	As-Te-I	5.20-5.70	80-130	350 - 420	4-8	0.5-1.2

Tabela 2.2. Karakteristični fizički parametri za neke sisteme halkogenidnih staklastih poluprovodnika (ρ - gustina, H - mikrotvrdoća, T_g - temperatura razmekšavanja, σ - specifična električna provodnost na 273 K [10² Ω⁻¹ m⁻¹], E_σ - aktivaciona energija električne provodnosti)

Kao što se vidi, zamena S sa Se, a Se sa Te dovodi do povećanja gustine, temperature razmekšavanja i specifične elektroprovodljivosti stakla.

Optička širina zabranjene zone, pri povećanju atomske mase halkogena, se umanjuje dovođenjem I u sistem As - BVI. To neznatno utiče na gustinu uzorka i njegovu elektroprovodnost, dok se temperatura razmekšavanja stakla pri ovome bitno smanjuje.

U sistemu As - BVI - I se obrazuje nekoliko binarnih i trojnih jedinjenja. Parametri nekih stakala u čijem sastavu su As, S, Se ili I su dati u Tabeli 2.3. [1, 4].

	Jedinjenje	ρ [g/cm ³]	H[10 ⁻⁷ Pa]	T _g [K]	-log ₁₀ 273Kσ	E _σ [eV]
1	As ₂ S ₃	3.201	134	455	16.0	1.9
2	As ₂ S ₅	2.835	107	405	17.0	2.2
3	As ₂ Se ₃	4.551	155	455	12.2	1.7
4	AsSI	3.905	28	343	11.0	2.12
5	AsSeI	4.510	40	358	8.0	1.65

Tabela 2.3. Karakteristike staklastih dvo- i trokomponentnih jedinjenja As - BVI - I.

Iz tabele se može videti da sulfidna jedinjenja arsena imaju najveću vrednost specifičnog otpora, širinu zabranjene zone i temperaturu razmekšavanja.

Trojna jedinjenja, koja sadrže I, se karakterišu malim vrednostima mikrotvrdote i niskim temperaturama razmekšavanja. Sva staklasta jedinjenja sistema As - BVI - I imaju nisku specifičnu provodljivost i pri sobnoj temperaturi su praktično dielektrici.

3. OBRAZOVANJE STAKLA U HALKOGENIDNIM SISTEMIMA

Proteklih decenija oblast obrazovanja stakla izučena je u mnogim binarnim (A^{IV} - B^{VI} , A^{IV} - B^{IV} , gde su A^{IV} - Si, Ge; A^{V} - As, Sb, Bi; B^{VI} - S, Se, Te), trojnim (M - A^{V} - B^{VI} , A^{V} - B^{VI} - C^{VII} , gde je M element periodnog sistema, C^{VII} - Cl, Br, I) i četvorokomponentnim (M - A^{V} - B^{VI} - C^{VII}) [1, 4, 18] i nekim petokomponentnim Ge - As - S - Se - I [19, 9, 10, 13] sistemima.

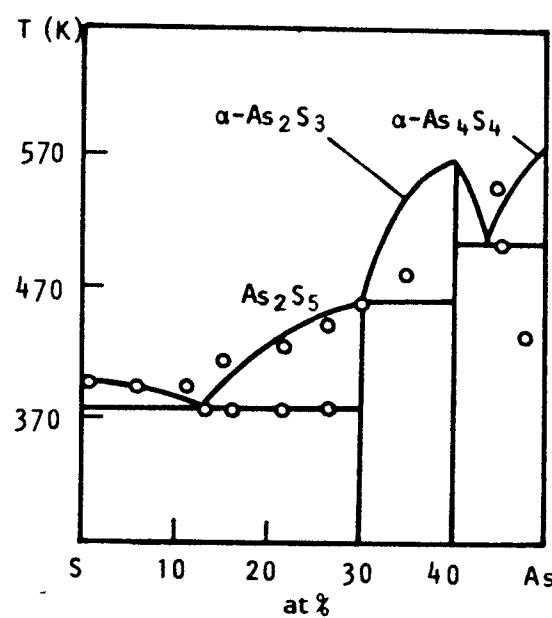
3.1. OBRAZOVANJE STAKLA U BINARNIM SISTEMIMA TIPO A^{V} - B^{VI}

Proces obrazovanja stakla u sistemu As - B^{VI} je specifičan i zavisi od prirode halkogena, u prvom redu od njegove elektronske konfiguracije i karaktera hemijske reakcije.

3.1.1. SISTEM As - S

Obrazovanje stakla u sistemu As - S je prvi put istraženo u radu [20]. S. Flashen je pokazao da stakla zauzimaju koncentracionu oblast od sastava As_5S_{95} do $As_{44}S_{56}$. Stabilna stakla po [21] su sintetisana u oblasti $As_{44}S_{56}$ - $As_{44}S_{84}$. Stakla više bogata sumporom kristališu sa odvojenim kristalnim sumporom. U radu [22] A. Hruba govori o mogućnostima sinteze stakla pri koncentraciji As od 0 - 80 %, bez intervala 45 - 51 %. Uzorci koji sadrže više od 51% As sintetišu stakla pri hlađenju rastopa brzinom ~ 200 K/s. Stakla koja sadrže 51 - 56 % As su nestabilna na vazduhu i kristalizuju za nekoliko časova. U toj oblasti sastava stabilnost stakla se umanjuje sa povećanjem koncentracije As. Stakla koja sadrže 66 - 80 % As su takođe nestabilna na vazduhu i kristalizuju se za nekoliko minuta.

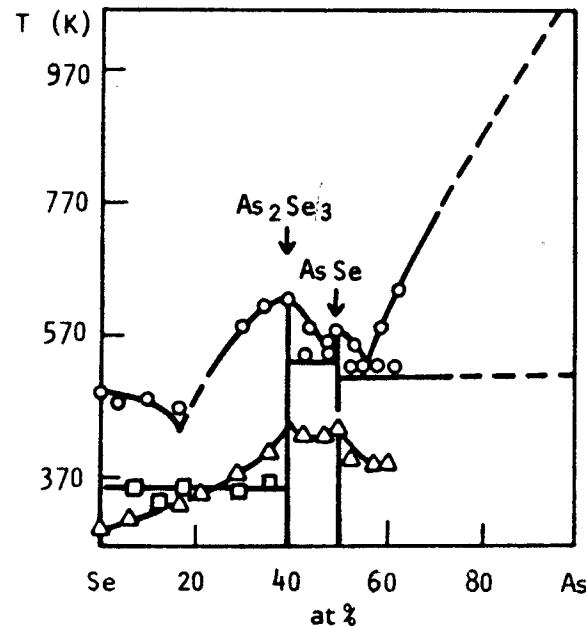
U oblasti obrazovanja stakla sistema As - S, čiji je dijagram stanja prikazan na Slici 3.1. [23], obrazuju se jedinjenja As_2S_3 i As_2S_5 . U trosulfidnom arsenu atom As ima jaku kovalentnu vezu sa tri atoma S, a atom S sa dva atomima As. U petosulfidnom arsenu uporedno sa vezom As - S postoji i veza S - S. Struktura obrazovanog stakla As_2S_3 i As_2S_5 je slojevita.



Slika 3.1. Dijagram stanja sistema As - S

3.1.2. SISTEM As - Se

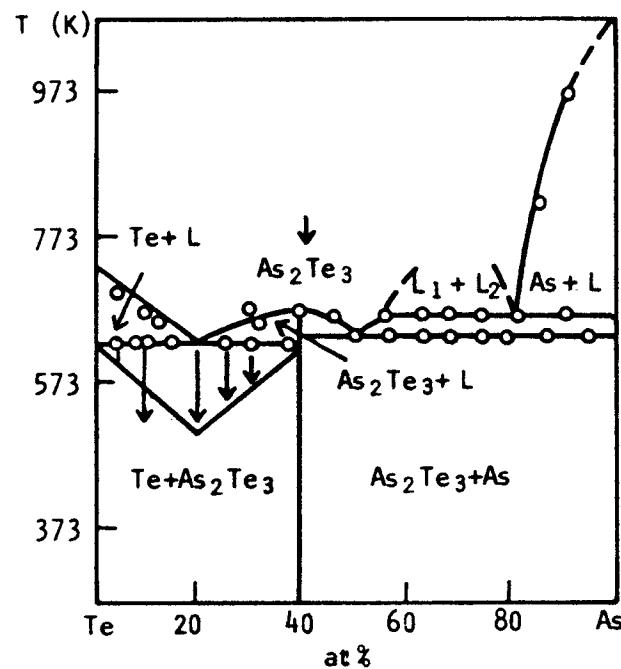
U sistemu As - Se stakla se formiraju u oblasti od čistog Se do sastava As₆₀Se₄₀ [24]. Velika sklonost rastopa sistema As - Se da obrazuje stakla može se objasniti prisustvom elementarnog Se i jedinjenja As₂Se₃ i As₂Se₂. Ta jedinjenja imaju mešoviti karakter hemijske veze i slojevitno - lančanu strukturu, niske temperature topljenja i eutektički karakter reakcije u Se - As₂S₃ i As₂Se₃ - As₂Se₂ (Slika 3.2.) [25, 26, 27].



