



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Mirjana Šiljegović

**UTICAJ DODATKA BIZMUTA NA SVOJSTVA  
NEKRISTALNIH POLUPROVODNIKA  
SISTEMA As-S**

- magistarski rad -

Novi Sad, 2008.

*Rad posvećujem svojim najmilijim,*

*mami, tati i Slavi*

*Koristim priliku da izrazim veliku zahvalnost:*

- ♦ dr Svetlani Lukić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na velikoj pomoći oko izbora i realizacije problematike rada, kao i na nesebičnom angažovanju u svim fazama rada i izuzetnoj savesnosti prilikom pregleda rukopisa,
- ♦ dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji mi je kao šef Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije omogućio da se bavim problematikom iz koje je proistekao ovaj rad,
- ♦ mr Goranu Štrbcu, istraživaču-saradniku na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, na svesrdnoj pomoći pri realizaciji merenja termičkih karakteristika,
- ♦ mr Dragani Šrbac, asistentu na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na nesebičnom angažmanu u realizaciji merenja optičkih karakteristika,
- ♦ mr Milošu Slankamencu, asistentu na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na pruženoj pomoći pri izvođenju eksperimenata i obradi rezultata koji se odnose na merenja električnih osobina,
- ♦ dr Fedoru Skubanu, docentu na Prirodno-matematičkom fakulteta u Novom Sadu, na izuzetno korisnim sugestijama pri interpretaciji dobijenih rezultata, na pruženoj pomoći pri pretraživanju i proučavanju literature, a najviše na velikom strpljenju i podršci,
- ♦ Radenku Kisiću, kolegi i stručnom saradniku na Prirodno-matematičkom fakulteta u Novom Sadu, na izuzetnom zalaganju pri tehničkoj obradi grafika i slika, a koji je i zaslužan za konačnu formu i izgled rada u celini,
- ♦ mojim dragim kolegama, dr Imreu Gutu, Ljubici Đačanin i Branislavu Šešumu na spremnosti da u svakom trenutku pomognu i uz čiju saradnju je sve bilo lakše i lepše.

I na kraju, veliko HVALA dugujem mojim najdražima, mojoj porodici, čija me je podrška i ljubav uvek pratila.

Mirjana Šiljegović

# S A D R Ž A J

<b>1. UVOD .....</b>	1
1.1. Specifičnosti amorfног stanja materije.....	1
1.2. Provera amorfности uzoraka tipa $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	3
1.3. Zapreminska masa stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	6
<b>2. TERMIČKE OSOBINE.....</b>	7
2.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.....	7
2.2. Rezultati snimanja DSC krivih stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	10
2.3. Kinetika kristalizacionih procesa stakala $Bi_4(As_2S_3)_{96}$ i $Bi_6(As_2S_3)_{94}$ .....	14
2.4. Kinetika predkristalizacionih procesa stakala $Bi_4(As_2S_3)_{96}$ i $Bi_6(As_2S_3)_{94}$ .....	27
2.5. Termička stabilnost stakala $Bi_4(As_2S_3)_{96}$ i $Bi_6(As_2S_3)_{94}$ .....	35
<b>3. OPTIČKE OSOBINE .....</b>	38
3.1. Karakteristike spektara transparencije halkogenida .....	38
3.2. Rezultati merenja spektara transparencije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	43
3.4. Rezultati određivanja koeficijenata apsorpcije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	47
3.5. Rezultati merenja indeksa prelamanja stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	51
3.6. Korekcija koeficijenata apsorpcije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ na osnovu vrednosti indeksa prelamanja.....	63
<b>4. ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE.....</b>	66
4.1. Modeli energetskih spektara amorfnih materijala .....	66
4.2. Električna provodljivost u jednosmernom režimu.....	69
4.3. Rezultati merenja $dc$ provodljivosti stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	73
4.4. Električna provodljivost u naizmeničnom režimu .....	78
4.5. Rezultati merenja $ac$ provodljivosti stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	81
4.6. Dielektrične osobine materijala .....	90
4.7. Rezultati merenja dielektričnih osobina stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ .....	97
<b>ZAKLJUČAK .....</b>	114
<b>LITERATURA .....</b>	117

## 1. UVOD

### 1.1. Specifičnosti amorfног stanja materije

Halkogenidna stakla spadaju u grupu amorfnih materijala koje karakterише kratkodometna uređenost strukture i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Naročit interes za proučavanje osobina ovih stakla potiče od činjenice da amorfni halkogenidi imaju izuzetnu aplikativnu mogućnost variranja fizičkih parametara, u skladu sa zahtevima primene, i to na dva načina:

- 1) promenom odnosa sastavnih komponenti ili
- 2) promenom odgovarajućih parametara u režimu sinteze ovih materijala u relativno širokim intervalima i gotovo u potpunosti programirano u skladu sa unapred definisanim zahtevima [1].

Halkogenidna stakla u svom sastavu sadrže S, Se ili Te u kombinaciji sa elementima IV i (ili) V grupe Periodnog sistema elemenata, a koja se, prema veličini procepa pokretljivosti, svrstavaju u amorfne poluprovodnike. Pored halkogenidnih stakala, u grupu amorfnih poluprovodnika spadaju još i oksidna stakla i amorfni poluprovodnici čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju.

Amorfni poluprovodnici su sa druge strane, podskup grupe amorfnih materijala podeljenih prema kriterijumu električne provodljivosti, pa tako pored njih, razlikujemo još i amorfne dielektrike i metalna stakla.

Po složenosti, odnosno u zavisnosti od broja elemenata koji ulaze u sastav halkogenidnih stakala, razlikujemo:

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

( $A^{IV}$ : Si, Ge ili Pb;  $A^V$ : As, Sn ili Bi;  $B^{VI}$ : S, Se ili I;  $C^{VII}$ : Cl, Br ili I; M: bilo koji drugi element (najčešće metal)) [2]

Halkogenidna stakla se mogu razmatrati kao mreža kovalentnih veza sa stepenom povezanosti koji se menja sa promenom sastava. Upravo ova osobina promenjivosti povezivanja atoma u amorfnoj matrici čini halkogenidna stakla materijalima koje karakteriše širok spektar osobina i metastabilnih pojava.

Amplituda termičkih oscilacija strukturalnih jedinica zavisi od hemijskog sastava materijala. Ako su hemijske veze između atoma sferno simetrične, odnosno jonskog karaktera ili su jako polarne metalne, amplituda oscilacija je velika. To se odražava na veliku pokretljivost čestica rastopa i malu viskoznost što dovodi do prelaza iz tečnosti u kristalno, uređeno stanje. U ovakvim materijalima, povećanje rastojanja između čestica dovodi do slabog i sporog smanjenja energije veze, što je uzrok brzog rearanžmana čestica tokom procesa kristalizacije rastopa uz mali gubitak energije [3]. U slučaju kovalentnih veza, a upravo one dominiraju između strukturalnih jedinica u amorfnim materijalima, mala pomeranja atoma izazivaju značajan gubitak u energiji veze. Aranžman čestica tokom hlađenja rastopa je, prema tome, sprečen i neuređena struktura nalik tečnosti se zamrzava [3].

Uvođenje primesnih atoma u amorfnu matricu ima značajan efekat na stabilnost stakala u smislu ubrzavanja procesa rekristalizacije, pa se stoga njihovo uvođenje ograničava na uslovno rečeno nižu oblast koncentracije (u zavisnosti od vrste primesnih atoma) [3]. Sa druge strane, legiranje halkogenidnih stakala atomima prelaznog metala dovodi do značajnih promena gotovo svih fizičkih osobina osnovnog stakla. Binarni halkogenidni sistemi su veoma dobro istraženi, pa se mogu razmatrati kao modeli pri ispitivanju strukture i osobina složenijih staklastih sistema, a naročito je interesantno ispitivanje sistema nastalih legiranjem binarnih sistema odgovarajućim primesnim atomima.

U ovom magistarskom radu upravo je ispitivan uticaj primesnih atoma na fizičke karakteristike amorfne binarne matrice. U tu svrhu, izvršeno je legiranje sastava  $\text{As}_2\text{S}_3$  atomima Bi u cilju ispitivanja promena u osobinama stakla u funkciji koncentracije Bi. Namera je prvenstveno bila da se ispitaju električne i dielektrične osobine ovih stakala, s obzirom da se stanje primesnih atoma Bi najočitije odražava na ove osobine. Takođe je ispitivan uticaj dodatka atoma Bi i na optičke i termičke osobine, a sve u cilju uspostavljanja korelacije između parametara koji karakterišu pomenute osobine za osnovnu matricu i određenih koncentracija primesnih atoma Bi.

## 1.2. Provera amorfnosti uzoraka tipa $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

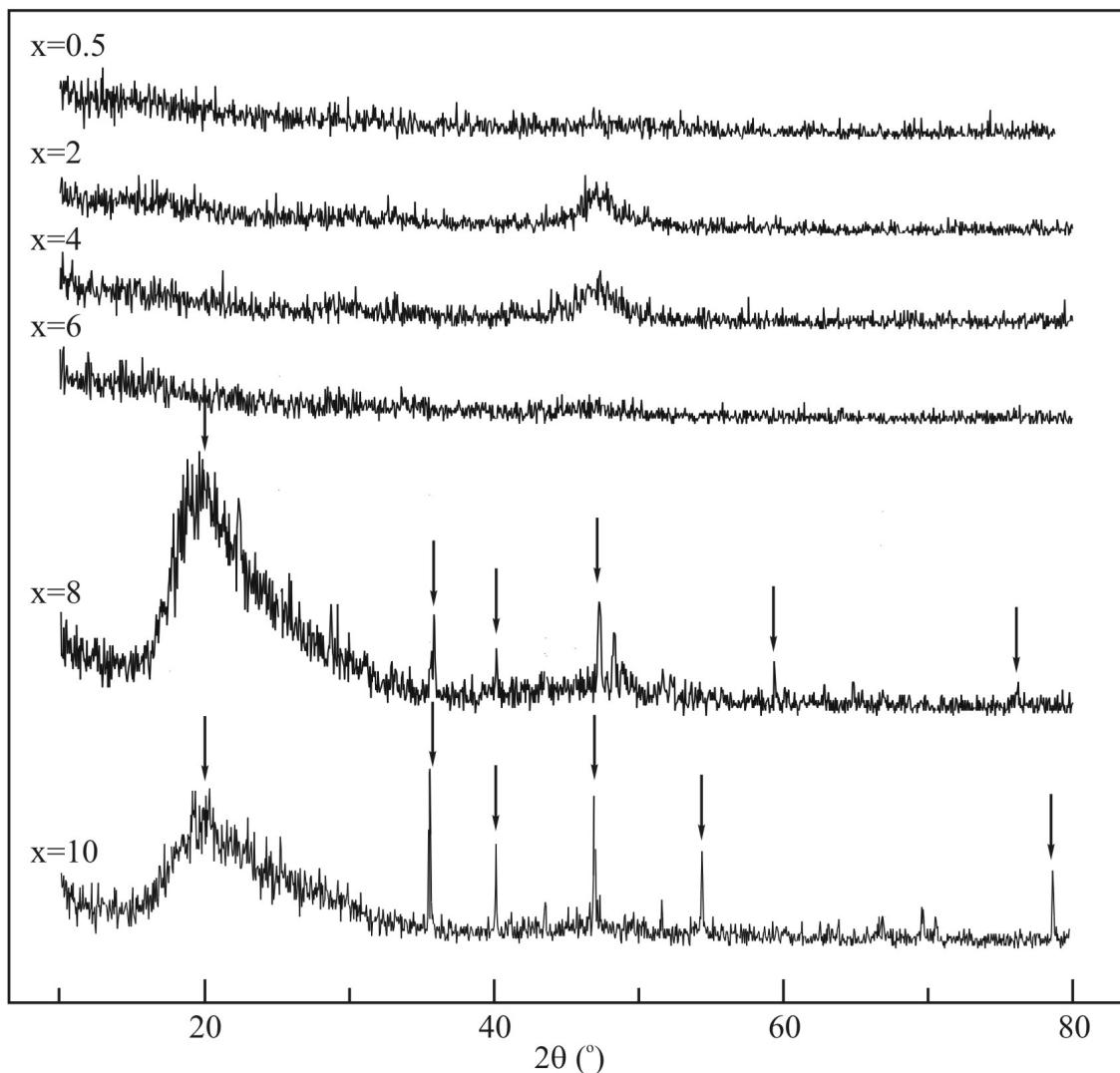
Provera amorfnosti ispitivanih uzoraka, halkogenidnih amorfnih poluprovodnika opšte formule  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  za koncentracije atoma bizmuta 0.5, 2, 4, 6, 8 i 10 at.%, izvršena je vizuelno, optički i rendgenski.

Vizuelna provera uzoraka sa  $x = 0.5, 2, 4$  i  $6$  at.% Bi ukazala je na pojavu školjkastog izloma karakterističnog za staklastu formu.

Optička metoda provere amorfnosti ispitivanih uzoraka realizovana je pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8. Pri tome su korišćeni objektivi uvećanja 20, 40 i 60, kao i okulari uvećanja 5 i 15 puta, kako bi se sa što većom sigurnošću moglo ustanoviti prisustvo ili odsustvo kristalnih centara u amorfnoj matrici.

Posmatranjem uzoraka pri transparenciji u polarizovanoj svetlosti nisu primećeni nikakvi optički aktivni centri za stakla sa  $x=0.5, 2, 4$  i  $6$  at.% Bi, dok su se stakla sa  $x=8$  i  $10$  at.% Bi pokazala neprozračnim, te ovom metodom nije bilo moguće potvrditi amorfnost njihove strukture.

Rendgenska kontrola neuređenosti stukture stakala sistema Bi-As-S urađena je na difraktometru za prah Brucker D8 sa bakarnom antikatodom. Difraktogramski snimci ispitivanih uzoraka prikazani na slici 1.1.



Slika 1.1. Difraktogrami stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

**Tabela 1.1.** Kvalitativna analiza difraktograma uzorka  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ 

x=10				x=8			
strukturna jedinica	d [nm]	2θ [°]	I [rel. jed.]	strukturna jedinica	d [nm]	2θ [°]	I [rel. jed.]
Bi	2.515	35.7	100	Bi	2.515	35.7	91
	1.69	54.5	55		1.92	47.3	100
	1.212	78.9	40		1.68	59.0	45
As	2.515	35.7	100	As	2.515	35.7	100
	1.93	47.1	81		1.93	47.1	64
	2.24	40.2	52		2.24	40.2	45
$As_2S_3$	4.45	20.4	100	$As_2S_3$	4.45	20.4	100
	2.24	40.2	60		2.24	40.2	24

Potvrđena je amorfnost uzorka sa x=0.5, 2, 4 i 6 at.% Bi (slika 1.1.), dok su kod uzorka sa x=8 i 10 at.% Bi utvrđeni i kvalitativnom analizom određeni pojedini kristalni centri. Međuravanska rastojanja i intenziteti difrakcionih pikova koji odgovaraju ovim kristalnim centrima takođe su dati u tabeli 1.1.

Analiza je pokazala postojanje tri kristalne forme: Bi, As i  $As_2S_3$  u oba uzorka. Može se primetiti da najintenzivniji difrakcioni pik kod oba uzorka odgovara strukturnoj jedinici  $As_2S_3$ , kao i da se položaji difrakcionih maksimuma ostalih strukturnih jedinica poklapaju, razlikujući se jedino u intenzitetu.

### 1.3. Zapreminska masa stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

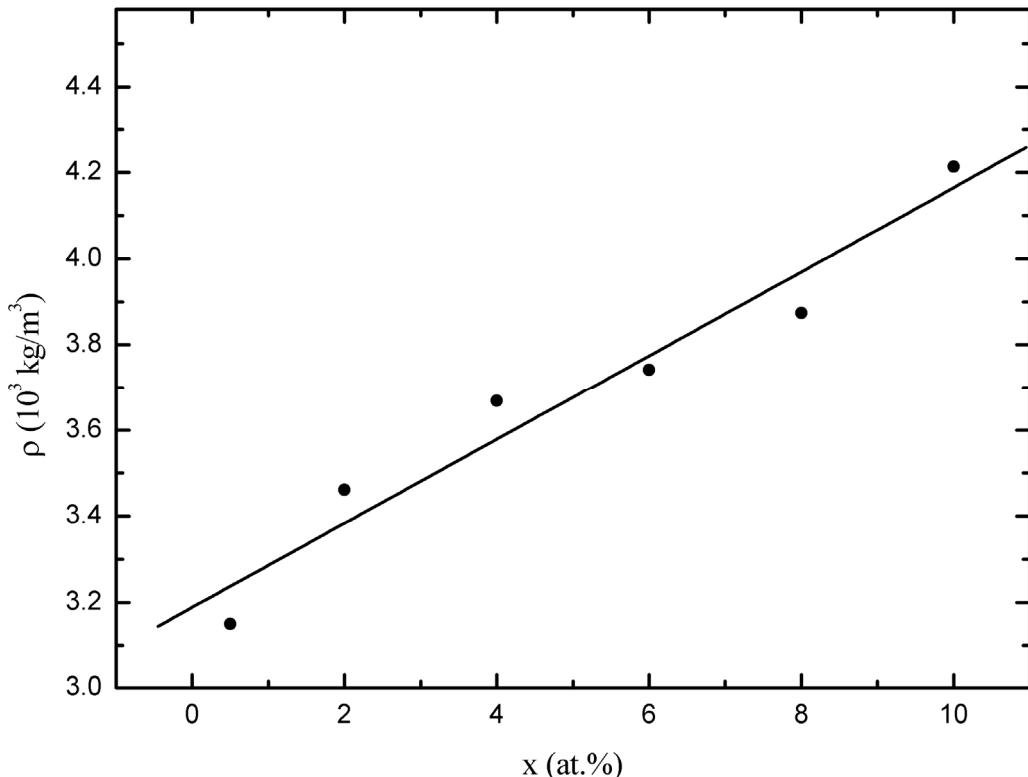
U okviru uvodnih istraživanja izvršena su i merenja zapremske mase uzorka iz ispitivanog sistema Bi-As-S metodom hidrostatičkih terazija. Masa uzorka odmeravana je na analitičkim terazijama METTLER B-6. Merenja su vršena u vazduhu i destilovanoj vodi, a izvršena je i korekcija na potisak vazduha.

Kalkulisane vrednosti gustina stakala sa odgovarajućim greškama prikazane su u tabeli 1.2.

Funkcionalna zavisnost gustine ispitivanih stakala od sadržaja Bi prikazana je na slici 1.2. Može se primetiti linearan trend rasta gustine ispitivanih stakala sa porastom udela Bi, što ukazuje da je reč o čvrstim rastvorima [4].

**Tabela 1.2.** Vrednosti gustine stakala  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ 

x [at.%]	$\rho$ [ $10^3 kg/m^3$ ]
0.5	3.149 (8)
2	3.461(6)
4	3.668 (9)
6	3.741 (7)
8	3.874 (8)
10	4.214 (11)



Slika 1.2. Zavisnost gustine od udela Bi u staklima sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Analitički oblik funkcije prikazane na slici 1.2 je:

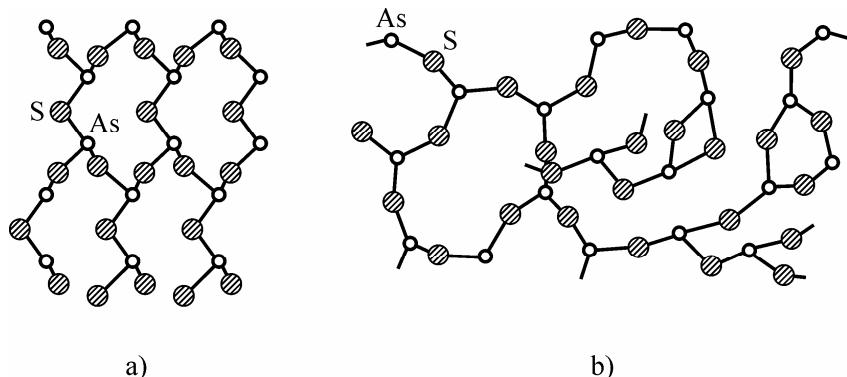
$$\rho = 3.19(7) \cdot 10^3 + 97.6(11) \cdot x$$

gde je x sadržaj Bi u at.%.

Parametar fita koji odgovara vrednosti gustine pri nultom udelu Bi u saglasnosti je sa vrednošću gustine za  $As_2S_3$  ( $3.2 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$ ) [5].

Elementarnu čeliju kristala  $As_2S_3$  tipa čini skup od 20 atoma odnosno 4 molekula  $As_2S_3$  (struktura minerala auripigmenta) [6]. Svaki atom arsena okružen je sa tri atoma sumpora, a svaki atom sumpora sa dva atoma arsena. Atom As ima 5 valentnih elektrona od kojih tri grade vezu, a dva tzv. „usamljena“ (*LP electrons*), formiraju nevezujuću “lone-pair” orbitalu [7]. Od 6 elektrona halkogena, dva formiraju vezu sa As, a četiri čine “lone-pair” veze. Na taj način, unutar sloja atomi su povezani jakom kovalentnom vezom. Na slici 1.3 prikazano je vezivanje strukturnih grupa  $AsS_3$  u auripigmentu preko mostovnih atoma S u dvodimenzionalnu beskonačnu rešetku koja se sastoji od dvanaestočlanih izlomljenih prstenova [8]. Strukturne grupe  $AsS_3$  imaju oblik piramida u kojima je atom As na vrhu, a atomi sumpora čine osnovu [9]. Šest takvih piramida vezanih preko mostovnih atoma sumpora čine pomenuti prsten.

Građa staklastog trisulfida arsena je slična građi auripigmenta, tj. kratkodometna uređenost se pri prelazu kristal–staklo za  $\text{As}_2\text{S}_3$  ne menja [10].



Slika 1.3. a) Slojevita struktura kristalnog  $\text{As}_2\text{S}_3$ ;  
b) struktura neuređene mreže staklastog  $\text{As}_2\text{S}_3$  [10].

Budući da se Bi nalazi u istoj, V grupi Periodnog sistema elemenata kao As, pretpostavlja se da joni Bi ulaze u strukturu binarne matrice zamenjujući atome As u osnovnim  $\text{AsS}_3$  piramidalnim strukturnim jedinicama.

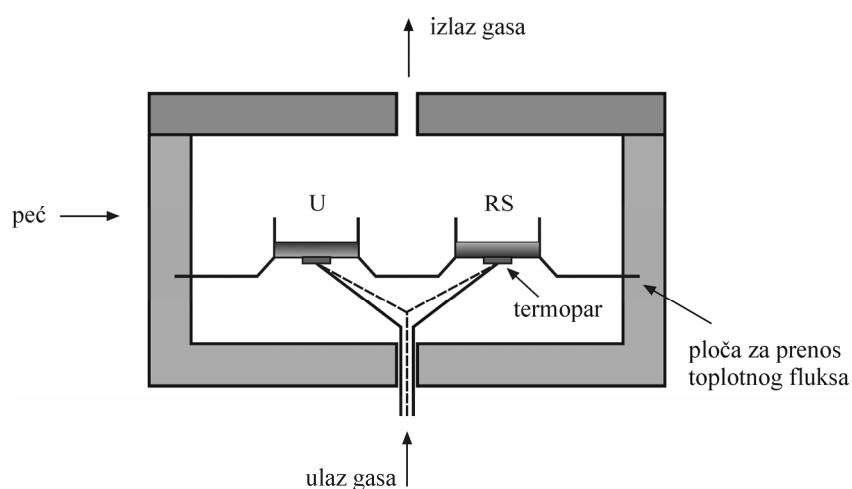
## 2. TERMIČKE OSOBINE

### 2.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je tehnika koja registruje energiju (energetski fluks) potrebnu za održavanje nulte temperaturske razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, pri unapred definisanoj brzini grejanja (hlađenja), uz prepostavku da se oba materijala nalaze pod istim uslovima. DSC se često koristi kao kvantitativna merna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih termičkih parametara, poput: temperature topljenja i ključanja, temperature prelaza iz staklastog u viskozno stanje, procenta iskristalisanih frakcija, termičke stabilnosti, identifikacije faznih transformacija i sl. Tipična šema čelije DSC uređaja prikazana je na slici 2.1.

DSC uređaj može raditi u dva režima: u izotermском ili adijabatskom (dinamičком) [11-13].

Osnova izoternskog metoda je u obezbeđivanju uslova da se temperature ispitivanog uzorka i temperatura referentnog materijala održavaju jednakim u toku zagrevanja variranjem snage u oba segmenta peći, preko koje se dobija promena entalpije ili toplotnog kapaciteta u uzorku u odnosu na referentni materijal.



Slika 2.1. Šema DSC čelije, U-uzorak, RS-referentni standard

Da bi uzorak, tokom merenja, bio na istoj temperaturi kao referentni materijal (slika 2.1.), mora se nalaziti u uslovima da mu se dodatno odvodi, odnosno, po potrebi, dovodi odgovarajuća količina topline. Merenje se realizuje tako što se uzorak zagreva do

temperature nešto iznad temperature razmekšavanja  $T_g$ , a toplota koja se oslobodi tokom procesa kristalizacije snima se u zavisnosti od vremena na konstantnoj temperaturi.

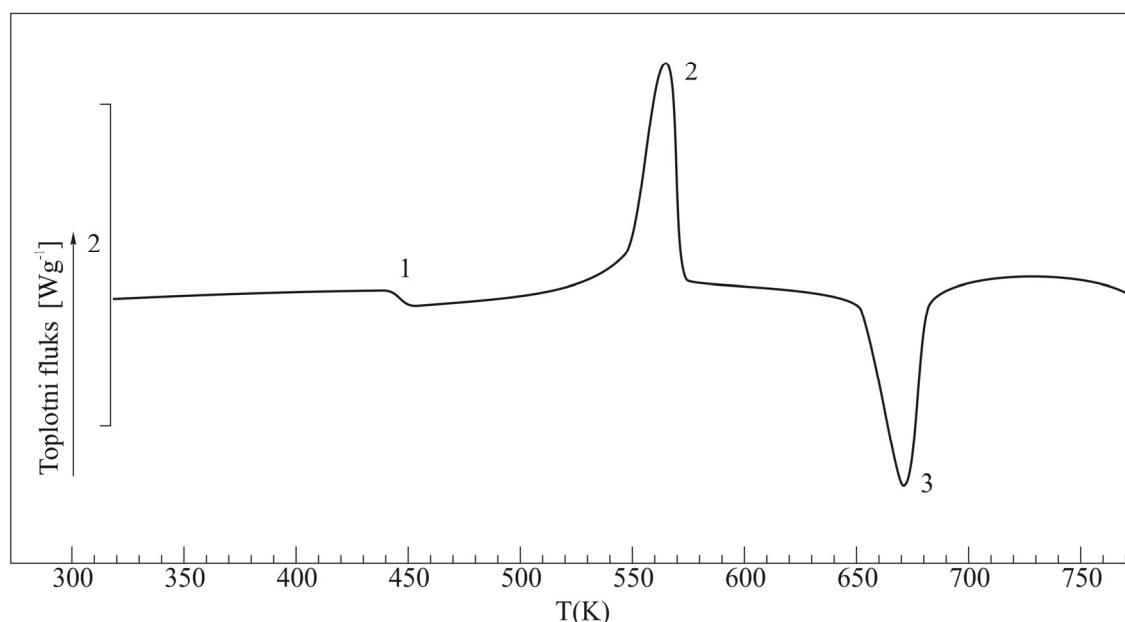
U adijabatskom režimu rada, DSC kalorimetar obezbeđuje konstantnost toplotnog fluksa između uzorka i referentnog materijala. U ovom slučaju, promena entalpije ili toplotnog kapaciteta u uzorku uzrokuje razliku temperature u odnosu na referentni uzorak, a koja se meri preko razlike napona između uzorka i referentnog materijala. Merenje se sastoji u zagrevanju uzorka konstantnom izabranom brzinom a toplota koja se pri tome oslobađa snima se u funkciji temperature ili vremena.

DSC merenja su naročito interesantna jer obezbeđuju:

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

Pri ispitivanju stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  korišćen je uređaj Mettler-Toledo DSC 822. Uzorci u balk formi, mase 5-20 mg, presom su zatvarani u aluminijumske posudice i termički tretirani pri različitim brzinama grejanja u temperaturskom intervalu od sobne pa do temperature od 773 K. Merenja su vršena u inertnoj, dinamičkoj atmosferi  $\text{N}_2$ .

Tipična DSC kriva amorfognog halkogenidnog materijala prikazana je na slici 2.2 [14].

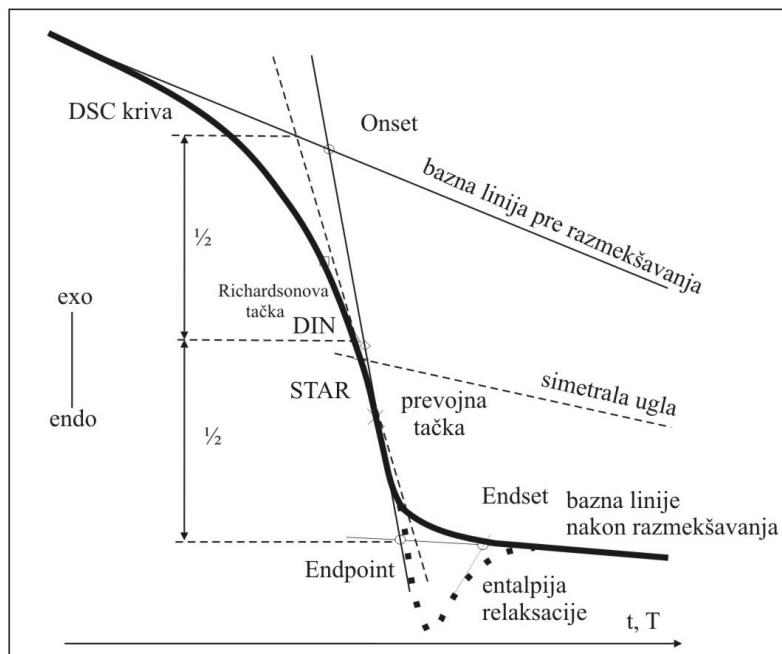


Slika 2.2. DSC snimak stakla  $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Površine pod endotermnim i egzotermnim pikovima odgovaraju entalpijskim promenama u uzorku. Prvi endotermni efekat (slika 2.2, pik 1) predstavlja proces razmekšavanja, karakterističan za neuređene sisteme i okarakterisan temperaturom  $T_g$ . Ovaj proces je po pravilu praćen skokovitom izmenom toplotnog kapaciteta materijala, dok entalpijska promena može i da izostane. Egzotermni efekat (slika 2.2, pik 2) označava proces kristalizacije, a endotermni efekat koji se na njega temperaturski nedovezuje proces topljenja nastalih kristalih centara u uzorku (slika 2.2, pik 3).

Temperatura transformacije stakla  $T_g$  osnovni je parametar faznog prelaza omekšavanja stakla. Ona predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturalna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu [15]. Za određivanje ovog parametra koristi se više metoda, koje za odgovarajuću vrednost temperature uzimaju onu koja odgovara jednoj od sledećih karakterističnih tačaka:

1. Onset tačka- tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja
2. Bisektor tačka- tačka preseka merene krive i simetralne ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja
3. tačka prevoja
4. Richardsonova tačka- tačka koja odgovara preseku merene krive i normale postavljene tako da važi jednakost površina [16]
5. tačka u kojoj DSC kriva deli promenu  $\Delta C_p$  na dve jednakе polovine
6. end point tačka- tačka preseka tangentu na merenu krivu i baznu liniju nakon razmekšavanja



Slika 2.3. Ilustracija metoda određivanja  $T_g$

Određivanje temperature razmekšavanja  $T_g$  pomenutim metodama ilustrovano je na slici 2.3. Bisektor tačka je pritom označena kao STAR, a tačka u kojoj DSC kriva deli promenu  $\Delta c_p$  na dve jednake polovine je obeležena sa DIN, saglasno odgovarajućim standardima koji su u upotrebi. Prilikom određivanja temperatura razmekšavanja  $T_g$  stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  korišćena je metoda onset tačke.

U temperaturskom intervalu razmekšavanja specifična toplota (toplotni kapacitet) trpi skokovitu izmenu koja se može povezati sa kreacijom vakancija i dodatnim konfiguracionim stepenima slobode kretanja atoma i molekula. Promena toplotnog kapaciteta  $\Delta c_p$  se dakle može tumačiti kao rezultat uređivanja strukture [17]. U termodinamičkom smislu, veličina promene specifične topote na temperaturi  $T_g$  proporcionalna je broju energetskih minimuma u toku relaksacionog procesa, tj. procesa prelaska u staklasto ili gumasto stanje. Za određivanje  $\Delta c_p$  DSC tehnikom koriste se direktna metoda i metoda safira.

Direktna metoda se zasniva na definiciji specifične topote koja je jednaka količniku toplotnog fluksa (HF) i proizvodu brzine grejanja i mase uzorka [16]:

$$c_p = \frac{HF}{\beta m} \quad (2.1.)$$

Ova metoda je primenjena pri ispitivanju stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ .

Metoda safira je metoda koja se odavno koristi, a bazira se na poređenju DSC signala ispitivanog uzorka sa DSC signalom kalibracionog uzorka poznate specifične topote [16].

$$c_p = \frac{HF \cdot m_{saf}}{m \cdot HF_{saf}} \cdot c_p(saf) \quad (2.2.)$$

Metoda safira zahteva tri merenja: bazno merenje (kada je aluminijumska posuda prazna), merenje kalibracionog uzorka (safira) i merenje ispitivanog uzorka.

Korekcija krivih baznom krivom za obe metode je obavezna.

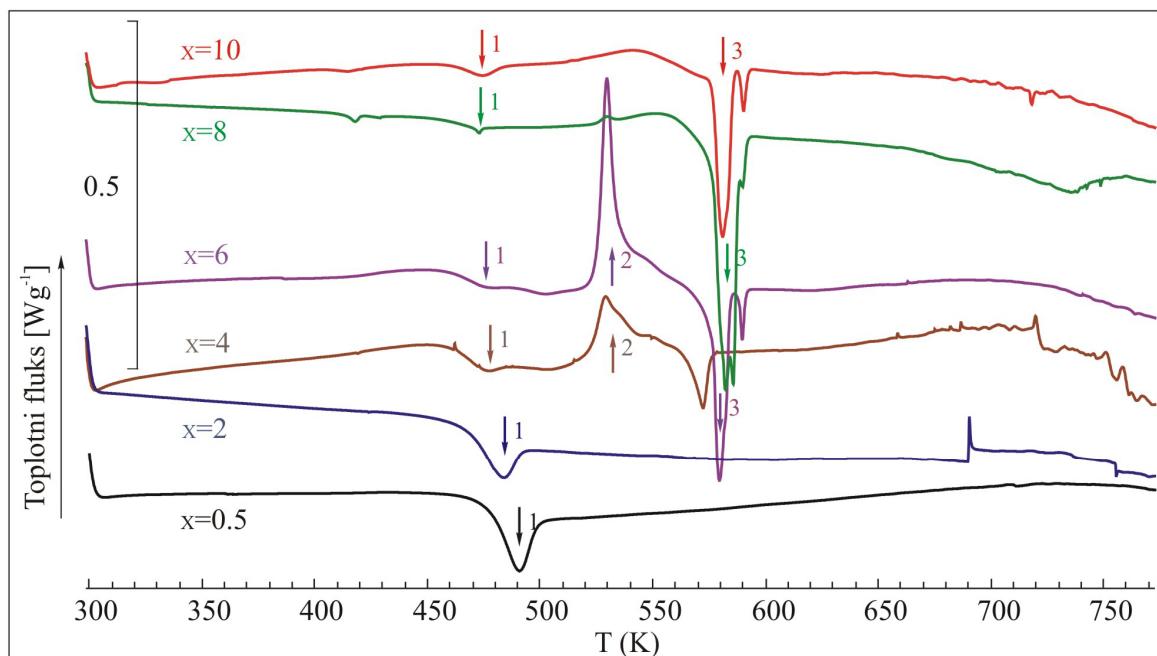
## 2.2. Rezultati snimanja DSC krivih stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Na slici 2.4 prikazane su snimljene DSC krive zavisnosti toplotnog toka (normiranog u odnosu na masu uzorka) u funkciji porasta temperature za sva stakla ispitivanog sistema pri brzini grejanja od 10 K/min. Prvi maksimum (pik 1) odnosi se na kinetički efekat

omekšavanja, okarakterisan entalpijskim relaksacionim pikom, usled molekularnih prestrukturavanja u materijalu. Drugi maksimum (pik 2) predstavlja egzotermnu reakciju kristalizacije. Može se primetiti da su procesi kristalizacije jasno definisani samo kod stakala  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$ . Iz tog razloga u analizama kinetike procesa kristalizacije prezentovani su rezultati za stakla ova dva sastava. Kristalizacioni maksimum stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  nije sasvim simetričan zbog preklapanja temperaturskog intervala završetka procesa kristalizacije sa intervalom u kojem počinje endotermna entalpijska promena topljenja kristalnih centara (pik 3). Iz tog razloga mogu se очekivati odstupanja u pojedinim parametrima kinetičke analize, naročito u onim čija je definicija vezana za vrednost odgovarajuće promenljive na tačno određenoj temperaturi u intervalu kristalizacije. I kod stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  proces topljenja se temperaturski kontinualno nadovezuje na proces kristalizacije, što predstavlja poteškoću pri definisanju onset temperatura topljenja formiranih kristalnih faza.

Takođe se uočava je da kod stakala sa  $x=6$ ,  $8$  i  $10$  at. % Bi entalpijska promena topljenja kristalnih faza praćena sa dva ili čak tri pika, iz čega se može zaključiti da u ovim uzorcima egzistira ili se tokom termičkog tretmana formira više vrsta kristalnih centara, što je za uzorke sa najvećim udelom bizmuta i potvrđeno difrakciono-rendgenskom analizom (poglavlje 1).

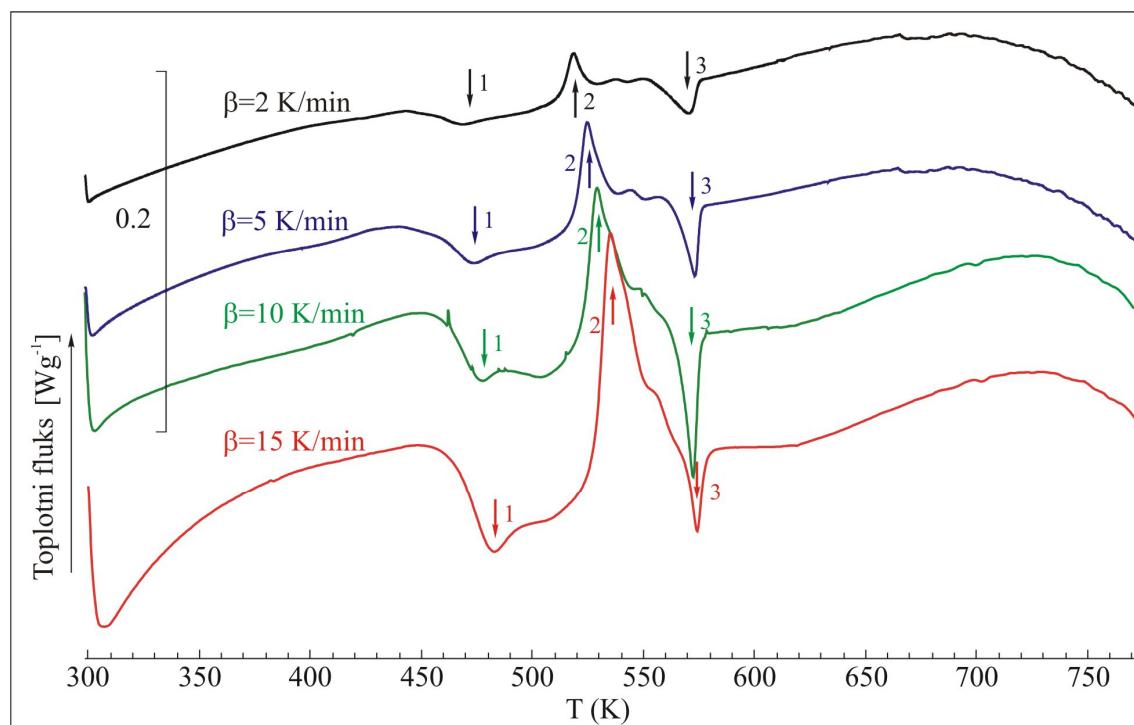
Na DSC krivama stakala sa  $x=0.5$  i  $2$  at.% Bi uočavaju se samo efekti razmekšavanja stakla.