Slika 3.2. Dijagram stanja sistema As - Se

3.1.3. SISTEM As - Te

Oblast obrazovanja stakla u sistemu As - Te je značajno manja nego u As - S i As - Se. Po radu [30] pri brzini hlađenja ~ 150 K/s može se sintetisati staklo od $\text{As}_{18}\text{Te}_{82}$ do $\text{As}_{67}\text{Te}_{33}$, sposobnost obrazovanja stakla se objašnjava eutektičkim karakterom uzajamnog dejstva (Slika 3.3. [28, 29]).



Slika 3.3. Dijagram stanja sistema As - Te

U radu [30] je pokazano da se oblast obrazovanja stakla u sistemu As - Te može značajno proširiti povećanjem temperature rastopa do 1050 K i brzine hlađenja do 200 K/s. Važno je spomenuti da stakla sistema As - Te imaju visoku provodnost ($> 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), povećan indeks prelamanja i veliku vrednost gustine.

Pri termičkom isparenju u vakuumu As_2Te_3 lako obrazuje amorfne trake.

Opšti zaključak koji bi se mogao izvesti ukazuje na to da se sposobnost obrazovanja stakla u sistemu As - Bi umanjuje u poretku S \rightarrow Se \rightarrow Te što je uslovljeno formiranjem metalne veze i izmenjenim karakterom hemijskog uzajamnog dejstva i povišenjem temperature likvidusa.

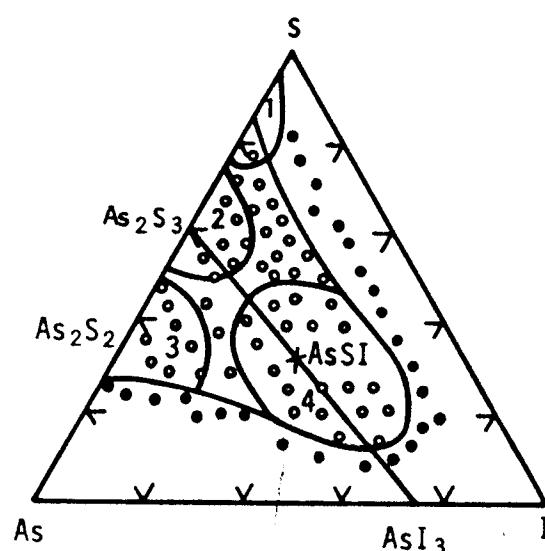
3.2. OBRAZOVANJE STAKLA U TROKOMPONENTNIM SISTEMIMA

As - B^{VI} - I

Trokomponentni sastavi tipa A^V - B^{VI} - C^{VII} predstavljaju vrlo interesantne materijale za istraživanje, posebno oni u čiji sastav ulazi arsen. Sistemi As - B^{VI} - I imaju najveću oblast obrazovanja stakla [31]. Relativno lako mogu biti sintetisana stakla sa niskim temperaturama topljenja, prozračna u vidljivoj i IC oblasti spektra, sa velikim indeksom prelamanja.

3.2.1. SISTEM As - S - I

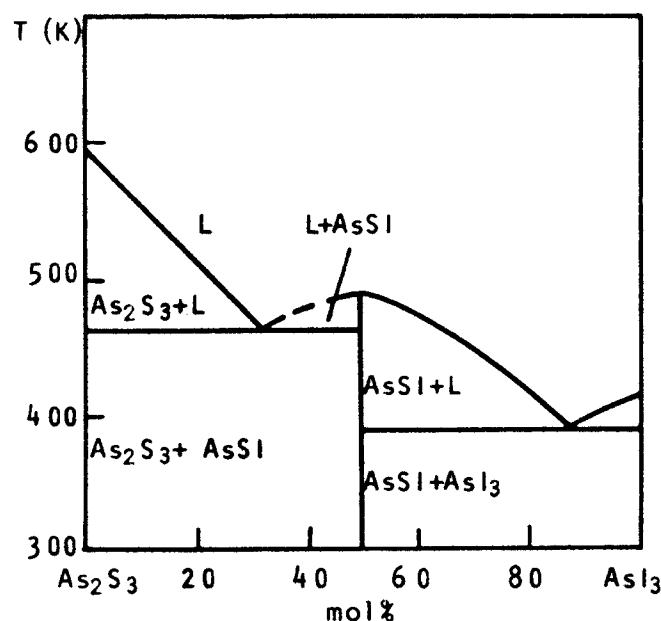
Oblast obrazovanja stakla u sistemu As - S - I je prvi zapazio S. Flachen [32]



Slika 3.4. Oblast obrazovanja stakla u sistemu As - S - I

Oblast obrazovanja stakla u ovom sistemu (Slika 3.4. [32]) izlazi na binarni sistem As - S i ograničena je sastavima As_6S_{94} i $\text{As}_{44}\text{S}_{56}$. Oblast je "istegnuta" ka trokomponentnom jedinjenju AsSI i zauzima znatnu oblast koncentracionog trougla [33]. U oblasti obrazovanja stakla mogu biti sintetisani rastopi koji sadrže 6 - 44% As, 30 - 94% S i do 40% I [34]. Pri normalnim uslovima su stabilna stakla sa

koncentracijom 20 - 40% As, 20 - 60% S i do 20% I. Veća oblast obrazovanja stakla sistema As - S - I, po pomenutom autoru [32, 33] se objašnjava izgledom dva binarna (As_2S_3 i As_2S_5) i trojnog (AsSI) jedinjenja. Naime, ovi graditelji stakla imaju dominantnu komponentu kovalentne hemijske veze (stepen jonskog karaktera za jedinjenja As_2S_3 , As_2S_5 , AsSI ne prelazi 20%). Takođe imaju slojevitu lančanu strukturu koju zadržavaju pri prelasku iz rastopa u kristalno ili staklasto stanje i, konačno, eutektički karakter hemijskog uzajamnog dejstva u ravnotežnom i sklonost ka obrazovanju neograničenog niza tvrdih rastvora u neravnotežnom stanju. Sve ovo zajedno uslovljava relativno lako dobijanje homogenog viskoznog rastopa od koga se u procesu hlađenja relativno lako dobija staklo. Na dijagramu stanja sistema As_2S_3 - AsI_3 (Slika 3.5. [35]) uočava se obrazovanje trojnog jedinjenja AsSI i eutektički karakter uzajamnog dejstva. Oblik krive likvidusa u oblasti trokomponentnog jedinjenja AsSI svedoči o njegovoj sklonosti ka termičkoj disocijaciji.

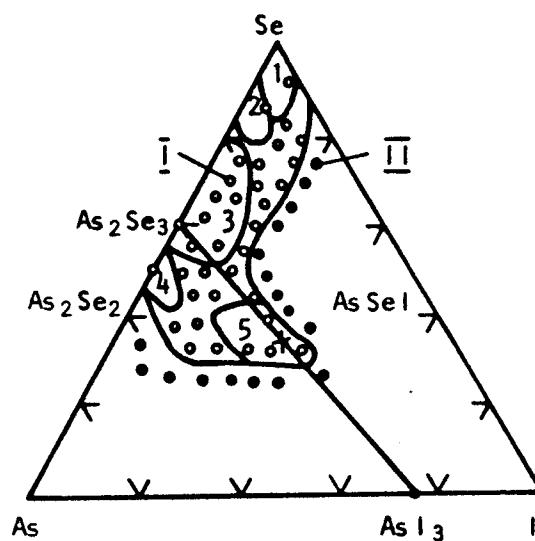


Slika 3.5. Dijagram stanja sistema As_2S_3 - AsI_3

Treba istaći da je prema rezultatima IC i Ramanovske spektroskopije oblast obrazovanja stakla u sistemu As - S - I podeljena na četiri podoblasti kao što je ilustrovano na Slici 3.4.

3.2.2. Sistem As-Se-I

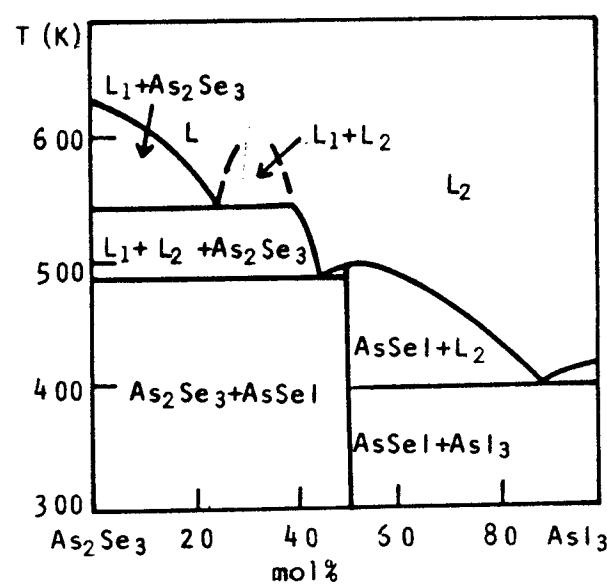
Oblast formiranja stakla u sistemu As - Se - I naleže na binarne sisteme As - Se i Se - I, a istegnutu je prema trokomponentnom jedinjenju AsSeI (Slika 3.6. [36]).