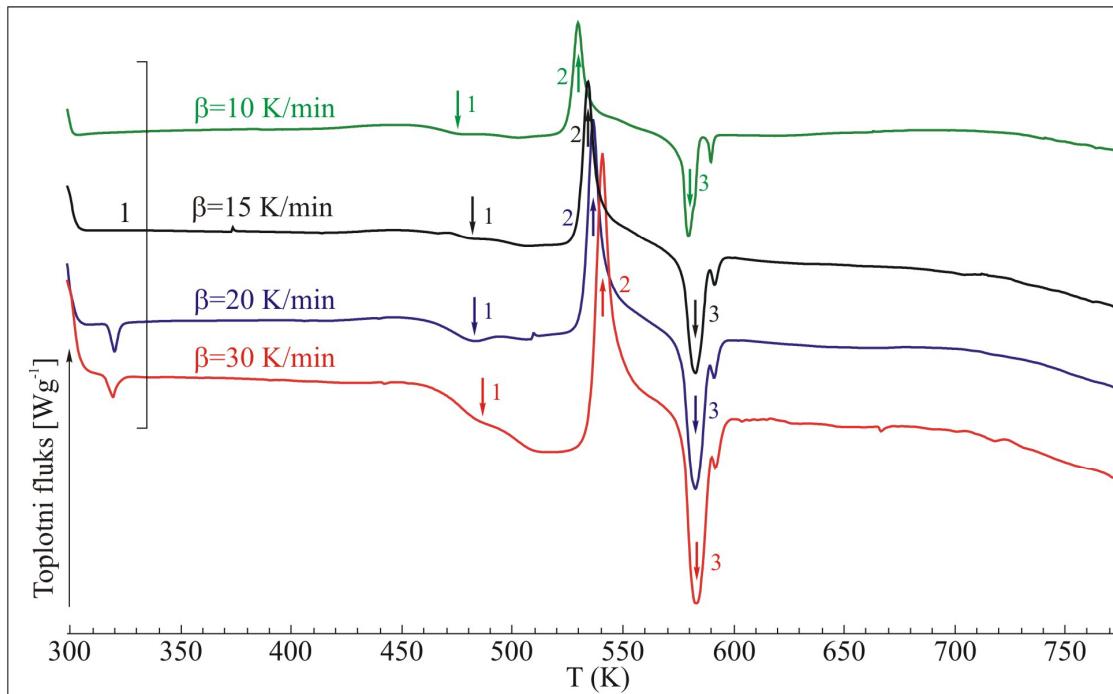
Slika 2.4. DSC snimci stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  pri brzini grejanja od  $10 \text{ K/min}$

Oblast razmekšavanja ispitivanih stakala značajno se pomera ka nižim temperaturama sa uvećanjem sadržaja Bi do koncentracije od 6 at. %. Pri većim koncentracijama, ovaj efekat je neznatan i temperatura razmekšavanja  $T_g$  zadržava gotovo konstantnu vrednost od oko 460 K. O tome više reči u poglavlju 2.4.

Na slikama 2.5 i 2.6 prikazane su DSC krive uzoraka kod kojih je registrovana kristalizacija ( $x=4$  i  $6$  at.% Bi) za pojedine brzine zagrevanja. Zbog temperaturskog preklapanja procesa kristalizacije i topljenja, u termičkom tretmanu stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  primenjivane su manje brzine grejanja. Uzorci stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  zagrevani su većim brzinama da bi se povećao entalpijski relaksacioni pik (usled kašnjenja brzine uspostavljanja ravnotežnog stanja u odnosu na brzinu zagrevanja), odnosno da bi se obezbedilo preciznije očitavanje parametra  $T_g$ . Zapaža se trend pomeranja oblasti kristalizacije i topljenja ka višim temperaturama sa povećanjem brzine grejanja kod oba uzorka. Istovremeno, sa povećanjem brzine grejanja endotermni pikovi procesa topljenja kristalnih faza u staklu  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  teže da se objedine u jedan usled male razlike u temperaturama topljenja različitih kristalnih centara, ali i zbog mnogo veće količine kristalnih centara koji se tope na nižoj temperaturi, pa je efekat njihovog topljenja mnogo veći i sa povećanjem brzine pomera se u temperatursku oblast efekta koji se odnosi na kristalne centre koji se tope na nešto višoj temperaturi.



Slika 2.5. DSC snimci stakala  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  pri različitim brzinama grejanja



Slika 2.6. DSC snimci stakala  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  pri različitim brzinama grejanja

**Tabela 2.1.** Karakteristične temperature i entalpije procesa tokom termičkog tretmana stakala  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$T_g$ [K]	$T_{ons}^1$ [K]	$T_p$ [K]	$T_{m_1}^2$ [K]	$T_{m_2}^3$ [K]	$m$ [mg]	$H_{kr}$ [J/g]	$H_{m1}$ [J/g]	$H_{m2}$ [J/g]
4	2	451.65	512.59	518.08	571.28	—	15.31	7.61	7.35	—
	5	455.55	518.07	524.36	572.81	—	13.00	8.26	3.49	—
	10	459.61	521.20	528.78	572.02	—	6.62	10.4	3.06	—
	15	464.01	527.13	534.83	573.87	—	13.43	10.27	1.15	—
6	10	459.31	524.81	529.29	579.51	589.48	8.96	18.06	10.27	0.81
	15	460.84	529.02	533.84	582.28	591.15	12.47	15.49	12.97	—
	20	462.02	531.17	536.01	582.66	591.10	9.57	17.04	12.13	—
	30	463.22	534.42	540.44	582.81	591.80	10.72	15.83	10.56	—
0.5	10	476.46	—	—	—	—	18.43	—	—	—
2	10	467.36	—	—	—	—	11.12	—	—	—
8	10	460.5	—	—	581.16	585.35	20.32	—	21.0	—
10	10	460.31	—	—	581.18	588.06	11.54	—	8.16	0.81

U tabeli 2.1 date su vrednosti temperatura staklo-prelaza  $T_g$  ispitivanih uzoraka i temperatura karakterističnih za kristalizacione procese,  $T_{ons}$  i  $T_p$  pri svim primjenjenim

<sup>1</sup> temperatura početka procesa kristalizacije

<sup>2</sup> temperatura maksimuma prvog pika topljenja kristalnih centara

<sup>3</sup> temperatura maksimuma drugog pika topljenja kristalnih centara

brzinama zagrevanja uzoraka sa x=4 i 6 at.% Bi, kao i onset temperature topljenja prethodno kristalisanih frakcija. Rezultati su iskorišćeni za određivanje energija aktivacije odgovarajućih procesa i za procenu termičke stabilnosti materijala. Pored toga, date su i vrednosti entalpija, odnosno energija oslobođenih u procesima kristalizacije i energija apsorbovanih u procesima topljenja.

### 2.3. Kinetika kristalizacionih procesa stakala $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ i $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$

Kristalizacija ima značajnu ulogu u određivanju stabilnosti materijala i njihove praktične primene. DSC je široko prihvaćena tehnika u analizi kristalizacione kinetike neuređenih sistema. Međutim, da bi se u potpunosti razumela ova vrsta faznog prelaza, mora se uzeti u obzir više faktora, kao što su struktura materijala, starost uzorka i njegova termička istorija.

Kinetička analiza procesa kristalizacije uobičajeno se realizuje polazeći od klasičnog teorijskog modela Johson-a, Mehl-a i Avrami-ja (*JMA model*) [18-21]. U osnovi, ovaj model opisuje razvoj kristalizacione frakcije  $\chi$  u funkciji efektivnog vremena kristalizacije  $t$ :

$$\chi(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2.3.)$$

gde je  $n$  kinetički eksponent koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti rasta kristala. Funkcija  $K$  predstavlja konstantu brzine reakcije, čija je temperaturna zavisnost opisana Arrhenius-ovom jednačinom:

$$K[T(t)] = K_0 \exp\left[-\frac{E}{RT(t)}\right] \quad (2.4.)$$

$K_0$  je frekventni faktor, proporcionalan verovatnoći molekulskih sudara,  $R$  univerzalna gasna konstanta a  $E$  aktivaciona energija fazne transformacije.

Generalno, frekvencija nukleacije i brzina rasta kristala ispoljavaju ponašanje koje odstupa od Arheniusovog. Međutim, u ograničenom temperaturskom intervalu kao što je interval kristalizacionih pikova u DSC eksperimentima, za obe veličine se može smatrati da zadovoljavaju pomenuto ponašanje.

Kinetička analiza reakcije kristalizacije znači određivanje njene ukupne energije aktivacije  $E$  i konstante brzine reakcije  $K$ . Iako je JMA model prvenstveno izведен za eksperimente realizovane u izotermiskim uslovima, često se koristi i u neizotermiskim procesima jer su dobijene vrednosti za kinetičke parametre u dobroj saglasnosti sa

vrednostima dobijenim drugim metodama. Značajno je istaći da je kristalizacija složen proces koji se sastoji iz nukleacije, odnosno stvaranja kristalizacionih centara i rasta kristala. Ukoliko procesi nukleacije i rasta zadovoljavaju Arrhenius-ovu zavisnost u nekom užem temperaturskom intervalu (a što je gotovo uvek zadovoljeno u DSC eksperimentima), aktivaciona energija kristalizacije  $E_C$  se sastoji iz energije aktivacije procesa nukleacije  $E_N$  i energije aktivacije rasta kristala  $E_G$ . Međutim, pri zagrevanju stakla konstantnom brzinom, proces nukleacije je značajan samo na nižim temperaturama ili je čak zanemarljiv u smislu broja formiranih kristalnih centara, dok je proces rasta kristala aktuelan na višim temperaturama i nezavisan od ishoda procesa nukleacije. Stoga se može prepostaviti da se ukupna energija aktivacije kristalizacije  $E_C$  svodi na doprinos samo energije aktivacije kristalnog rasta [22,23]:

$$E_c \cong \frac{m}{n} E_G \quad (2.5.)$$

Veličina  $n$  uzima vrednost 1, 2, 3 ili 4 u zavisnosti od mehanizma kristalizacije (odnosno prema tome da li je nukleacija površinska ili zapreminska i koja je dimenzionalnost rasta), dok parametar  $m$  može imati vrednost 1, 2 ili 3 u zavisnosti samo od dimenzionalnosti rasta pri brzini rasta nezavisnoj od vremena. Odnos parametara  $m$  i  $n$  određen je ponašanjem nukleacije tokom zagrevanja. Ukoliko se broj kristalnih centara u staklu ne uvećava u značajnijoj meri tokom rasta kristala, može se uzeti da je  $m=n$ . Ukoliko staklo ne sadrži kristalne centre, važi da je  $n=m+1$ . Pored ova dva slučaja, mogu se razlikovati još dva, u praksi veoma česta, kada parametar  $n$  ne uzima celobrojnu vrednost:

1. kada je brzina nukleacije opadajuća funkcija vremena,  $m < n < m+1$
2. kada brzina nukleacije raste,  $n > m+1$

Razvijen je čitav niz postupaka za određivanje energije aktivacije i drugih parametara koji karakterišu kinetiku procesa kristalizacije. Iako su izotermiske tehnike u većini slučajeva tačnije, neizotermiske termoanalitičke metode su atraktivnije i imaju niz prednosti. Naime, neizotermiske metode su postale opšte metode za određivanje termičke stabilnosti amorfnih stakala kao i za istraživanje procesa nukleacije i rasta kristala tokom transformacije metastabilne faze u staklu pri njegovom zagrevanju jer obezbeđuju brzo dobijanje informacija o karakterističnim termičkim parametrima u širokom temperaturskom intervalu.

Postoji više podela neizoternskih tehnika. Ovde će biti navedene dve glavne:

- ◆ prema brzini grejanja, metode se dele na one koje koriste različite brzine grejanja i one koje za analizu koriste jednu brzinu grejanja,
- ◆ prema načinu interpretacije, metode se dele na one koje koriste samo položaj pika i metode koje uzimaju u obzir i oblik pika

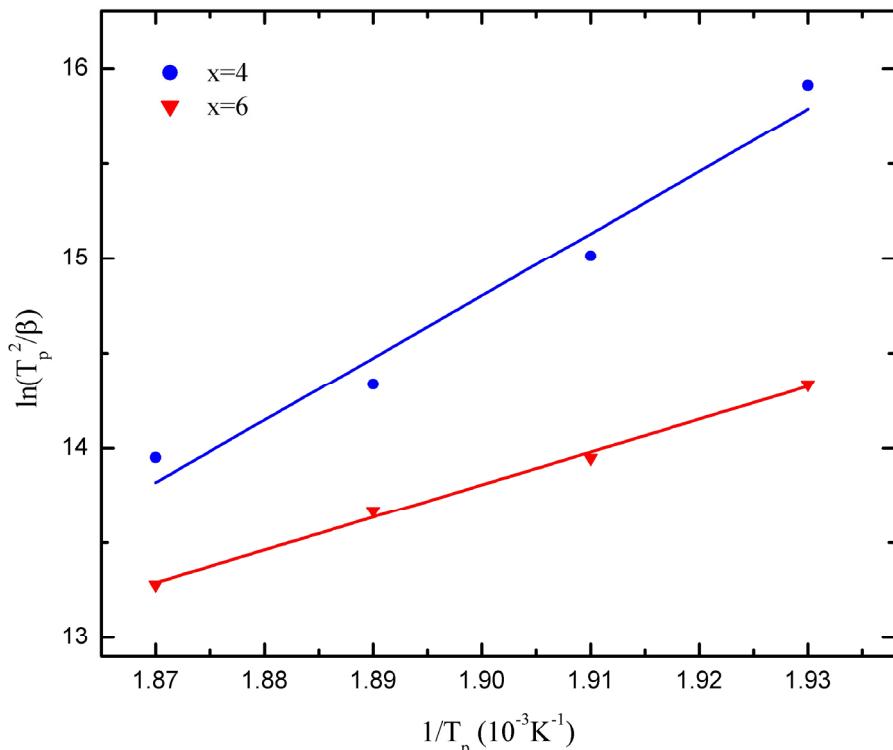
Najpre će biti razmotrene metode koje se zasnivaju na merenjima sa više brzina grejanja, a za interpretaciju koriste samo parametre koje odgovaraju maksimumima odgovarajućih entalpijskih promena.

Kao što je već pokazano, iz ispitivane serije uzoraka jedino stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  imaju jasno definisane egzotermne pikove na DSC krivama koji odgovaraju procesima kristalizacije, pa je kinetička analiza bila primenjena na stakla ova dva sastava.

*Metoda Kissinger-a* [24] služi za određivanje energije aktivacije  $E$  i predeksponencijalnog faktora  $K_0$ . Dobija se dvostrukim diferenciranjem jednačine (2.3.) po temperaturi  $T_p$  koja odgovara maksimumu entalpijske promene (kristalizacije). Na toj temperaturi brzina kristalizacije  $\dot{\chi}$  ima maksimalnu vrednost, pa je  $\ddot{\chi} = 0$ . Iz tog uslova i uz neke aproksimacije, kao što je prepostavka da je energija aktivacije  $E$  mnogo veća od proizvoda  $RT$ , i da je polazna temperatura u termičkoj analizi  $T_0$  znatno niža od temperature na kojima se dešava kristalizacija, izvedena je relacija koja na zadovoljavajući način i za širok opseg brzina grejanja  $\beta$  ( $\leq 100\text{K/min}$ ) opisuje kinetičke parametre i to ne samo u slučaju homogenih, već i heterogenih reakcija kristalizacije:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{RK_0}\right) + \frac{E}{RT_p} \quad (2.6)$$

gde je  $E$  – energija aktivacije koja se odnosi praktično samo na proces rasta kristalnih centara.



Slika 2.7. Zavisnost funkcije  $\ln(T_p^2 / \beta)$  od  $1/T_p$  stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

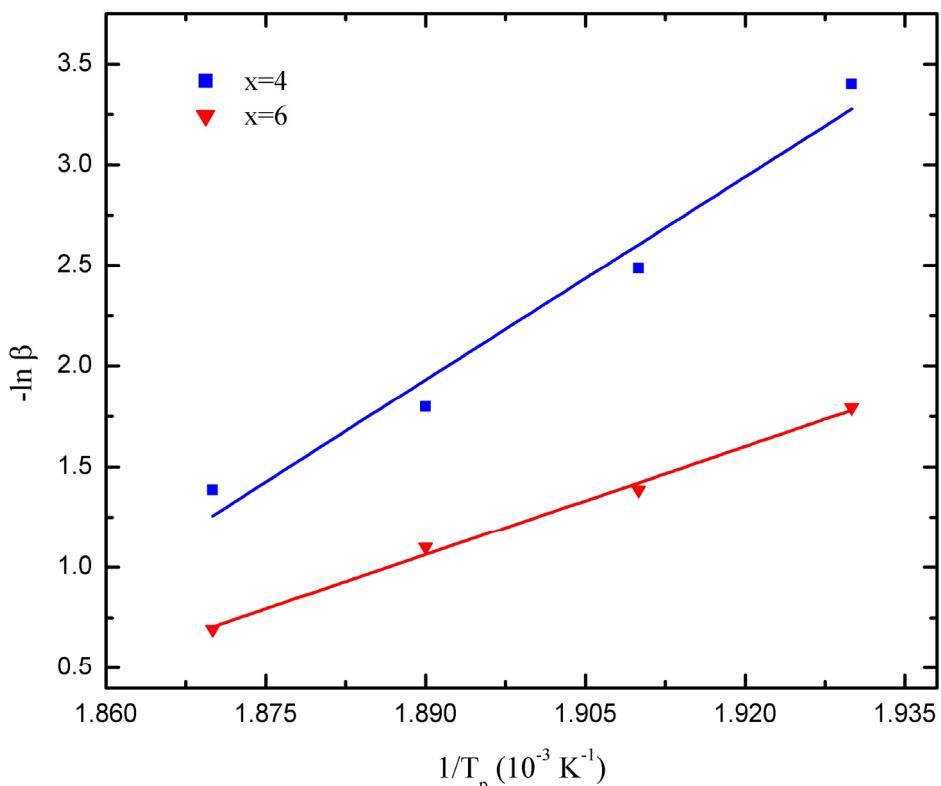
Linearna zavisnost između  $\ln(T_p^2 / \beta)$  i  $1/T_p$  omogućava da se iz njenog nagiba odredi energija aktivacije  $E$ , dok presek sa ordinatnom osom daje predeksponencijalni frekventni faktor  $K_0$ .

Kalkulisane vrednosti ovih parametara prikazane su u tabeli 2.2, a odgovarajuće linearne zavisnosti za stakla sa x=4 i 6 at.% Bi na slici 2.7.

Iz grupe metoda koja se zasnivaju na parametrima maksimuma entalpijskih promena, uporedno sa Kissinger-ovom metodom, u analizi se često koristi i metoda čiji su autori *Mahadevan i saradnici* [25,26], s obzirom da ona predstavlja pojednostavljenu formu Kissinger-ove jednačine. Pomenuti autori uveli su dopunsку aproksimaciju, a to je da se veličina  $\ln T_p^2$  znatno sporije menja u poređenju sa  $\ln \beta$  pa je u tom slučaju moguće pisati:

$$\ln \beta = -\frac{E}{RT_p} + \text{const.} \quad (2.7.)$$

Linearna zavisnost između veličina  $\ln \beta$  i  $1/T_p$  za stakla sa x=4 i 6 at.% Bi prikazana na slici 2.8. Iz njenog nagiba moguće je odrediti energiju aktivacije  $E$ . Već na osnovu grafičkog prikaza ovih zavisnosti evidentno je da uzorku sa x=4 at.% Bi odgovara nešto veća vrednost ovog parametra. To potvrđuju izračunate vrednosti energije aktivacije prikazane u tabeli 2.2.



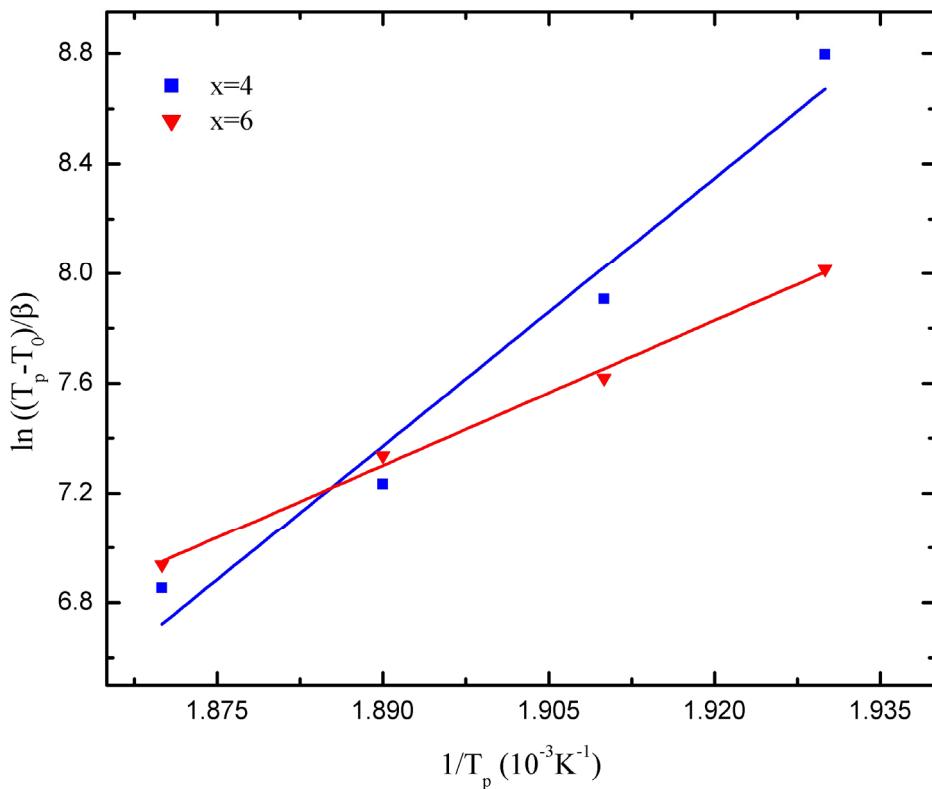
Slika 2.8. Zavisnost funkcije  $-\ln \beta$  od  $1/T_p$  stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Aktivaciona energija procesa kristalizacije takođe se može odrediti preko modela koji su razvili Augis i Bennett [27]. Na osnovu sličnih aproksimacija kao u prethodna dva modela, autori su došli do sledećeg izraza:

$$\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p} \quad (2.8.)$$

gde je  $T_0$  – početna temperatura u DSC eksperimentu.

Funkcija  $\ln(T_p - T_0 / \beta) = f(1/T_p)$  je prava linija, čiji nagib daje vrednost  $E/R$ , a prikazana je na slici 2.9. Do preseka krivih dolazi u tačkama koje odgovaraju istim brzinama grejanja zbog veće promene u nagibu krive u odnosu na promenu u vrednostima  $T_p$ . Vrednosti energije aktivacije odredene ovom metodom prikazane su u tabeli 2.2.



Slika 2.9. Zavisnost funkcije  $\ln((T_p - T_0) / \beta)$  od  $1/T_p$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

**Tabela 2.2.** Parametri metoda termičke analize zasnovanih na maksimumima entalpijskih promena

$x$ [at. %]	analiza Kissinger-a		analiza Mahadevan		analiza Augis i Bennett	
	$E$ [kJ/mol]	$K_0$ [ $s^{-1}$ ]	$E$ [kJ/mol]	$E$ [kJ/mol]	$K_0$ [ $s^{-1}$ ]	
4	$272 \pm 13$	$1.424 \cdot 10^{22}$	$279 \pm 13$	$270 \pm 13$	$3.012 \cdot 10^{23}$	
6	$228 \pm 10$	$5.585 \cdot 10^{17}$	$237 \pm 10$	$228 \pm 10$	$2.952 \cdot 10^{19}$	

Saglasnost vrednosti energije aktivacije (tabela 2.2) prema sve tri metode je u okviru greške merenja. Nešto veća odstupanja se javljaju u vrednostima frekventnog faktora, koja su posledica prvenstveno aproskimacije uvedenih u računu, u cilju pojednostavljenja metoda.

Energija aktivacije je indikativan parametar za brzinu kristalizacije, a to bi onda značilo da je staklo  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  tokom termičkog tretmana okarakterisano manjom brzinom kristalizacije u odnosu na staklo sa 4 at.% Bi u svom sastavu. Sem toga, manja vrednost frekventnog faktora  $K_0$  ovog uzorka ukazuje na manji afinitet ka kristalizaciji u poređenju sa stakлом  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ . Međutim, bez poznavanja strukturnih jedinica koje egzistiraju u uzorcima na ovim temperaturama nemoguće je praviti poređenja između vrednosti ovih parametara, s obzirom da se mogu odnositi na procese kristalizacije različitih strukturnih elemenata.

Drugu grupu metoda za analizu kinetičkih parametara procesa kristalizacije u staklima čine postupci koji uzimaju u obzir i oblik egzoternog maksimuma, a ne samo njegov položaj na temperaturnoj osi.

Metoda koju su uveli *Matusita i saradnici* [28-30] zasniva se na razmatranju nekoliko temperatura  $T$  koje odgovaraju različitom stepenu kristaličnosti materijala  $\chi$ , umesto jedne temperature, koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije,  $T_p$ . Jednačina koja povezuje karakteristične parametre kristalizacije (tzv. *Matusita-Sakka relacija*) ima oblik [24]:

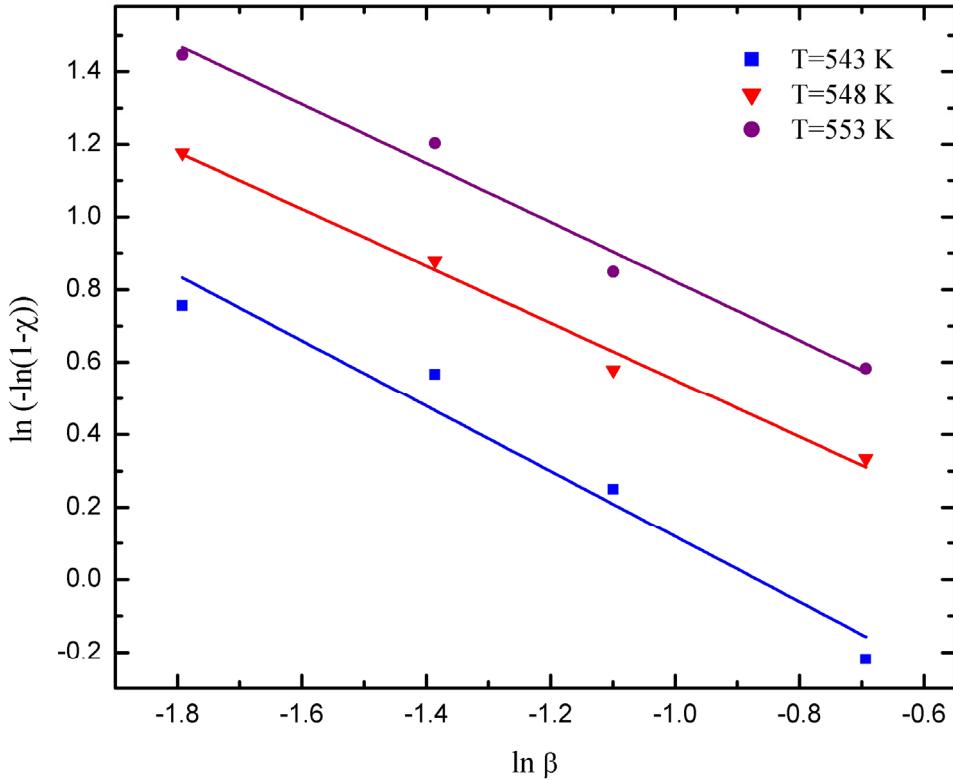
$$\ln[-\ln(1-\chi)] = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE}{RT} + \text{const.} \quad (2.9.)$$

Prednost korišćenja Matusita-Sakka relacije u kinetičkoj analizi leži u činjenici da se može višestruko iskoristiti za određivanje pojedinih parametara kristalizacije.

Naime, preko nagiba linearne zavisnosti  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln \beta)$  na određenoj temperaturi moguće je izračunati red reakcije  $n$ , što je prvi predložio Ozawa [31,32].

Ovaj metod je, međutim, dao zadovoljavajući rezultat samo za staklo sastava  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$ . Promena kristalne frakcije sa promenom brzine grejanja za staklo ovog sastava praćena je na trima različitim temperaturama koje pripadaju oblasti u kojoj dolazi do kristalizacije uzorka pri svim brzinama grejanja, a rezultati su prikazani na slici 2.10.

Deformacija i nesimetričnost pika kristalizacije uzorka  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ , koje su uočene već u analizi DSC snimaka, utiču na značajno smanjenje tačnosti očitavanja iskristalisanih frakcija na pojedinim temperaturama. To je ujedno i razlog izostanka pouzdanih rezultata prema metodi Ozawe za uzorak  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ .

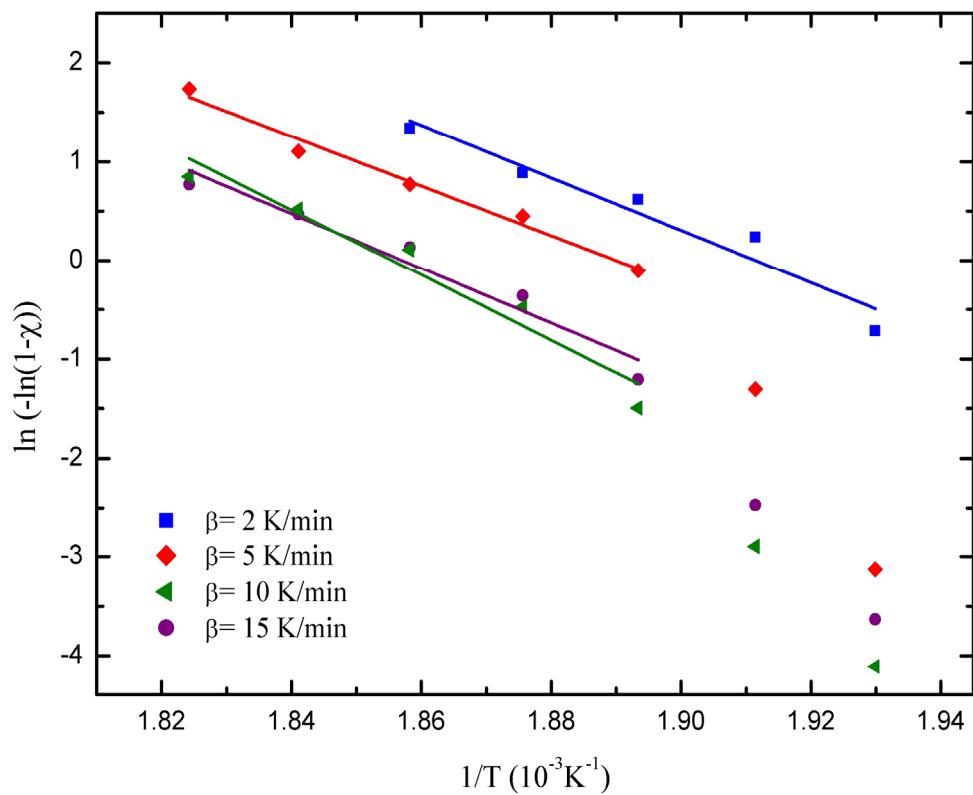


Slika 2.10. Zavisnost funkcije  $\ln(-\ln(1-\chi))$  od  $\ln \beta$  stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$

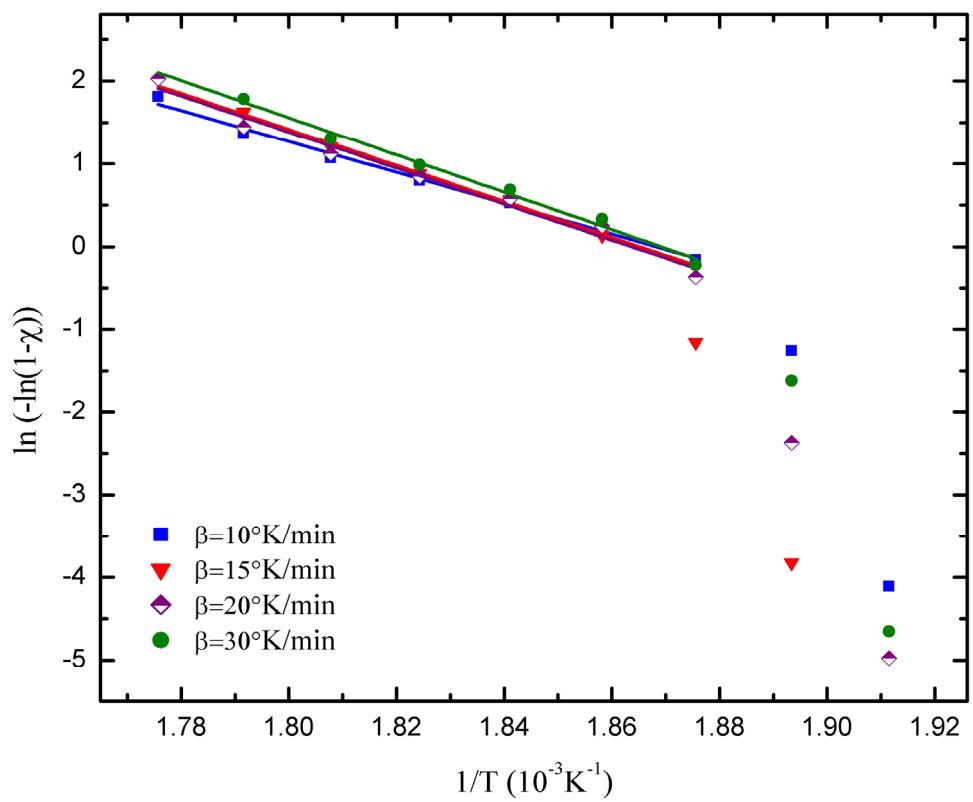
Matusita-Sakka relacija može se iskoristiti i za nalaženje veličine  $mE$ , odnosno  $mE/n$ -metoda Šatave [30]. Ako se za odabranu brzinu grejanja predstavi funkcija  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$ , iz nagiba ove linearne zavisnosti moguće je odrediti parametar  $mE$ .

Fitovane linearne zavisnosti za stakla sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi prikazane su na slici 2.11 i 2.12. Odstupanja od linearnosti pomenute funkcije, prvenstveno u visokotemperaturskom intervalu, primećena su kod niza halkogenidnih stakala i tumače se saturacijom centara kristalizacije u završnoj fazi kristalizacije [33] ili restrikcijom rasta kristala usled male veličine čestica [34]. Takođe, u literaturi je zapažena i egzistencija dva nagiba u zavisnosti  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  [35,36], što ukazuje na odvijanje procesa kristalizacije pri dvema različitim brzinama. Kako kod uzorka  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  do odstupanja u linearnosti dolazi u niskotemperaturskom delu, ne стоји prepostavka o saturaciji kristalizacionih centara.

S druge strane, na slikama 2.5 i 2.6 se može uočiti da se procesi razmekšavanja i početka kristalizacije odvijaju u bliskom temperaturskom intervalu, pa je izvesniji zaključak da je to zbog toga došlo do odstupanja na nižim temperaturama. U prilog ovom ide činjenica da su odstupanja izraženija kod uzorka sa  $6$  at.% Bi, budući da je termički tretiran sa većim brzinama grejanja (slika 2.12).



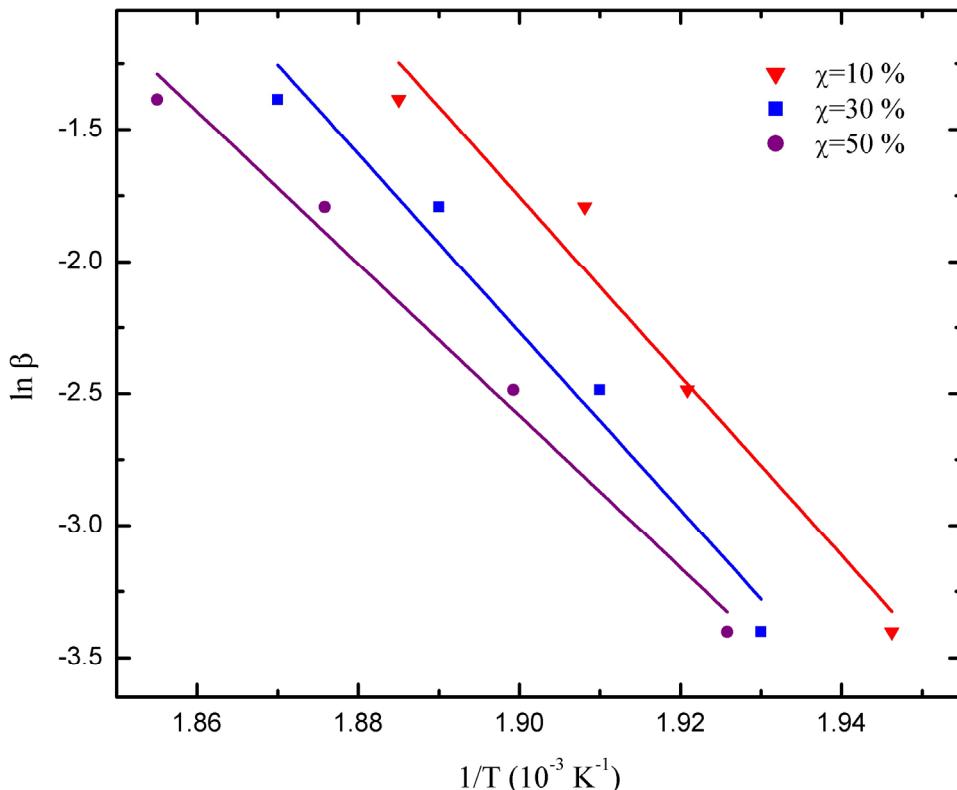
Slika 2.11. Zavisnost funkcije  $\ln(-\ln(1-\chi))$  od  $1/T$  stakla  $Bi_4(As_2S_3)_{96}$



Slika 2.12. Zavisnost funkcije  $\ln(-\ln(1-\chi))$  od  $1/T$  stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$

Odgovarajuće vrednosti parametra  $mE$  date su u tabeli 2.3.

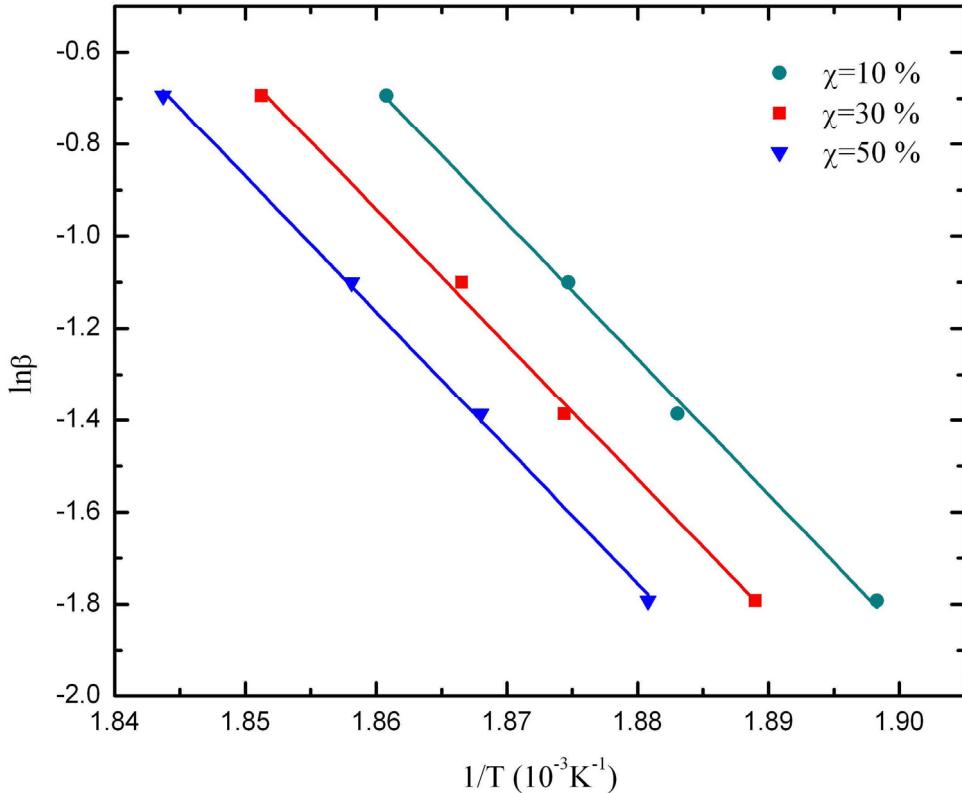
Sa druge strane, *modifikovana metoda Ozawe-Chena* [32] koristi Matusita-Sakka relaciju za prikaz funkcije  $\ln \beta = f(1/T)$  pri odabranoj kristalnoj frakciji čiji nagib omogućava određivanje veličine  $mE/n$ . Metoda Ozawe-Chena za ispitivana stakla ilustrovana je na slikama 2.13 i 2.14. Po određivanju parametra  $mE/n$  iz nagiba prikazanih krivih, procenjena je vrednost reda reakcije  $n$  iz količnika parametara  $mE$  i  $mE/n$  ( $n^{rac}$ -tabela 2.3).



Slika 2.13. Zavisnost funkcije  $\ln \beta$  od  $1/T$  stakala sistema  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

Tabela 2.3. Parametri Matusita-Sakka analize

$x$ [at. %]	$mE$ [kJ/mol]	$mE/n$ [kJ/mol]	$n$	$n^{rac}$
4	$280 \pm 14$	$267 \pm 7$	—	1.05
6	$200 \pm 10$	$244 \pm 6$	$0.833 \pm 0.013$	0.82

Slika 2.14. Zavisnost funkcije  $\ln \beta$  od  $1/T$  stakala sistema  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$ 

Još jedan model koji omogućava izračunavanje energije aktivacije kristalizacije  $E$  i reda reakcije  $n$  je analiza čiji su autori *Gao i Wang* [37]. Metoda se zasniva na određivanju maksimalne brzine kristalizacije izjednačavanjem drugog izvoda kristalisane frakcije sa nulom ( $\ddot{\chi} = 0$ ).

Brzine kristalizacije u funkciji temperature stakala sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi pri odgovarajućim brzinama grejanja prikazane su na slikama 2.15 i 2.16. U ovoj metodi koriste se veličine koje se odnose na vrh egzotermnog maksimuma kristalizacije. Pri uslovu da je  $E \gg RT$ , *Gao i Wang* su dobili sledeće relacije:

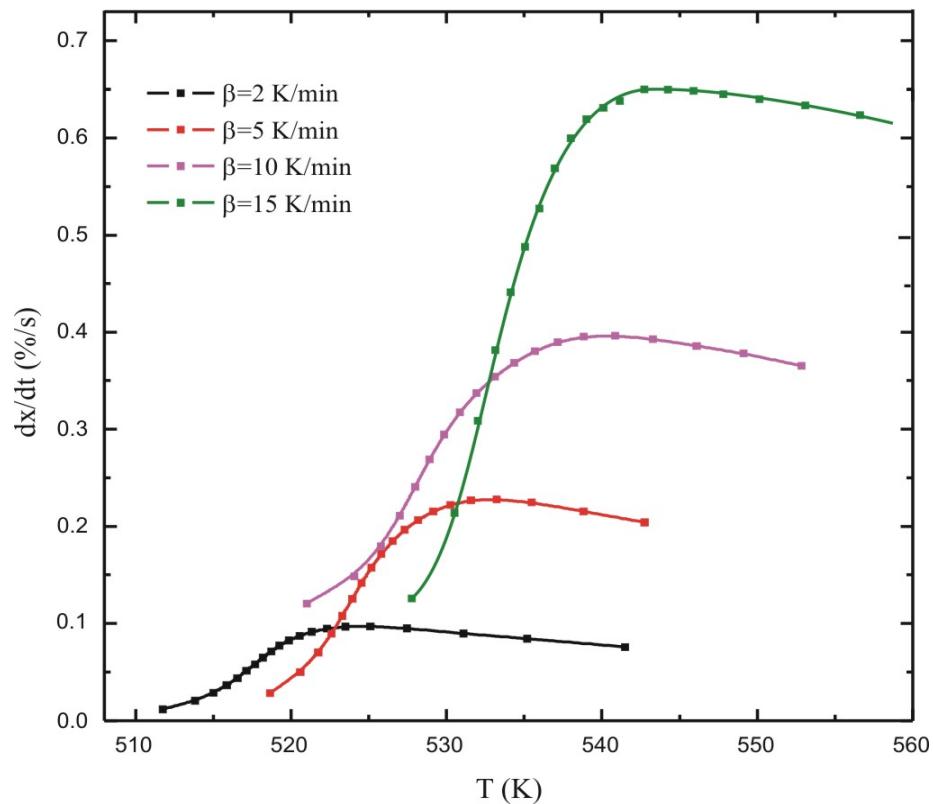
$$\frac{\beta E}{K_p RT_p^2} = 1 \quad (2.10.)$$

$$\dot{\chi}_p = 0.37nK_p \quad (2.11.)$$

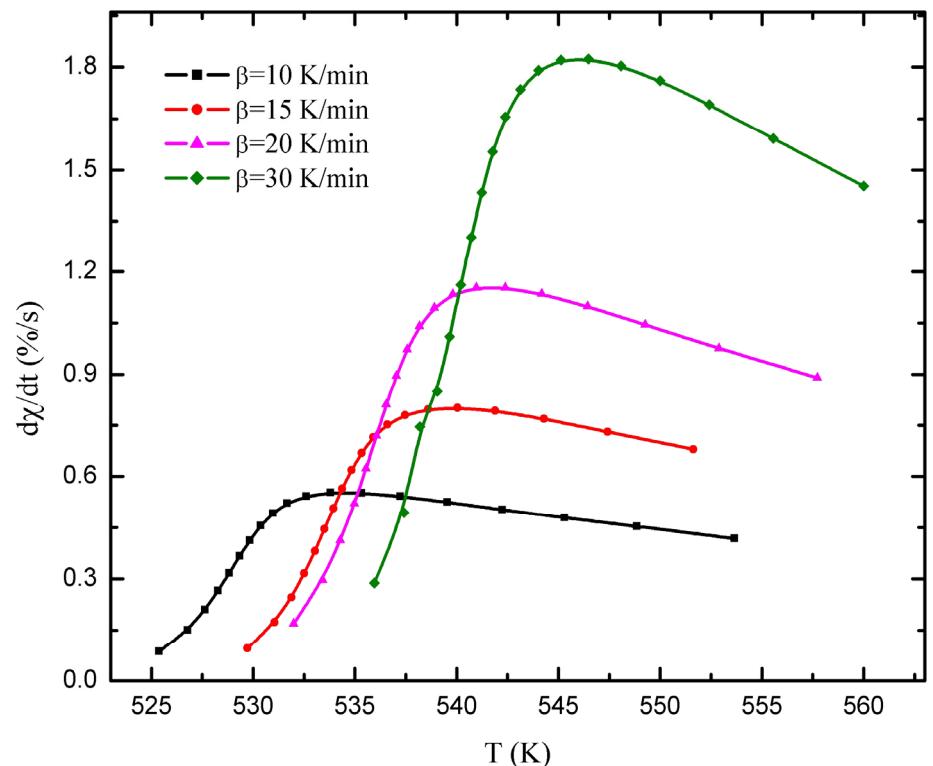
$$\ln \dot{\chi}_p = \ln(0.37nK_0) - \frac{E}{RT_p} \quad (2.12.)$$

Iz nagiba funkcije predstavljene jednačinom (2.12.) i parametara linearног fita mogu se izračunati vrednosti energije aktivacije kristalizacije  $E$  i frekventni faktor  $K_0$ . Pomenuta funkcija za stakla sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi prikazana je na slici 2.17, a izračunate vrednosti odgovarajućih parametara u tabeli 2.4. Vrednosti  $(dx/dt)_p$  kod oba ispitivana uzorka rastu u

istom odnosu kao i odgovarajuće brzine grejanja, što je uočeno i kod drugih halkogenidnih stakala [38].



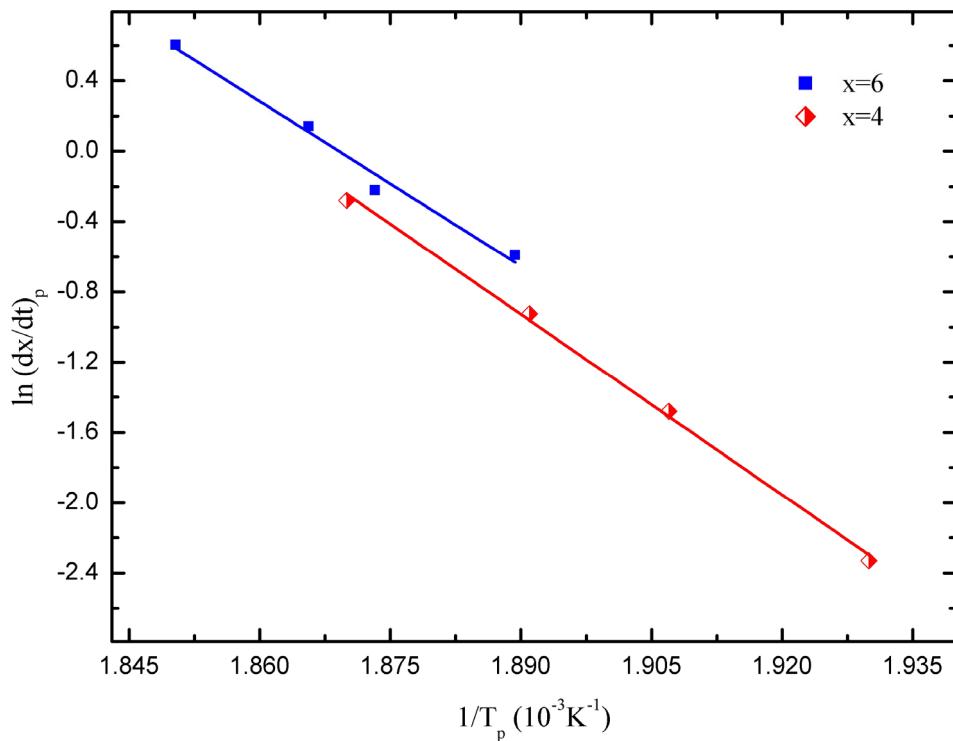
Slika 2.15. Zavisnost brzine kristalizacije  $\chi$  od temperature stakla  $Bi_4(As_2S_3)_{96}$



Slika 2.16. Zavisnost brzine kristalizacije  $\chi$  od temperature stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$

Relacije (2.10.) i (2.11.) omogućavaju određivanje reda reakcije kristalizacije  $n$  (Avramijev indeks) za svaku brzinu grejanja:

$$n = \frac{\dot{\chi}_p R T_p^2}{0.37 \beta E} \quad (2.13.)$$



Slika 2.17. Zavisnost  $\ln \dot{\chi}_p$  od  $1/T_p$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Tabela 2.4. Parametri Gao-Wang analize

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$\dot{\chi}_p$ [%/s]	$E$ [kJ/mol]	$K_0$ $[10^{25} s^{-1}]$	$K_p$ $[10^{-3} s^{-1}]$	$n$	$\langle n \rangle$
4	2	0.10	$264 \pm 10$	9.92	2.15	1.22	1.09
	5	0.23		10.34	5.27	1.17	
	10	0.40		11.63	10.37	1.04	
	15	0.65		12.74	18.49	0.95	
6	10	0.55	$259 \pm 10$	4.28	11.13	1.34	1.41
	15	0.80		4.37	16.43	1.32	
	20	1.15		4.03	21.74	1.43	
	30	1.83		3.74	32.11	1.54	

Određivanje parametra  $K_p$  bitno je sa stanovišta termičke stabilnosti stakala, jer predstavlja meru tendencije ka devitrifikaciji materijala pri grejanju. Manje vrednosti na izabranim temperaturama ukazuju na veću termičku stabilnost stakala. Prema tome, na osnovu vrednosti iz tabele 2.4. može se zaključiti da je staklo sa manjim procentualnim udelom Bi termički stabilnije u odnosu na staklo sa 6 at.% Bi. Međutim, tek sa paralelnom primenom više različitih kriterijuma za tendenciju ka devitrifikaciji, može se dobiti potpunija informacija o stabilnosti stakala. O tome će biti više reči u poglavljima o termičkoj stabilnosti.

U cilju utvrđivanja konzistentnosti rezultata, u tabeli 2.5 prikazane su vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije prema metodama primjenjenim u ovom radu. Za uzorak sa  $x=4$  at.% Bi sve metode daju prilično usaglašene vrednosti pomenutog parametra. Fluktuacije u vrednostima ovih metoda, koje su reda veličine 5-10 kJ/mol objašnjavaju se različitim aproksimacijama koje su primenjene da bi se došlo do konačnog obrasca u pojedinim analizama. Takođe, temperaturski i gradijent pritiska u uzorcima ispitivanih stakala, koji je javljači kao posledica termičkog tretmana, podložni su proizvoljnim varijacijama, a što onda ima izvestan uticaj na kinetičke parametre [39].

**Tabela 2.5. Energija aktivacije kristalizacije određena različitim metodama analize**

analiza	$E$ [kJ/mol] za različite $x$ [at. %]	
	4	6
Kissinger	$272 \pm 13$	$228 \pm 10$
Mahadevan	$280 \pm 13$	$237 \pm 10$
Augis-Bennett	$270 \pm 13$	$232 \pm 10$
Matusita-Sakka	$(\times m), 280 \pm 14$	$200 \pm 10$
Matusita-Sakka	$(\times(m/n)), 267 \pm 7$	$244 \pm 6$
Gao-Wang	$284 \pm 11$	$259 \pm 10$

S druge strane, može se primetiti da su odstupanja u vrednostima kod uzorka sa  $x=6$  at.% Bi za poslednje 3 metode značajnija u poređenju sa prve tri. Ova razlika je i očekivana, jer se prve tri metode zasnivaju na parametrima koji odgovaraju maksimumu pika kristalizacije, a koji je kod uzorka ovog sastava jasno definisan. Preostale tri metode uzimaju u obzir i oblik pika, a za koji je u analizi DSC snimaka utvrđeno da je delimično deformisan u visokotemperaturskom delu usled nadovezivanja pika topljenja kristalnih centara.

Poređenjem vrednosti Avramijevog eksponenta  $n$ , odnosno reda reakcije kristalizacije (tabele 2.3 i 2.4), može se zaključiti da se veličine određene različitim metodama relativno dobro slažu, naročito za staklo sa  $x=4$  at.% Bi. I metoda Matusita-e i

Sakka-e, sa jedne strane (tabela 2.3), i metoda Gao-a i Wang-a sa druge strane (tabela 2.4), za kristalizaciju u staklima oba sastava daju vrednost veličine  $n$  blisku jedinici, što navodi na zaključak da je dimenzionalnost kristalnog rasta  $m=1$  i da se radi o pretežno površinskoj jednodimenzionalnoj kristalizaciji. Do istog zaključka, odnosno iste vrednosti parametra  $m$  može se doći poređenjem vrednosti parametra  $mE$  iz Matusita-Sakka analize (tabela 2.3) i vrednosti aktivacione energije  $E$  prema jednoj od prve tri navedene metode iz tabele 2.5. S obzirom da je  $m \leq n < m+1$ , u ovde analiziranim procesima kristalizacije dominantnu ulogu imaju kristalni centri prisutni u materijalu i pre termičkog tretmana, uz zanemarljiv doprinos centara nukleacije koji se formiraju za vreme termičke analize, a brzina slabo izražene nukleacije opada sa vremenom i porastom temperature.

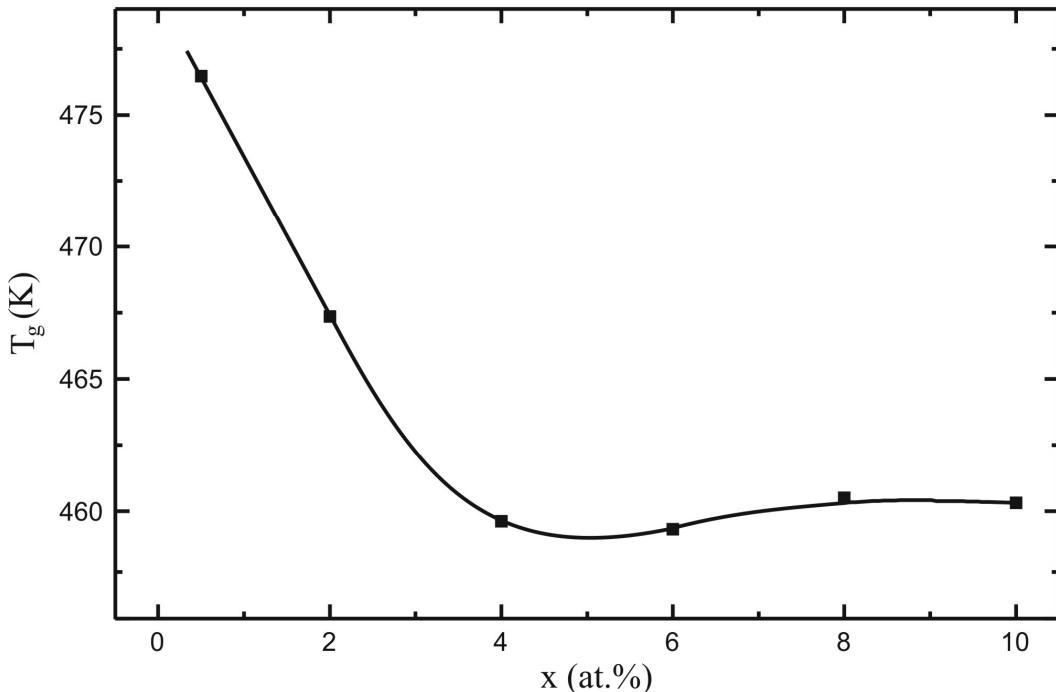
#### **2.4. Kinetika predkristalizacionih procesa stakala $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ i $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$**

Predkristalizaciona analiza DSC snimaka podrazumeva određivanje parametara karakterističnih za faznu transformaciju omekšavanja stakla. To su temperatura omekšavanja  $T_g$ , energija aktivacije pomenutog procesa,  $E_t$  i skokovita promena specifične topote  $\Delta c_p$  u oblasti  $T_g$ . Određivanje parametra  $T_g$  je od velikog praktičnog značaja s obzirom da njegova pozicija na temperaturnoj skali ukazuje na opseg temperatura u kojem se dati materijali mogu primenjivati, kao i na njihovu termičku stabilnost.

Temperatura omekšavanja stakla  $T_g$  definiše se kao temperatura na kojoj vreme relaksacije  $\tau$  postaje jednako vremenu posmatranja pomenutog efekta u eksperimentu [40]. Sa povećanjem brzine grejanja, vreme posmatranja se smanjuje, pa zbog toga temperatura  $T_g$  raste, odnosno  $T_g$  se menja inverzno u odnosu na relaksaciono vreme.

Na slici 2.18 prikazana je temperatura omekšavanja  $T_g$  ispitivanih stakala, pri brzini grejanja od 10 K/min, u funkciji od sadržaja Bi. Vrednosti ovog parametra za ispitivane sastave određene su sa DSC snimaka, prikazanih na slici 2.4, metodom onset tačke i date su u tabeli 2.6.

U literaturi se susreću izuzetno različite vrednosti parametra faznog prelaza stakla  $\text{As}_2\text{S}_3$ : 453.16 K [5], 485.16 K [3], 424.16 [41], 445.06 [42], pa se ne može pouzdano utvrditi u kojoj meri primesni atomi bizmuta utiču na širinu oblasti staklo prelaza matrice. Međutim, nesumnjivo se može zaključiti da se, za ispitivanu seriju uzoraka, najveća vrednost parametra  $T_g$  javlja pri najmanjoj koncentraciji primesnih atoma. Sa povećanjem sadržaja atoma Bi,  $T_g$  počinje da opada.



Slika 2.18. Zavisnost  $T_g$  od udela Bi u sistemu  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Do koncentracije Bi od 4 at.% nastavlja se trend smanjenja parametra  $T_g$ . Međutim, dalje povećanje udela primesnih atoma u sadržaju sistema As-S nema značajnijeg efekta na parametar  $T_g$ , odnosno razlike u vrednostima za sastave sa  $x = 4, 6, 8$  i  $10$  at.%. u okviru su greške merenja, pa se može smatrati da je parametar fazne transformacije omekšavanja u ovom intervalu koncentracije Bi konstantan.

S druge strane, temperatura na kojoj se javlja fazni prelaz staklo-kristal proporcionalna je srednjem koordinacionom broju materijala [43], iz čega se može zaključiti da je značajnija promena u koordinaciji sistema As-S prisutna samo u staklima  $Bi_{0.5}(As_2S_3)_{99.5}$  i  $Bi_2(As_2S_3)_{98}$ .

Najveća vrednost temperature razmekšavanja, koja odgovara sastavu sa 0.5 at.% Bi u sistemu As-S, posledica je jačanja građe stakla i povećanja čvrstoće i krutosti strukturne mreže. Ova vrednost ujedno je veća i od prosečne vrednosti

Tabela 2.6. Vrednosti  $T_g$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$T_g$ [K]
0.5	10	476.5 (5)
2	10	467.4 (5)
4	2	451.7 (5)
	5	455.6 (5)
	10	459.6 (5)
	15	464.0 (5)
6	10	459.3 (5)
	15	460.8 (5)
	20	462.0 (5)
	30	463.2 (5)
8	10	460.5 (5)
10	10	460.3 (5)

temperatupe razmekšavanja stakla  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

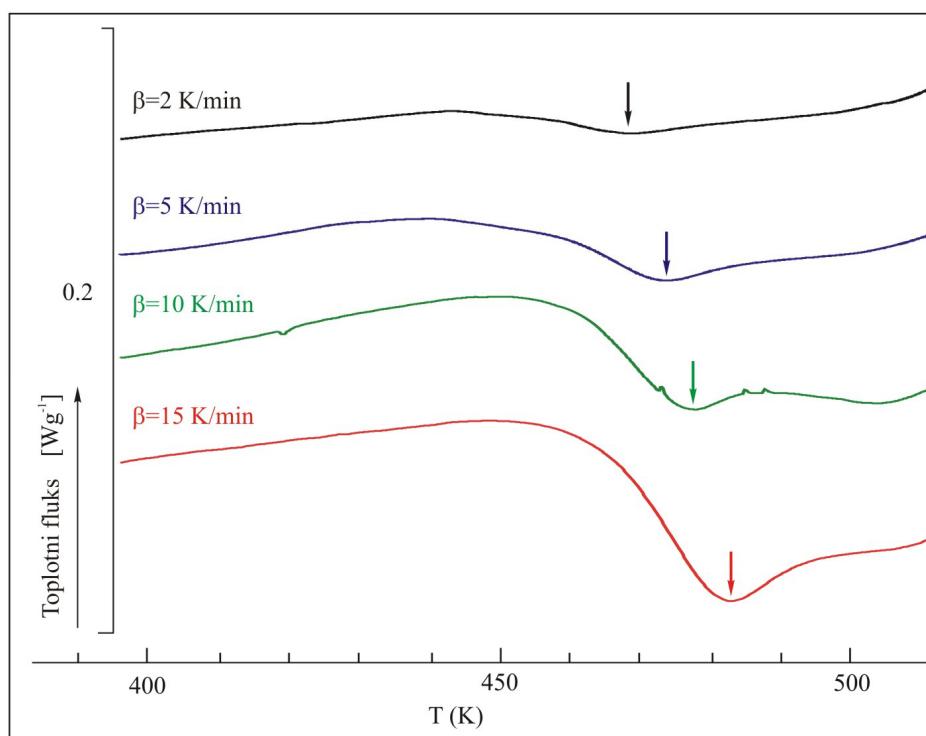
Naime, pri uvođenju Bi u sistem As-S u jako malim koncentracijama ne dolazi odmah do ugrađivanja primesnih atoma u strukturne jedinice, već se prvo obrazuju veze između primesnih atoma i mostovnih atoma sumpora, budući da atomi S ne mogu u potpunosti da zadovolje valentnost isključivo u vezama tipa As-S. Takođe, između atoma u piramidalnim strukturnim jedinicama vladaju jake kovalentne veze, a u S-S lancima dominiraju Van der Valsove veze, što ima za posledicu da se primesni atomi pri manjim koncentracijama ugrađuju samo u lančane veze. Ovaj efekat manifestuje se u povećanju parametra  $T_g$ . Time se istovremeno povećava i oblast u kojoj opstaje čvrsto staklo. Kako je uzorak sa  $x= 0.5$  at.% Bi sastav kome odgovara maksimalna vrednost parametra  $T_g$  (slika 2.20) u ispitivanoj seriji, on se može smatrati kao kritičan sastav u kojem ispitivani sistem postaje hemijski uređena legura [44].

Prema ponašanju parametra  $T_g$  u zavisnosti od udela Bi, ali i analizi koodinacionog broja (poglavlje 3.5.), može se pretpostaviti da su za sastav sa 2 at.% Bi karakteristična dva položaja inkorporacije primesnih atoma, odnosno atomi Bi se, sem u mostovnim vezama ugrađuju i u piramidalne strukturne jedinice, supstitucijom sa atomima As. Na ovaj način kreiraju se energetski povoljnije Bi-S veze (energije veze 315.3 KJ/mol) na račun As-S veza i homopolarne As-As veze čija je energija veze (382 KJ/mol) [45] zanemarivo veća od energije veze As-S, pa je ukupni energetski bilans sistema manji i reflektuje se u smanjenju temperature razmekšavanja  $T_g$ .

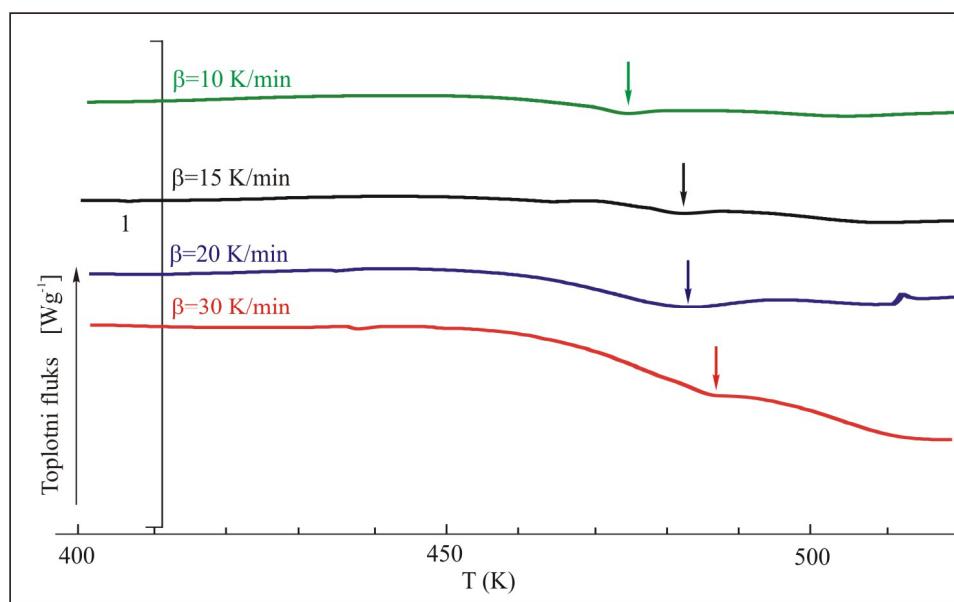
Daljim povećanjem udela Bi u sistemu As-S, odnosno sve do koncentracije od 4 at.% Bi, povećava se broj primesnih atoma u piramidalnim jedinicama u odnosu na broj u mostovnim vezama, što utiče na slabljenje građe i čvrstoće strukturne mreže. Sem toga, sa povećanjem sadržaja Bi favorizuje se formiranje homopolarnih Bi-Bi veza (energije veze 200.4 KJ/mol), pa se koheziona energija sistema značajno smanjuje.

U oblasti koncentracija od 4 do 10 at.% primesnih atoma, vrednosti parametra  $T_g$  se menjaju u okviru greške merenja, pa se može zaključiti da su u ovom intervalu koncentracija podjednako zastupljeni efekti ugrađivanja primesnih atoma u piramidalne jedinice i u lance. Kako su uticaji ovih efekata na ponašanje parametra faznog prelaza pozitni, vrednost  $T_g$  gotovo je konstantna. Slični rezultati dobijeni su i u sistemu Se-Te dopiranom sa atomima Sb [44].

Iz tabele 2.6 takođe se može primetiti da povećanje brzine grejanja  $\beta$  u termičkom tretmanu uzorka sa  $x=4$  i 6 at.% Bi utiče na pomeranje veličine  $T_g$  ka većim vrednostima. Ovaj trend ilustrovan je na slikama 2.19 i 2.20, koje predstavljaju DSC snimke zavisnosti toplotnog toka od temperature u oblasti transformacije stakla kod sastava  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  dobijenih pri različitim brzinama grejanja  $\beta$ .



Slika 2.19. Oblast razmekšavanja stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$



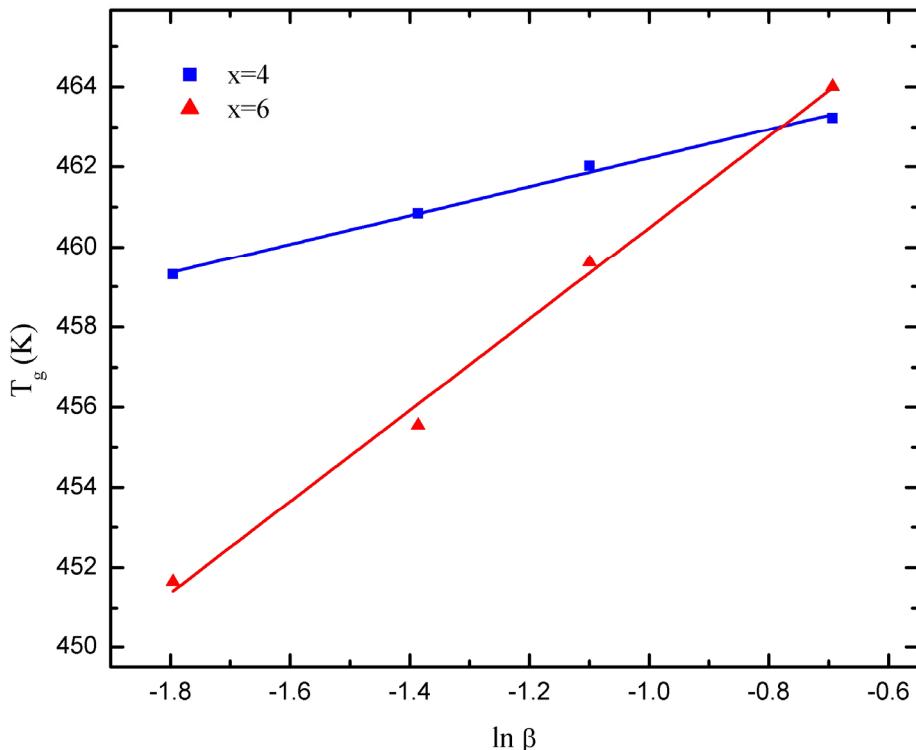
Slika 2.20. Oblast razmekšavanja stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$

Naime, što je veća brzina grejanja, to je manja oblast u kojoj tečnost može biti pothlađena, pa je i  $T_g$  veća. Ovakvo ponašanje opisuje jednačina Lasocka-e [46]:

$$T_g = A + B \ln \beta \quad (2.14.)$$

gde su  $A$  i  $B$  konstante.

Veličina  $A$  predstavlja temperaturu omekšavanja pri brzini grejanja od 1 K/s, dok  $B$  zavisi od sastava stakla i opada sa smanjenjem brzine hlađenja rastopa pri sintezi [47]. Na slici 2.21 uočava se da se ispitivana stakla povinju ponašanju opisanom jednačinom Lasocka-e. Konstante  $A$  i  $B$  određene su iz linearog fita eksperimentalnih podataka i date su u tabeli 2.7. Vrednosti konstante  $A$  za oba uzorka međusobno se malo razlikuju, što je skladu sa trendom neznatne promene veličine  $T_g$  pri ovim koncentracijama, uočenom na DSC snimcima (tabela 2.6).



Slika 2.21. Zavisnost  $T_g$  od  $\ln \beta$  za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Tabela 2.7. Parametri  $A$  i  $B$  iz jednačine Lasocka-e za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

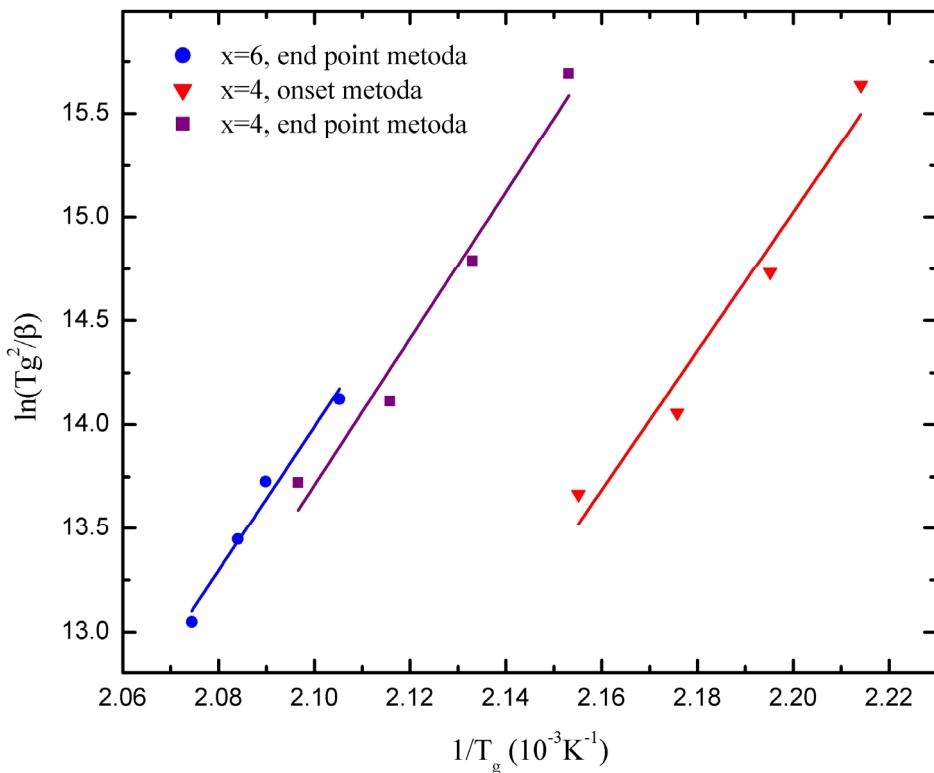
$x$ [at.%]	$A$ [K]	$B$ [K]
4	$471.0 \pm 0.2$	$5.9 \pm 0.8$
6	$465.8 \pm 0.2$	$3.58 \pm 0.17$

Drugi bitan parametar koji karakteriše transformaciju stakla je energija aktivacije procesa omekšavanja  $E_t$ . Ona predstavlja energiju koju je potrebno da apsorbuje grupa atoma u staklastom stanju da bi skokovito prešla iz jednog u drugo moguće metastabilno stanje veće stabilnosti. Naime, pri zagrevanju stakla, atomi trpe retke prelaze između lokalnih potencijalnih minimuma odvojenih različitim energijskim barijerama u konfiguracionom prostoru gde svaki lokalni minimum predstavlja različitu strukturu. To dakle znači da atomi u staklima sa najnižom aktivacionom energijom imaju najveću verovatnoću preskoka u metastabilno stanje najniže unutrašnje energije, pa su takva stakla najstabilnija u staklastom stanju [46,48].

Na taj način, određivanjem energije aktivacije moguće je proceniti afinitet atoma ispitivanog stakla ka uspostavljanju termodinamički stabilnije konfiguracije pri njegovoj transformaciji. Jedna od najčešće primenjivanih metoda za određivanje ove veličine je već spominjana Kissinger-ova metoda, za koju je ustanovljeno da se može koristiti ne samo za kristalizacione već i sa procese transformacije stakla [49-51], i to u formi:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_t}{RT_g} + \text{const.} \quad (2.15)$$

Primena Kissinger-ovog modela na stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  dala je rezultate koji su prezentovani na slici 2.22.



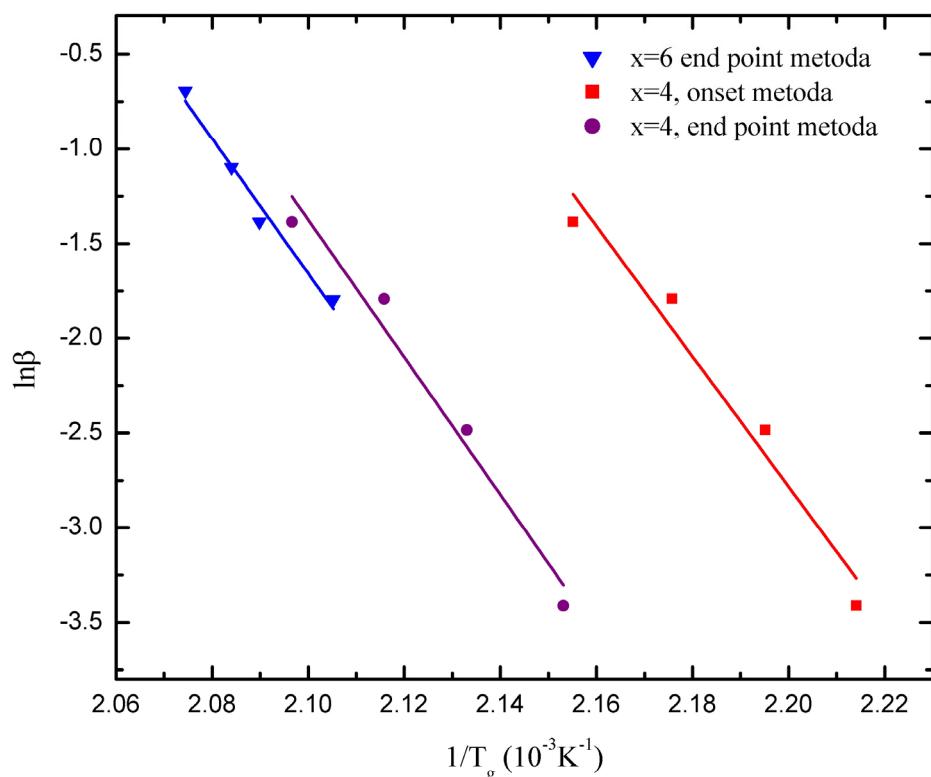
Slika 2.22. Zavisnost  $\ln(T_g^2 / \beta)$  od  $1/T_g$  za stakla sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Iz nagiba linearne zavisnosti određene su vrednosti energije aktivacije procesa omekšavanja i date u tabeli 2.8. Vrednosti dobijene za ispitivane uzorke tipične su za halkogenidna stakla [50,52,53].