Slika 3.6. Oblast obrazovanja stakla u sistemu As - Se - I

U As-Se staklu može biti do 40% I pri $0.80 \leq \text{As} \leq 4$. Stakla sistema As - Se - I imaju malu sposobnost kristalizacije. Uvođenje joda u dvokomponentna stakla sa povećanim sadržajem selena ($\text{Se}/\text{As} > 4$) dovodi do obrazovanja trokomponentnih strukturalnih jedinica $\text{AsSe}_{2/2}\text{I}$, pri čemu se skraćuju lanci $(-\text{Se}-)_n$. To je rezultat uzajamnog dejstva I i Se.

Karakter uzajamnog dejstva u sistemu As - Se - I po preseku $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{AsI}_3)_{1-x}$ (Slika 3.7. [39]). Veća sposobnost rastopa sistema As - Se - I ka obrazovanju stakla se objašnjava obrazovanjem veće količine lančanih (tipa $(-\text{Se}-)_n$, $\text{AsS}_{2/2}\text{I}$) i slojevitih ($\text{AsSe}_{3/2}$ i $\text{AsSe}_{5/2}$) struktura.

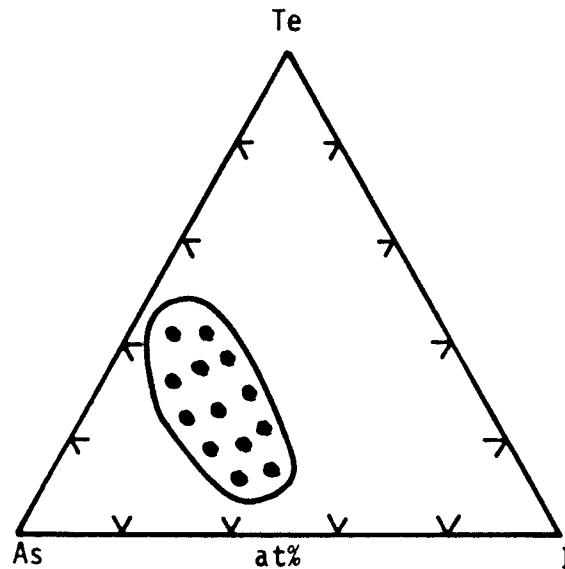


Slika 3.7. - Dijagram stanja sistema $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{AsI}_3$

Po rezultatima IC i Ramanovske spektroskopije oblast obrazovanja stakla je podeljena na pet podoblasti (Slika 3.6.).

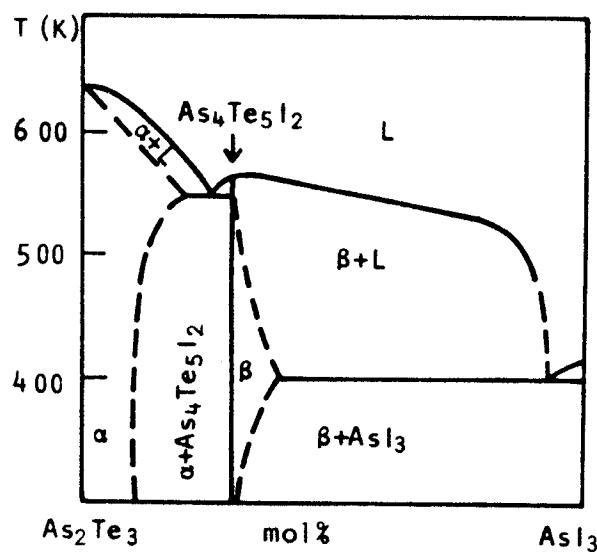
3.2.3. SISTEM As - Te - I

Povećanje atomske mase u redu $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ dovodi do toga da u sistemu As - Te - I oblast obrazovanja stakla ima "ostrvski" karakter (Slika 3.8. [37]).



Slika 3.8. Oblast obrazovanja stakla u sistemu As-Te-I

Hlađenje rastopa od 1030 - 1050 K brzinom ~ 150 - 200 K/s dovodi do povećanja oblasti obrazovanja stakla. Pri takvim uslovima stakla mogu biti sintetisana u sistemu As - Te pri 20 - 35%, 45 - 62% As. Sastavi koji odgovaraju trokomponentnim jedinjenjima $As_4Te_5I_2$ i $As_8Te_7I_5$ pri takvim uslovima (režimima) sinteze takođe se nalaze u oblasti u kojima je moguće formiranje stakla (Slika 3.9. [38]). Jedinjenje $AsTeI$ u tom sistemu nije nađeno.



Slika 3.9. Dijagram stanja sistema As_2Te_3 - AsI_3

Poređenje oblasti formiranja stakla kako u binarnim ($\text{As} - \text{B}^{\text{VI}}$) tako i u trojnim ($\text{As} - \text{B}^{\text{VI}} - \text{I}$) sistemima pokazuje da zamena sumpora selenom, a potom selena telurom dovodi do smanjivanja granica ovih oblasti i povećanja kristalizacione sposobnosti stakla.

Usvojeno je gledište da je stabilnije formiranje stakla u složenim sistemima izazvano postojanjem pretežno kovalentnih veza u legurama [39]. Povećanje stepena jonskog i metalnog karaktera veza smanjuje njihovu sklonost ka ostakljivanju. Kovalentne veze u atomskim lancima ili slojevima izazivaju manju labilnost atoma u rastopu što pogoduje usporavanju i kočenju kristalizacionih procesa pri hlađenju. Značajnu ulogu u procesima formiranja stakla sistema $\text{As} - \text{B}^{\text{VI}} - \text{I}$ imaju trokomponentna lančana jedinjenja AsB^{VI} . Istovremeno sa slojevitim i lančastim formama sulfida As , oni formiraju visokoviskozne tečnosti sklone velikom pothlađivanju, što takođe omogućuje formiranje stakla u datim sistemima.

Formiranju stakla u sistemima $\text{As} - \text{B}^{\text{VI}} - \text{I}$ doprinosi i eutektički karakter interakcije u binarnim sistemima $\text{As} - \text{B}^{\text{VI}}$ [23, 25, 29], kao i u kvazibinarnim presecima $\text{As}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ - AsI_3 trokomponentnih sistema. Značajna je i relativno niska temperatura topljenja staklastih legura (Slike 3.5., 3.7. i 3.9.).

Ova dva poslednja faktora imaju važnu ulogu u formiranju stakla sistema $\text{As} - \text{Te} - \text{I}$. Delokalizujuće delovanje Te dovodi do povećanja kristalizacione sposobnosti legura sistema $\text{As} - \text{Te}$ i $\text{As} - \text{Te} - \text{I}$, pa se stakla mogu dobiti samo u oblasti binarnog i trokomponentnog eutektika, gde se javljaju preduslovi za značajno pothlađivanje rastopa usled efekta temperature likvidusa [40].

4. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA STAKLA TIPO $(As_2S_3)_x(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{1-x}$

Teorijska razmatranja i ispitivanje svojstava stakla u sistemu As - BVI, As - B^{VI} - I i Ge - As - S - I dozvoljavaju da se unapred prepostavi da u sistemu As - S - Se - Te - I može postojati značajna oblast stakla koja će biti od interesa za aplikaciju. Analiza termodinamičkih i fizičkih parametara jedinjenja koja karakterišu sisteme As - S, As - Se, As - BVI - I, kao i Ge - As - S(Se) - I omogućila je realizaciju režima sinteze stakla u sistemu As - S - Se - Te - I u praksi.

4.1. PRORAČUN I PRIPREMA KOMPONENTI

Za istraživanje je izabran presek $(As_2S_3)_x(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{1-x}$. On bi trebalo da bude svakako interesantan sistem jer se nalazi na prelasku od slojevite strukture As_2S_3 ka lančanoj $AsSe(Se)I$, što znači da će fizičko-hemijska svojstva stakla biti promenljiva u širokom intervalu. Polazeći od prepostavke da zamena S sa Se i Te doprinosi uvećanju elektroprovodljivosti stakla, proširivanju spektralne oblasti prozračnosti i uvećanja indeksa prelamanja, a da uvođenje I u sastav As_2S_3 doprinosi još boljim termodinamičkim karakteristikama (u prvom redu umanjuje vrednost koeficijenta viskoznosti složenih rastopa), odabran je ovaj relativno složen presek. Kako pokazuju mnogi eksperimenti [3, 4, 22] uvođenje I u staklo As - B^{VI} i M - As - B^{VI} omogućava sintezu optički homogenih materijala, što može biti od velike koristi za eventualnu aplikaciju ovakvih stakala kao elemenata različitim optičkim uređajima.