Potrebno je naglasiti da je za određivanje energije aktivacije uzorka sa 6 at.% Bi korišćena vrednost parametra  $T_g$  dobijena prema metodi *end point* tačke (poglavlje 2.1.), jer se metoda onset tačke pokazala neodgovarajućom usled slabo definisanog pika razmekšavanja na DSC snimcima ovog uzorka, naročito pri manjim brzinama termičkog tretmana (slika 2.6). Sem toga, vrednosti energije aktivacije uzorka sa 4 at.% Bi, kalkulisane za onset i end point vrednosti temperature staklo prelaza (slika 2.22, tabela 2.8) razlikuju se u okviru greške merenja, što ukazuje na ravnopravnost u upotrebi različitih metoda određivanja temperature fazne transformacije stakla u cilju izračunavanja termičkih parametara stakla.

Kissingerova jednačina za analizu se može koristiti i u pojednostavljenoj formi. Naime, promena veličine  $\ln T_g^2$  je zanemarljivo mala u poređenju sa promenom  $\ln \beta$  [24], pa se u tom slučaju može pisati:

$$\ln \beta = -\frac{E_t}{RT_g} + \text{const.} \quad (2.16)$$



Slika 2.23. Zavisnost  $-\ln \beta$  od  $1/T_g$  za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Na slici 2.23 prikazana je ova funkcionalna zavisnost, dok su energije  $E_t$ , dobijene linearanim fitovanjem podataka, takođe navedene u tabeli 2.8.

**Tabela 2.8.** Aktivacione energije procesa relaksacije  $E_t$  u oblasti omekšavanja za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

$x$ [at.%]	$E_t$ [kJ/mol] <sup>1</sup>	$E_t$ [kJ/mol] <sup>2</sup>
4	$277 \pm 11$ (onset metoda)	$285 \pm 12$ (onset metoda)
4	$293 \pm 13$ (end point metoda)	$301 \pm 14$ (end point metoda)
6	$288 \pm 12$	$296 \pm 13$

Rezultati dobijeni prema dvema metodama u zadovoljavajućoj su korelaciji. U diskusiji o dobijenim vrednostima za ova dva uzorka neophodno je uzeti u obzir i poteškoće pri određivanju temperature razmekšavanja stakla sa većim udelom Bi usled nedovoljno definisanog pika razmekšavanja na DSC krivoj, odnosno uticaj ovog eksperimentalnog faktora na tačnost rezultata. S druge strane, pokazano je da se različite metode određivanja parametra staklo prelaza jednako uspešno mogu koristiti u kinetičkoj analizi, što omogućava poređenje vrednosti energije aktivacije razmekšavanja ispitivanih uzoraka za end point vrednosti temperature ovog faznog prelaza. U tom smislu, može se zaključiti da je staklo sa većim sadržajem Bi okarakterisano nešto manjom energijom aktivacije, i time sklonije procesu kristalizacije u odnosu na staklo sa 4 at.% Bi. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa utvrđenom tendencijom kristalizacije uzoraka sa 8 i 10 at.% Bi već na sobnoj temperaturi (poglavlje 1).

**Tabela 2.9.** Promena specifične toplotе  $\Delta c_p$  pri različitim brzinama grejanja i indeks 'lomljivosti' za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

$x$ [at.%]	$\Delta c_p$ [J/gK] pri $\beta=10$ K/min	$m$
0.5	0.228	-
2	0.284	-
4	0.221	31.72
6	0.216	54.77

Pri faznoj transformaciji omekšavanja stakla, kao što je već naglašeno u poglavljju 2.1., dolazi do skokovite promene specifične toplotе  $\Delta c_p=c_{pl}-c_{pg}$ , gde su  $c_{pl}$  i  $c_{pg}$  specifične toplotе rastopa i stakla, respektivno. Ovaj skok je posledica dva efekta koji se javljaju pri transformaciji stakla: formiranja vakancija, usled čega dolazi do povećanja toplotnog

<sup>1</sup>

sadržaja sistema i pojave dodatnih konfiguracionih stepeni slobode kretanja atoma [55].

U tabeli 2.9 prikazani su rezultati promene specifične topote stakala iz ispitivanog sistema pri brzini grejanja  $\beta=10$  K/min. Može se primetiti da su vrednosti  $\Delta c_p$  međusobno bliske i praktično se ne može uočiti neka zavisnost od sastava. Promena specifične topote  $\Delta c_p$  predstavlja iznos energije koji staklo mora izgubiti da bi dostiglo odgovarajuće ravnotežno stanje za vreme relaksacije. S obzirom da su u slučaju stakla iz ispitivanog sistema zapažene relativno male vrednosti skoka specifične topote pri transformaciji, pa se može zaključiti da su ispitivani materijali blizu ravnoteže.

U tabeli 2.9 navedene su još i vrednosti za tzv. indeks lomljivosti stakala  $m$ , izračunate prema obrascu [56]:

$$m \approx \frac{E_t}{RT_g \ln 10} \quad (2.17)$$

Pritom su za energiju aktivacije procesa relaksacije stakala sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi uzete vrednosti iz Kissingerove analize (tabela 2.8).

Pomenuti indeks je od značaja za procenu kinetičke jačine stakala ispitivanog sistema. Naime, Angell i saradnici [57] klasifikovali su ostakljjavajuće rastope u dve grupe. Tako razlikujemo kinetički jake (ili lomljive) rastope, kod kojih temperaturska zavisnost viskoznosti zadovoljava Arrhenius-ovu funkciju [46] a indeks  $m$  dostiže maksimalnu vrednost 16 [58], i kinetički slabe rastope, kod kojih se temperatursko ponašanje viskoznosti ne pokorava Arrhenius-ovoj funkciji i indeks  $m$  dostiže vrednost čak i do 200 [59]. Na osnovu vrednosti indeksa  $m$  prikazanih u tabeli 3.9, može se zaključiti da stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  spadaju u kinetički slabe rastope. Veća vrednost kinetičke lomljivosti stakla sa 6 at. % Bi u poređenju sa stakлом sa 4 at. % Bi objašnjava se slabijim vezama između struktturnih jedinica u ovom uzorku, čime je olakšano njihovo kretanje u toku relaksacije.

Sa druge strane, prema veličini promene  $\Delta c_p$  na temperaturi  $T_g$  razlikuju se termodinamički jaki i slabi rastopi. Kao granična vrednost između ove dve klasifikacije rastopa uzima se vrednost  $\Delta c_p$  oko 0.3 J/gK. Termodinamički slabe rastope karakteriše značajna promena konfiguracione entropije. Jaki rastopi, s druge strane, ispoljavaju malu promenu specifične topote tokom staklo-prelaza. Na osnovu vrednosti  $\Delta c_p$  prikazanih u tabeli 2.9, stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  mogu se svrstati u termodinamički jake rastope sklene očvršćavanju u strukturno uređenom obliku sa najmanjim brojem veza između atoma iste vrste, koje karakteriše velika gustina energetskih minimuma i velika visina prosečne

<sup>1</sup> prema Kissinger-ovoj metodi

<sup>2</sup> prema pojednostavljenoj Kissinger-ovoj metodi

potencijalne barijere koju molekuli materijala treba da preskoče da bi dostigli stabilniju konfiguraciju [53].

## 2.5. Termička stabilnost

U cilju izračunavanja nivoa stabilnosti stakala, u literaturi su predložene različite kvantitativne metode [60-65]. Većina njih je zasnovana na karakterističnim temperaturama procesa koji se odigravaju u staklima prilikom njihovog termičkog tretmana.

Najčešće korišćeni kriterijumi u literaturi za ocenu termičke stabilnosti stakala, a koji se baziraju na karakterističnim temperaturnim tačkama sa DSC snimaka su: Dietzel-ov, Hraby-jev i Saad-Poulain-ov. U tom smislu, mogu se izdvojiti sledeće veličine:

- $\Delta T = T_{ons} - T_g$  - prema Dietzel-ovom kriterijumu [63] ;
- $Hr = \frac{T_{ons} - T_g}{T_m - T_p}$  - prema Hraby-jevom kriterijumu [64];
- $H' = \frac{T_{ons} - T_g}{T_g}$  - otežana termička stabilnost, prema kriterijumu Saad-a i Poulain-a [65];
- $S = \frac{(T_p - T_{ons})(T_{ons} - T_g)}{T_g}$  - prema tzv. S-kriterijumu Saad-a i Poulain-a [65].

Veću termičku stabilnost i veću tendenciju ka ostakljavanju iz rastopa imaju stakla kod kojih ovi parametri imaju veću vrednost.U tabeli 2.10 date su veličine koje karakterišu termičku stabilnost stakala  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  i  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  prema navedenim kriterijumima.

**Tabela 2.10.** Parametri termičke stabilnosti zasnovani na karakterističnim temperaturama sa DSC snimaka

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$T_g$ [K]	$T_{ons}$ [K]	$T_p$ [K]	$T_m$ [K]	$\Delta T$ [K]	$H$	$Hr$	$S$ [K]
4	2	451.6	512.6	518.1	571.3	334.1	0.341	1.145	1.874
	5	455.5	518.1	524.4	572.8	335.7	0.343	1.290	2.156
	10	459.6	521.2	528.8	572.0	334.7	0.330	1.424	2.504
	15	464.0	527.1	534.8	573.9	336.3	0.331	1.617	2.546
6	10	459.3	524.8	529.3	579.5	338.7	0.352	1.304	1.576
	15	460.8	529.0	533.8	582.3	341.3	0.363	1.407	1.751
	20	462.0	531.2	536.0	582.7	342.3	0.366	1.482	1.772
	30	463.2	534.4	540.4	582.8	344.4	0.375	1.680	2.255

Međutim, temperaturni parametri iz tabele 2.10 daju neusaglašene rezultate. Dietzel-ov i parametar Saad-a i Poulaine-a imaju veću vrednost za staklo sa x=6 at.% Bi, pri svim brzinama grejanja u termičkom tretmanu. S druge strane, Hraby-ev i S-kriterijum daju veće vrednosti za staklo sa x= 4 at. % Bi. Razlog za neusaglašenost rezultata ovih kriterijuma proističe iz poteškoće u određivanju parametra  $T_{ons}$ , s obzirom na činjenicu da se procesi razmekšavanja i početka kristalizacije odvijaju u bliskom temperaturskom intervalu, naročito kod uzorka sa x= 6 at. % Bi. Stoga se vrednosti Dietzel-ovog i parametra Saad-a i Poulaine-a moraju uzeti sa dozom rezerve, dok se Hraby-ev i S-kriterijum mogu u izvesnoj meri smatrati izvesnijim, budući da u njihovim definicijama figurišu i veličine  $T_m$  i  $T_p$ , a koje su jasno definisane na DSC snimcima oba uzorka.

Da bi se ove nedoumice otklonile, pristupilo se ocenjivanju termičke stabilnosti stakala na osnovu još jednog kriterijuma. Surinach i Hu [66] razvili su kriterijume stabilnosti koji se zasnivaju na vrednosti konstante brzine reakcije na temperaturi maksimuma entalpijskog efekta kristalizacije  $T_p$ :

- $K(T_p) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right);$

*Tabela 2.11. Parametar termičke stabilnosti prema Surinach i Hu-ovom kriterijumu*

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$K(T_p)$ [s <sup>-1</sup> ]
4	2	$1.64 \cdot 10^{-8}$
	5	$3.48 \cdot 10^{-8}$
	10	$5.85 \cdot 10^{-8}$
	15	$11.73 \cdot 10^{-8}$
6	10	$1.89 \cdot 10^{-5}$
	15	$2.94 \cdot 10^{-5}$
	20	$3.62 \cdot 10^{-5}$
	30	$5.5 \cdot 10^{-5}$

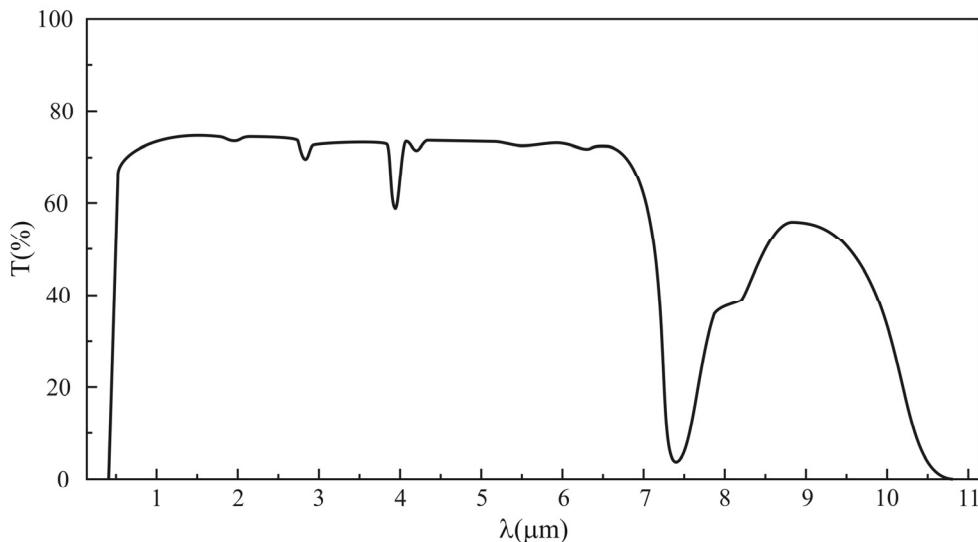
.Tabela 2.11 sadrži veličine koje su proizašle iz analize prema Surinach-u i Hu-u. Prilikom izračunavanja ovih parametara za aktivacionu energiju procesa kristalizacije  $E$  i za frekventni faktor  $K_0$  uzete vrednosti iz Kissinger-ove analize. Manja vrednost ovog pokazatelja znači i veću termičku stabilnost. Iz tabele 2.11. očigledno je da uzorcima sa x=4 at.% Bi odgovara manja vrednost parametra  $K(T_p)$  pri svim brzinama grejanja, te se nesumnjivo može zaključiti da je uzorak  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  termički stabilniji u poređenju sa  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$ . Ovim je takođe i potvrđena pretpostavka o ispravnosti rezultata prema Hraby-evom i S-kriterijumu.

### 3. OPTIČKE OSOBINE

#### 3.1. Karakteristike spektara transparencije halkogenida

Halkogenidna stakla su materijali koji se koriste kao optički elementi zahvaljujući velikoj transparentnosti u infracrvenoj (IC) oblasti spektra i mnoštvu pojava koje ispoljavaju kada su izloženi dejstvu svetlosti ili drugog zračenja. U amorfniim halkogenidima uočene su različite vrste fotoindukovanih strukturnih ili fizičko-hemijskih promena, poput: fotokristalizacije, fotopolimerizacije, fotodekompozicije, fotoindukovanih morfoloških promena [67,68] i svetlošću izazvanih promena u lokalnoj atomskoj konfiguraciji [69-71]. Pomenute pojave povezane su sa značajnim promenama u vrednostima optičkih parametara i sa pomeranjem apsorpcione ivice [72,73], što omogućava primenu ovih materijala u proizvodnji velikog broja optičkih uređaja. Izučavanje optičkih osobina halkogenidnih stakala je takođe značajno i sa teorijske tačke gledišta, jer je moguće ustanoviti osnovne mehanizme interakcije optičkog zračenja sa neuređenom materijom i na taj način utvrditi u kojoj meri neuređenost utiče na optičke osobine halkogenidnih stakala.

Dijapazon transparencije tipičnih halkogenidnih stakala ilustrovan je na slici 3.1[74].



Slika 3.1. Transparentni spektar stakla Ge<sub>20</sub>As<sub>14</sub>S<sub>12</sub>Se<sub>40</sub>I<sub>14</sub> (16)

Može se uočiti da se potpuna apsorpcija javlja u delu vidljive oblasti spektra kao i niz apsorpcionih pikova u bliskom infracrvenom (IC), u standardnom IC i dalekom IC području.

Dugotalasna granica intervala optičke transparentnosti u halkogenidnim staklima posledica je apsorpcije vezane za kombinovane i složene oscilacije u grupama atoma iz

prve koordinacione sfere. Na još većim talasnim dužinama, kao posledica neuređenosti strukture, počinje kontinualni spektar fononske apsorpcije [75]. U oblasti kratkih talasnih dužina, granica transparentnog intervala uslovljena je prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Kratkotalasna granica transparencije naziva se apsorpcionom granicom i odgovara širini optičkog procepa [76].

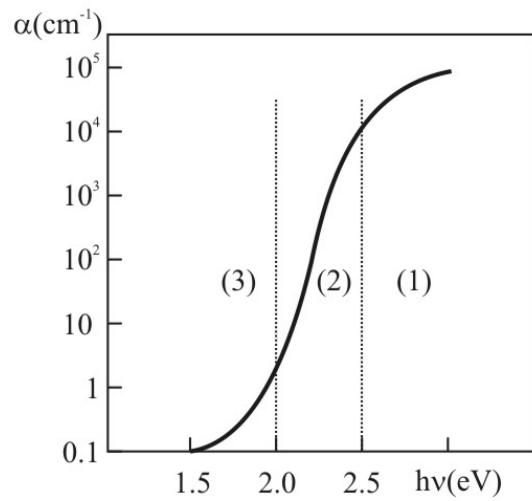
Sem značajne transparentnosti, još jedna činjenica čini halkogenidna stakla izuzetno aplikativnim u proizvodnji različitih optičkih uređaja. Naime, ozračivanjem halkogenidnih stakala svetlošću talasne dužine u blizini apsorpcione granice, moguće je izazvati različite reverzibilne i nereverzibilne efekte kao što su fotoprovodnost, fotoluminescencija (posledica postojanja lokalizovanih nivoa defekata u zabranjenoj zoni), fotohemijske reakcije, fotostrukturne transformacije i slično. Izučavanjem ovih pojava ne samo da se rasvetljavaju mehanizmi apsorpcije svetlosti u materiji već se i ukazuje na moguće primene ovih materijala u praksi, koje nisu uvek svojstvene za njihove kristalne analoge [76-78]. Da bi se razumeli pomenuti foto-efekti, neophodno je poznavati raspodelu elektronskih stanja i položaj apsorpcione ivice halkogenidnih stakala.

Ivica apsorpcionog spektra amorfnih poluprovodnika, u dijapazonu kraćih talasnih dužina, uslovno se može podeliti na tri oblasti:

1. visoko-apsorpciona oblast (slika 3.2, oblast 1), u kojoj apsorpcija potiče od optičkih prelaza između delokalizovanih stanja valentne i provodne zone. Apsorpcioni koeficijent u ovom delu spektra ima vrednost  $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [76,78] i može se, u opštem slučaju, prema Tauc-ovom modelu [79], prikazati relacijom:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{B(\hbar\omega - E_g^{opt})^r}{\hbar\omega} \quad (3.1.)$$

gde je  $\hbar\omega$  energija fotona,  $E_g^{opt}$  širina optičkog procepa, a  $r$  je indeks koji uzima vrednost 1/2 u slučaju dozvoljenih direktnih prelaza tj. prelaza koji se dešavaju uz očuvanje talasnog vektora i vrednost 2 za dozvoljene indirektne prelaze, tj. za prelaze koji su praćeni promenom talasnog vektora i učešćem fonona. Ako su pomenuti prelazi prema pravilima izbora zabranjeni, indeks  $r$  uzima vrednosti 3/2 odnosno 3. S obzirom da je za neuređene



Slika 3.2. Tipični apsorpcioni spektar halkogenidnih stakala

sisteme karakteristična neodređenost talasnog vektora i manja dužina slobodnog puta nosilaca nanelektrisanja, izborna pravila u njima nisu tako strogo definisana kao u kristalima.

Kod većine halkogenidnih stakala, visoko-apsorpciona oblast se javlja usled indirektnih prelaza elektrona iz delokalizovanih stanja valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone, pa je u tom slučaju, izraz (3.1.) analogan onom koji je dobio Tauc [80],(uz pretpostavku o mogućnosti opisivanja ivica valentne i provodne zone paraboličnom funkcijom) [81]:

$$\sqrt{\alpha \hbar \omega} = B(\hbar \omega - E_g^{opt}) \quad (3.2.)$$

$B$  je konstanta nezavisna od energije i proporcionalna širini repova  $\delta E$  lokalizovanih stanja zona [82,83]:

$$B = \frac{4\pi\sigma_{min}}{\hbar\omega} \quad (3.3.)$$

gde je  $\sigma_{min}$  ekstrapolisana vrednost  $dc$  provodljivosti za  $T \rightarrow \infty$ .

Funkcija  $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$  predstavlja linearu zavisnost (tzv. Taucov plot), čiji presek sa apscisom daje vrednost  $E_g^{opt}$ , a nagib konstantu  $B$ .

2. spektralna oblast koja se naziva i Urbach-ov eksponencijalni rep (slika 3.2, oblast 2), a u kojoj apsorpcioni koeficijent uzima vrednost  $10^1 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [84]. Apsorpcija u ovom delu spektra vezuje se za prelaze elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone. Za ovu oblast karakteristična je eksponencijalna zavisnost apsorpcionog koeficijenta od energije fotona:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{opt}(T)}{kT^*}\right) \quad (3.4.)$$

Parametar  $\Delta=kT^*$  predstavlja meru nagiba linearog dela eksponencijalnog repa, a  $T^*$  temperaturu uzorka

Na širinu optičkog procepa, a time i na nagib apsorpcione granice, utiču kako sam režim sinteze (maksimalna temperatura rastopa i brzina hlađenja), tako i spoljašnji faktori, poput temperature ili ozračivanja svetlošću određene talasne dužine, kada dolazi do prekidanja hemijskih veza i njihovog rearanžmana, što rezultuje promenama u lokalnoj strukturi stakla [85].

Uopšteno, temperaturska zavisnost optičkog procepa najčešće se prikazuje preko tri modela:

- linearog [86]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \gamma T \quad (3.5.)$$

gde je  $E_g(0)$  širina procepa na  $T=0\text{ K}$  a  $\gamma$  koeficijent linearne temperaturne zavisnosti optičkog procepa.

- modela Varshni-ja [86]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\mu T^2}{T + \beta} \quad (3.6.)$$

gde su  $\mu$  i  $\beta$  konstante koje zavise od vrste materijala

- jednooscilatornog ili modela Fan-a [87,88]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{A}{\exp(\hbar\omega/\kappa T) - 1} \quad (3.7.)$$

gde je  $A$  takođe konstanta, zavisna od vrste materijala.

Temperaturska zavisnost širine optičkog procepa tumači se sumom najmanje dva doprinosa: strukturne neuređenosti tj. topološke komponente i termičke neuređenosti tj. fononske komponente [85]. Budući da je doprinos prve komponente dominantan, a znajući da se u određenom temperaturskom intervalu neuređenost može smatrati približno konstantnom, za koeficijent apsorpcije se može koristiti i izraz:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{\hbar\omega}{E_e} \quad (3.8.)$$

gde je  $E_e$  tzv. Urbach-ov nagib [78] koji predstavlja širinu repova lokalizovanih stanja u procepu.

Prema modelu Mot-a i Daviss-a [89], širina lokalizovanih stanja blizu ivice pokretljivosti zavisi od stepena neuređenosti i defekata prisutnih u amorfnoj strukturi.

3. oblast slabe apsorpcije (slika 3.2, oblast 3) koju karakteriše vrednost koeficijenta apsorpcije  $\alpha \leq 1\text{ cm}^{-1}$  [80]. Za ovaj deo spektra vezuju se prelazi elektrona iz lokalizovanih stanja duboko u procepu u delokalizovana stanja provodne zone. Takođe ga karakteriše

ekponencijalna zavisnost od energije fotona, ali je nagib prave manji nego kod Urbach-ovog repa, odnosno:

$$\alpha = C \exp \frac{\hbar\omega}{E_t} \quad (3.9.)$$

gde je  $E_t$  analogno kao u prethodnom slučaju, mera nagiba linearog dela eksponencijalnog repa i povezan je sa defektnim stanjima u materijalu.

Širina optičkog procepa predstavlja meru jačine veza u ispitivanom materijalu. Međutim, vezivanje strukturnih jedinica u amorfnim materijalima je statističke prirode, pa treba razmatrati kohezivnu energiju koja oslikava prosečnu jačinu veze za ispitivani sastav, a to istovremeno omogućava određivanje broja mogućih veza i njihov karakter. Da bi objasnili strukturu i osobine različitih halkogenidnih stakala, Bicerno i Ovshinski [90] uveli su sledeće prepostavke:

- a) Atomi jedne vrste favorizovano se kombinuju sa atomima različite vrste. To onda favorizuje formiranje staklaste strukture sa povećanjem temperature razmekšavanja  $T_g$ . Veze između atoma iste vrste će se javiti samo ako postoji višak određene vrste atoma, u kom slučaju nije moguće zadovoljenje njegove valentnosti vezivanjem samo sa atomima različite vrste.
- b) Veze se formiraju dosledno opadanju energije veze sve dok se sve raspoložive valence atoma ne zadovolje
- c) Svaki konstituentni atom je okružen sa  $(8-N)$  atoma, gde je  $N$  broj valentnih elektrona.

Za određivanje vrednosti širine opričkog procepa halkogenidnih stakala, u praksi se najčešće koriste dva postupka.

Prvi je prilaz prema Stuke-u [91], koji polazi od činjenice da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Nakon unošenja popravke za izmenu procepa sa temperaturom, položaj praga pokretljivosti kod mnogih materijala odgovara koeficijentu apsorpcije reda veličine  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Drugi pristup za određivanje širine optički zabranjene zone je ekstrapolacija linearog dela krive  $\alpha = f(h\nu)$ . Treba istaći da se ovo smatra grubim pristupom i da su tako dobijene vrednosti po pravilu manje od širine procepa po pokretljivosti za 0.1 do 0.2 eV [92].

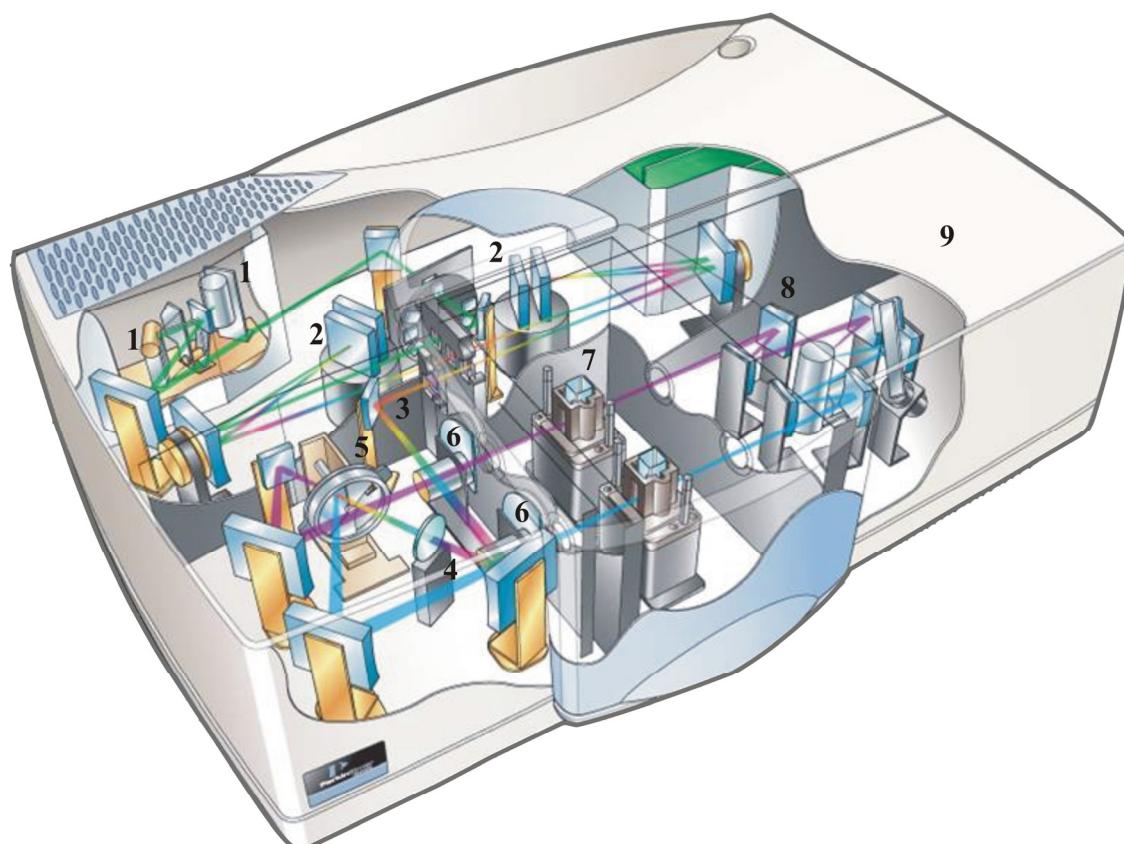
Ukoliko je vrednost apsorpcionog koeficijenta ispitivanog materijala dovoljno velika, koristi se metod Stuke-a. Kada to nije slučaj, vrši se ekstrapolacija zajedničkog

linearnog dela za različite debljine uzorka. Direktno izračunavanje koeficijenta apsorpcije na osnovu transparencije moguće je samo uz određenu aproksimaciju. Odgovarajuća korekcija može se izvršiti na osnovu poznavanja disperzije indeksa prelamanja.

### 3.2. Rezultati merenja spektara transparencije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Za potrebe merenja transparencije, odabrani uzorci stakala ispitivanog sistema mehanički su obrađeni uz pomoć abrazivnih prahova različite krupnoće do forme planparalelnih pločica, a potom polirani do visokog sjaja. U seriji sukcesivnih merenja, pločice su stanjivane od početne debljine približno 0.8-1 mm pa sve do debljine 0.1-0.2 mm, odnosno do debljine koja omogućava mehaničko očuvanje uzorka.

Spektri transparencije ispitivanih stakala snimani su na uređaju NIR Perkin-Elmer spektrofotometru, model LAMBDA-950, čija je skica prikazani na slici 3.3.

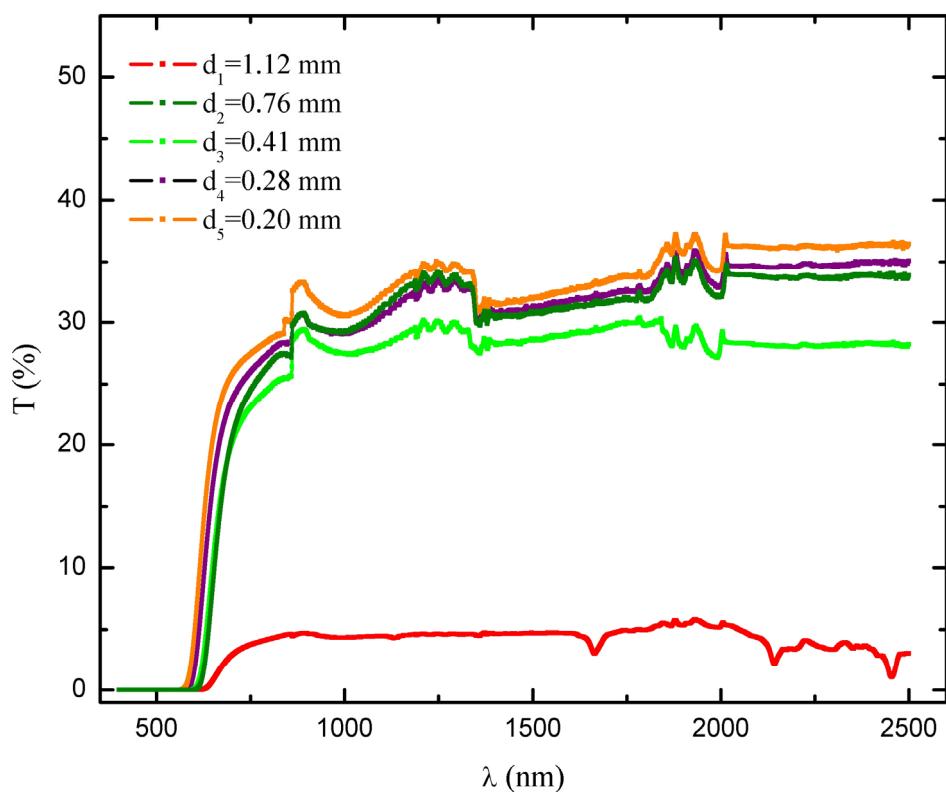


Slika 3.3. Šematski prikaz uređaja LAMBDA 950: 1-deuterijumska i halogenska lampa, 2-dvostruki holografski monohromatori, 3-regulator širine svetlosnog zraka, 4-depolarizator zraka, 5-prekidač, 6-attenuator referentnog zraka i zraka kroz uzorak, 7-kućište za uzorak, 8-visokosenzitivni fotomultiplikator i PbS detektor, 9-prostor za refleksionu čeliju

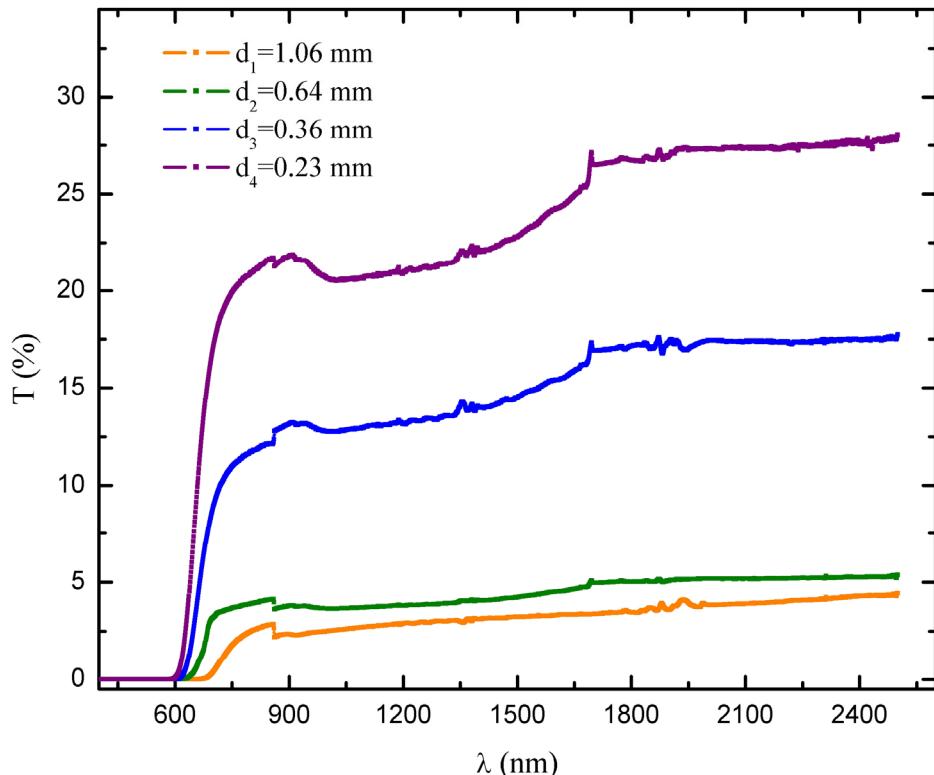
LAMBDA-950 je višenamenski spektroskopski uređaj koji omogućava merenja transparencije kao i difuzne i ogledalske refleksije u intervalu talasnih dužina od 175-3300 nm sa rezolucijom od 0.05 nm u UV oblasti, odnosno 0.20 nm u bliskoj IC oblasti spektra. Uređaj je povezan sa kvalitetnim UV WinLab softverom koji obezbeđuje brz prikaz i analizu eksperimentalnih podataka. U cilju obezbeđivanja preciznosti rezultata za balk forme uzorka halkogenidnih stakala, izvršena je atunuacija referentnog zraka svetlosti do na 10%.

Spektri transparencije stakala sa  $x=0.5$ , 2 i 4 at.% Bi pri različitim debljinama uzorka prikazani su na slikama 3.4, 3.5 i 3.6.

Stakla sa 6 i 8 at.% Bi pokazala su se neprozračnim u ispitivanom spektralnom području



Slika 3.4. Spektar transparencije stakla Bi<sub>0.5</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>99.5</sub>

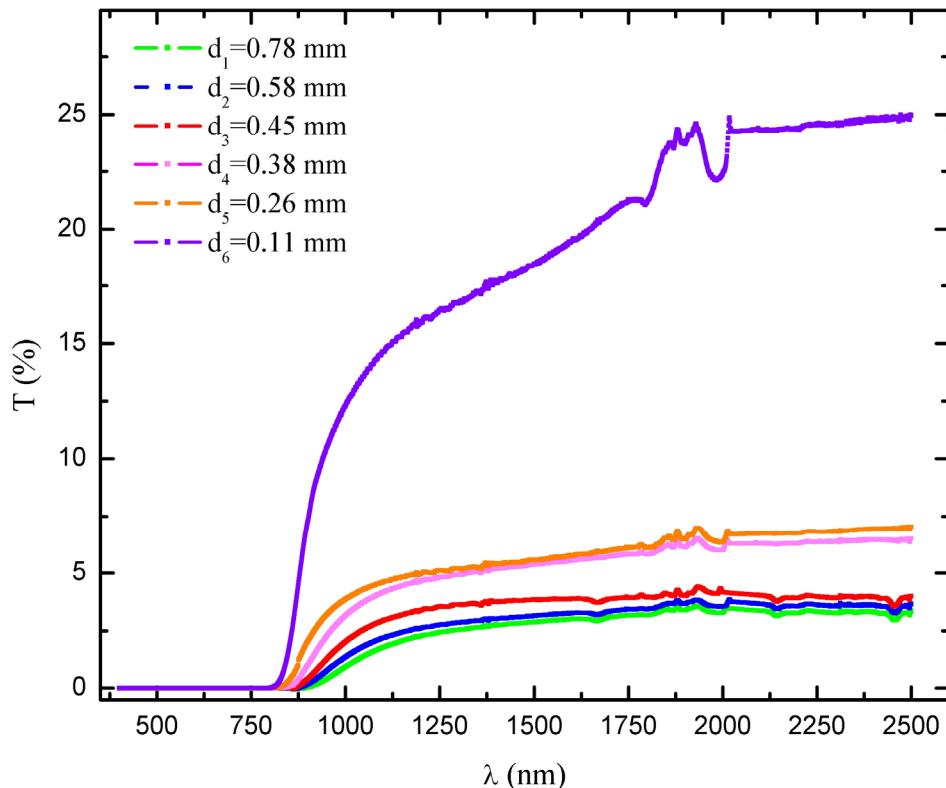
Slika 3.5. Spektar transparencije stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$ 

Može se primetiti da pri najmanjim debljinama svih uzoraka vrednost transparencije ne prelazi vrednost od oko 30%, pa se zaključuje da su stakla ispitivanog sistema relativno slabo transparentna. Takođe se uočava da su vrednosti transparencije sva tri uzorka pri najvećim debljinama gotove identične i iznose oko  $T = 2.5\%$ . Sa smanjenjem debljine uzoraka porast transparentnosti ispoljava različito ponašanje, u zavisnosti od udela Bi u sadržaju sistema As-S.

Uzorak sa najmanjim sadržajem Bi već pri debljini od  $d=0.76$  mm ima vrednost  $T \approx 25\%$ , a sa njegovim dalnjim stanjivanjem, trend porasta prozračnosti je znatno manji, pa pri debljini  $d=0.21$  mm ona iznosi  $T \approx 30\%$ .

Staklo sastava  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$  karakteriše postepeno povećanje transparentnosti sa smanjenjem debljine, i u poređenju sa prethodnim uzorkom, s obzirom da su im minimalno postignute debljine gotovo istih vrednosti ( $d(\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98})=0.23$  mm), pokazuje se nešto manje prozračnim ( $T \approx 22\%$ ).

S druge strane, transparencija stakla sastava  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  je, sve do debljine  $d=0.27$  mm, ispod 5% i, prema tome, mnogo manja od prethodna dva uzorka. Tek pri debljini  $d=0.11$  mm transparencija se značajno povećava do na vrednost  $T \approx 20\%$ .



Slika 3.6. Spektar transparencije stakla Bi<sub>4</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>96</sub>

Takođe je zapažen i jedan efekat potpuno eksperimentalnog karaktera: različit uticaj fona na spekture ispitivanih stakala, iako su snimani pod identičnim uslovima, odnosno sa istom osetljivošću. Tako se spektar uzorka sa 0.5 at.% Bi pokazao osetljivim na fon praktično na svim debljinama. Uticaj fona na formu spektra transparencije uzorka sa 2 at.% Bi značajan je tek na najmanjim debljinama, a kod uzorka sa 4 at.% Bi je zanemariv na svim debljinama. Na spektrima transparencije ovog uzorka čak se ne uočava ni skok na oko 900 nm, koji je primetan kod prethodna dva uzorka, a posledica je zamene PbS detektora na Si detektorom.

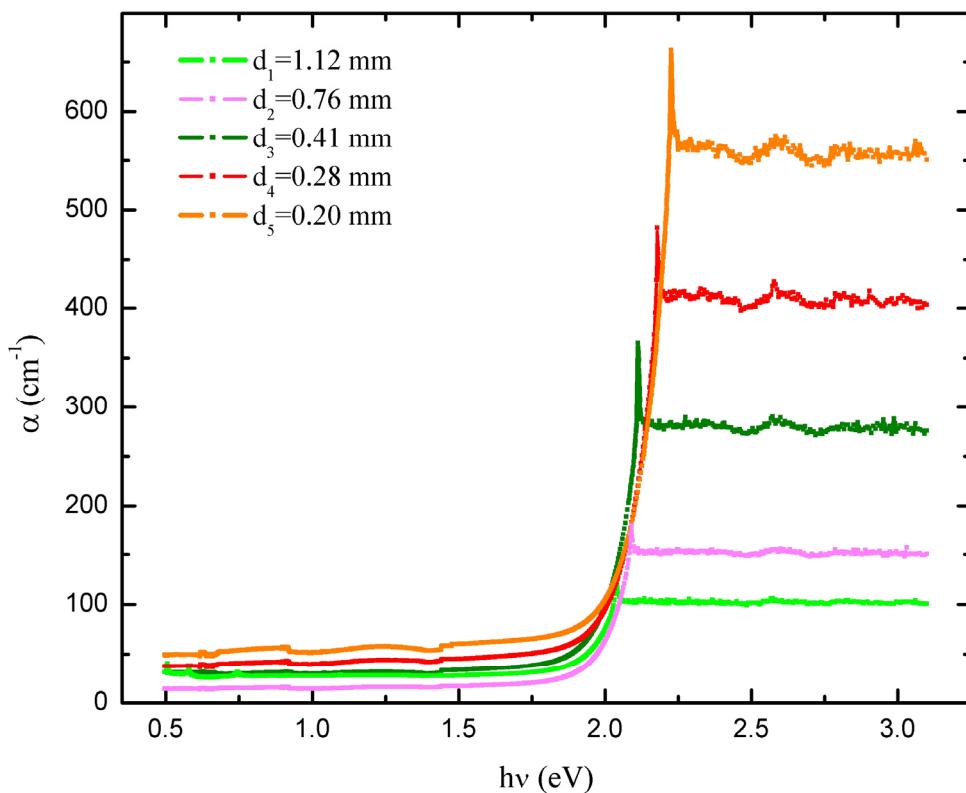
Nesumnjivo jasniji zaključak koji se može izvjeti na bazi ovih rezultata, odnosi se na pomak apsorpcionog kraja, kao posledicu sastava stakla. Naime, sa prikazаниh transparentnih spektara primetan je efekat pomeranja oblasti transparencije u pravcu dugotalasnog dela spektra sa povećanjem učešća Bi. Kratkotalasna granica uzorka sa najmanjim udelom Bi je  $\lambda_g = 590 \text{ nm}$ , za uzorak sa x=2 at.% Bi ona iznosi  $\lambda_g = 680 \text{ nm}$ , a kod uzorka sa x= 4 at.% Bi je pomerena do na  $\lambda_g = 840 \text{ nm}$ .

### 3.3. Rezultati određivanja koeficijenata apsorpcije stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

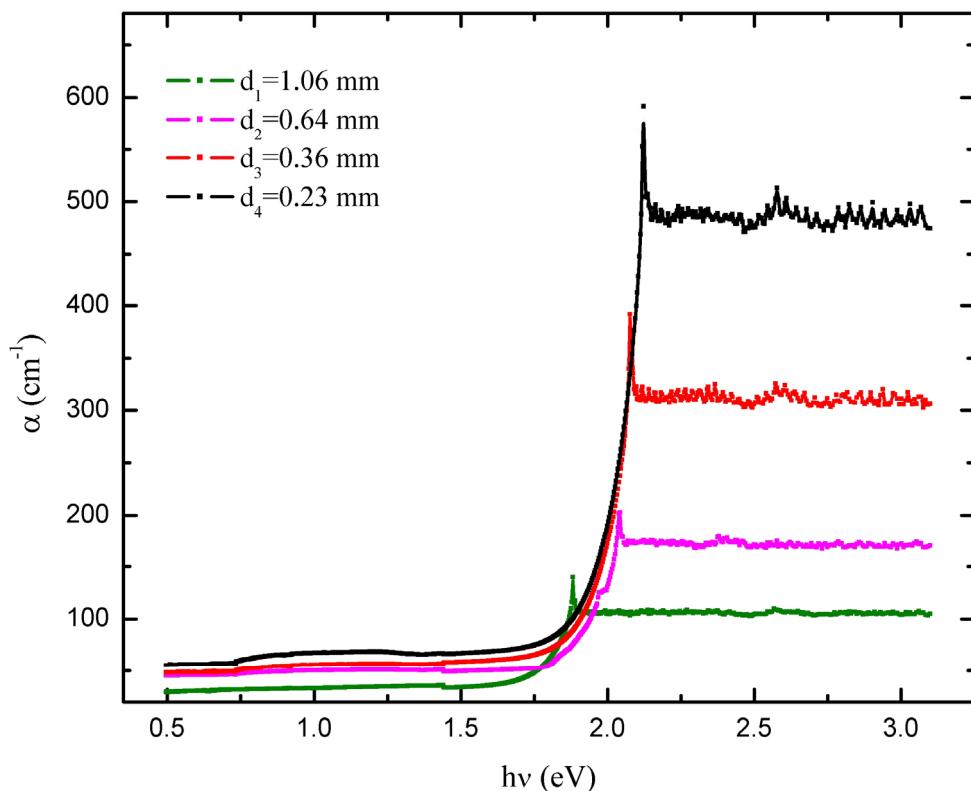
Spektri transparencije stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  poslužili su za određivanje širine optičkog procepa sa odgovarajućih spektara apsorpcionih koeficijenata. Naime, koeficijent apsorpcije ispitivanih stakala procenjen je na osnovu podataka za transparenciju i debljinu uzorka prema relaciji:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (3.10.)$$

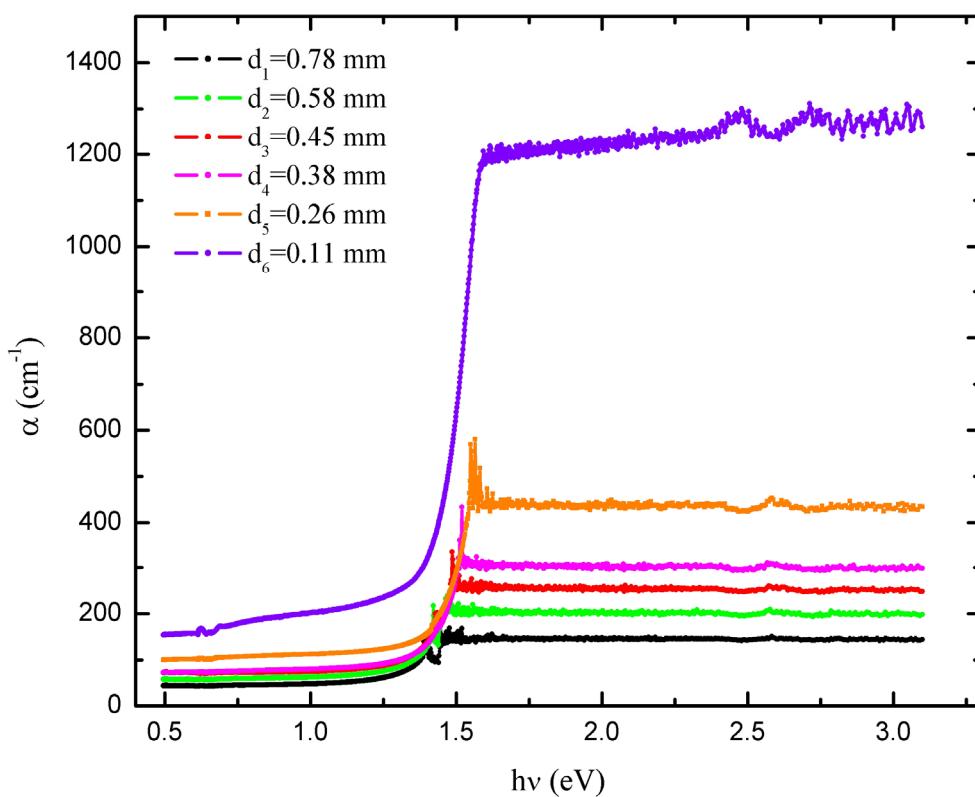
Apsorpcioni koeficijenti, kalkulisani na ovaj način, prikazani su na slikama 3.7 i 3.8 i 3.9. Primećuje se da koeficijenti apsorpcije kod sva tri ispitivana sastava pri minimalno postignutim debljinama dostižu maksimalnu vrednost reda veličine  $10^2\text{-}10^3 \text{ cm}^{-1}$ , pa se za nalaženje vrednosti optičkog procepa ne može primeniti Taucov izraz (3.2.). U tom slučaju procena se vrši ekstrapolacijom linearног dela krive  $\alpha = f(h\nu)$  do preseka sa apscisom. Takode se može uočiti da kod uzorka  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$  pri debljini  $d=0.11 \text{ mm}$  (slika 3.9.) dolazi do pomeranja linearног dela krive  $\alpha = f(h\nu)$  ka manjim energijama, pa je za odgovarajuću vrednost širine optički zabranjene zone uzeta ekstrapolisana vrednost, dobijena linearnim fitovanjem funkcije  $E_g=f(h\nu)$  koja odgovara nultoj debljini uzorka (slika 3.10).



Slika 3.8. Apsorpcioni koeficijent stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



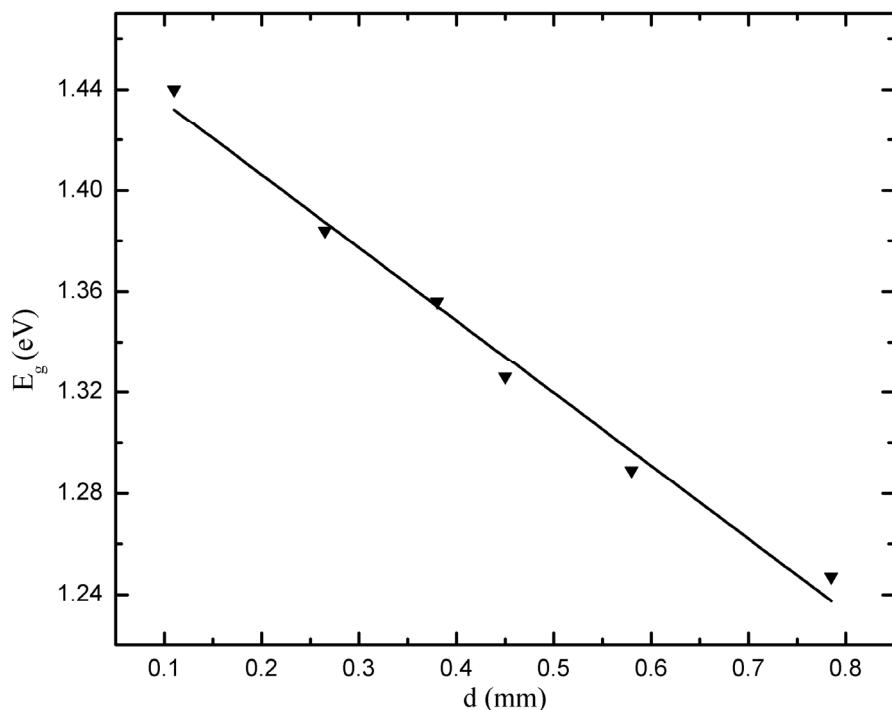
Slika 3.8. Apsorpcioni koeficijent stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



Slika 3.9. Apsorpcioni koeficijent stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

Fitovanje je izvršeno na osnovu 6 eksperimentalnih tačaka sa zadovoljavajuće visokim koeficijentom linearne regresije ( $R=0.992$ ). Sem toga, apsorpcioni koeficijent stakla sa 4 at.% Bi pri najmanjoj debljini dostiže vrednost reda veličine  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , pa je za njega širina optičkog procepa određena i metodom Stuke-a.

Vrednosti optičkog procepa ispitivanih stakala, određene prema gore opisanim postupcima, prikazane su u tabeli 3.1. S obzirom da širina optički zabranjene zone za  $\text{As}_2\text{S}_3$  iznosi 2.5 eV [93], može se zaključiti da se ovaj parametar već pri najmanjoj koncentraciji Bi smanjuje u značajnoj meri. Sa povećanjem sadržaja primesnih atoma u arsen-sumpornoj matrici nastavlja se trend smanjenja širine optički zabranjene zone, i to najpre od 1.96 do 1.87 eV- pri uvećanju koncentracije atoma Bi do 2 at.%, a potom ponovo u značajnijoj meri (1.87-1.46 eV) u intervalu koncentracija od 2 do 4 at.% Bi.



Slika 3.10. Zavisnost  $E_g$  od debljine stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

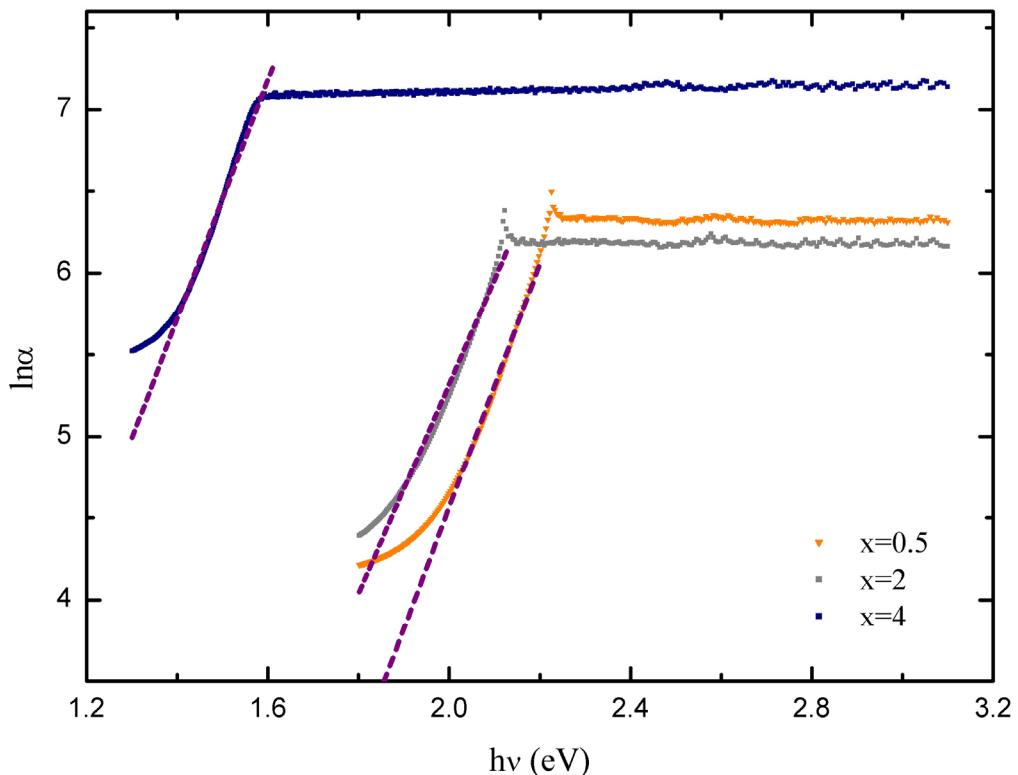
Efekat smanjenja širine optičkog procepa sa uvođenjem Bi primećen je i kod drugih halkogenidnih stakala [94-96].

Smanjenje širine optički zabranjene zone može se objasniti na osnovu modela gustine stanja čiji su autori Davis i Mott [89]. Prema ovom modelu, širina lokalizovanih stanja u blizini ivice pokretljivosti zavisi od stepena neuređenosti i defekata. Nezasićene

veze, koje u amorfnim materijalima nastaju kao posledica favorizovanog kombinovanja atoma različite vrste prema već pominjanom kriterijumu Bicerno-a i Ovshinsky-ja [90] (poglavlje 3.1.), odgovorne su za formiranje defekata odnosno novih lokalizovanih stanja u energetskom spektru stakala. Dakle, sa uvođenjem Bi u sistem As-S formiraju se Bi-S veze na račun As-S veza, kreirajući na taj način nova, defektne stanje. Sa porastom koncentracije Bi raste koncentracija Bi-S veza, ali i Bi-Bi veza, što dovodi do "razvlačenja" stanja u procepu između ivica zona (tzv. repovi zona) ili čak do formiranja primesne zone u optičkom procepu [97], čime se smanjuje njegova širina.

Kao što je već ukazano, vrednosti apsorpcionih koeficijenata sva tri ispitivana sastava pripadaju intervalu koji je karakterističan za Urbach-ov eksponencijalni rep spektra (odnosno  $10 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). To znači da je fitovanjem linearног dela zavisnosti  $\ln \alpha = f(h\nu)$  moguće odrediti tzv. Urbach-ov nagib  $E_e$  (relacija 3.8.), odnosno širinu repova lokalizovanih stanja u procepu, a time i proceniti stepen neuređenosti strukture.

Postupak određivanja Urbach-ovog nagiba ispitivanih stakala ilustrovan je na slici 3.11. Može se primetiti da se nagib linearnih delova zavisnosti  $\ln \alpha = f(h\nu)$  kod sva tri ispitivana stakla neznatno menja, što ukazuje na malu promenu širine repova u intervalu



Slika 3.11. Zavisnost  $\ln \alpha$  od  $h\nu$  stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

koncentracija primesa 0.5-4 at.%. To onda znači da značajnije smanjenje širine optički zabranjene zone pri povećanju udela atoma Bi od 2 do 4 at.% nije posledica formiranja

defektnih stanja u repovima zona već pre obrazovanja primesne zone u optičkom procepu [92].

Kalkulisane vrednosti parametra  $E_e$  za ispitivana stakla prikazane su u tabeli 3.1.

Vrednost parametra  $E_e$  u staklu sastava  $\text{As}_2\text{S}_3$  iznosi 81 meV [93], pa se može zaključiti da se najveći efekat povećanja neuređenosti usled indukovana novih defektnih stanja sistema As-S postiže upravo za minimalan sadržaj primesnih atoma. Sa daljnjim povećanjem udela Bi, promena stepena neuređenosti u sistemu  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  je zanemarljiva.

**Tabela 3.1.** Vrednosti širine optički zabranjene i repova lokalizovanih stanja

$x$ [at. %]	$E_g$ [eV]	$E_g$ [eV]- Stuke-ov metod	$E_e$ [meV]
0.5	1.96±0.03	—	135±2
2	1.87±0.03	—	134±2
4	1.46±0.02 <sup>1</sup>	1.53±0.05	137±2

### 3.4. Rezultati merenja indeksa prelamanja stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  određena je direktnom metodom prelamanja zraka na prizmi. Snimanje je vršeno pomoću specijalno formiranog laboratorijskog sistema, koji je opisan u ranijim radovima [98-101].

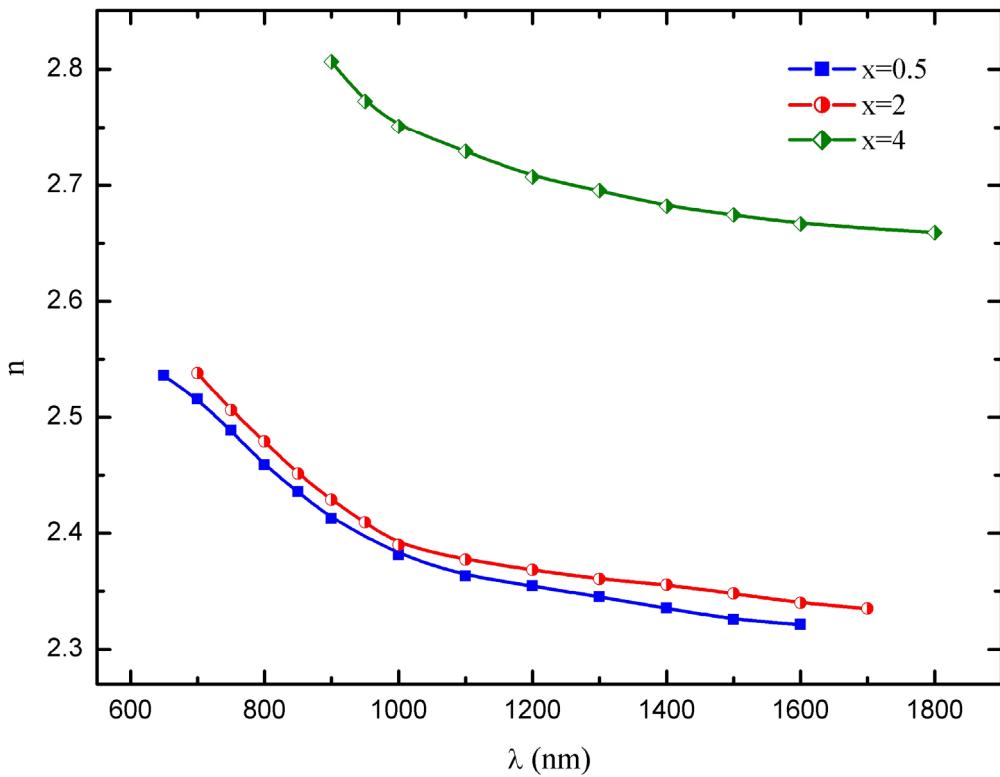
Karakteristike spektara transparencije su ukazale da raspoloživa aparatura omogućuje merenja disperzije indeksa prelamanja uzoraka sa  $x=0.5, 2$  i  $4$  at. % Bi.

Prizme su pripremljene od odabranih komada ispitivanih stakala mehaničkom obradom (brušenjem abrazivnim prahovima različite krupnoće), pri čemu je željena forma obezbeđena korišćenjem specijalno konstruisanog držača, na koji je staklo pričvršćivano tokom obrade. Visoki sjaj graničnih pljosni dobijen je naknadnim poliranjem.

Ugao prizme  $\varphi$  meren je na dvokružnom optičkom goniometru Enraf Nonus Y-881, sa tačnošću od 2'.

<sup>1</sup> vrednost odredena za nultu debljinu uzorka

Eksperimentalne zavisnosti  $n(\lambda)$  za sva tri ispitivana stakla u opsegu talasnih dužina od 600-1800 nm prikazane su na slici 3.12. Može se primetiti da zavisnosti imaju oblik normalne disperzije i da su vrednosti indeksa prelamanja u okviru karakterističnih za halkogenidna stakla. Sa povećanjem udela Bi u ispitivanim staklima, vrednost indeksa prelamanja se povećava, naročito za uzorak sa  $x=4$  at.% Bi.



Slika 3.12. Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Krive disperzije optičkih stakala određene su brojem i pozicijom apsorpcionih ivica komponenata stakla i njegovom strukturon. U okviru granica koje nameće izrada optičkih stakala, moguće je menjati pomenute osobine da bi se doatile željene krive disperzije.

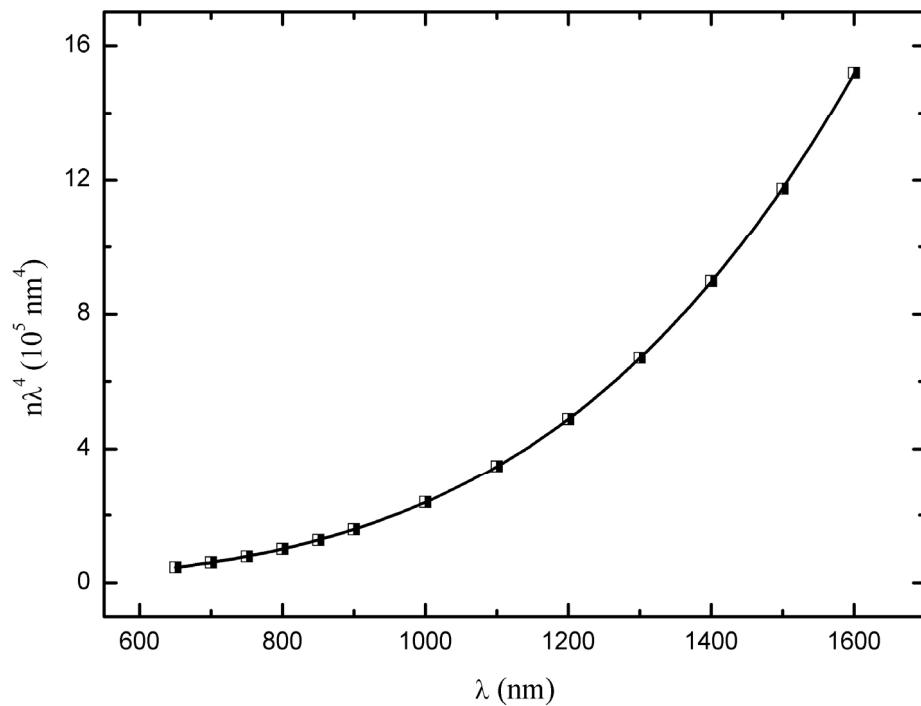
U praksi je veoma često potrebno poznavati indeks prelamanja na talasnim dužinama koje su van opsega obuhvaćenog merenjima. Analitička reprezentacija disperzije indeksa prelamanja je takođe neophodna za proračune tokom izrađivačkog procesa nekog optičkog sistema. Mnogi autori su pokušali formulisati disperzionu formulu na taj način što bi računali indeks prelamanja sa par konstanti izvedenih iz merenja. Formula bi trebala pokriti celo upotrebljivo područje stakla (od UV do IC oblasti spektra), biti precizna i jednostavna koliko je to moguće. Iz analitičkih razloga, bilo bi poželjno ako bi  $n$  bilo izraženo u formi  $n = \sum a_j \lambda^j$ , gde su  $a_j$  empirijski koeficijenti, a  $\lambda_j$  rezonantne talasne dužine. Postoji više disperzionih formula koje zadovoljavaju ove potrebe sa različitom preciznošću, ali su primenljive samo u optičkom području gde je apsorpcija zanemarljiva.

Za analizu ponašanja indeksa prelamanja stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  koristiće se tri modela.

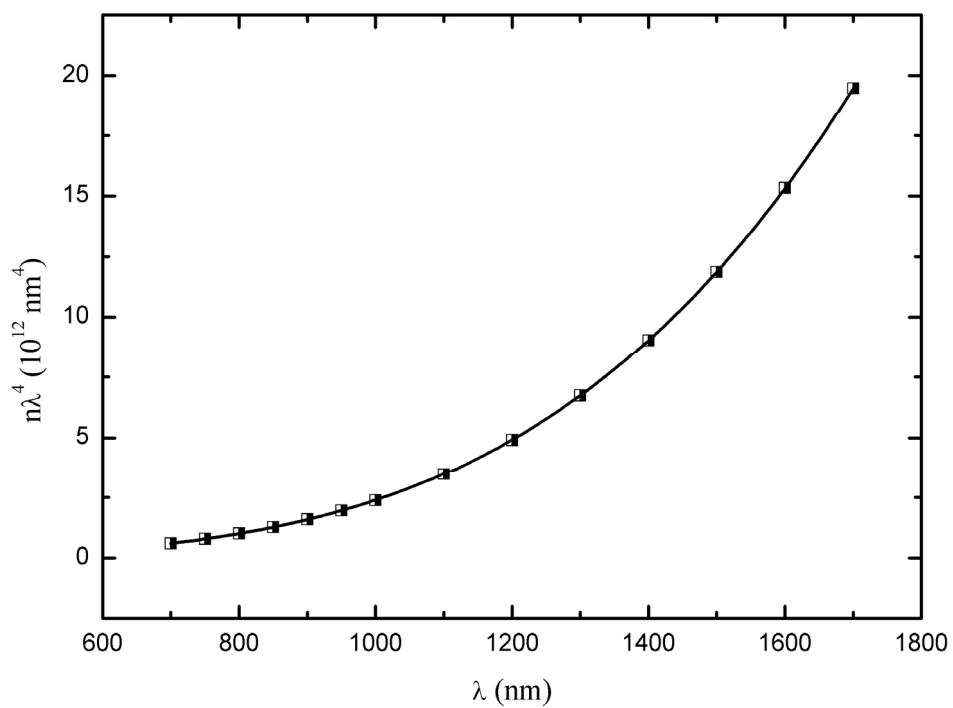
Cauchy [102] spada među prve autore koji su uspeli formulisati disperzionalni model u algebarskoj formi. Jednačina koja opisuje ponašanje indeksa prelamanja sa promenom talasne dužine prema ovom modelu je oblika:

$$n\lambda^4 = a\lambda^4 + b\lambda^2 + c \quad (3.11.)$$

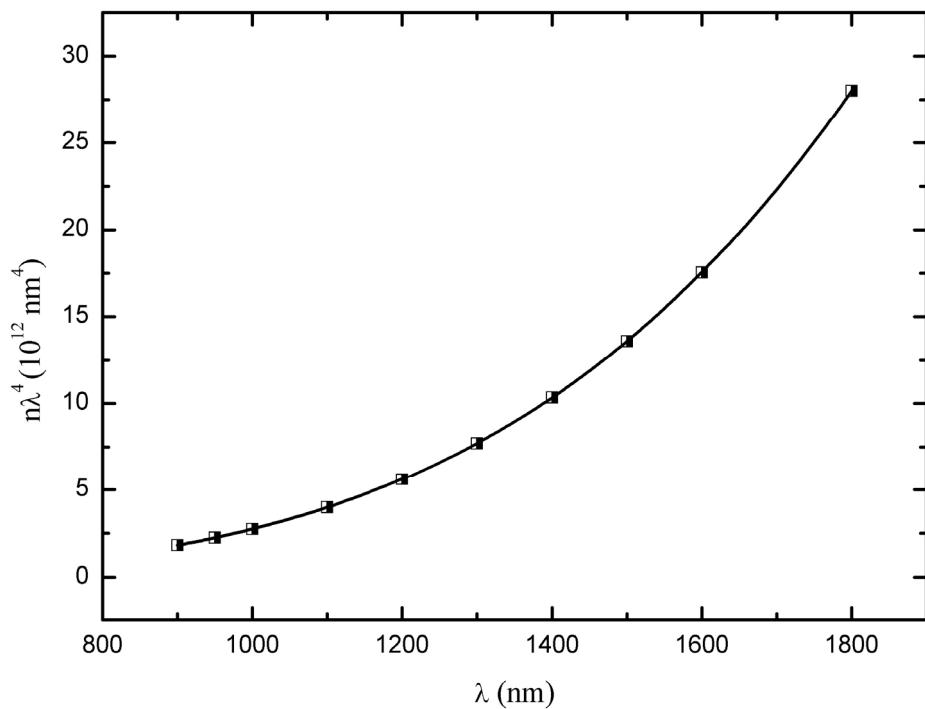
Primenom Cauchy-evog modela na vrednosti indeksa prelamanja ispitivanih stakla i fitovanjem istih polinomom četvrtog stepena, dobijeni su rezultati koji su predstavljeni redom na slikama 3.13, 3.14 i 3.15.



Slika 3.13. Zavisnost  $n\lambda^4$  od  $\lambda$  stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



Slika 3.14. Zavisnost  $n\lambda^4$  od  $\lambda$  stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



Slika 3.15. Zavisnost  $n\lambda^4$  od  $\lambda$  stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

Vrednosti parametara Cauchy-eve disperzije analize, dobijenih iz linearnog fita, prikazani su u tabeli 3.2.

**Tabela 3.2.** Parametri Cauchy-eve analize

$x$ [at. %]	$a$	$b$ [ $10^5$ nm $^2$ ]	$c$ [ $10^{10}$ nm $^4$ ]
0.5	2.268	1.306	0.605
2	2.299	9.221	1.011
4	2.636	4.914	7.843

Parametar  $a$  predstavlja graničnu vrednost indeksa prelamanja za  $\lambda \rightarrow \infty$  i analogan je statičkom indeksu prelamanja u Sellmeir-ovoj i Wemple DiDomenico analizi. Poznavanje parametara Cauchy-eve analize omogućava ekstrapolaciju vrednosti indeksa prelamanja u oblastima talasnih dužina u kojima nisu izvršena merenja. Glavni nedostatak ovog modela je nepotpuno poznavanje fizičkog smisla parametara  $a, b$  i  $c$ .

Druga disperziona formula korišćena za analizu je Sellmeir-ova formula [102]. Dobijena je primenom elektromagnetne teorije na molekulsku strukturu materijala. Naime, ako elektromagnetni talas pada na atom ili molekul, tada valentni elektroni vibriraju na frekvenciji upadnog talasa i imaju rezonanciju na talasnoj dužini  $\lambda_j$ .

Za indeks prelamanja se u tom slučaju može pisati:

$$n^2 = 1 + \sum_{j=1}^N \frac{a_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (3.12.)$$

gde  $\lambda_j$  označava efektivnu rezonantnu talasnu dužinu, a  $a_j$  tzv. sile oscilatora.

Pokazalo se da praktično sve disperzione krive optičkih stakala mogu biti opisane korišćenjem dve efektivne talasne dužine: jedne u UV oblasti (tipično u oblasti 50-150 nm) i jedne u IC oblasti (7-10 μm).

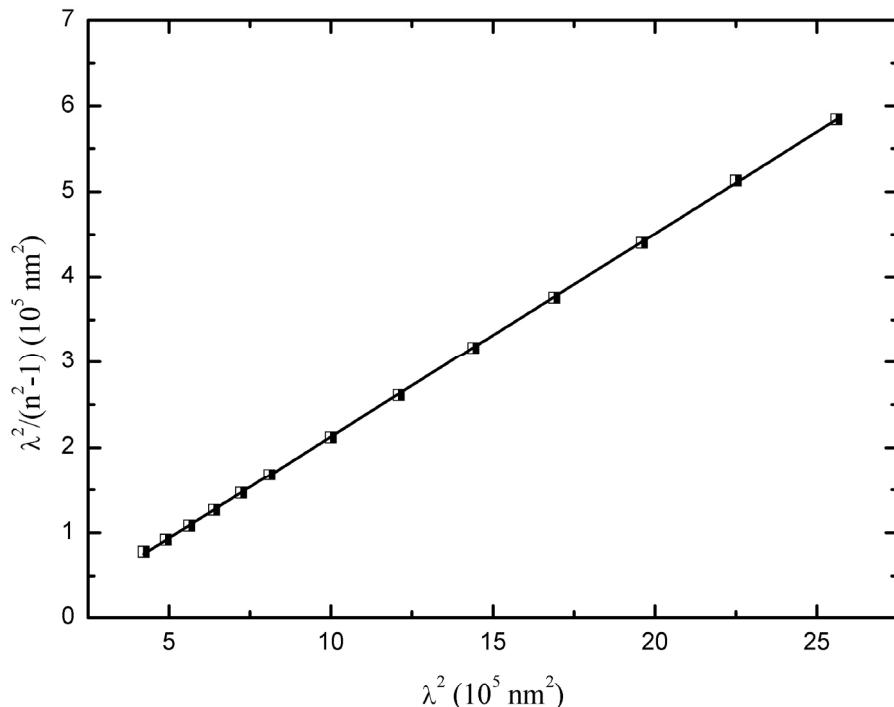
Glavna prednost Sellmeier-ove disperzione formule je u povezivanju parametara analize sa strukturom ispitivanog materijala. Greške interpolacije ovom metodom su minimalne, a čak su i greške ekstrapolacije znatno manje u odnosu na ostale disperzione modele.

S obzirom da je u elektromagnetnoj teoriji pokazano [102] da valentni elektroni u materijalu osciluju na vrlo bliskim, praktično istim frekvencijama, gornja relacija se može koristiti i u jednostavnijoj formi:

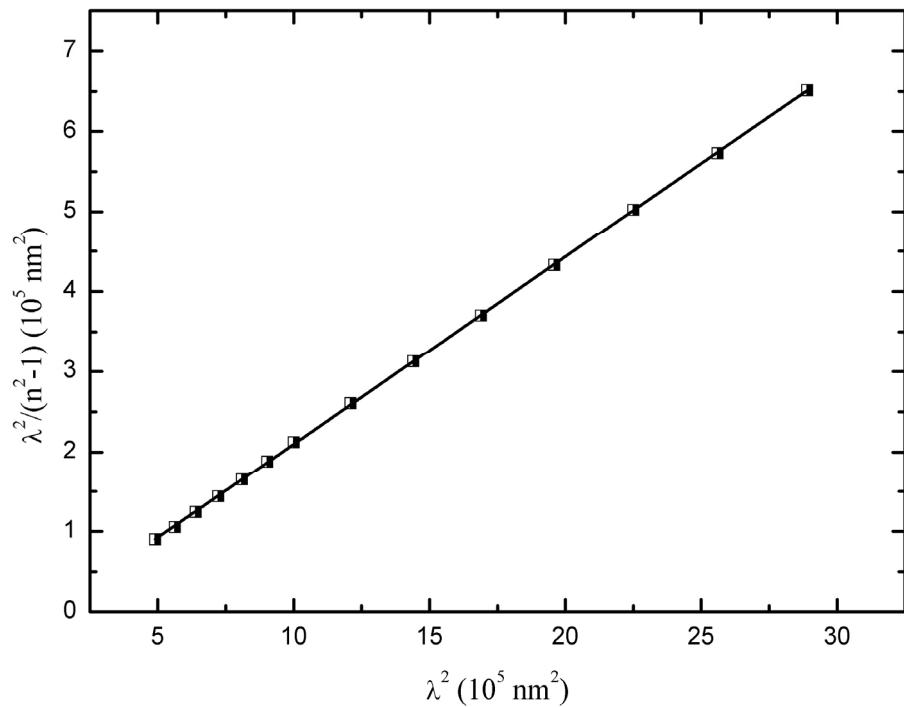
$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.13.)$$

gde je  $A$  ukupna sila oscilatora, a  $\lambda_0$  talasna dužina prosečne frekvencije oscilatora (elektrona).

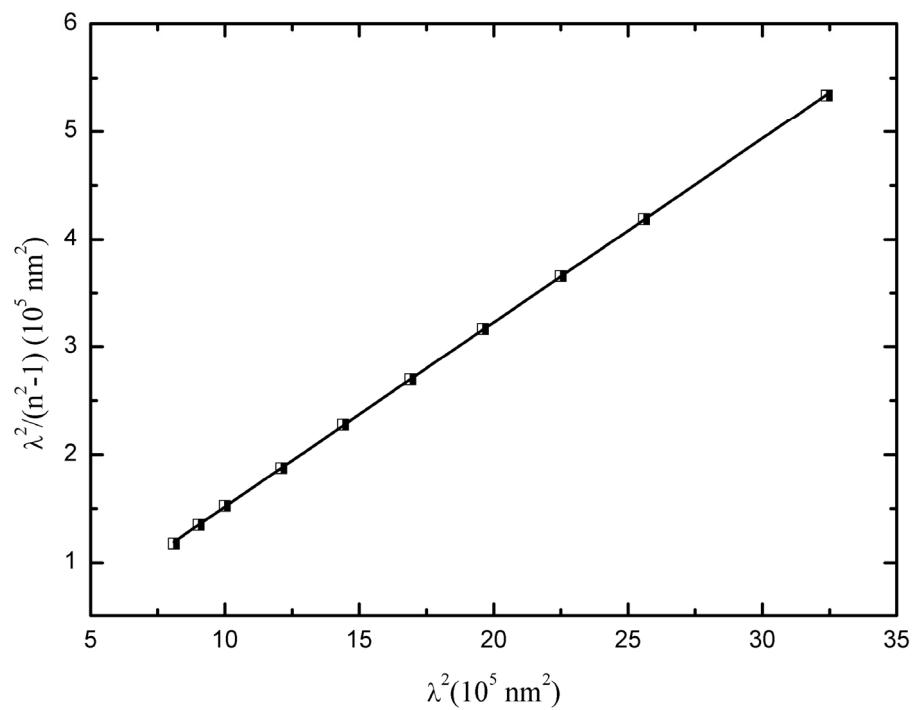
Primena Sellmeir-ovog disperzionog modela na stakla sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  dala je rezultate koji su prezentovani na slikama 3.16, 3.17 i 3.18. Eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja fitovane su polinomom drugog stepena.