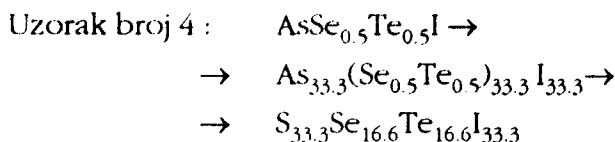
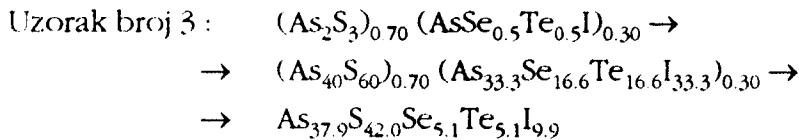
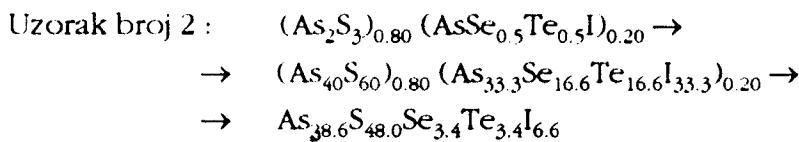
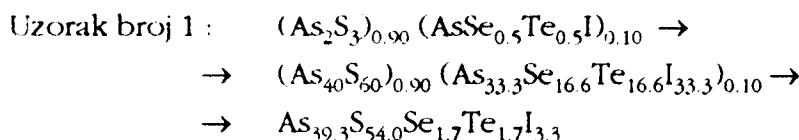
Za sintezu su izabrani sastavi sa $x = 0, 90, 80, 70$ mol%

1. $(As_2S_3)_{0.90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{0.10}$
2. $(As_2S_3)_{0.80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{0.20}$
3. $(As_2S_3)_{0.70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{0.30}$
4. $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$;

Na osnovu dosadašnjih istraživanja halkogenida prepostavljen je da prva tri sastava mogu biti sintetisana u staklastom, a četvrti u staklo-kristalnom stanju.

Masa svake od pet elementarnih komponenti u odabranim sastavima proračunata je tako što je najpre molekularni deo preveden u atomsku masu po

sledećoj shemi :



Atomske mase komponenata su navedene po Periodnom sistemu elemenata (PSE) u Tabeli 4.1.1.

Element	As	S	Se	Te	I
Atomska masa	74.922	32.066	78.960	127.600	126.904

Tabela 4.1.1. Atomske mase komponenata po PSE

Za sintezu su korišćene elementarne komponente velikog stepena čistoće (99.9999 %).

Masa je merena pomoću analitičke vase METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg i data je u Tabeli 4.1.2.

Br uzorka	Masa elementarnih komponenti					Ukupna masa
	As	S	Se	Te	I	
1	7.3611	4.3289	0.3356	0.5423	1.0469	13.6148
2	7.2300	3.8479	0.6712	1.0846	2.0939	14.9276
3	7.0988	3.3669	1.0068	1.6269	3.1409	16.2403
4	4.9898	-	2.6215	4.2363	8.4518	20.2994

Tabela 4.1.2. Pregled proračunatih vrednosti elementarnih komponenti za sintezu stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{1-x}$

Redosled unošenja komponenti u prethodno pripremljene kvarcne ampule je sledeći: jod, zatim sumpor koji interaguje sa jodom i sprečava njegovo isparavanje, nakon toga selen i telur, i na kraju arsen. Arsen se mora meriti veoma brzo da ne bi oksidirao na vazduhu.

Ampule sa odmerenim elementarnim komponentama su vakuumirane do pritiska 0.133 Pa nakon čega su zatopljene pomoću kiseoničko-acetilenskog plamena.

4.2. PRIPREMA AMPULA

Ampule korišćene u sintezi su bile od kvarcnog stakla (da bi mogle izdržati visoke temperature) prečnika oko 15 mm i debljine zidova 2-3 mm, što je potrebno zbog visokih pritisaka koji vladaju u ampuli prilikom sinteze, i dužine oko 20 cm. One su prvo prane hrom-sumpornom kiselinom, a zatim isprane destilovanim vodom i alkoholom, čime je postignuta maksimalno moguća čistoća, pošto eventualne oksidne primese smanjuju transparentna svojstva halkogenidnih stakala. Treba voditi računa i o čistoći kvarcnih cevi koje se koriste za izradu ampula. Naime, usled tehnološkog postupka dobijanja kvarcnog stakla moguće je prisustvo OH-grupa u njegovom sastavu [41, 42], što predstavlja osnovni razlog za njihovu dopunsku termičku obradu. U tu svrhu ampule se suše na temperaturi 400°C u toku 4-5 časova.

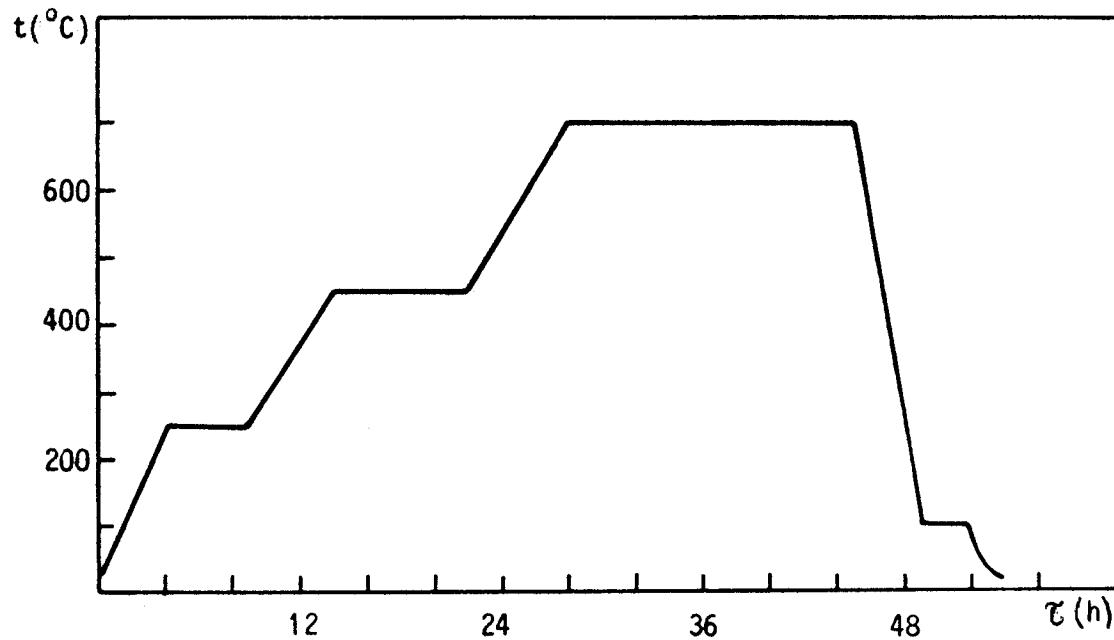
4.3. TEHNOLOŠKA KARTA REŽIMA SINTEZE

Temperaturni režim sinteze zavisi od temperature topljenja halogena, halkogena i drugih elemenata koji ulaze u sastav jedinjenja koja obrazuju rastop, viskoznosti formiranog rastopa i parcijalnog pritiska pojedinih elementarnih komponenti. U sistemu As - S - Se - Te - I pri datim uslovima od značaja su temperature topljenja I, S, Se, Te, As i jedinjenja AsI_3 , As_2S_3 , As_2Se_3 , AsTe_3 , AsSI , AsSel . Temperatura topljenja elementarnih komponenti i strukturalnih jedinica koje se očekuju u ovom sistemu su date u Tabeli 4.3.2., prema [43].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Komponenta	I	S	Se	Te	As	AsI_3	As_2S_3	As_2Se_3	As_2T_3
T_t [°C]	113.5	119	217	452	358	146	310	370	381

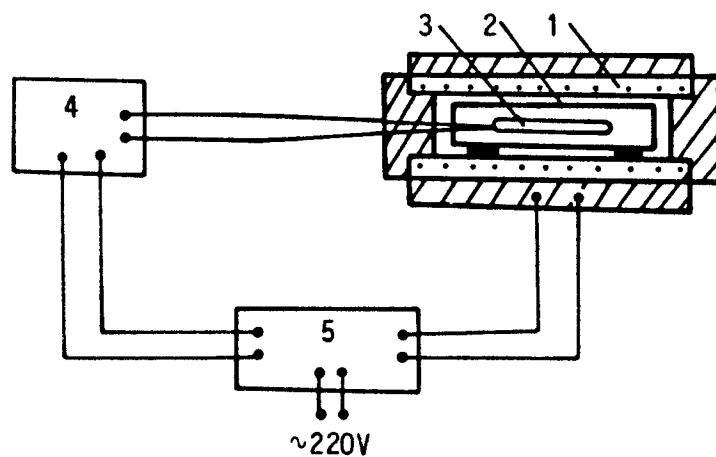
Tabela 4.3.1. Temperatura topljenja elementarnih komponenti i jedinjenja u sistemu As - S - Se - Te - I

Na osnovu karakteristika komponenti koje ulaze u sastav, literaturnih podataka i dosadašnjeg iskustva u sintezi halkogenida odabran je sledeći režim sinteze (Slika 4.3.1.)



Slika 4.3.1. Temperaturski režim sinteze uzoraka sistema As - S - Se - Te - I

Sinteza je izvršena u električnoj peći sa manuelnim podešavanjem i automatskim održavanjem temperature. U komori peći je postavljen metalni cilindar, dijametra 40 mm i debljine zidova 10 mm, na dva nosača različite visine, čime se dobija mali nagib cilindra. Ampule sa odmerenim masama elementarnih komponenti su položene u cilindar, čija je osnovna svrha da obezbedi homogeno zagrevanje materijala i da umanji posledice eventualnog prskanja zidova ampule. Temperatura je merena sa tačnošću $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Šema peći je data na Slici 4.3.2.



1 - pec

4 - blok za kontrolu temperature

2 - metalni cilidar

5 - izvor stabilisanog napona

3 - ampula sa supstancom

Slika 4.3.2. Poluautomatska cevasta horizontalna pec

Pošto su temperature topljenja polaznih elementarnih komponenti veoma različite i kreću se od temperature topljenja joda (113.5°C) do temperature topljenja telura (452°C), zagrevanje uzorka je vršeno u više etapa.

Odabrani režim sinteze sastoji se u sledećem: najpre se vrši zagrevanje od sobne temperature do t_1 (250°C), brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Prilikom ovog povećavanja temperature dolazi do topljenja i isparavanja joda i sumpora, što proizvodi visok pritisak u ampuli. Stepenast način zagrevanja omogućava da na minimalnim temperaturama potrebnim za interakciju dođe do sjedinjavanja nekih komponenti. Praksa je pokazala da se ovaj efekat postiže na temperaturama koje su nešto ispod temperature topljenja očekivanih strukturalnih jedinica [1, 19]. Time se eliminiše njihovo dalje učešće u stvaranju pritiska para u ampuli i smanjuje mogućnost njenog prskanja. Prvi temperturni plato na 250°C omogućava početno stupanje u reakciju joda i sumpora sa drugim komponentama.

Istom brzinom se temperatura podiže do t_2 (450°C). Na dva platoa t_1 i na t_2 ampule se drže 6-8 časova. Oni omogućavaju formiranje strukturalnih jedinica As_2S_3 , As_2Se_3 , AsI_3 . Nakon toga temperatura treba da se poveća do maksimalne vrednosti temperature sinteze t_s (720°C) i na tom poslednjem temperaturnom platou rastop treba da se održava oko 16 časova. Za to vreme dolazi do potpunog uzajamnog dejstva komponenti, formiranja viskoznog rastopa i homogenizacije uzorka. Rastop se potom hlađi do temperature odgrevanja uzorka t_{od} (150°C) brzinom $\sim 140^{\circ}\text{C}/\text{h}$, što je potrebno u cilju dobijanja optički homogenih stakala. Dalje snižavanje temperature (ispod 150°C) treba izvršiti brzinom koja će biti relevantna za strukturu dobijenog materijala (staklo ili staklo-kristal).

Na Slici 4.3.1. prikazana je na ovakav način projektovana tehnološka karta sinteze uzorka u ovom sistemu.

4.4. EKSPERIMENTALNA KARAKTERISTIKA PROCESA DOBIJANJA UZORKA

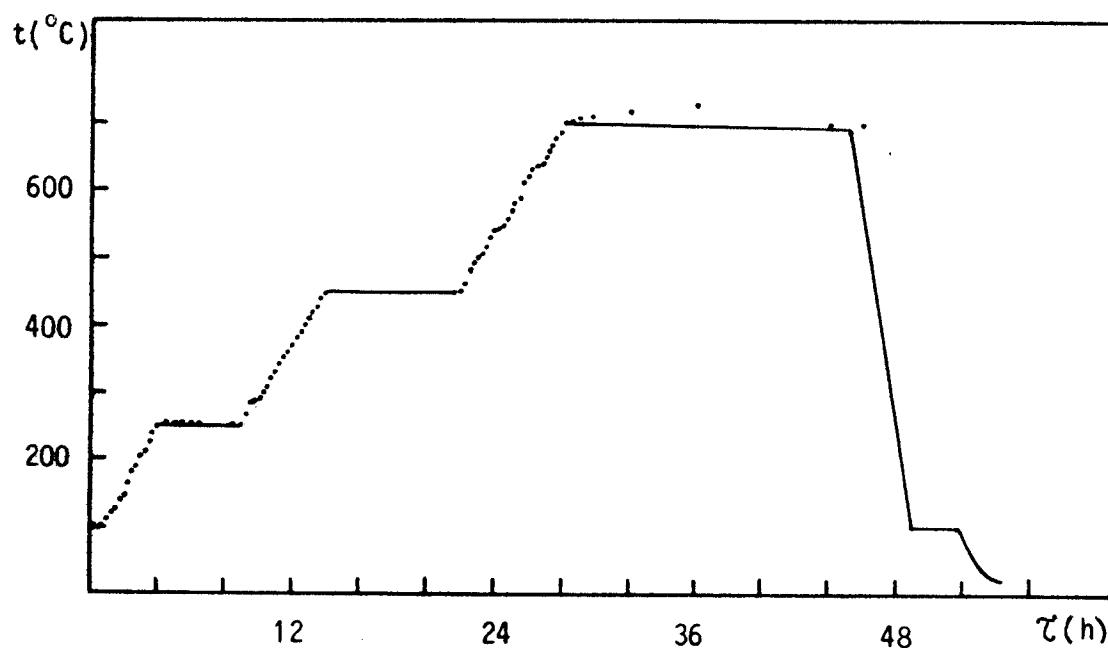
4.4.1. FORMIRANJE STAKLA

Geometrija i zapremina komore peći za sintezu omogućila je da se u jednom procesu sintetišu po dva uzorka. Prvo su uzorci $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.90}$, $(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.10}$ i $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ podvrgnuti sintezi. Ampule su postavljene u peć i zagrejane od sobne temperature do 250°C u toku 4 časa, po 10°C svakih 15 minuta. Na prvom platou su držane 5 časova. Potom je temperatura podizana do 450°C , istim korakom, i na drugom platou držana 8 časova. Do poslednjeg platoa (720°C) temperatura je povećavana u toku 7 časova. Rastopi su na ovoj temperaturi držani 17 časova. Nakon toga su rastopi hlađeni. Prvi rastop je premešten u drugu peć koja je prethodno zagrejana na temperaturu odgrevanja t_{od} (150°C). Ova temperatura je odabrana kao vrednost za koju se, na osnovu iskustva, pretpostavlja da je bar 20°C ispod tačke razmekšavanja stakla u cilju eliminisanja mehaničkih napona koji se odražavaju na optičke osobine. Ampula sa četvorokomponentnim uzorkom je direktno iz peći stavljena u termički inertan materijal (prah glinice Al_2O_3) i tako ohlađena do sobne temperature. Postavilo se pitanje da li je na taj način dobijeno staklo. Optička kontrola četvorokomponentnog uzorka je dovodila u sumnju njegov kvalitet, pa je u cilju poboljšanja amorfnosti isti ponovo zagrejan do temperature koja je viša od poslednjeg platoa (720°C) za 300 - 350°C . Zagravanje je ovaj put vršeno naglo, a ne postepeno kao u procesu sinteze. Takav način se mogao odabrati, jer je uzorak u

najvećoj mjeri već ranije oformljen. Uzorak je potom hlađen direktno u vodi i dobijeno je staklo.

Uzorci $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.20}$ i $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{0.30}$ su prošli sve faze kao uzorak za $x = 90$ mol%.

Na Slici 4.4.1. je prikazana eksperimentalna kriva temperaturno-vremenske zavisnosti dobijene u toku sinteze uzorka sa $x = 90, 80$ i 70 mol%.