Slika 3.16. Zavisnost  $\lambda^2 / (n^2 - 1)$  od  $\lambda^2$  stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



Slika 3.17. Zavisnost  $\lambda^2 / (n^2 - 1)$  od  $\lambda^2$  stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



Slika 3.18. Zavisnost  $\lambda^2 / (n^2 - 1)$  od  $\lambda^2$  stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

Iz nagiba linearne zavisnosti i njenog preseka sa ordinatnom osom određene su vrednosti Sellmeir-ovih koefijenata  $A$  i  $\lambda_0$  i prikazane u tabeli 3.3 za sva tri ispitivana sastava.

Na osnovu ovih vrednosti izračunate su i veličine:

- statički indeks prelamanja:  $n_\infty = \sqrt{1+A}$
- srednja frekvencija elektronskih oscilatora  $\nu_0 = c / \lambda_0$
- prosečna energija elektronskih oscilatora  $E_0 = h\nu_0$

a čije su vrednosti takođe date u tabeli 3.3.

**Tabela 3.3. Parametri Sellmeir-ove analize**

$x$ [at. %]	$A$	$\lambda_0$ [nm]	$E_0$ [eV]	$\nu_0$ [ $10^{14}$ Hz]	$n_\infty$
0.5	4.216	318.963	3.887	9.405	2.284
2	4.280	321.273	3.835	9.386	2.298
4	5.828	347.311	3.569	8.638	2.613

Može se zaključiti da ukupna sila oscilatora značajno raste sa povećanjem sadržaja Bi u ispitivanim staklima. Vrednosti talasne dužine odnosno frekvencije oscilatora pripadaju UV oblasti spektra, što je u skladu sa predviđanjima teorije. Evidentna je tendencija smanjenja talasne dužine prosečne frekvencije oscilatora sa porastom udela Bi. Poređenjem vrednosti statičkog indeksa prelamanja u Sellmeir-ovoj analizi sa istim dobijenim prema Cauchy-evom modelu (tabela 3.2., parametar  $a$ ), zaključuje se da je saglasnost rezultata dveju metoda sasvim zadovoljavajuća.

Treći i najčešće korišćeni model u literaturi za opis ponašanja indeksa prelamanja u oblasti transparencije je model Wemple i DiDomenico-a (WDD model) [103], a koji se zasniva na sledećoj relaciji:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (3.14.)$$

veličina  $E$  označava energiju upadnih fotona,

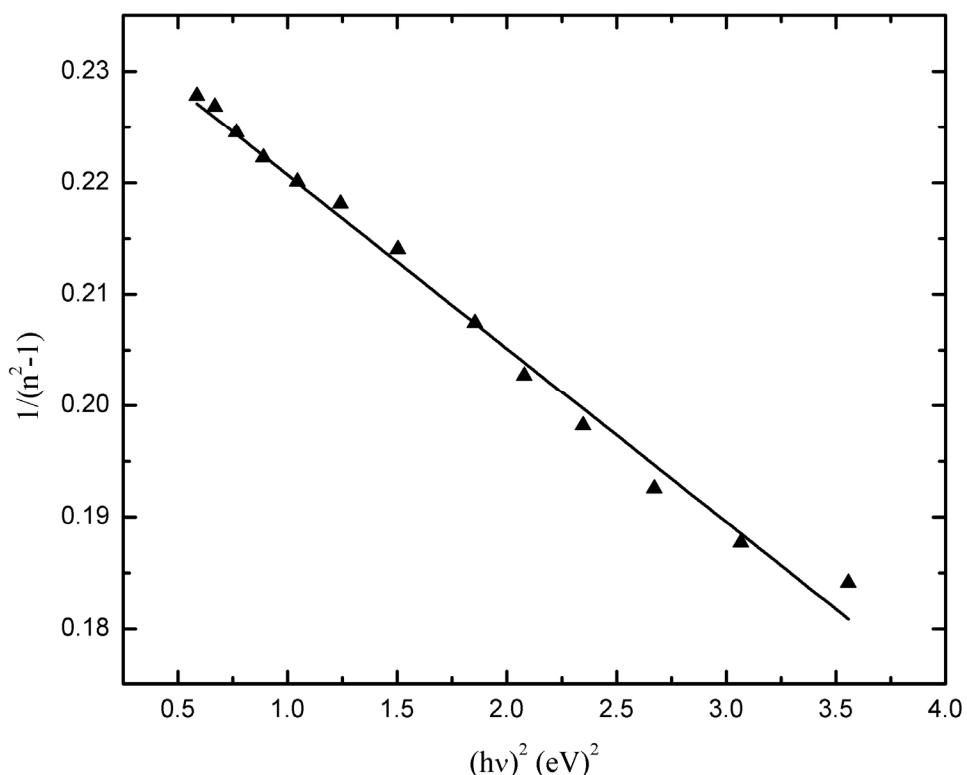
$E_0$  energiju efektivnog oscilatora, a

$E_d$  je disperzionalni parametar koji predstavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza.

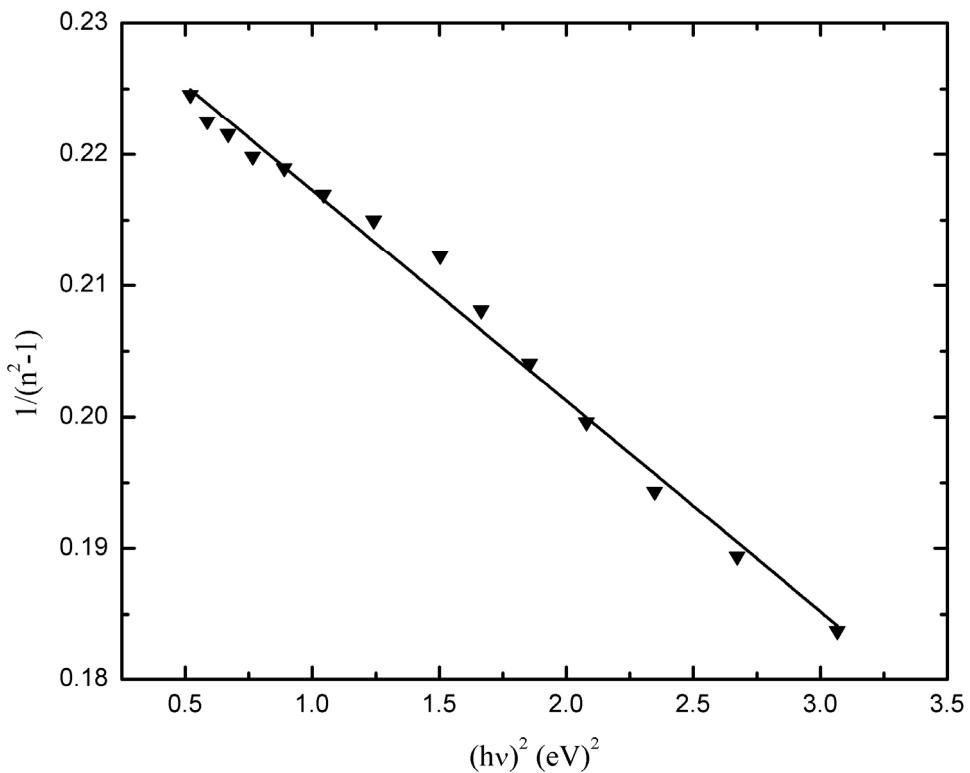
Pomenuti parametri mogu se dobiti lineranim fitovanjem eksperimentalnih podataka. Od naročitog značaja je određivanje veličine  $E_0$ , s obzirom da energija efektivnog oscilatora predstavlja orientir za vrednost prosečnog optičkog procepa i da pruža informacije o ukupnoj zonskoj slici ispitivanog materijala. Sem toga, disprezionalni parametar  $E_0$  može se poistovetiti sa srednjom energijom prelaza iz nevezujućih *lone-pair* stanja valentne zone u stanja provodne zone.

Funkcija  $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$  za stakla sa x=0.5, 2 i 4 at.% Bi predstavljena je respektivno na slikama 3.19, 3.20 i 3.21.

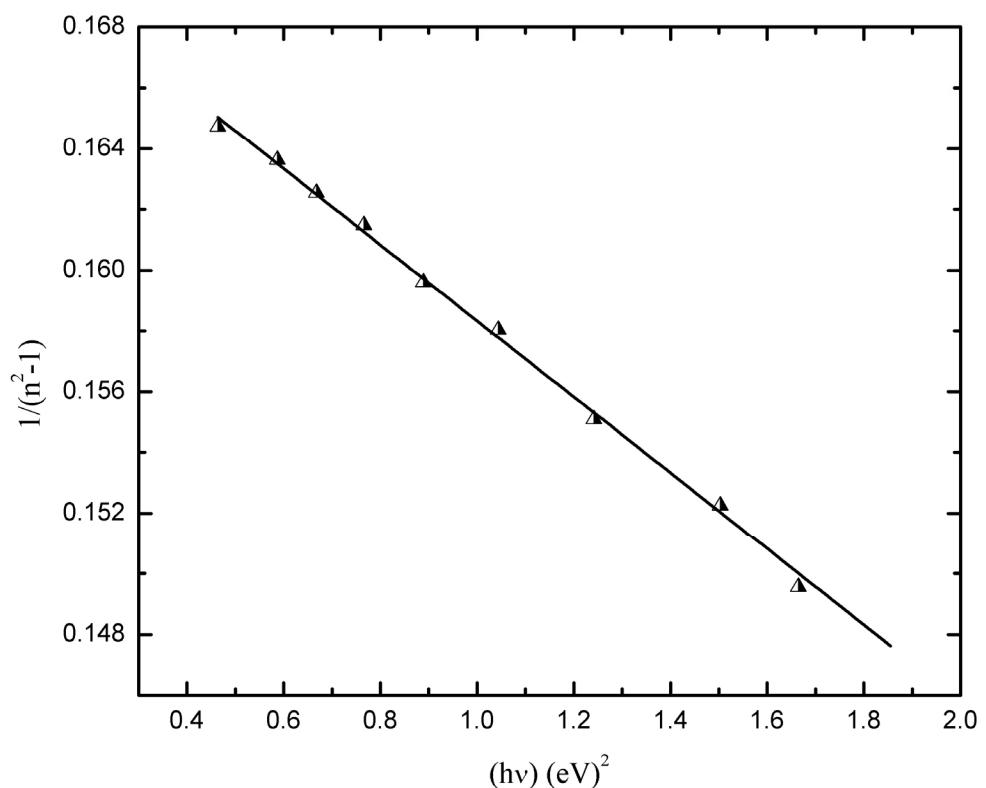
U tabeli 3.4. prikazane su vrednosti disperzionih parametara Wemple i DiDomenico analize za ispitivana stakla.



Slika 3.19. Zavisnost  $1/(n^2 - 1)$  od  $(h\nu)^2$  stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



Slika 3.20. Zavisnost  $1/(n^2 - 1)$  od  $(h\nu)^2$  stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



Slika 3.21. Zavisnost  $1/(n^2 - 1)$  od  $(h\nu)^2$  stakla  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$

Na osnovu podataka iz linearog fita funkcije izračunate su i veličine (tabela 3.4):

- statički indeks prelamanja:  $n_\infty = \sqrt{1 + E_d / E_0}$
- srednja frekvencija elektronskog oscilatora  $\nu_0 = c / \lambda_0$

**Tabela 3.4.** Parametri Wemple DiDomenico analize

$x$ [at. %]	$E_0$ [eV]	$E_d$ [eV]	$E_D/E_O=A$	$\lambda_0$ [nm]	$n(0)$	$\nu_0$ [ $10^{14}$ Hz]	$E_g^{opt}$ [eV]	$E_0/E_g^{opt}$
0.5	3.897	16.493	4.232	318.100	2.287	9.431	1.96	1.99
2	3.816	16.358	4.286	324.886	2.299	9.234	1.87	2.05
4	3.474	20.173	5.807	356.845	2.609	8.407	1.46 (1.59)	2.37(2.18)

Disperzionalni parametar  $E_0$  značajno se smanjuje sa povećanjem sadržaja Bi u sistemu As-S. Vrednost ove veličine za staklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  iznosi  $5.33 \pm 0.04$  eV [93], pa je očigledno da uvođenje Bi u arsen-sumpornu matricu već u malim koncentracijama ima efekat smanjenja prosečnog optičkog procepa. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa rezultatima spektroskopskih merenja. Fizički smisao parametra  $E_0$  odgovara rastojanju između "centara gravitacije" valentne i provodne zone, pa je izvesno da je povezan sa energijom različitih hemijskih veza u ispitivanom materijalu [93]. Dakle, može se tumačiti da uočeno smanjenje vrednosti ovog parametra, najvećim delom potiče od nižih vrednosti energije veze Bi-S (315.5 KJ/mol) u odnosu na S-S (425.30 KJ/mol) i As-S (379.5 KJ/mol) [45].

S druge strane, u literaturi se mogu naći podaci da je kod niza ispitivanih stakala primećena proporcionalnost između veličina  $E_0$  i  $E_g^{opt}$  u obliku relacije  $E_0 \approx 2E_g^{opt}$ , a koju je među prvima uočio Tanaka [104]. Da je reč o približnom, a ne strogo definisanom odnosu između ovih dveju veličina ukazuju rezultati dobijeni za stakla sistema Ge-Sb-S dopirana sa Ag ( $E_0 \approx 2.4E_g^{opt}$ ) [105] i za  $\text{GeS}_2$  filmove ( $E_0 \approx 2.3E_g^{opt}$ ) [106].

Kao što se može videti iz tabele 3.4., stakla sa 0.5 i 2 at.% Bi u granicama greške zadovoljavaju pomenuti odnos, dok se izvesno odstupanje javlja kod stakla sa 4 at.% Bi. Ovo odstupanje objašnjava se uticajem refleksije na apsorpcioni spektrar, o čemu će biti više reči u poglavlju 3.5. Vrednosti u zagradi odnose se ukalkulisanoj refleksiji i kao što se može primetiti, za staklo sa 4 at.% Bi odnos  $E_0/E_g^{opt}$  u tom slučaju ima vrednost bližu 2.

Bitna odlika WDD modela je da povezuje disperzionu energiju  $E_d$  sa drugim fizičkim parametrima materijala preko empirijske relacije:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (3.15.)$$

gde je  $\beta$  konstanta koja u zavisnosti od karaktera hemijskih veza između strukturnih jedinica uzima jednu od dve moguće vrednosti [107]: kovalentnu ( $\beta=0.37 \pm 0.04$  eV) ili jonsku ( $\beta=0.26 \pm 0.03$  eV),  $N_c$  je koordinacioni broj najbližih katjonskih suseda anjona,  $Z_a$  je formalna hemijska valenca anjona a  $N_e$  je ukupan broj valentnih elektrona po anjonu.

Disperzionalni parametar  $E_d$  stakla  $\text{As}_2\text{S}_3$  ima vrednost  $21.46 \pm 0.18$  [93], pa se može zaključiti da uvođenje Bi u arsen-sumpornu osnovu u koncentracijama  $x= 0.5$  i  $2$  at.% ima efekat smanjenja oscilatorne snage odnosno jačine međuzonskih optičkih prelaza. Međutim, daljnje povećanje koncentracije Bi ima opozitan efekat, odnosno dovodi do povećanja parametra  $E_d$  do vrednosti bliske onoj koja karakteriše matricu  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Prema relaciji (3.15.) više različitih faktora može uticati na promenu veličine  $E_d$ . U prvom redu to su koordinacija katjona, veći ili manji stepen jonosti veze kao i promena broja atoma u ulozi katjona koja utiče na broj valentnih elektrona po anjonu. Međutim, na osnovu analize parametara fazne transformacije stakala sa  $x=0.5$ ,  $2$  i  $4$  at.% Bi (poglavlje 2.4.), ali i ponašanja parametra  $E_d$  za ova tri sastava, može se pretpostaviti da je dominantan uticaj parametra  $N_c$  na vrednost oscilatorne snage.

U tom smislu, relacija (3.15) će se iskoristiti za izračunavanje parametra  $N_c$ . Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 3.6.

**Tabela 3.6.** Vrednosti koordinacionog broja  $N_c$

$x$ [at. %]	$N_c$
0	3.20 [108]
0.5	2.39
2	2.37
4	3.30

Smanjenje koordinacionog broja  $N_c$  pri koncentracijama Bi od  $x= 0.5$  i  $2$  at.%, ukazuje na značajnu promenu koncentracije S-S homopolarnih veza, usled zamene mostovnih S atoma sa primesnim atomima Bi. Pri koncentraciji od  $4$  at % Bi, koordinacioni broj  $N_c$  odgovara eksperimentalno utvrđenoj vrednosti za  $\text{As}_2\text{S}_3$ , što se objašnjava supstitucijom atoma As sa atomima Bi u piramidalnim strukturnim jedinicama  $\text{AsS}_3$  [109].

Ovi rezultati su u saglasnosti sa zaključcima izvedenih na osnovu veze između koordinacije i parametra fazne transformacije omekšavanja stakla  $T_g$  (poglavlje 2.4.).

Zavisnost statičkog indeksa prelamanja  $n(0)$  od sastava ispitivanih stakala ispoljava nešto veću vrednost pri koncentraciji od 4 at.% Bi, što se, u skladu sa Lorenc-Lorencovom relacijom, tumači većom elektronskom polarizabilnošću atoma Bi (kovalentnog radijusa 146 pm) u poređenju sa atomima As (kovalentnog radijusa 119 pm) i S (kovalentnog radijusa 102 pm) [45].

Takođe, pomak apsorpcione ivice prema većim talasnima dužinama uočen u merenjima透parencije ispitivanih stakala, prema Kramers-Kroningovoj relaciji [110]:

$$n(0)-1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \alpha d\lambda \quad (3.16.)$$

dovodi do povećanja statičkog indeksa prelamanja.

### **3.5. Korekcija koeficijenata apsorpcije stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ na osnovu vrednosti indeksa prelamanja**

Apsorpcioni spektri stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  prezentovani u poglavlju 3.2. izračunati su bez uračunavanja refleksije. Da bi se procenila opravdanost upotrebe aproksimativnog izraza za koeficijent apsorpcije (3.8.), potrebno je izračunati refleksiju pomoću relacije:

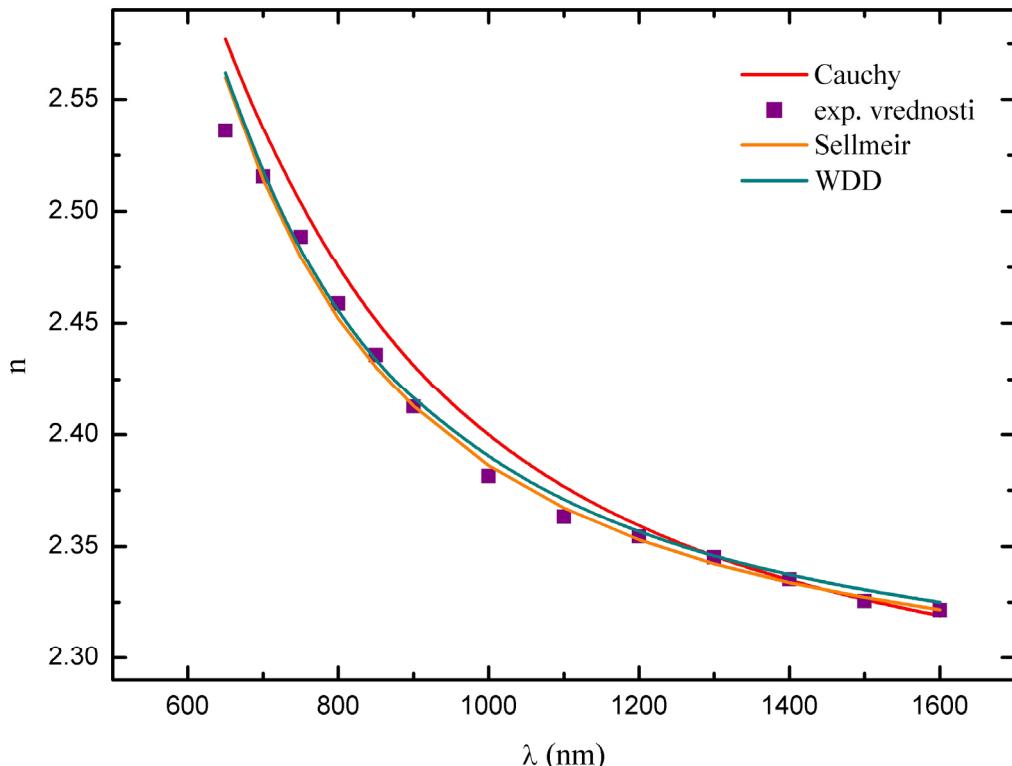
$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1} \quad (3.17.)$$

u opsegu talasnih dužina u kojem su vršena merenja transparentnosti uzorka. Vrednosti indeksa prelamanja u ovom intervalu mogu se izračunati na osnovu parametara jednog od tri analizirana disperziona modela.

Na slici 3.22 predstavljene su krive disperzije indeksa prelamanja uzorka  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$  prema sva tri disperziona modela. Postoji visoka korelacija između eksperimentalnih podataka i disperzionih krivih prema Sellmeir-ovom i WDD modelu, dok analitička kriva po Cauchy-evom modelu ispoljava manje odstupanje na kraćim talasnim dužinama. Stoga su za izračunavanje refleksije korišćene vrednosti indeksa prelamanja dobijene na osnovu parametara WDD modela.

Kada su poznate vrednosti refleksije, apsorpcioni koeficijent je moguće odrediti na osnovu izraza [111]:

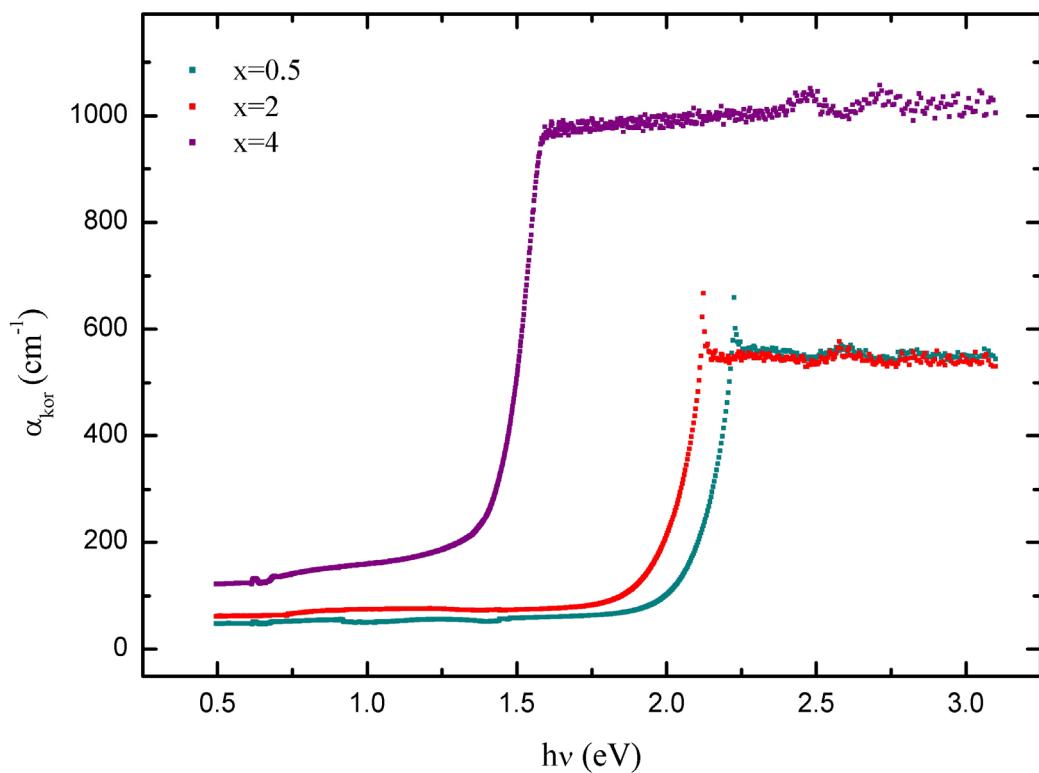
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \quad (3.18.)$$



Slika 3.22. Disperzija indeksa prelamanja stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$  prema modelima disperzije analize

Vrednosti apsorpcionih koeficijenata u oblasti kratkotalasne granice korigovane na refleksiju stakala sa  $x= 0.5, 2$  i  $4$  at.% Bi prikazane su na slici 3.23. Vrednosti širine optičkog procepa pre i nakon korekcije na refleksiju date su u tabeli 3.7. Može se zaključiti da su za stakla sa  $x= 0.5$  i  $2$  at.% Bi odstupanja u vrednostima u okviru greške, pa se koeficijent apsorpcije sa zadovoljavajućom tačnošću može aproksimirati izrazom (3.8.).

Međutim, za staklo sa  $4$  at.% Bi zapažen je veći uticaj refleksije na vrednost apsorpcionog koeficijenta, pa time i na širinu optičkog procepa, te je u računu neophodno koristiti relaciju (3.18.) Sem toga, ova konstatacija ukazuje i na drugačiju vrstu strukturne modifikacije pri uvođenju Bi u koncentraciji od  $4$  at.% u arsen-sumpornu matricu.



Slika 3.23. Korigovani apsorpcioni koeficijenti stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

**Tabela 3.7.** Poređenje vrednosti širine optički zabranjene zone nakon korekcije na refleksiju

$x$ [at. %]	$E_g$ [eV]	$E_{g\text{-kor}}$ [eV]- Stuke-ov metod	$E_{g\text{-kor}}$ [eV]
0.5	$1.97 \pm 0.03$	—	$2.01 \pm 0.03$
2	$1.93 \pm 0.03$	—	$1.95 \pm 0.03$
4	$1.46^1 \pm 0.02$	$1.53 \pm 0.02$	$1.59 \pm 0.02$

<sup>1</sup> Vrednost određena za nultu debljinu uzorka

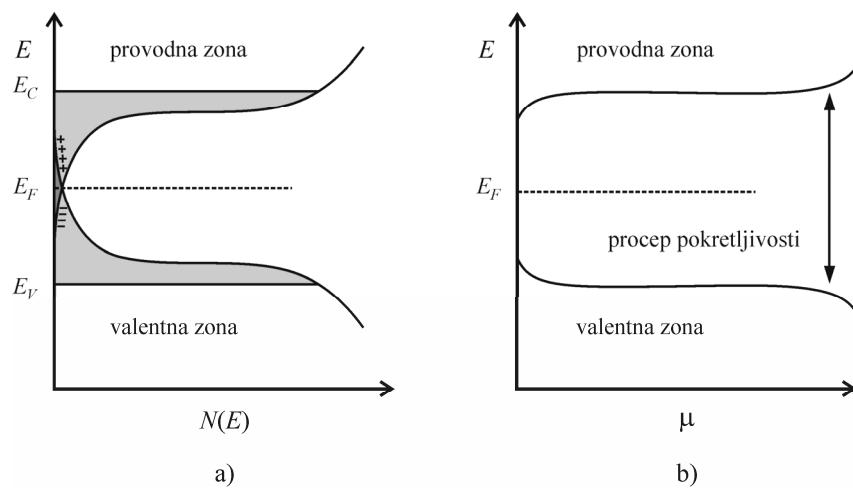
## 4. ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE

### 4.1. Modeli energetskih spektara amorfnih materijala

Na električne osobine halkogenidnih stakala u značajnoj meri utiče osobenost energetskog spektra elektronskih stanja ovih materijala.

Naime, realne amorfne materijale odlikuje i geometrijsko i strukturno odsustvo uređenosti. Geometrijska neuređenost se manifestuje u nagomilavanju deformacija u rasporedu strukturnih elemenata i odstupanju dužina atomskih veza i uglova između njih od konstantnih vrednosti već pri udaljavanju od prve koordinacione sfere. Strukturna neuređenost se javlja u vidu prekinutih veza, dvostrukih veza i modifikovanih osnovnih strukturnih jedinica, koji predstavljaju tzv. defektne centre. Ove geometrijske i hemijske fluktuacije dovode do "razvlačenja" stanja u procepu između ivica zona, pa se, kad je reč o amorfnim poluprovodnicima, ne može govoriti o postojanju zabranjene zone u klasičnom smislu [112] (slika 4.1).

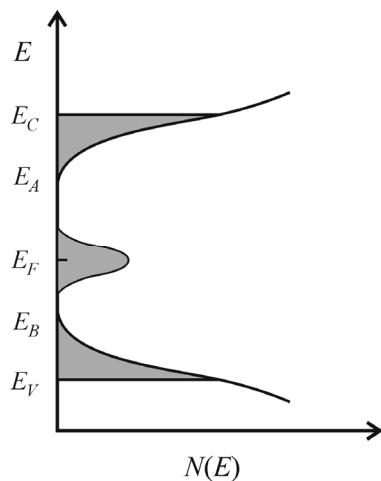
Još jedan uzrok pojavljivanja repova zona je prisustvo kratkodometne neuređenosti u rastojanjima između nevezujućih atoma. Ovo je naročito karakteristično za halkogenidne atome, koji, pored dve vezujuće orbitale, imaju i jednu nevezujuću  $p$ -orbitalu, a koja formira vrh valentne zone. Ako se dva ovakva atoma nađu jedan blizu drugog u neuređenoj mreži, interakcija između nevezujućih tzv. *lone-pair* orbitala uzrokuje povećanje energije njima pridruženih stanja a na taj način i njihovo razvlačenje sa ivice valentne zone u procep.



Slika 4.1. Energetski spektar amorfnih materijala prema CFO modelu

Značajna posledica neuređenosti jeste i da elektroni mogu postati lokalizovani. Pojava lokalizacije je verovatnija što je veći stepen neuređenosti, pa se lokalizovana stanja prvenstveno javljaju u repovima valentne i provodne zone, a njihova širina zavisi od karaktera hemijskih veza. Na granici između lokalizovanih stanja u repovima i delokalizovanih stanja valentne ili provodne zone dolazi do skokovite izmene pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja  $\mu$  usled različitog mehanizma transporta nosioca nanelektrisanja.

Model Cohen-a, Fritzsche-a i Ovshinsky-a (CFO model [113]) uvodi termin procep pokretljivosti kao analog pojma zabranjene zone kod kristalnih poluprovodnika (slika 4.1) u objašnjenju promene pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja za nekoliko redova veličine duž energetske skale.



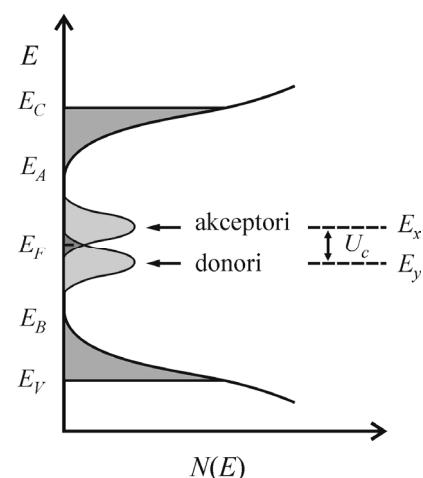
Slika 4.2. Energetski spektar amorfnih materijala prema modelu Daviss-a i Mott-a

Daviss i Mott [112,114] otišli su i korak dalje u energetskoj slici raspodele lokalizovanih stanja. Naime, na osnovu brojnih eksperimenata koji svedoče o učvršćenju Fermijevog nivoa u okolini sredine procesa, oni su predvideli postojanje maksimuma gustine lokalizovanih stanja u sredini pukotine pokretljivosti (slika 4.2).

Ovim modelom objašnjena je razlika između optičke i električne aktivacione energije ( $E_{el} \sim 1/2 E_{opt}$ ) [115].

Model Marshall-a, Owen-a i Mott-a [116] predstavlja dalju razradu modela Daviss-a i Mott-a i

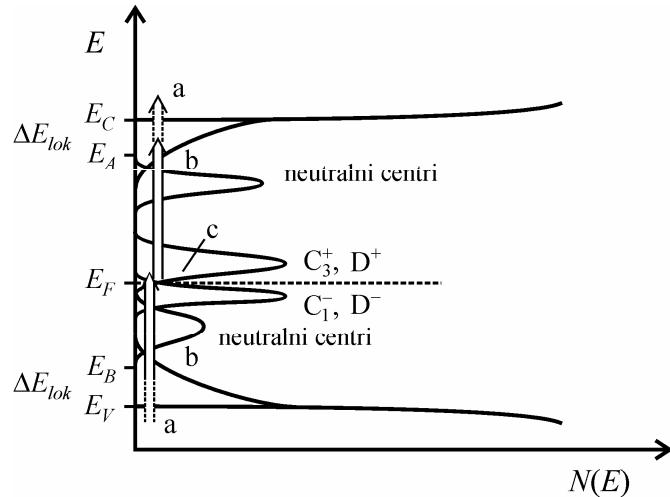
uvodi u energetski spektar amorfnih materijala akceptorska i donorska stanja kao posledicu cepanja stanja u okolini Fermi nivoa. Naime, do cepanja ovih stanja dolazi usled interakcije lutajućih veza sa elektronima. Lutajuće veze predstavljaju tačkaste defekte na kojima se ne može ostvariti uobičajena koordinacija zbog ograničenja lokalnog okruženja. To znači da neutralna lutajuća veza sadrži nesparen elektron, koji se aktivacijom može prevesti u provodnu zonu, pa nivo na kojem se nalazi lutajuća veza odgovara donorskom nivou (slika 4.3). S druge stane, zahvat drugog elektrona od strane lutajuće veze ekvivalentan je emisiji šupljine, pa nivo sa kojeg se zahvata elektron odgovara akceptorskom nivou. Energetska razlika između akceptorskog i donorskog



Slika 4.3. Energetski spektar amorfnih materijala prema modelu Marshall-a, Owen-a i Mott-a

nivoa odgovara Kulonovskom odbojnom potencijalu.

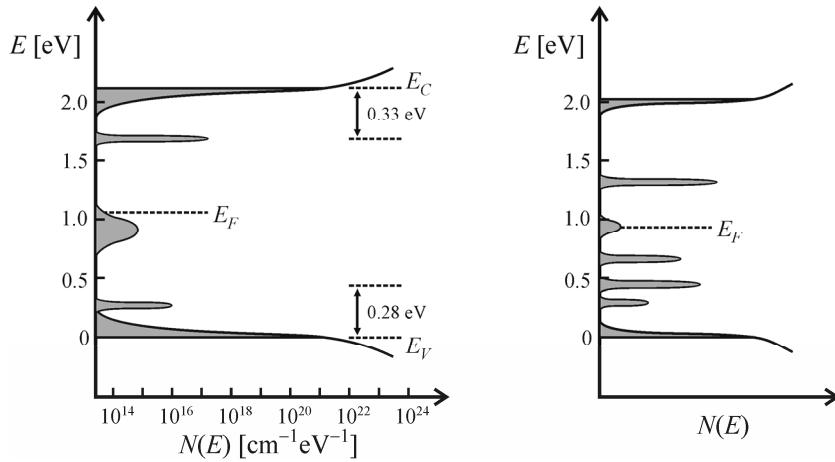
U halkogenidnim staklima javljaju se lokalizovana stanja koja potiču od defektih centara sa negativnom korelacionom energijom ili tzv. U<sup>-</sup> centara [114]. Ovi centri nastaju usled elektron-fonon interakcije. Kao što je već rečeno, neutralna lutajuća veza sadrži nesparen elektron i na taj način poseduje negativnu energiju  $U_{eff}$ , pa je elektronsko sparivanje kao rezultat rearanžmana atoma energetski favorizovano. Elektron-fonon kuplovanje je izraženo u amorfnim halkogenidima kako zbog niske koordinacije atoma što rezultuje u velikoj fleksibilnosti amorfne mreže, tako i zbog postojanja lone-pair orbitala. Transfer elektrona sa lutajuće veze na drugu dovodi do kreiranja D<sup>-</sup> stanja sa dva spinski uparena elektrona i D<sup>+</sup> sa dve šupljine, koje onda mogu formirati kovalentnu vezu sa lone-pair elektronima na susednom atomu. (model Kastner-a, Adler-a i Fritzhcze-a [114,117]). Energija potrebna za dovođenje elektrona pri formiranju D<sup>-</sup> centra se nadomešćuje energijom koja se oslobodi pri formiranju nove veze na D<sup>+</sup> stanju. U zonskoj slici halkogenidnih stakala, D<sup>-</sup> centri se nalaze malo ispod Fermi nivoa, D<sup>+</sup> centri iznad njega, a D<sup>0</sup> centri koji nastaju pobuđivanjem jednog elektrona iz D<sup>-</sup> centra u provodnu zonu ili dovođenjem elektrona na D<sup>+</sup> centar, u neposrednoj blizini Fermi nivoa [118] (slika 4.4).



Slika 4.4. Energetski spektar amorfnih materijala modelu Kastner-a, Adler-a i Fritzhcze-a

Usled deformacije rešetke (koja se javlja kako pri interakciji sa susednim valentnim elektronima, tako i između samih D centara), lokalizovanom stanju se ne može dodeliti jedna vrednost energije.

Sem tačkastih defekata, u amorfnim poluprovodnicima se javljaju i kvazimolekularni i hipervalentni defektni centri, pa gustina stanja prolazi kroz niz razdvojenih maksimuma unutar pukotine pokretljivosti [116,119] (slika 4.5).



Slika 4.5: Energetski spektar amorfnih materijala na osnovu dosadašnjih saznanja

Pojava lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti halkogenidnih stakala ima za posledicu mogućnost realizacije transporta nosilaca naelektrisanja preko tri različita mehanizma:

- 1) preskocima između lokalizovanih stanja na ivicama zona,
- 2) tunelovanjem između lokalizovanih stanja u blizini Fermi nivoa i
- 3) preskocima između delokalizovanih stanja.

## 4.2. Električna provodljivost u jednosmernom režimu

Termička zavisnost električne provodljivosti amorfnih halkogenida u režimu proticanja jednosmerne (*dc*) struje može se opisati Arhenius-ovom jednačinom:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.1.)$$

gde je  $\sigma$  ukupna provodljivost i predstavlja zbir doprinosova sva tri mehanizma čiji pojedinačni deo зависи od temperaturskog intervala u kojem se ispitivani materijal tretira,  $\sigma_0$  je predeksponecijalni faktor, a  $\Delta E$  energija aktivacije procesa provođenja.