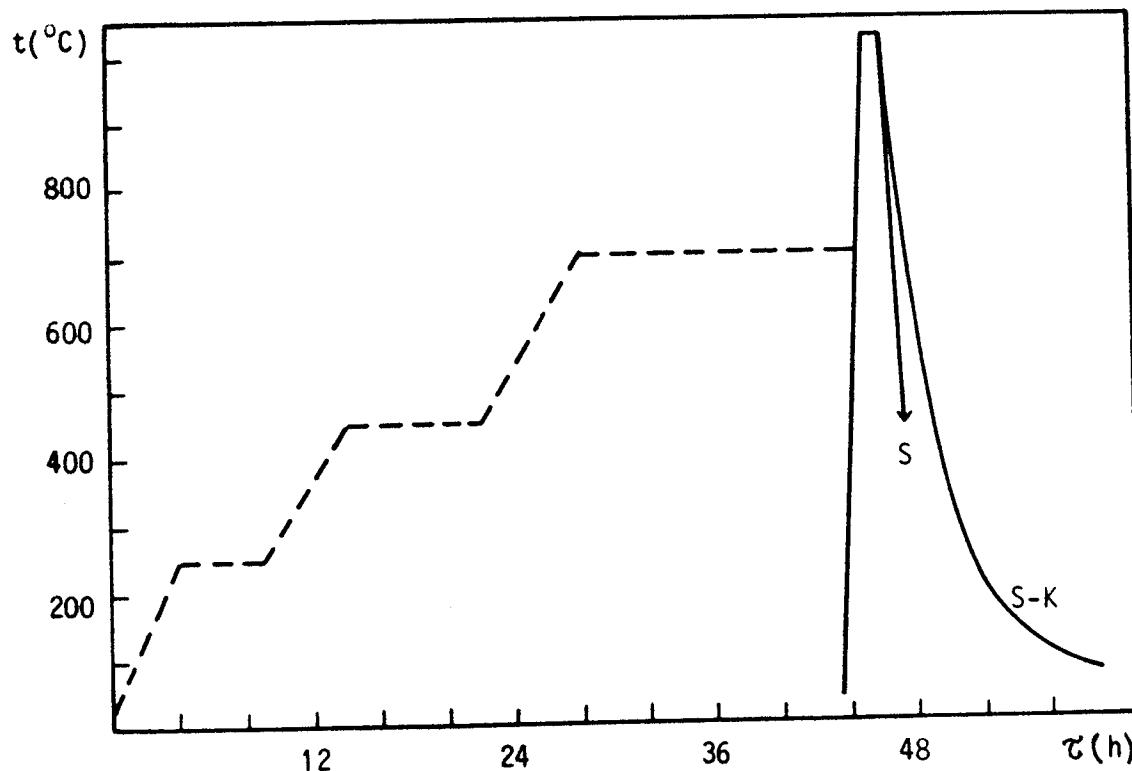
Slika 4.4.1. Eksperimentalni temperaturski režim sinteze uzorka sistema za $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{1-x} x = 90, 80$ i 70 mol %

Na osnovu dosadašnjih istraživanja i iskustva pretpostavilo se da se četvorokomponentni uzorak može dobiti i u staklo-kristalnom stanju, što je i postignuto drugaćijom brzinom hlađenja.

4.4.2. FORMIRANJE KRISTALNIH UZORAKA

Od sintetisanog četvorokomponentnog stakla uzet je komad, ponovo zatopljena u ampulu, koja je zagrejana do temperature oko 1000°C i hladena spontano u isključenoj peći do sobne temperature. Na taj način je dobijen staklo-kristal.

Eksperimentalna kriva temperaturno-vremenske zavisnosti dobijena u toku sinteze četvorokomponentnog uzorka na opisana dva različita načina data je na Slici 4.4.2.



Slika 4.4.2. Temperaturski režim sinteze uzorka As - Se - Te - I

4.5. KARAKTERIZACIJA DOBIJENIH MATERIJALA

4.5.1. BOJA

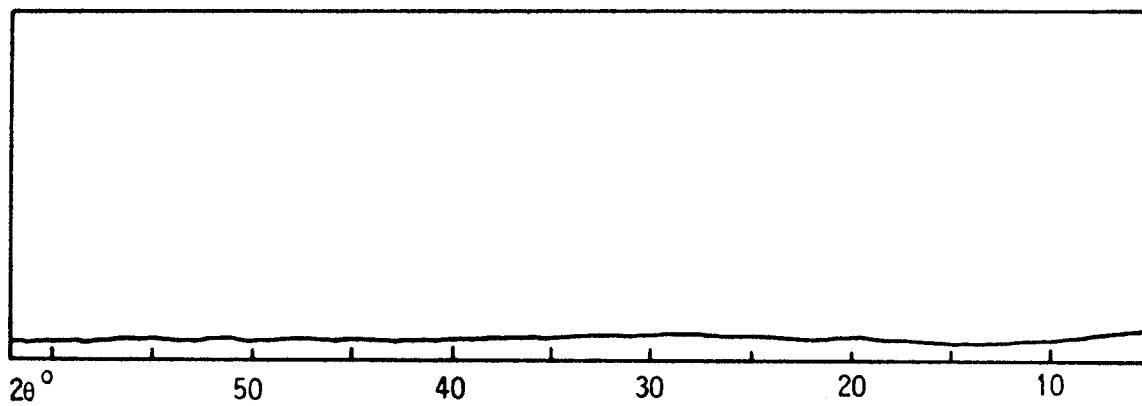
Sintetisani uzorci sa $x = 90, 80$ i 70 mol%, kao i uzorak sa $x = 0$ mol% (dobijen naglim hlađenjem u vodi) imaju tamno crvenu boju, metalni sjaj i školjkast izlom što govori o tome da su dobijeni uzorci staklasti.

4.5.2. NEUREDENOST

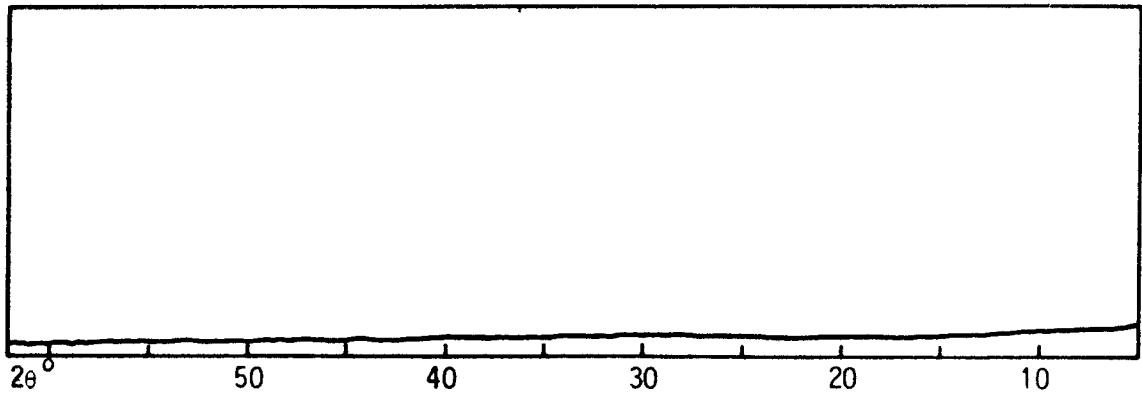
Pre bilo kakvog daljeg ispitivanja sintetisanih uzoraka potrebno je proveriti njihov amorfni karakter. U tom cilju izvršena je rendgenska i optička kontrola.

a) Rendgenska analiza

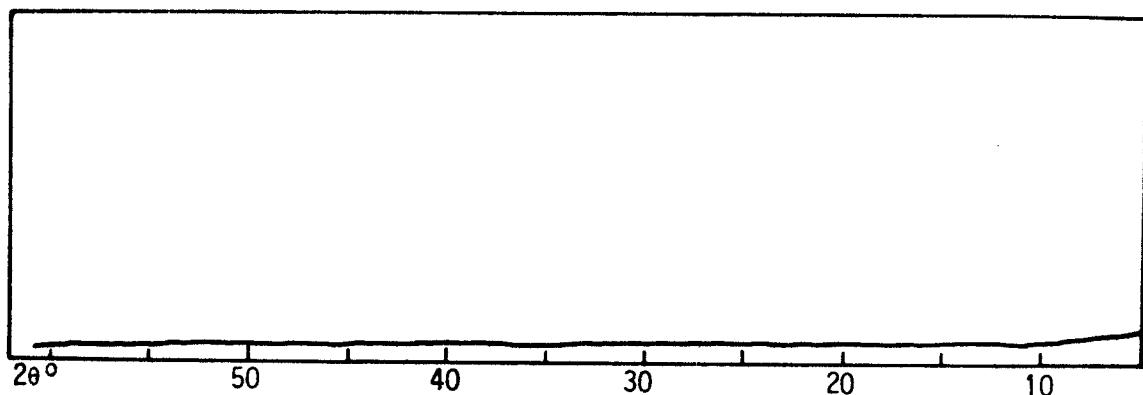
Rendgenska kontrola sintetisanih materijala je vršena pomoću rendgenskog difraktometra PW 1965/90 (PHILIPS) za prah. Na Slici 4.5.1. je prikazan intenzitet difraktovanog zračenja u zavisnosti od upadnog ugla X-zraka na uzorak. Odsustvo karakterističnih pikova za kristalnu fazu jasno govori o visokom stepenu amorfnosti dobijenih uzoraka.



a) $(As_2S_3)_{0.90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})D_{0.10}$



b) $(As_2S_3)_{0.80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})D_{0.20}$

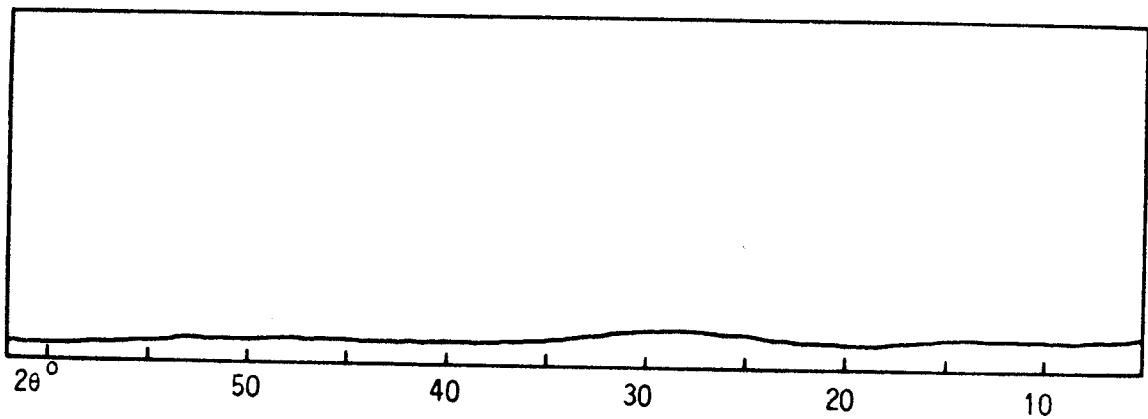


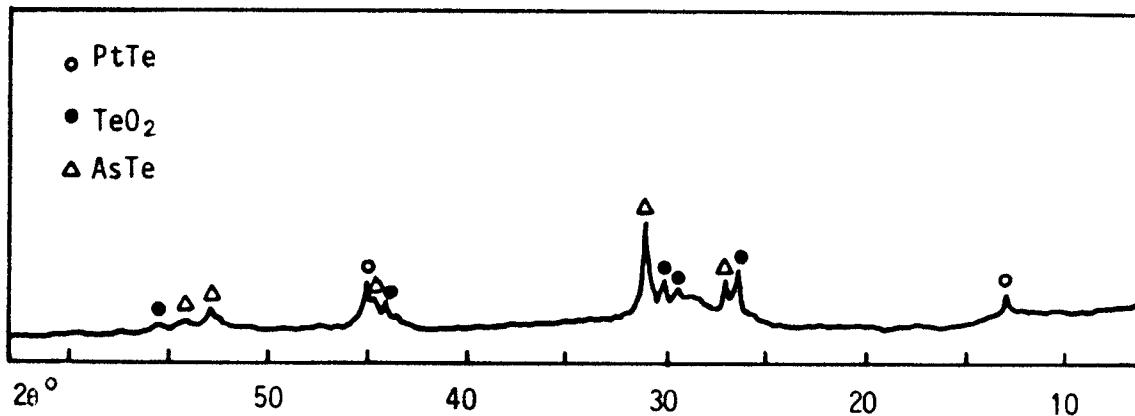
c) $(As_2S_3)_{0.70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{0.30}$

Slika 4.5.1. Difraktogrami uzoraka $(As_2S_3)_x(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{1-x}$

Na Slici 4.5.2. je prikazan difraktogram sastava $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ sintetisan u staklastom (kriva a) i staklo-kristalnom stanju (kriva b).

a) staklo



b) staklo-kristal*Slika 4.5.2. Difraktogram AsSe_{0.5}Te_{0.5}**b) Polarizacioni mikroskop*

Kao što je poznato, ova metoda je osetljiva na eventualno prisustvo anizotropnih centara. Pošto očekivane strukturne jedinice u svojoj kristalnoj formi spadaju u simetrije kod kojih je anizotropija svakako prisutna, opravdano je očekivati da se polarizacionom mikroskopijom efikasno može kontrolisati neuređenost sintetisanih uzoraka.

Na specijalno pripremljenim planparalelnim pločicama veličine $4 \times 4 \times 1$ mm, kod kojih standardnim mikroskopskim posmatranjem nisu zapažena odstupanja u homogenosti, vršena je kontrola amorfnosti pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8 (SSSR), uvećanje objektiva 20 i okulara 8 ×.

Ispitivanja su vršena u transparentnoj svetlosti. Svi sintetisani uzoreci su bili optički homogeni. Na površini uzorka nisu bile primećene nikakve mikrokristalne primese (nikakva zrna kristalnih faza). U isto vreme na uzorku AsSe_{0.5}Te_{0.5} sintetisanom u staklo-kristalnom stanju jasno se vide "uključci" kristalne faze. Da li se radi o pojavi kristalizacionih centara tipa As₂S₃, AsSe, As₂Te₃, AsI₃, AsSeI, elementarnog As, Se ili je u pitanju neka druga strukturalna jedinica odgovor je dao difraktogram ovog uzorka (Slika 4.5.3.).

4.5.3. ZAPREMINSKA MASA (GUSTINA)

Karakteristična homogenost uzoraka omogućava precizno određivanje gustina u granicama greške merenja. Gustina svih uzoraka iz ispitivanog sistema As - S - Se - Te - I određena je metodom hidrostatičkih terazija. Masa je odmerena pomoću analitičke vase METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. Najpre je uzorak obešen tankom niti o jedan tas terazija i izmerena njegova masa m u vazduhu. Drugo merenje je podrazumevalo da se odredi njegova masa u destilovanoj vodi poznate zapremske mase. Terazije su uravnotežene dodavanjem tegova Δm . Gustina je određena izrazom 4.5.1.

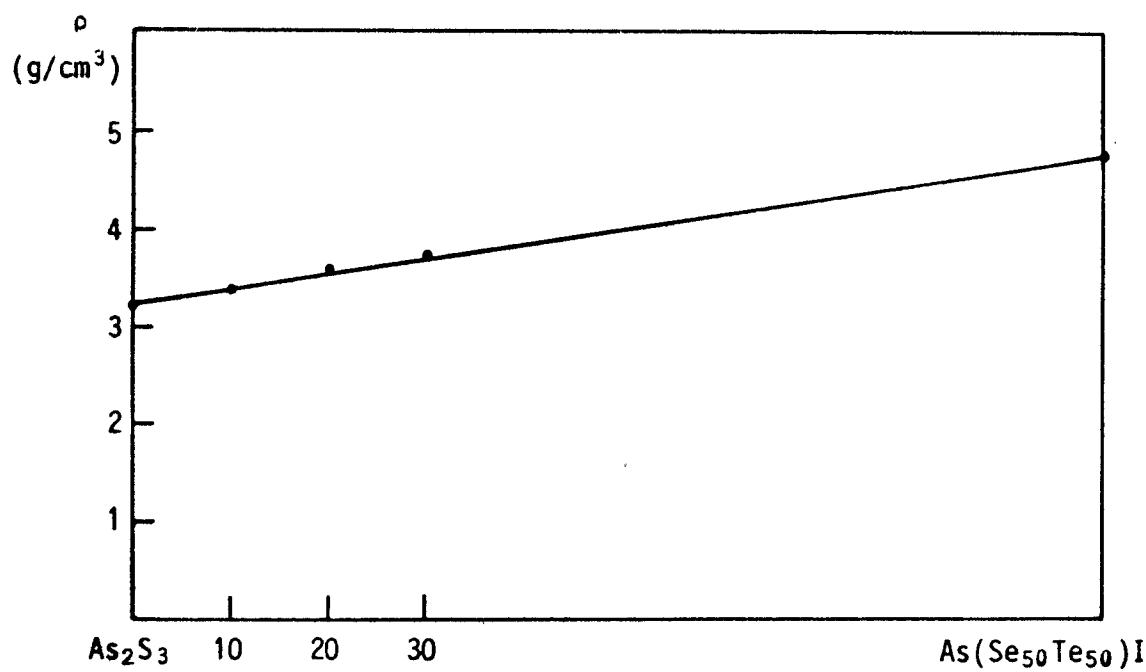
$$\rho = \frac{m}{\frac{\Delta m}{\rho_0}} \quad (4.5.1.)$$

U Tabeli 4.5.1. su dati rezultati merenja gustine uzoraka sa greškama merenja.

	Sastav	ρ [g/cm ³]	$\Delta\rho$ [g/cm ³]	Literatura
1	As ₂ S ₃	3.201	-	43
2	(As ₂ S ₃) _{0.90} (AsSe _{0.5} Te _{0.5} I) _{0.10}	3.379	0.0029	-
3	(As ₂ S ₃) _{0.80} (AsSe _{0.5} Te _{0.5} I) _{0.20}	3.603	0.0027	-
4	(As ₂ S ₃) _{0.70} (AsSe _{0.5} Te _{0.5} I) _{0.30}	3.737	0.0011	-
5	(AsSe _{0.5} Te _{0.5} I) _{ST-KR}	4.943	0.0024	-
6	(AsSe _{0.5} Te _{0.5} I) _{ST}	4.783	0.0093	-
7	AsSI	3.905	-	44
8	AsSel	4.510	-	44

Tabela 4.5.1. Gustine uzoraka stakla u sistemu As - S - Se - Te - I i odgovarajuće greške merenja

Na Slici 4.5.3. je data grafička zavisnost gustine staklastih uzoraka u funkciji njihovog sastava.