Međutim, sama vrednost aktivacione energije ne može direktno ukazati na karakter provodljivosti, s obzirom da se različiti mehanizmi transporta nosioca naelektrisanja mogu odvijati simultano, naročito na nižim temperaturama. Mott i Davis [120] su stoga predložili kriterijum razdvajanja mehanizama provođenja prema vrednosti predeksponecijalnog

faktora  $\sigma_0$ . Naime, usled manje gustine stanja i smanjene pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja, faktor  $\sigma_0$  treba biti za 2-3 reda veličine manji pri provođenju između lokalizovanih stanja u odnosu na  $\sigma_0$  za delokalizovana stanja koji za većinu amorfnih halkogenida iznosi između 10 000 i 50 000  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Vrednost faktora  $\sigma_0$  pri preskocima u okolini Fermi nivoa obično iznosi oko 1  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ .

a) Na visokim temperaturama najveći deo u provodljivosti čine preskoci termički aktiviranih nosioca nanelektrisanja između delokalizovanih stanja, analogno kao u kristalima. Temperaturska zavisnost specifične provodnosti ovog mehanizma opisuje se relacijom[121]:

$$\sigma = \sigma_{01} e^{-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}} \quad (4.2.)$$

gde je  $\sigma_{01} = eN_{eff}kT\mu_1$  predeksponecijalni faktor,  $N_{eff}$  efektivna gustina stanja na nivou  $E_c$  (ili  $E_v$  ako su u pitanju šupljine), a  $\mu_1$  pokretljivost nosilaca nanelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja.  $\Delta E_\sigma$  predstavlja širinu zabranjene zone kod kristala, odnosno pukotinu pokretljivosti kod amorfnih poluprovodnika.

Temperaturska zavisnost pokretljivosti nosilaca nanelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja slabo je izražena.

Na nižim temperaturama su dominantna i druga dva mehanizma provođenja.

b) Temperaturska zavisnost specifične provodljivosti koja se odnosi na mehanizam provođenja preskocima između lokalizovanih stanja na ivicama zona opisuje se relacijom[122]:

$$\sigma = \sigma_{02} e^{-\frac{E_A - E_F + \Delta W_1}{kT}} \quad (4.4.)$$

gde je  $\sigma_{02} = eN_T kT \mu$  predeksponecijalni faktor,  $N_T$  gustina lokalizovanih stanja u repovima provodne ili valentne zone,  $\Delta W_1$  aktivaciona energija skoka,  $E_A$  energija kraja zone (uz pretpostavku da se provodnost realizuje elektronima), a  $\mu_2$  pokretljivost nosilaca nanelektrisanja u ovom mehanizmu provođenja. Kod dominirajuće provodnosti šupljinskog tipa, analogna relacija sadrži energiju kraja zone  $E_B$ .

Provodljivost nosilaca nanelektrisanja u ovom slučaju ima aktivacioni karakter, s obzirom da svaki put kada elektron (ili šupljina) prelazi sa jednog lokalizovanog mesta na drugo, on izmenjuje energiju sa fononom.

c) Temperaturska zavisnost specifične provodljivosti koja se realizuje tunelovanjem između lokalizovanih stanja u blizini Fermi nivoa data je relacijom [121]:

$$\sigma = \sigma_{03} e^{-\frac{\Delta W_2}{kT}} \quad (4.5.)$$

gde je  $\sigma_{03} = eN(E_F) kT\mu_3$  predeksponecijalni faktor,  $N(E_F)$  gustina lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa,  $\Delta W_2$  energija aktivacije skoka, a  $\mu_3$  pokretljivost nosilaca nanelektrisanja u slučaju ovog mehanizma provođenja.

Vrednost energije  $\Delta W_2$  približno odgovara poluširini zone defekata ( $\Delta W_2 \approx 0.1$  eV).

d) Pri niskim temperaturama smanjuje se energija i broj fonona te su stimulisani fononski prelazi sve manje povoljni. Za nosioce nanelektrisanja tada postaju pogodniji prelazi na veća rastojanja do energetski favorizovanih centara. Ovakav mehanizam se naziva mehanizmom prelaza sa promenljivom dužinom.

Specifična električna provodnost amorfognog materijala sa promenljivom dužinom skoka elektrona se može opisati funkcijom:

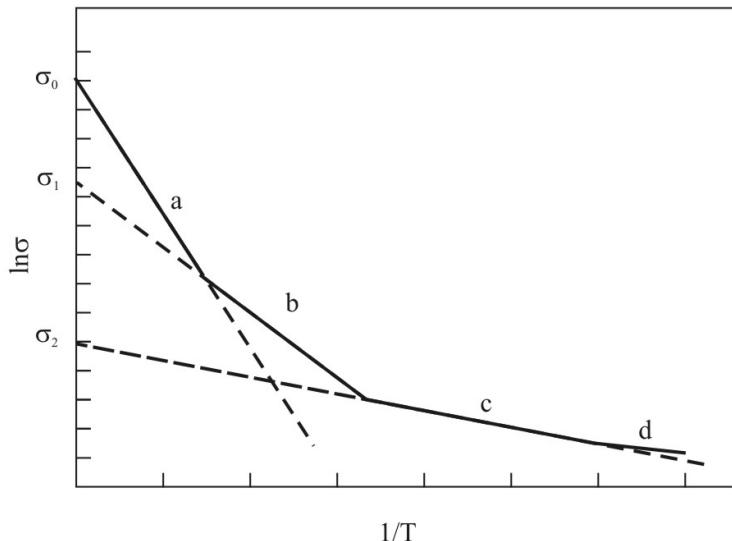
$$\sigma = \sigma_{04}(T) e^{-\frac{B}{T^{1/4}}} \quad (4.6)$$

gde je  $B$  parametar koji karakteriše opadanje talasne funkcije sa povećanjem rastojanja od centra, odnosno sa dužinom skoka.

Merenjem provodnosti jednosmerne struje u širem temperaturskom intervalu, iz nagiba zavisnosti  $\ln\sigma$  od  $(1/T)$  moguće je odrediti vrednosti faktora  $\sigma_0$  i aktivacione energije  $E_\sigma$ , a na taj način i predvideti dominantne mehanizme provodnosti u odgovarajućim temperaturskim intervalima.

Međutim, neretko intervali ovih promena su mali, te ih je teže uočiti ili je neki od mehanizama provođenja dominantan u širem temperaturskom intervalu, pa "maskira" eventualno prisutne druge mehanizme i na taj način onemogućava njihovu identifikaciju. U tim slučajevima vrše se merenja u režimu proticanja naizmenične (*ac*) struje.

Na slici 4.6. prikazana je provodljivost pojedinih mehanizama provođenja jednosmerne struje (*dc*) u zavisnosti od temperature.



Slika 4.6.Temperaturska zavisnost dc provodljivosti za pojedine mehanizme

Opšte je poznato da halkogenidna stakla ispoljavaju p-tip provodljivosti. Naime, u ovim materijalima efekat strukturne neuređenosti ima manji uticaj na lone-pair orbitale koje čine valentnu zonu u odnosu na nevezujuće orbitale. Zbog toga je oblast lokalizovanih stanja u repu valentne zone manja u poređenju sa lokalizovanim stanjima provodne zone. To ima za posledicu da je broj elektrona ekscitovanih iznad procepa u provodnu zonu manji od broja šupljina ekscitovanih u valentnu zonu, pa se halkogenidna stakla ponašaju kao p-poluprovodnici. Takođe, prilikom termičke aktivacije, vreme života slobodnih šupljina ekscitovanih sa pozitivno nakektrisanim defektnih centara je duže od vremena života slobodnih elektrona ekscitovanih sa negativno nakektrisanim defektnih centara, koji se zbog toga pretežno rekombinuju, što ponovo upućuje na dominantnost p-tipa provodljivosti [121].

U cilju poboljšanja fizičkih karakteristika, neretko se halkogenidni poluprovodnici legiraju nekim od primesnih atoma, što onda ima značajne reperkusije i na njihovu elektronsku strukturu odnosno tip provodljivosti [123]. Promena sastava dovodi do promene gustine elektrona i stepena neuređenosti, što ima za posledicu pomeranje Fermi-nivoa ka valentnoj ili provodnoj zoni, u zavisnosti od vrste primesnih atoma.

Amorfni halkogenidi su generalno indiferentni na dopiranje, s obzirom da je Fermi-nivo "fiksiran" oko sredine pukotine pokretljivosti raspodelom elektronskih stanja defektnih centara [124]. Međutim, uočeno je da nakektrisane primesne mogu promeniti odnos broja defektnih centara u toj meri da Fermi-nivo postane "pomerljiv". Metalne primesne, poput Bi [125,126-130] i Pb [131] ulaze u amorfnu matricu kao nakektrisane vrste i menjaju koncentraciju defektnih centara. U trenutku kada koncentracija primesa postane veća od koncentracije defektnih centara, staklo ispoljava prelaz iz p u n-tip provodljivosti.

U halkogenidnim staklima iz grupe Ge-Se dopiranim sa Bi [132], Bi-Se razvezujuća stanja mešaju se sa Ge-Se antivezujućim stanjima, smanjujući na taj način energetski minimum provodne zone. Ovaj minimum pomera Fermi-nivo naviše, dok maksimum valentne zone ne pokazuje nikakve značajne promene sa uvođenjem Bi. *p-n* prelaz se javlja uglavnom zbog novih, nezauzetih stanja koja su tek nešto iznad Fermi-nivoa.

#### **4.3. Rezultati merenja dc provodljivosti stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$**

Električna provodljivost jednosmerne struje stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  određena je u stacionarnom i u dinamičkom režimu merenja.

Stakla sa  $x = 0.5, 2, 6$  i  $8 \text{ at.\% Bi}$  mehanički su obrađena uz pomoć abrazivnih prahova različite krupnoće do forme planparalelnih pločica dimenzija približno  $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}$ . Na pločice je sa obe strane nanešen sloj srebrne paste koji ima ulogu elektroda. Uzorci su termički tretirani u intervalu od sobne pa do temperature bliske temperaturi razmekšavanja  $T_g$ . Uređaj oznake HP 4329A koji je korišćen merenje *dc* provodljivosti uzorka prikazan je na slici 4.7.

U oba režima merenja, uzorak se postavlja na specijalno konstruisan nosač koji se nalazi u visokotemperaturskoj komori i izlaže jednosmernom ili naizmeničnom naponu.



Slika 4.7. Aparatura za merenje *dc* provodljivosti

Merenje provodljivosti u nepromenljivom električnom polju sastoji se u određivanju omskog otpora ispitivanog materijala na izabranim temperaturama pri konstantnom radnom naponu  $U = 10$  V.

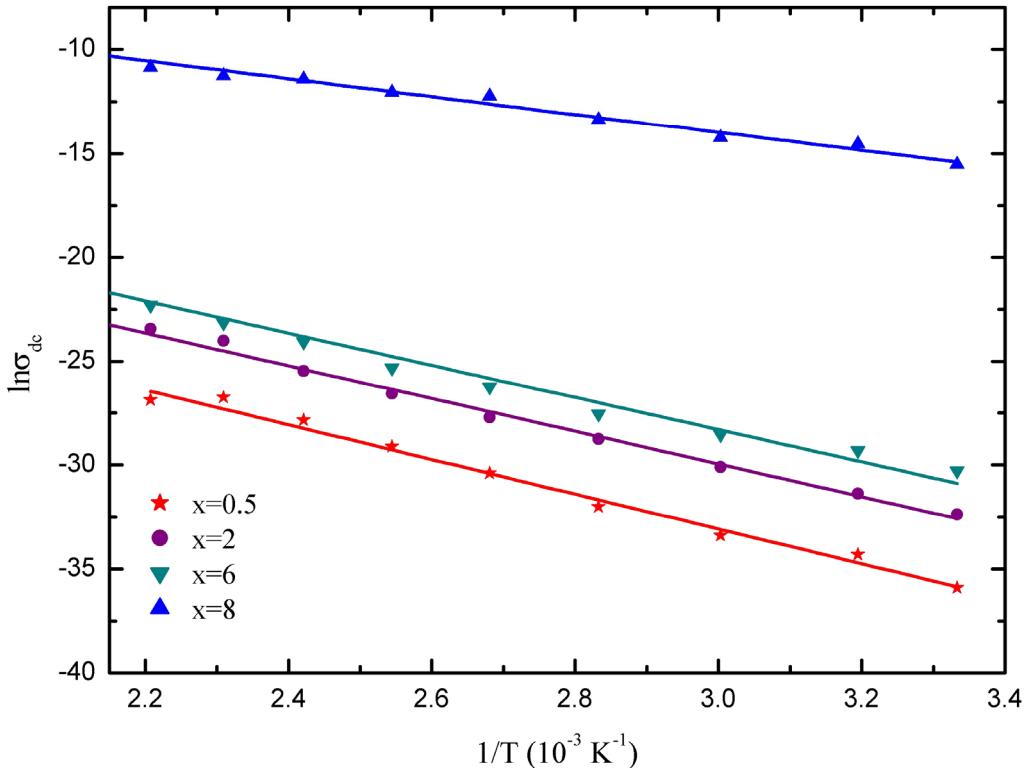
Specifična provodljivost je računata na osnovu relacije:

$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad (4.7)$$

gde su  $d$  i  $S$  debljina i površina pločice uzorka respektivno, a  $R$  merena vrednost otpora.

Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.8. Zapaža se da ponašanje provodljivosti ispitivanih stakala zadovoljava Arhenius-ov tip temperaturske zavisnosti, odnosno ukazuje da je provodljivost termički aktiviran proces [133]. Sem toga, eksponencijalni porast provodljivosti sa temperaturom kod svih uzoraka ukazuje na njihov poluprovodnički karakter.

Iz nagiba linearne zavisnosti funkcije  $\ln \sigma_{DC}$  i njenog preseka sa ordinatnom osom određeni su predeksponecijalni faktor  $\ln \sigma_0$  i energija aktivacije  $\Delta E_\sigma$ . Njihove vrednosti kao i vrednosti provodljivosti na sobnoj temperaturi predstavljene su u tabeli 4.1.

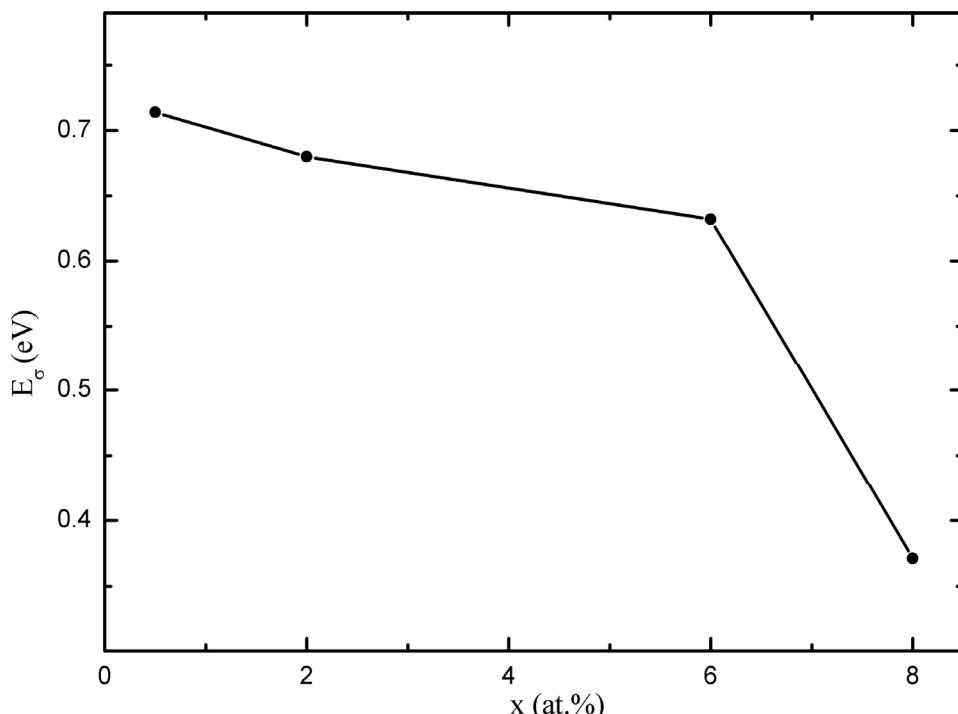


Slika 4.8. Zavisnost  $\ln \sigma_{DC}$  od  $1/T$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Zapaža se tendencija porasta provodljivosti sa povećanjem sadržaja Bi u sistemu As-S, naročito za uzorak sa 8 at.% Bi, čija je provodljivost čak sa 7 redova veličine veća u odnosu na uzorak sa 6 at.% Bi. Kao što se može primetiti iz tabele 4.1, porast provodljivosti praćen je smanjenjem vrednosti energije aktivacije i predeksponecijalnog faktora.

Aktivaciona energija  $\Delta E_\sigma$  u mehanizmu provođenja između delokalizovanih stanja predstavlja energetsku razliku između ivice pokretljivosti i Fermijevog nivoa ( $E_c-E_F$ , odnosno  $E_F-E_v$ ), a ako se provođenje realizuje prvenstveno između lokalizovanih stanja,  $\Delta E_\sigma$  označava sumu energetskih rastojanja između lokalizovanih stanja i Fermi nivoa kao i aktivacionu energiju mobilnosti procesa preskoka između lokalizovanih stanja.

Prema kriterijumu Daviss-a i Mott-a [120], vrednosti predeksponecijalnog faktora uzoraka sa  $x=0.5, 2$  i  $6$  at.% Bi ukazuju na dominaciju mehanizma provođenja preskocima između delokalizovanih stanja u ispitivanom temperaturskom intervalu. Smanjenje aktivacione energije sa porastom udela Bi, ilustrovano na slici 4.9, objašnjava se redukcijom širine termičkog energetskog procepa usled indukovana lokalizovanih stanja u repovima zona.



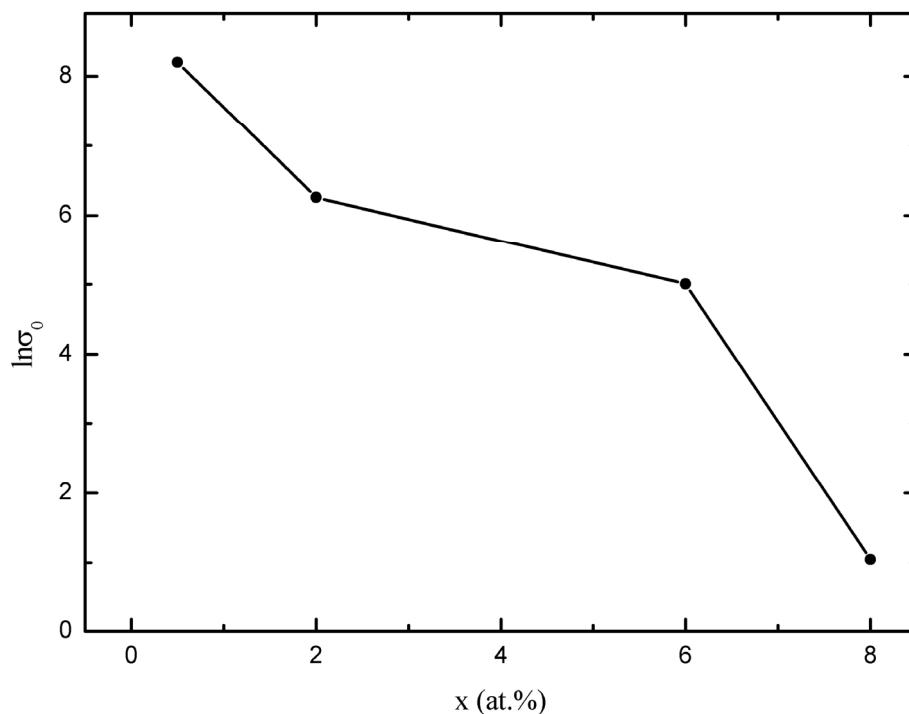
Slika 4.9. Zavisnost  $E_\sigma$  od udela Bi u sistemu As-S

Sem toga, zavisnost funkcije  $\ln \sigma_0$  od sadržaja Bi u sistemu As-S (slika 4.10.) ukazuje na povećanje učešća lokalizovanih stanja u provodljivosti sa povećanjem udela Bi. Ovaj efekat je naročito izražen kod uzorka sa 8 at.% Bi, s obzirom na značajan pad energije aktivacije i predeksponecijalnog faktora, čija je vrednost, u skladu sa kriterijumom Mott-a i Daviss-a, karakteristična za mehanizam provođenja između lokalizovanih stanja.

**Tabela 4.1.** Vrednosti predeksponecijalnog faktora i energije aktivacije za stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\sigma_{300K} [\Omega^l cm^{-l}]$	$\Delta E_\sigma$ [eV]	$\sigma_0 [\Omega^l cm^{-l}]$	$E_g^{opt} / 2$ [eV]
0.5	$2.54 \cdot 10^{-16}$	0.714	$3.64 \cdot 10^3$	0.985
2	$8.74 \cdot 10^{-15}$	0.680	524.64	0.965
6	$7.06 \cdot 10^{-14}$	0.632	149.41	-
8	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.371	2.85	-

Povećanje  $dc$  provodljivosti praćeno smanjenjem aktivacione energije može se tumačiti ili kao posledica pomeranja Fermi-nivoa u halkogenidnim staklima dopiranim sa primesama [112,134], ili usled povećanja udela preskočne provodljivosti između defektnih stanja, nastalih po uvođenju primesnih atoma u osnovnu amorfnu matricu.



*Slika 4.10. Zavisnost  $\ln \sigma_0$  od udela Bi u sistemu As-S*

Naime, dodatak Bi u relativno velikim koncentracijama ( $\geq 7\%$  u sistemu Ge-Se [135,136] i  $\geq 3.5\%$  u sistemu Ge-Te [137]) dovodi do modifikacije strukture poluprovodnika i indukuje p-n prelaz. Kao što je utvrđeno u drugim halkogenidnim staklima sa primesnim atomima metala [131], pretpostavlja se da atomi Bi ulaze u amorfnu matricu u ionizovanom  $\text{Bi}^{3+}$  stanju. Obrazovanje negativno nakelektrisanih D centara pri dodavanju Bi narušavalo bi ravnotežu između  $\text{D}^-$  i  $\text{D}^+$  centara, zbog čega bi se Fermi-nivo "pomerao" ka provodnoj zoni i uzrokovao promenu karaktera provodljivosti iz *p*- u *n*-tip kao i uočeno smanjenje *dc* aktivacione energije.

U okviru merenja optičkih osobina stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ , pre svega za uzorak  $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_3)_{96}$ , već je utvrđeno da najverovatnije dolazi do modifikacije strukture sistema As-S u vidu formiranja primesne zone, koja bi sa dalnjim povećanjem udela Bi trebalo da ima sve veću gustinu stanja i da na taj način eventualno postane dominantan mehanizam u provodljivosti, a u zavisnosti od njenog položaja u odnosu na valentnu zonu i do eventualne promene tipa provodljivosti.

Međutim, kao što se može primetiti (tabela 4.1.), veličina polovine optičkog procepa uzorka sa  $x=0.5$  i 2 at.% Bi ne samo da je znatno veća od energije aktivacije provođenja (što ukazuje na aktivno učešće lokalizovanih defektnih stanja u transportnim procesima [138]), već sugerije da Fermi-nivo leži ispod centra optički zabranjene zone, što dakle odgovara *p*-tipu provodljivosti. Defektna stanja za ove uzorce potiču od uspostavljanja hemijskih veza tipa Bi-S.

Promena tipa provodljivosti, koja bi se mogla očekivati pri većim koncentracijama Bi, morala bi, prema tome, biti posledica formiranja novih defektnih stanja. Iz analize predkristalizacionih procesa (poglavlje 2.4.) se može zaključiti da bi ta defektna stanja mogla poticati od homopolarnih veza tipa Bi-Bi. U skladu s tim, značajno povećanje provodljivosti izmereno baš kod uzorka sa 8 at.% Bi bi se moglo objasniti većom koncentracijom ovih veza koje, budući da su metalnog karaktera, obezbeđuju slobodne elektrone u provodnoj zoni. Međutim, kao što je utvrđeno iz merenja optičkih karakteristika, uzorci sa većim sadržajem Bi su se pokazali netransparentnim u ispitivanju spektralnoj oblasti, pa se na ovom mestu ne može utvrditi da li je sa povećanjem udela Bi, odnosno formiranjem novih defektnih stanja, došlo do pomeranja Fermi-nivoa ka provodnoj zoni. Merenje termosnage stakala ispitivanog sistema dalo bi potrebnu verifikaciju ovde iznete pretpostavke o promeni tipa provodljivosti, ali su se i merenja *ac* provodljivosti pokazala uspešnim u identifikaciji p-n prelaza. Naime, *ac* merenja omogućavaju detekciju mehanizma preskoka nosilaca nakelektrisanja između primesne i provodne (ili valentne) zone, pa se na osnovu vrednosti energije aktivacije kao i temperaturske zavisnosti provodljivosti može potvrditi ili osporiti ovde izneta hipoteza o promeni tipa provodljivosti.

Konačno, neosporan zaključak koji se može izvesti na osnovu merenja *dc* provodljivosti uzorka sistema Bi-As-S jeste da uvođenje Bi u arsen-sumpornu matricu utiče na značajno smanjenje energije aktivacije preskoka nosilaca nanelektrisanja između delokalizovanih stanja kao i na povećanje učešća lokalizovanih stanja u procesu provođenju, koje za veće koncentracije Bi postaje i dominantan mehanizam u ukupnoj jednosmernoj komponenti provodljivosti ispitivanih stakala.

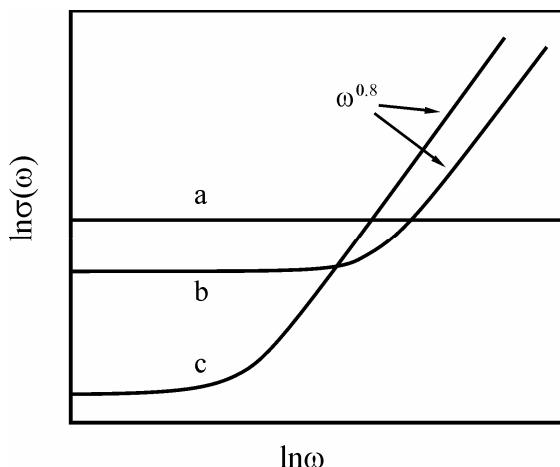
#### 4.4. Električna provodljivost u naizmeničnom režimu

Opšta karakteristika svih amorfnih poluprovodničkih materijala je da u režimu proticanja naizmenične struje elektroprovodljivost ispoljava zavisnost od frekvencije u vidu povećanja svoje vrednosti [139]. Različiti mehanizmi provođenja mogu uzrokovati ovaj tip zavisnosti *ac* provodljivosti, pa nije uvek lako uočiti koji od njih je odgovoran za provodljivost izmerenu konkretno u nekom eksperimentu. Jedan od načina jeste na osnovu vrednosti aktivacione energije i temperaturskog ponašanja frekventnog faktora *s*.

Merenja *ac* provodljivosti amorfnih poluprovodnika široko se koriste za izučavanje prirode defektnih centara, s obzirom da se smatra da su oni odgovorni za ovaj tip provodljivosti [140].

a) Provođenje realizovano nosiocima pobuđenim u delokalizovana stanja u blizini  $E_c$  ili  $E_v$  opisuje frekventna zavisnost tipa:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.8.)$$



Slika 4.11. Frekventna zavisnost *ac* provodljivosti za sva 3 mehanizma provođenja

odnosno, provodnost je u ovom slučaju gotovo nezavisna od frekvencije применjenog polja do frekvencije reda veličine  $10^8$  Hz.  $\sigma(0)$  predstavlja specifičnu provodljivost u stacionarnom režimu, a  $\tau$  vreme relaksacije.

b) Frekventna zavisnost provodljivosti preko nosilaca pobuđenim u lokalizovana stanja blizu krajeva valentne ili provodne zone je [141]:

$$\sigma(\omega) \approx \omega \left[ \ln \frac{\nu_{ph}}{\omega} \right]^4 \quad (4.9.)$$

Na osnovu ove zavisnosti može se zaključiti da se nagib krive zavisnosti  $\ln\sigma(\omega)$  smanjuje sa porastom frekvencije spoljašnjeg polja (slika 4.11.).

Pokazalo se da kao relacija koja približno opisuje ponašanje provodnosti u slučaju ovog mehanizma može da posluži i jednačina [142,143]:

$$\sigma(\omega) \approx \text{const.} \cdot \omega^s \quad (4.10.)$$

pri čemu se vrednost parametra  $s$  smanjuje od 0.84 pri  $\omega = 10^2 \text{ Hz}$  do 0.65 pri  $\omega = 10^8 \text{ Hz}$ . Stoga se frekventna zavisnost dinamičke provodnosti može sa dovoljnom tačnošću dati i kao:

$$\sigma(\omega) \approx \text{const.} \cdot \omega^{0.8} \quad (4.11.)$$

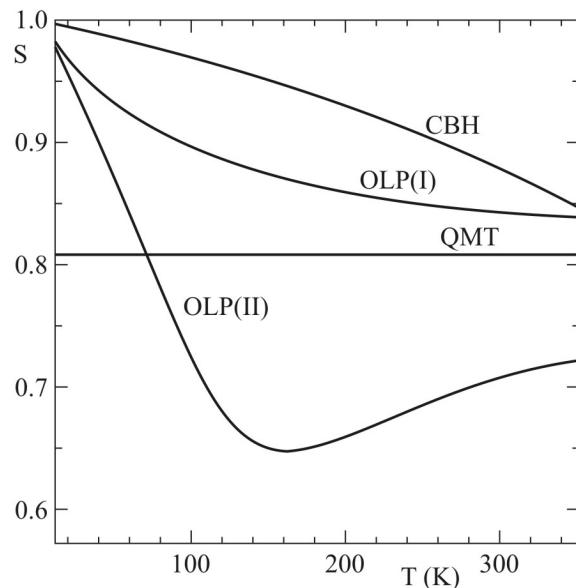
Temperaturska zavisnost provodljivosti za ovaj mehanizam u promenjivom režimu istog je oblika kao i u stacionarnom režimu, odnosno eksponencijalno raste sa temperaturom (slika 4.11.).

c) Mehanizam tunelovanja nosilaca nakelektisanja u okolini Fermi nivoa ispoljava praktično istu frekventnu zavisnost kao i prethodni mehanizam (relacija (4.10.)).

Provodljivost u režimu proticanja naizmenične struje interpretira se u aproksimaciji parova, prema kojoj se par sastoji od dva lokalizovana stanja, između kojih se nosioci nakelektisanja mogu kretati sa odgovarajućim relaksacionim vremenom. Ukupna *ac* provodljivost predstavlja sumu doprinosa svih parova.

Za objašnjenje *ac* provodljivosti amorfnih poluprovodnika koristi se više modela: model kvantno-mehaničkog tunelovanja, model tuneliranja velikih polarona i model koreliranih preskoka barijere [140].

Model kvantno-mehaničkog tunelovanja (*QMT model*) razmatra preskoke nosioca nakelektisanja između dva lokalizovana stanja odvojena potencijalnom barijerom u procepu pokretljivosti pod uticajem električnog polja. Ovaj model predviđa da je faktor *s* manji od 1 (npr, za tipične vrednosti



Slika 4.12. Temperaturska zavisnost faktora *s* za različite modele

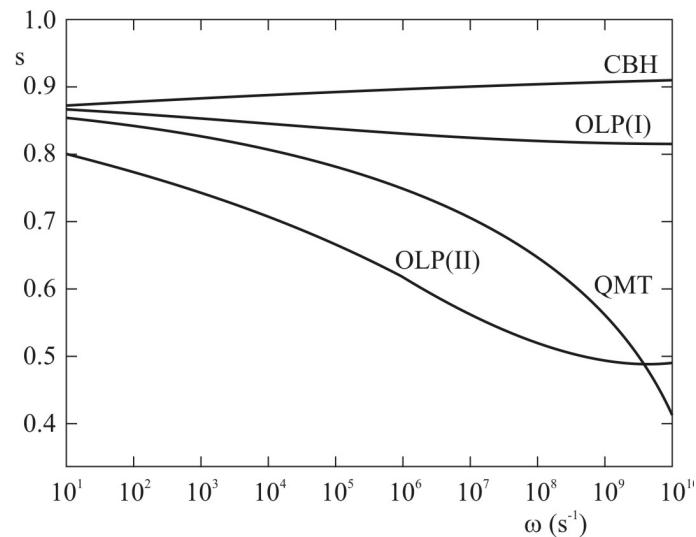
$\omega = 10^4 \text{ Hz}$  i  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$  dobija se  $s = 0.8$ ) i nezavisno od temperature a da opada sa povećanjem frekvencije (slike 4.12 i 4.13).

Polaroni nastaju ako preskok nosioca nanelektrisanja na odgovarajući položaj uzrokuje značajne deformacije lokalne rešetke. Za velike polarone tj. polarone čija je prostorna distribucija velika u poređenju sa međatomskim rastojanjima, preklapanje potencijalnih jama susednih položaja je moguće zahvaljujući dugodometnoj prirodi dominirajuće Kulonovske interakcije.

Teorija tuneliranja velikih polarona (*OLP model*) [144] predviđa opadanje frekventnog faktora  $s$  sa povećanjem temperature, pa čak i za velike vrednosti  $r_0$ ,  $s$  nastavlja da opada, eventualno težeći ka vrednosti koju predviđa QMT model. Za male vrednosti  $r_0$ ,  $s$  ispoljava minimum na određenoj temperaturi, a zatim nastavlja da raste sa porastom temperature.

Na slici 4.12 predstavljena je temperaturska zavisnost frekventnog faktora za dve redukovane vrednosti  $r_0$  (OLP (I) i OLP (II) se odnose na radijuse velikog odnosno malog polaronu respektivno).

Kao najuspešniji u interpretaciji eksperimentalnih rezultata, naročito na nižim i srednjim temperaturama, pokazao se metod koreliranih preskoka barijere tzv. *CHB model* [145-147], u kome je uvedena prepostavka da su strukturni centri  $D^+$  i  $D^-$  nanelektrisani centri koji povećavaju Kulonovski potencijal i koji, kada se preklapaju, smanjuju aktivacionu energiju preskoka barijere. Prepostavljeno je i da su u većini materijala pri nižim i srednjim temperaturama prisutni samo nanelektrisani centri tj. da je efektivna korelaciona energija dovoljno velika tako da su svi  $D^0$  centri konvertovani u  $D^+$  i  $D^-$  centre. U tom slučaju, jedina moguća forma transfera elektrona između defektnih centara u naizmeničnom električnom polju je simultano kretanje dva elektrona. Pobuđivanjem *lone-pair* stanja formira se prazna orbitala, koja može formirati kovalentnu vezu sa lone-pair na susednom halkogenom atomu, pa se na taj način generiše  $D^+$  centar, a zarobljavanje para transferovanih elektrona na nekom od izvornih  $D^+$  centara dovodi do prekidanja veze i



Slika 4.13. Zavisnost faktora  $s$  od  $\omega$  za različite modele; oznake I i II se odnose na redukovane vrednosti radijusa polaronu 20 i 25 respektivno.

formiranja D<sup>-</sup> centra. Na ovaj način, nanelektrisani defektni centri izmenjuju mesta, a kao posledica elektronskog transfera javlja se promena dipolnog momenta.

Model CHB predviđa i temperatursku (slika 4.12) i frekventnu (slika 4.13) zavisnost faktora  $s$ . Pritom je bitno istaći da u ovom modelu faktor  $s$  za male vrednosti  $W_M/kT$  (gde je  $W_M$  visina efektivne barijere) opada sa opadanjem frekvencije, dok za veće vrednosti  $W_M/kT$ ,  $s$  ima vrednost blisku 1 i gotovo da ne zavisi od frekvencije [140].

Faktor  $s$  na sobnim temperaturama ima vrednost u intervalu od 0.7-1 i opada sa porastom temperature prema relaciji [146,147]:

$$s = 1 - \left( 6kT / E_g \right) \quad (4.12.)$$

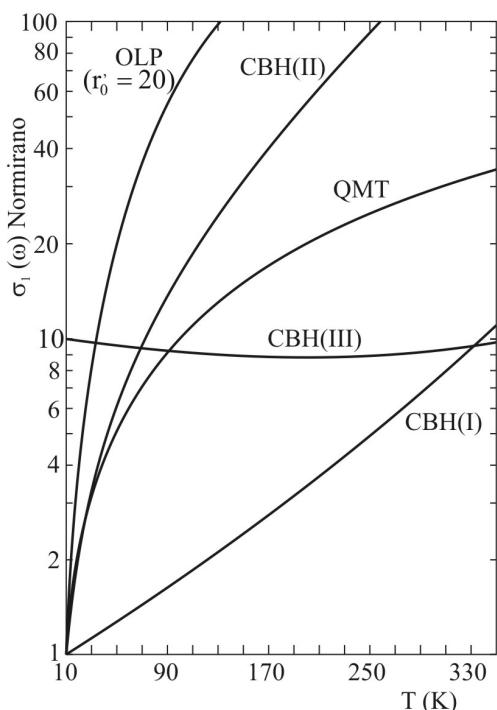
gde je  $E_g$  širina optičkog procepa.

Zavisnost realnog dela  $ac$  provodljivosti od temperature je oblika [139]:

$$\sigma \approx T^n \quad (4.13.)$$

gde je  $n$

$$n = (1 - s) \ln(1/\omega\tau_o) \quad (4.14.)$$



Slika 4.14. Zavisnost realnog dela  $ac$  provodljivosti od  $T$  za različite modele

i prikazana je na slici 4.14 za sva tri pomenuta modela.

Međutim, CHB model ne predviđa snažnu temperatursku zavisnost  $\sigma(\omega, T)$  na višim temperaturama. Shimakawa [145] je to objasnio pretpostavivši da na višim temperaturama, usled termičke aktivacije defektnih centara, raste gustina paramagnetičnih D<sup>0</sup> stanja, pa umesto skokova bipolarona, na ovim temperaturama veći deo u provodljivosti čine skokovi polarona-elektrona između D<sup>0</sup> i D<sup>+</sup> stanja i šupljina između D<sup>0</sup> i D<sup>-</sup> stanja. Kombinovani mehanizam polaron-a i bipolarona uspešno interpretira eksperimentalne rezultate mnogih halkogenidnih stakala.