Slika 4.5.3. Gustina stakla iz sistema As - S - Se - Te - I

Kako se sa slike vidi, gustina stakla sistema As - S - Se - Te - I po preseku $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1-x}$ raste pri uvođenju $\text{As}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{I}$ u As_2S_3 . Pri tome se koncentraciona zavisnost gustine po prikazanom preseku može opisati izrazom 4.5.2.

$$\rho = \rho_0 + c\Delta\rho \quad (4.5.2.)$$

gde je :

ρ - gustina staklastog rastopa petokomponentnog sistema As-S-Se-Te-I

ρ_0 - gustina As_2S_3

$\Delta\rho$ - priraštaj gustine

c - koncentracija arsen sulfida

U radu [43] je pokazano da je pri optimalnim uslovima sinteze gustina arsen sulfida iznosi 3.201 g/cm^3 . Ta veličina je izabrana u izrazu 4.5.2. kao ρ_0 .

Korišćenjem ovog izraza može se izračunati gustina uzoraka koji se mogu sintetisati u sistemu As - S - Se - Te - I po preseku $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1-x}$.

Objašnjenje zavisnosti gustine od sastava po preseku As-S-Se-Te-I može biti dvojaka:

- zamena S sa Se i Se sa Te dovodi do povećanja molarne mase stakla petokomponentnih sistema. Ta činjenica je eksperimentalno potvrđena u mnogim radovima Z. U. Borisove i njenih saradnika, a detaljno opisana u monografiji [1];
- netavnotežni sastav u sistemu As_2S_3 - $\text{As}(\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{0,5})\text{I}$ utiče na obrazovanje čvrstih rastvora. To je moguće i u sistemu As_2S_3 - AsSI [30].

5. ZAKLJUČAK

U okviru petokomponentnog sistema As-S-Se-Te-I vršena je sinteza halkogenidnih staklastih poluprovodničkih uzoraka tipa $(As_2S_3)_x(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{1-x}$ za $x = 90, 80$ i 70 mol%.

Režim sinteze je tako izabran da dobijeni uzorci budu u formi stakla, što je i potvrđeno rendgenskom analizom. Difraktogrami uzoraka pokazuju odsustvo karakterističnih pikova za kristalnu fazu, što jasno govori o visokom stepenu amorfnosti.

Potom je izvršena i kontrola sintetisanih uzoraka polarizacionim mikroskopom. Dobijena slika polarizovane svetlosti je jasno ukazivala na odsustvo ma kakvih anizotropnih centara.

Nisu primećene nikakve mikrokristalne primese što je potvrdilo homogenost uzoraka.

Sintetisani uzorci imaju tamno crvenu boju, metalni sjaj i školjkast izlom što je još jedna potvrda da su dobijeni uzorci stakla.

Posebno odabrani režim hlađenja omogućio je da se četvorokomponentni uzorak $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ dobije i u staklo-kristalnom stanju. Spektar difrakcije x zraka na ovom materijalu je omogućio da se identificuje prisustvo pre svega AsTe, kao i oksida telura TeO_2 . Posmatranjem polarizacionim mikroskopom jasno su se videla kristalna zrna.

Metodom hidrostatičkih terazija određena je zapreminska masa ovih uzoraka i utvrđeno je da se ovaj fizički parametar može prikazati kao funkcija od koncentracije arsen sulfida. Može se zaključiti da je ova zavisnost približno linearna što je karakteristika čvrstih rastvora. Odgovarajući analitički izraz je oblika

$$\rho = \rho_0 + c\Delta\rho$$

gde je c koncentracija arsen sulfida.

Ovo omogućuje da se u petokomponentnom sistemu As-S-Se-Te-I definisanim procesom sinteze dobiju stakla željene vrednosti zapreminske mase koja bi se kretala u granicama od $3.201 - 4.783$ g/cm³.

6. LITERATURA

1. Борисова З.У.
Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, Ленинград, 1972.
2. Мотт Н., Дэвис Э.,
Электронные процессы в некристаллических веществах, том 2,
Изд. Мир, Москва, 1982. (I, II)
3. Фельц А.,
Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела,
Изд. Мир, Москва, 1986.
4. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.д., Кикинеши А.А.,
Семак Д.Г.,
Сложные стеклообразные халькогениды, Высшая школа,
Львов, 1987.
5. Hilton A.R.,
Glass Ind. 48, 1967., 550
6. Костылев С.А., Шкут В.А.,
Электронное переключение в аморфных полупроводниках,
Наукова думка, Київ, 1978.
7. Чепур Д.В., Сливка В.Ю., Химинец В.В.,
Сложные полупроводники, Уж.Г.У., 1981.
8. Минаев В.С.,
Стеклообразные полупроводниковые материалы, Електроника,
1974.
9. Petrović D.M., Khiminets V.V., Avramov M.I.,
Phys. Stat. Sol., 90, 1985., 151
10. Petrović D.M., Lukić S.R., Avramov M.I., Khiminets V.V.,
J. Math. Sci. Let., 5, 1986., 290
11. Lukić S.R., Petrović D.M., Turyanitsa I.I., Khiminets O.V.,
J. Math. Sci., 26, 1991., 5517
12. Lukić S.R., Petrović D.M., Petrović A.F., Rosola I.I.,
J. Math. Sci. Let., 13, 1994., 1796.
13. Avramov M.I., Petrović D.M., Lukić S.R. und Skuban S.J.
J. Tenn. Anal., 44, 1995., 1203
14. Mott N.F., Davis E.A.,
Electron Processes in Non-Crystalline materials, Clarendon Press,
Oxford, 1979.

15. Feltz A.,
Amorphe und glasartige anorganische festkörper, Akademie- Verlag,
Berlin, 1983.
 16. Угай Я.А.,
Введение в химию полупроводников, Высшая школа, Москва,
1977.
 17. Скрембовски А.Ф.,
Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Высшая
школа, Москва, 1980.
 18. Lukić Svetlana,
Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu - As - Se - I, doktorska
disertacija, Novi Sad, 1991.
 19. Avramov M.I.,
Amorfna halkogenidna poluprovodnička stakla sistema
 $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$, doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
 20. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R.,
J. Amer. Cer. Soc., 43, 1960., 274
 21. Blachnik R., Hoppe A., Wicked U.,
Z. Anorg. Allg. Chem. tom 436, 4, 1980., 78
 22. Hraby A.A.,
J. Non-cryst. Sol., 28, 1976., 139
 23. Jonker W.R.,
Z. Anorg. Chem., 62, 1909., 89
 24. Химинец В.В.,
Квантовая электроника , 24, 1983., 84
 25. Дембовскии С.А.,
ЖНХ, 7, 12, 1962., 2788; 9, 3, 1969., 660
 26. Myers M.B., Felty E.J.,
J. Mater. Res. Bull. 2, 7, 1967., 535
 27. Тимофееве Н.В.,
ЖНХ, 28, 12, 1970., 3391
 28. Eifert J.R., Peretti E.A.,
J. Mater. Sci. 3, 5, 1968., 293
 29. Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С.,
ЖНХ 13, 5, 1968., 1462
 30. Hraby A., Stourac L.,
Czech. J. Phys. B., 24, 1974., 1132
 31. Добош М.В., Химинец В.В., Козич Л.И., Туряница И.Д.,
Физическая электроника, 21, 1980., 84
-

32. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R.,
J.Amer. Cer. Soc., 42, 9, 1959., 450
33. Flaschen S.S., Pearson A.D., Northover W.R.,
J.Appl. Phys., 31, 1, 1960., 219
34. Михайлов В.Н.,
Физико-химические свойства стекол систем As - Se(S,Te) - I,
Атореф. дис. канд. хим. наук., 1973., 19
35. Чернов А.П., Дембовский С.А., Кириленко И.А.,
Изв. Акн. СССР. Неорган. Материалы 6, 2, 1970., 262
36. Дойников Л.И., Борисова З.У.,
Химия твердого тела, 1965., 104 , Ленинград
37. Pearson A.D., Northover W.R., Dewald G.F., Peck W.F.,
New York, Plenum press, 2, 1962., 357
38. Чернов А.П., Дембовский С.А., Чубурка Л.А.,
Изв. Акн. СССР. Неорган. Материалы. 11, 3, 1970., 468
39. Свечников С.В., Свечников Г.С., Интегральная оптика,
Киев: Знание, 1987., 47
40. Роусон Г. , Неорганические стеклообразующие системы,
М. Мир. 1970., 312
41. Brückner R.,
J. Non-Cryst. Solids., 5, 1971., 281
42. Mikkelsen J.C., Galeener F.L.,
J. Non-Cryst. Solids., 37, 1980., 71
43. Химинец В.В., Баранова Л.Л., Бажан В.И. и др.,
Материалы конф., Бухарест, 1982., 114
44. Химинец В.В., Пинзеник В.П., Росола И.И. и др.
УФК, 32, 11, 1987., 1707