#### 4.5. Rezultati merenja ac provodljivosti stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Za potrebe merenja *ac* provodljivosti stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  korišćen je uređaj 4149A Impedance/Phase Gain Analyzer prikazan na slici 4.14. Uzorci, smešteni u visokotemperatursku komoru, izlagani su naizmeničnom naponu frekvencije 1 kHz-1 MHz. Naizmenična komponenta provodljivosti uzorka  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$  merena je na uređaju oznake Gamry 300, koji radi na istom principu kao i uređaj 4149A Impedance/Phase Gain Analyzer, ali u opsegu frekvencija 10 Hz-100 kHz. Merenjem impedance ispitivanog uzorka uz poznavanje njegovih dimenzija, moguće je odrediti ukupnu provodljivost prema relaciji:

$$\sigma = \frac{d}{Z S} \quad (4.15.)$$

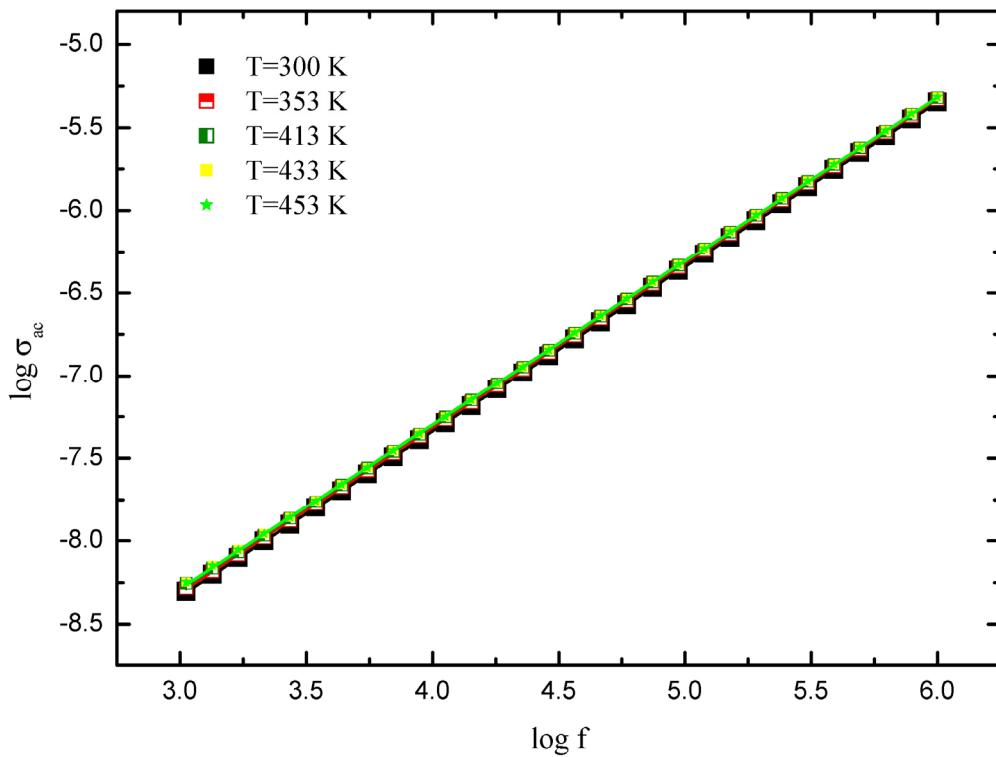
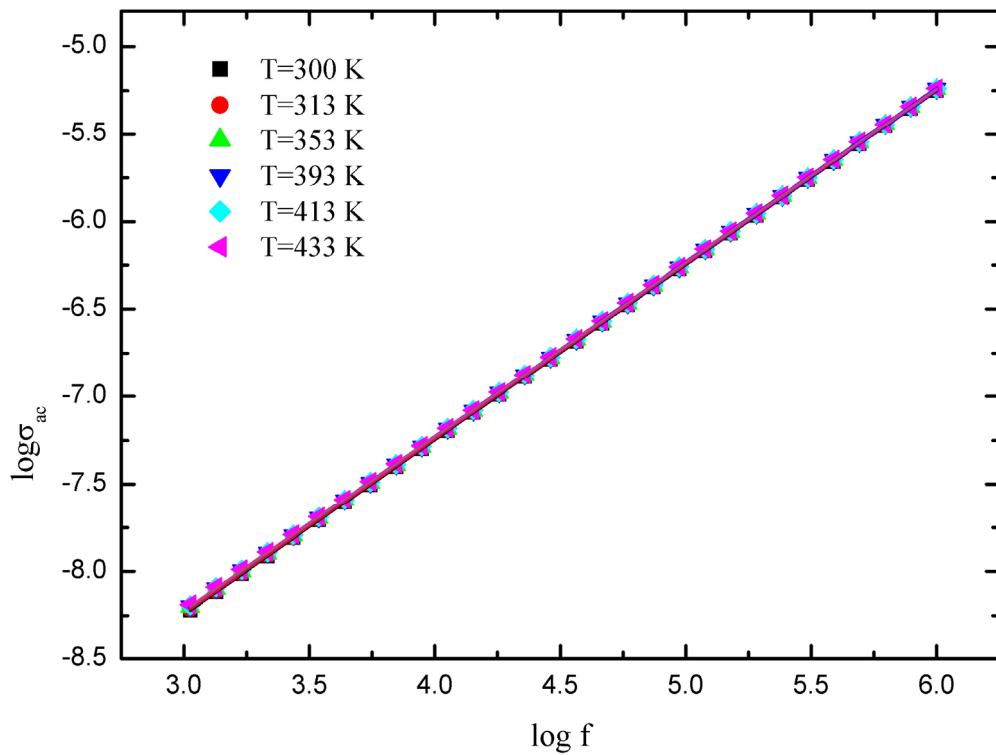
gde su  $d$  i  $S$  debljina i površina pločice uzorka respektivno, a  $Z$  merena vrednost impedance.

Naizmenična komponenta provodljivosti dobija se oduzimanjem *dc* komponente od ukupne provodljivosti.



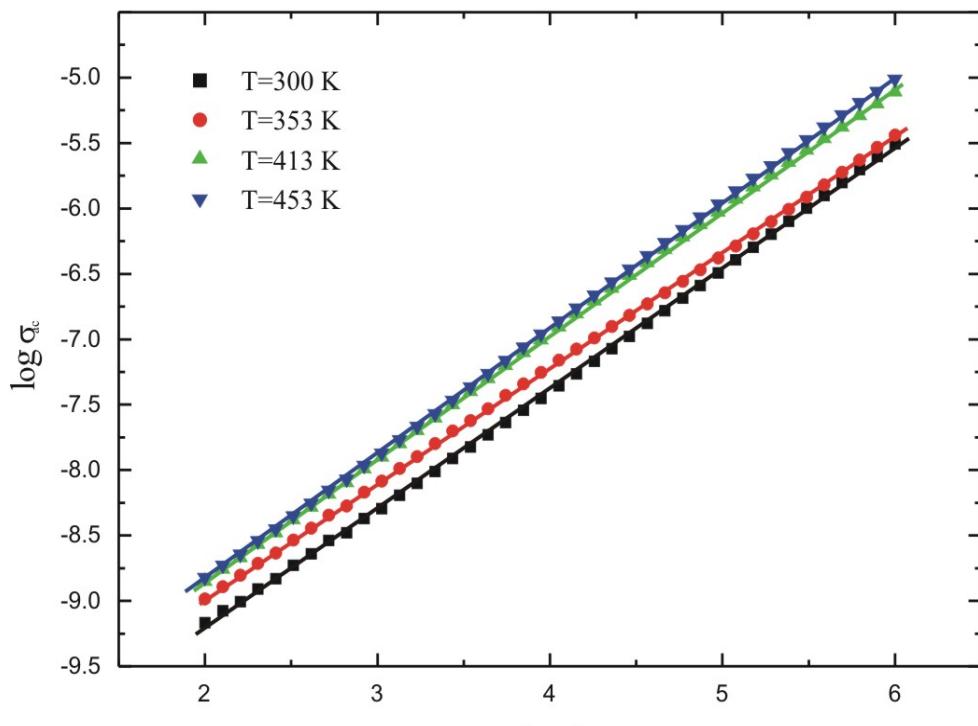
Slika 4.15. Aparatura za merenje *ac* provodljivosti

Frekventne zavisnosti naizmenične komponente provodljivosti stakala sa  $x= 0.5, 2, 6$  i  $8$  at.% Bi na različitim temperaturama prikazane su redom na slikama 4.16- 4.19. Ovde je potrebno naglasiti da se frekventne zavisnosti *ac* provodljivosti uzorka sa  $x= 0.5$  i  $2$  at.% Bi na izabranim temperaturama razlikuju u okviru vrednosti greške meranja, pa je iz tog razloga došlo do poklapanja odgovarajućih krivih (slike 4.16 i 4.17).

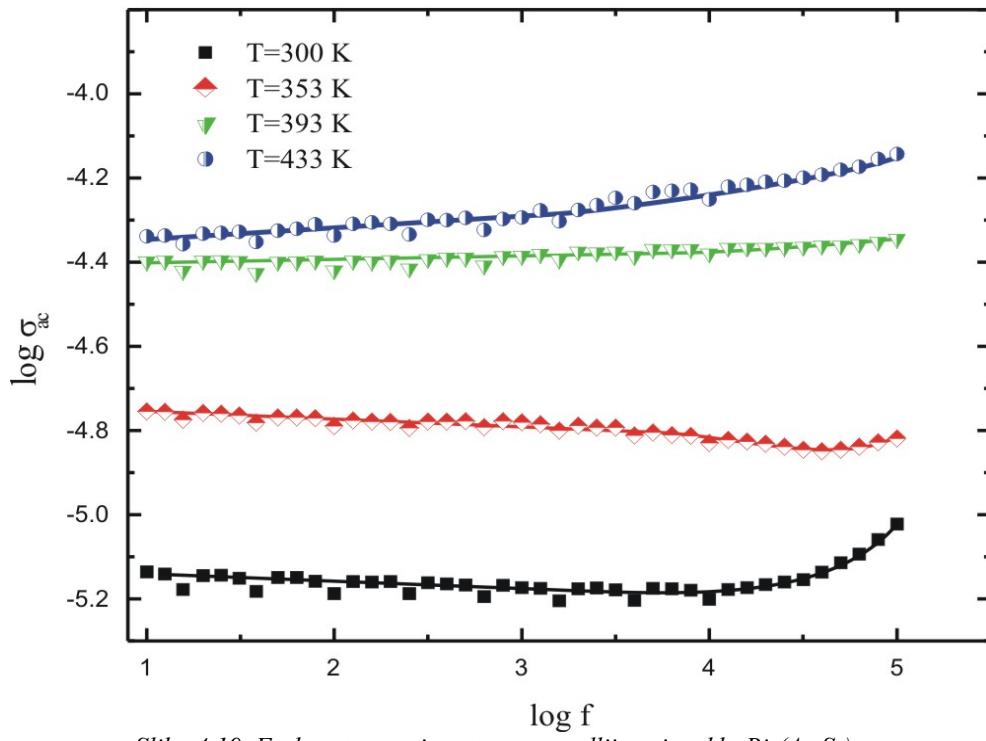
Slika 4.16. Frekventna zavisnost ac provodljivosti stakla  $Bi_{0.5}(As_2S_3)_{99.5}$ Slika 4.17. Frekventna zavisnost ac provodljivosti stakla  $Bi_2(As_2S_3)_{98}$ 

Na osnovu prikazanih rezultata zaključuje se da  $ac$  provodljivost uzorka sa  $x = 0.5$ ,  $2$  i  $6$  at.% Bi raste sa frekvencijom u celom merenom intervalu i da se može opisati relacijom (4.10.). Zavisnost  $ac$  provodljivosti ispitivanih stakala od frekvencije objašnjava

se relaksacijom usled kretanja nosilaca nanelektrisanja koji tuneluju ili preskaču između ravnotežnih stanja [148].



Slika 4.18. Frekventna zavisnost  $\sigma_{ac}$  provodljivosti stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$

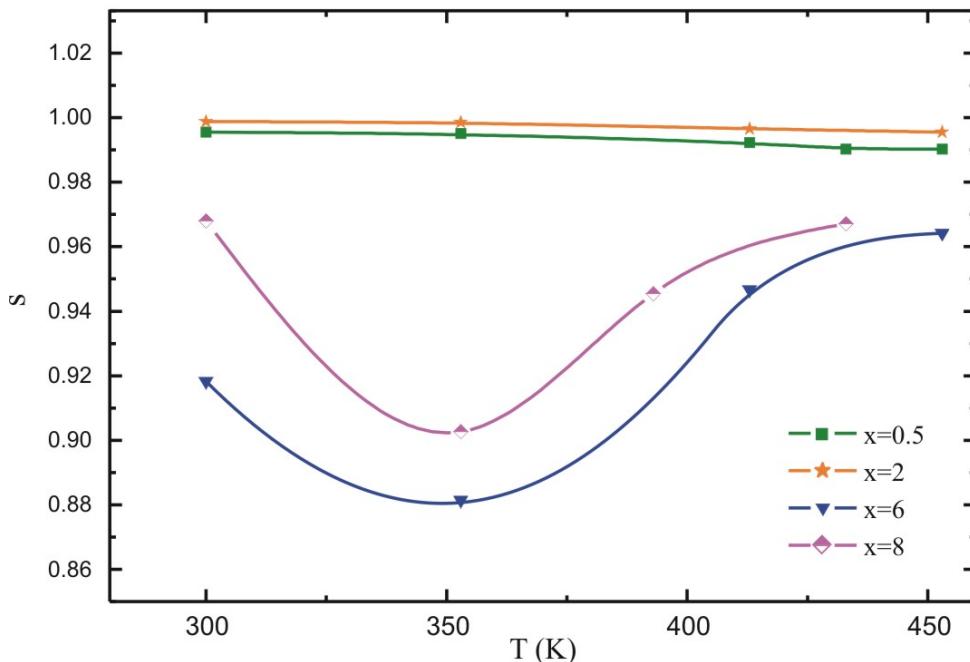


Slika 4.19. Frekventna zavisnost  $\sigma_{ac}$  provodljivosti stakla  $Bi_8(As_2S_3)_{92}$

Odsustvo frekventne zavisnosti provodljivosti u većem delu merenog intervala jedino kod uzorka sa 8 at.% Bi, kao i značajno veća vrednost ac provodljivosti u odnosu na dc komponentu ovog uzorka ukazuje na egzistenciju drugačijeg mehanizma, odnosno na aktivno učešće kristalnih centara Bi u transportnim procesima. Ovakvo ponašanje električne provodljivosti može se objasniti na osnovu Kopsovog modela [149], a koji se opet bazira na Maksvel-Vagnerovom modelu strukturne uređenosti [150]. U tom smislu, a prema rezultatima rendgenske analize (poglavlje 1), sastav sa 8 at.% Bi se može tretirati kao nehomogena dvoslojna struktura-jedan sloj čine kristalni centri Bi i predstavljaju provodan sloj, a drugi sačinjava arsen sumporna matrica u koju su ovi centri inkorporirani.

Za dielektrike dopirane metalnim primesama karakteristično je povećanje ac provodljivosti tek na višim frekvencijama [151], odnosno konkretno za uzorak sa 8 at.% primesnih atoma Bi u intervalu 10 kHz -100 kHz (slika 4.19). Naime, na niskim frekvencijama, primenjeno električno polje "primorava" nosioce nalektrisanja da driftuju na veća rastojanja. Sa povećanjem frekvencije, pomeraj nosilaca nalektrisanja se redukuje i ac provodljivost počinje da se ponaša po zakonu (4.10.). Ovo povećanje odgovara dielektričnoj disperziji pripisanoj graničnoj polarizaciji, a koja potiče od slobodnih nosilaca nanelektrisanja, koji se, krećući se pod uticajem polja, nagomilavaju na graničnim površinama između metalnim centara i amorfne matrice. O tome više reči u poglavlju 4.6.

Na osnovu nagiba linearnih zavisnosti  $\log\sigma=f(\log f)$  moguće je odrediti frekventni faktor  $s$ . Iz već pomenutih razloga, fitovanje eksperimentalnih podataka za uzorak sa 8 at.% Bi izvršeno je u frekventnom intervalu 10 kHz-100 kHz.



Slika 4.20. Zavisnost s od T stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

**Tabela 4.2.** Vrednosti faktora s stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

$x$ [at. %]	$T$ (K)	$s$
0.5	300	0.9956
	353	0.9951
	413	0.9922
	433	0.9903
	453	0.9903
2	300	0.9988
	313	0.9986
	353	0.9965
	393	0.9955
	413	0.9946
6	300	0.9183
	353	0.8814
	413	0.9467
	453	0.9643
8	300	0.9680
	353	0.9028
	393	0.9454
	433	0.9672

zadovoljavajućoj su saglasnosti (greška iznosi  $\approx 8\%$ ) sa vrednostima koje se dobijaju prema CHB modelu (0.921 i 0.9197 respektivno), odnosno na osnovu relacije (4.12.). Vrednosti faktora  $s$  stakala sa  $x= 0.5, 2$  i  $6$  at.% Bi bliske jedinici i slabo izražena promena frekventnog faktora sa temperaturom tumače se većom visinom efektivne barijere kod ovih uzoraka, a što je potvrđeno u dielektričnim merenjima (poglavlje 4.7.).

Analogno, nešto niže vrednosti faktora  $s$  stakala sa  $x= 6$  i  $8$  at.% Bi i izraženija temperaturska zavisnost objašnjavaju se smanjenjem visine potencijalne barijere i promenom mehanizma odgovornog za elektroprovodljivost ovih uzoraka.

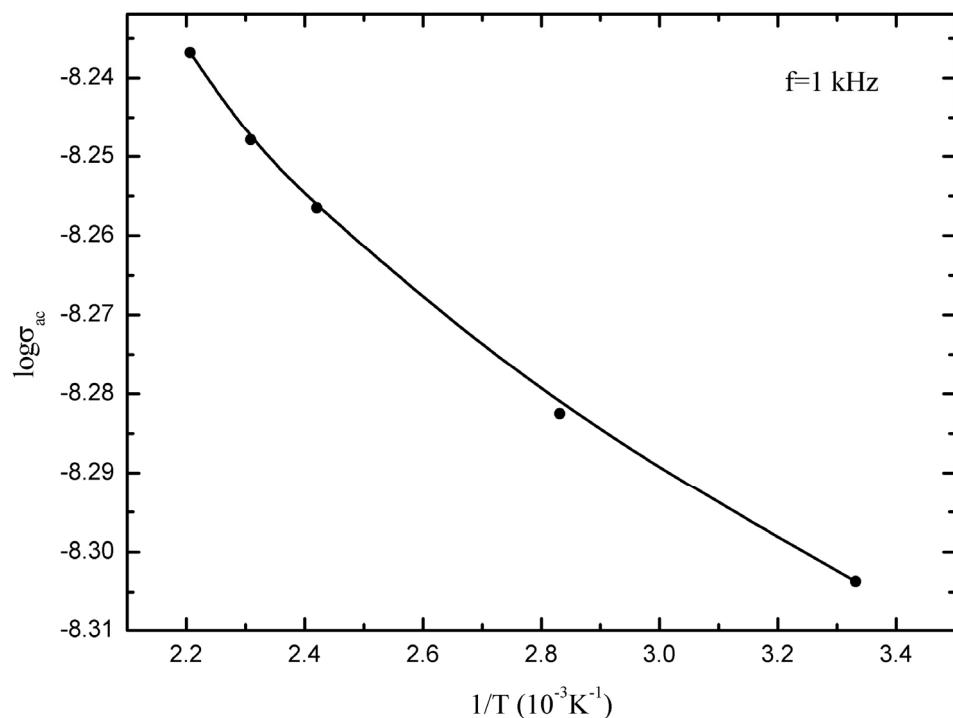
Sem toga, manja vrednost predeksponencijalnog faktora uzorka sa  $x=6$  at.% Bi u poređenju sa uzorcima sa  $x=0.5$  i  $2$  at.% Bi (tabela 4.2) ukazuje na smanjenje broja defektnih stanja odgovornih za bipolaronski mehanizam provođenja.

Temperaturska zavisnost provodljivosti stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ ,  $x= 0.5, 2, 6$  i  $8$  at.% Bi u naizmeničnom režimu prikazana je na slikama 4.21- 4.24.

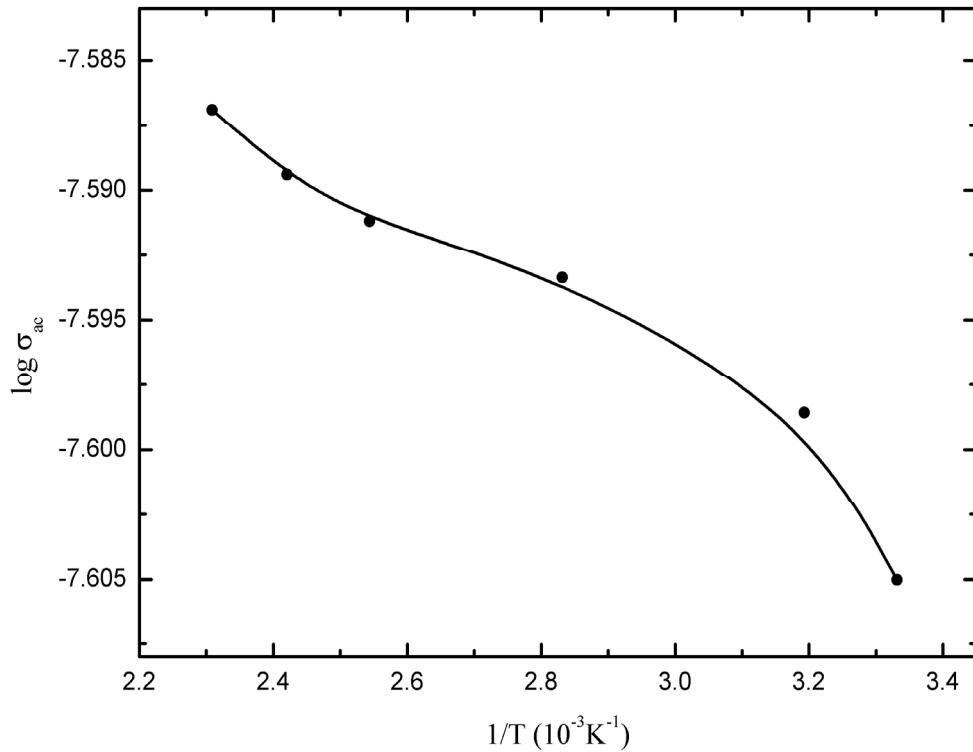
Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.2.

S obzirom da je vrednost frekventnog faktora  $s$  kod svih ispitivanih stakala znatno veća od 0.8 i da je utvrđeno da je faktor  $s$  temperaturno zavisna veličina (slika 4.20), može se zaključiti da se *ac* provodljivost stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  ne može tumačiti prema QMT teoriji. Temperatursko ponašanje frekventnog faktora ispitivanih stakala se ne može objasniti ni pomoću OLP teorije, budući da višim temperaturama faktor  $s$  ne teži vrednosti koju predviđa QMT model (tj.  $s \approx 0.8$ ).

S druge strane, eksperimentalne vrednosti faktora  $s$  stakala  $x= 0.5$  i  $2$  at.% Bi na sobnoj temperaturi u

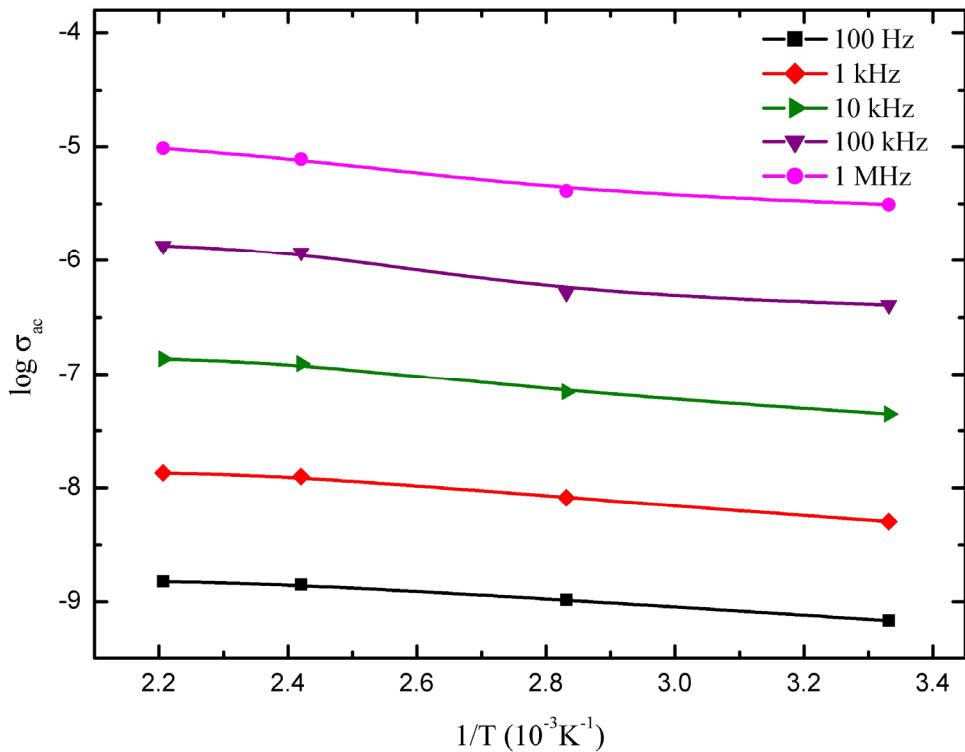


Slika 4.21. Zavisnost ac provodljivosti od T stakla  $Bi_{0.5}(As_2S_3)_{99.5}$  za  $f=1\text{ kHz}$



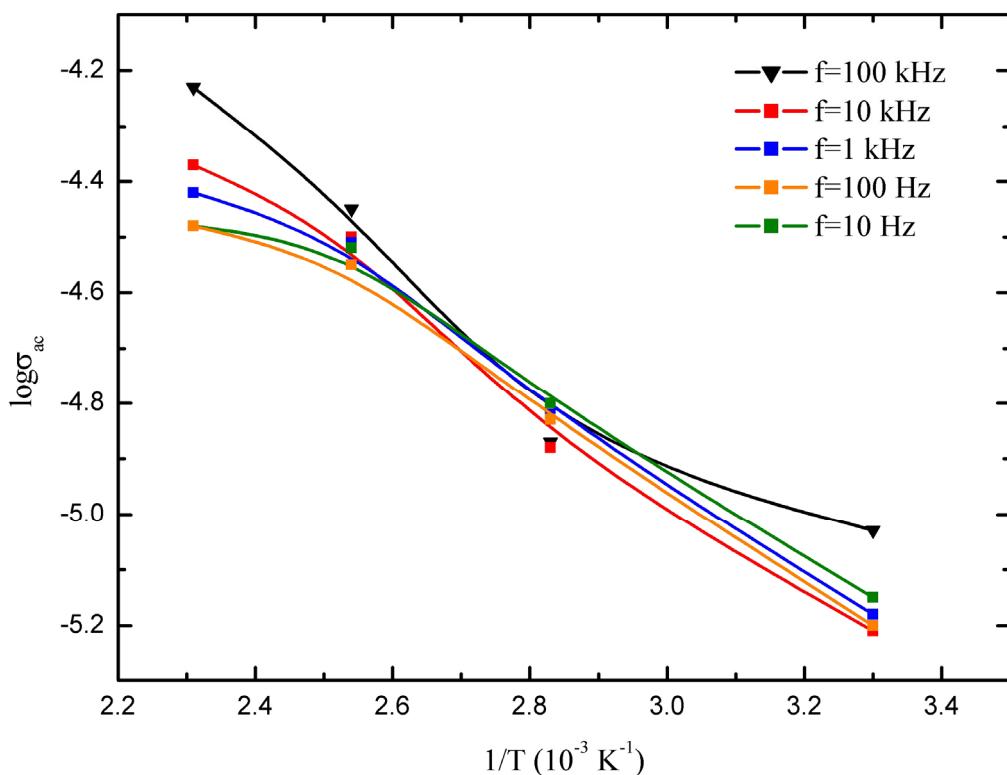
Slika 4.22. Zavisnost ac provodljivosti od T stakla  $Bi_2(As_2S_3)_{98}$  za  $f=1\text{ kHz}$

S obzirom da je temperaturska zavisnost uzoraka sa  $x=0.5$  i  $2$  at % Bi mnogo manje izražena nego frekventna zavisnost, (slike 4.16 i 4.17), na slikama 4.21. i 4.22 predstavljena je temperaturska zavisnost provodljivosti ovih uzoraka pri jednoj frekvenciji. Slaba promena frekventno zavisne komponente provodljivosti sa temperaturom, kao i vrednosti faktora s bliske jedinici svedoče o tome da se provodljivost u naizmeničnom režimu ostvaruje preskocima nosilaca nakelektrisanja po lokalizovanim stanjima u okolini Fermi-nivoa [118].



Slika 4.23. Zavisnost ac provodljivosti od T stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$

Uzorak  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$  ima nešto izraženiju temperatursku zavisnost elektroprovodljivosti, naročito na višim temperaturama (i većim frekvencijama), dok se kod stakla  $Bi_8(As_2S_3)_{92}$  uočava jaka temperaturska zavisnost  $\sigma(\omega)$  u celom temperaturskom intervalu. Ovaj efekat može se objasniti učešćem i neutralnih defektnih centara  $D^0$  u provodljivosti [152], čiji je doprinos kod  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$  dominantan tek na višim temperaturama, a kod  $Bi_8(As_2S_3)_{92}$  u gotovo celom merenom opsegu temperature. Pritom je temperaturska zavisnost provodljivosti stakla sa  $x=6$  at.% Bi posledica smanjenja visine potencijalne barijere usled povećanja temperature, a kod stakla sa  $8$  at.% Bi u svom sastavu, smanjenje visine barijere ima uzrok u pomeraju Fermi-nivoa ka provodnoj zoni. Naime, pri ovoj koncentraciji Bi, gustina lokalizovanih stanja je već na nižim temperaturama dovoljno velika da dovodi do pomeranja Fermi nivoa i stimuliše dominaciju jednopolaronskog mehanizma provođenja, što se odražava na smanjenje udela mehanizma prenosa nakelektrisanja bipolaronima.

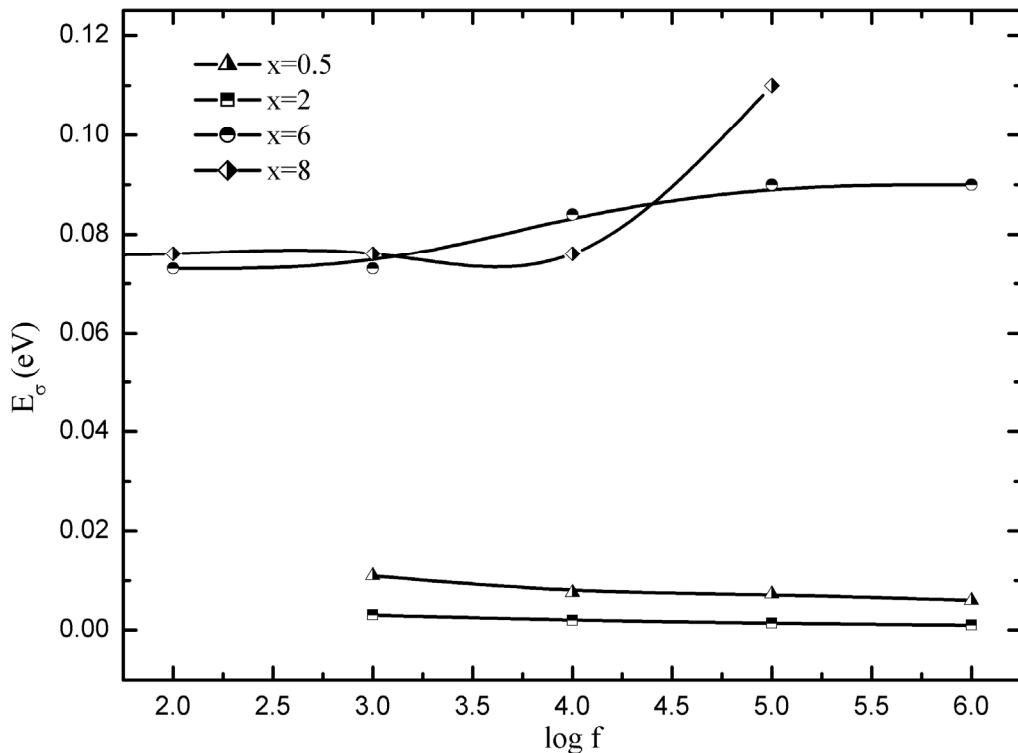
Slika 4.24. Zavisnost ac provodljivosti od T stakla  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$ 

Egzistencija jednopolaronskog i bipolaronskog mehanizma provođenja, uz tendenciju bržeg rasta gustine defektnih stanja odgovornih za jednopolaronski mehanizam sa povećanjem udela Bi je konstatovana i kod drugih halkogenidnih stakala koja sadrže Bi, a koja ispoljavaju p-n prelaz [145,152, 153-156].

Na osnovu koeficijenata pravca određene su frekventne distribucije aktivacionih energija elektroprovodnosti ispitivanih stakala, koje su predstavljene na slici 4.25. Povećanje frekvencije polja pospešuje preskoke elektrona između lokalizovanih stanja, pa se očekuje da aktivaciona energija  $\Delta E_\sigma(\omega)$  opada pri porastu frekvencije.

Može se primetiti (slika 4.24) da je aktivaciona energija provodnosti naizmenične struje kod svih ispitivanih uzoraka niska, naročito za uzorke sa  $x = 0.5$  i  $2$  at. % Bi. Sem toga, promena aktivacione energije sa frekvencijom uzorka sa najmanjim sadržajem Bi takođe je mala.

Vrednosti aktivacione energije, koje se za uzorke sa  $x = 0.5$  i  $2$  at. % Bi kreću u opsegu od  $10^{-3}$  do  $8 \cdot 10^{-3}$  eV, zapravo su karakteristika metala. Ova pojava primećena je i u sistemu Sb-S-I dopiranom primesnim atomima Fe [157]. Jedno od objašnjenja pomenutog efekta bi moglo biti da se atomi Bi pri malim koncentracijama ne ugrađuju u strukturne jedinice matrice stakla već vrše perturbaciju potencijalne barijere između valentne i



Slika 4.25. Frekventna zavisnost energije aktivacije stakla sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

provodne zone, što rezultuje pojavom kanala sa nižom aktivacionom energijom, a duž kojih se provođenje realizuje preskocima sa različitom dužinom skoka [158]. Opravdanost ove pretpostavke proizilazi iz analize koordinacionog broja za različite udele Bi (poglavlje 3.3.)

S druge strane, vrednost aktivacione energije uzoraka sa 6 i 8 at.% Bi je za red veličine veća (oko 0.1 eV) i ukazuje da se elektroprovodnost kod ovih materijala odvija preskočnim mehanizmom nosilaca nanelektrisanja između bliskih defektnih nivoa u blizini Fermi-nivoa [153]. Sem toga, energija aktivacije ovih uzoraka ispoljava veću zavisnost od frekvencije (što znači da je i s veličina zavisna od frekvencije) ali i promene u nagibu što odgovara pominjanom prisustvu dva mehanizma provođenja.

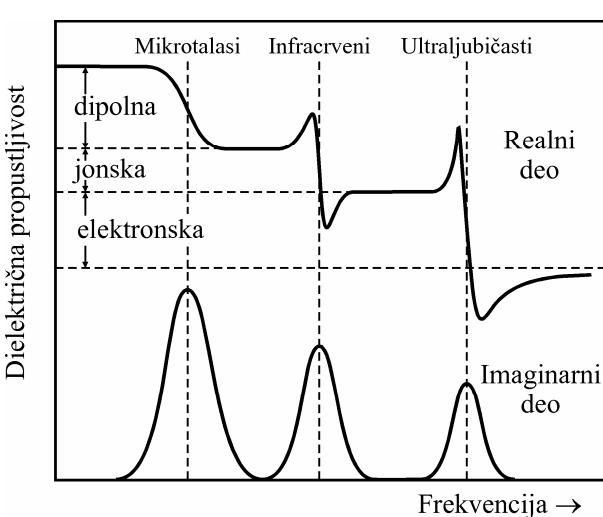
#### 4.6. Dielektrične osobine materijala

Uvođenjem halkogenidnih stakala u jednosmerno ili naizmenično električno polje, dolazi do uspostavljanja polarizacije. U zavisnosti od vrste strukturalnih jedinica i karaktera hemijskih veza među njima, kao i frekvencije, u halkogenidnim staklima se može uspostaviti više tipova polarizacije.

Opšte je poznato da kod materijala u kojima su prisutni polarni molekuli, spoljašnje električno polje delimično uređuje postojeće permanentne dipole u toku vremenskog perioda reda veličine  $10^{-9}$  s. Obzirom da topotne oscilacije smanjuju ovu uređenost, može se zaključiti da se tzv. *orientacijska* uređenost povećava sa porastom jačine spoljašnjeg električnog polja i snižavanjem temperature.

Ako su u materijalu prisutni samo neutralni molekuli, spoljašnje električno polje razdvaja centre pozitivnih i negativnih nanelektrisanja i na taj način indukuje dipole u dielektriku. Ovakva polarizacija se naziva i *deformacionom*, jer je elektronska polarizacija izazvana deformacijama elektronskih oblaka. Ona za razliku od orientacijske, nema trajnji karakter, odnosno nakon uklanjanja električnog polja nestaje u kratkom periodu reda veličine  $10^{-16}$  s.

Kod materijala sa pretežno jonskim vezama takođe je prisutna deformaciona polarizacija. Nju spoljašnje električno polje uzrokuje na taj način što dovodi do delimične deformacije kristalne rešetke čime se gubi prethodna neutralnost. Formira se izvestan broj dipola u nekom vremenu reda veličine  $10^{-13}$  s.



Slika 4.26. Šematski prikaz disperzije zavisnosti dielektrične propustljivosti

Razmotrena tri mehanizma, polarizacije, ne pokrivaju ista područja frekvencije. Kako je ilustrovano na slici 4.26, mehanizam elektronske polarizacije pokriva najširi deo frekventnog područja, jonska polarizacija mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje, a dipolna orientacijska polarizacija se prostire samo u oblasti mikrotalasa [159].

Polarizacija ( $\bar{P}$ ), se definiše kao suma svih dipolnih momenata po jedinici zapreminе uzorka:

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E}_l(i) \quad (4.16.)$$

Veličina  $\vec{E}_l(i)$  odgovara lokalnom polju za atome i-te vrste.

Polarizacija  $\vec{P}$  je proporcionalna makroskopskom polju  $\vec{E}$ , kako jednosmernom, tako i naizmeničnom [160]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (4.17.)$$

odnosno:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (4.18.)$$

gde je dielektrična susceptibilnost  $\chi(\omega)$  kompleksna veličina:

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega) \quad (4.19.)$$

Veza između komponenata dielektrične susceptibilnosti i komponenata dielektrične propustljivosti je:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \chi_1(\omega) \quad (4.20.)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \chi_2(\omega) \quad (4.21.)$$

Prema tome, poznavajući dielektričnu konstantu materijala, moguće je predvideti dominirajući mehanizam polarizacije. Realni deo  $\varepsilon_1(\omega)$  se odnosi na maksimalni iznos energije koji se može uskladištiti u materijalu i u fazi je sa spoljašnjim poljem, te određuje elastična svojstva materijala. Imaginarni deo  $\varepsilon_2(\omega)$  predstavlja tzv. dielektrične gubitke, odnosno deo energije koji se u dielektriku konvertuje u toplotu usled kašnjenja uspostavljanja polarizacije za promenom polja. S obzirom da je defazovan u odnosu na spoljašnje polje, odgovoran je za neelastična svojstva materijala.

Za halkogenidna stakla sa pretežno kovalentnim vezama između strukturnih jedinica, svakako da su dominirajući mehanizmi polarizacije dipolna i elektronska polarizacija. Kao što se zaključiti sa slike 4.26, u optičkoj oblasti frekvencija prisutna je samo elektronska polarizacija, pa se merenjem indeksa prelamanja i korišćenjem relacije  $\varepsilon_1=n^2$  može odrediti doprinos ovog mehanizma u ukupnoj polarizaciji.

Realni deo  $ac$  provodljivosti se može izraziti preko dielektričnih gubitaka na sledeći način:

$$\sigma_1(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_2(\omega) \quad (4.22.)$$

dok za imaginarni deo važi:

$$\sigma_2(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_1(\omega) \quad (4.23.)$$

Tangens dielektričnih gubitaka je veličina koja se najčešće upotrebljava za opis dielektričnih osobina nekoga materijala, a određuje njegovu sposobnost da apsorbuje elektromagnetnu energiju. Definiše se kao odnos komponenata dielektrične propustljivosti :

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (4.24.)$$

Prema Debye-voj teoriji polarizacije [161], realni i imaginarni deo dielektrične propustljivosti su definisani na sledeći način [162]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.25.)$$

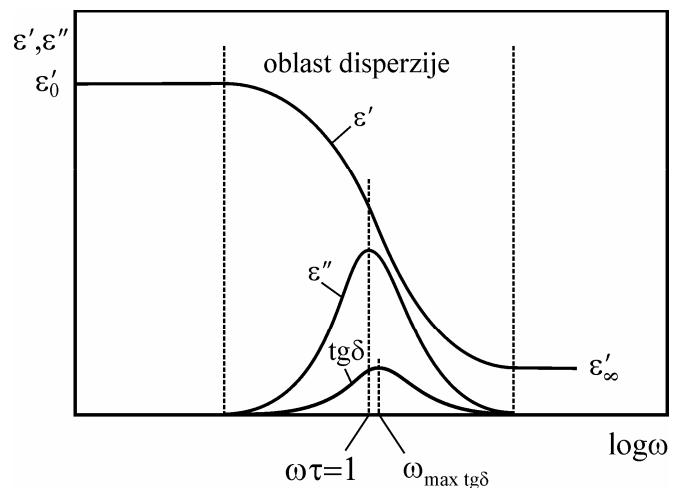
$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (4.26.)$$

gde je  $\epsilon_0$  statička, a  $\epsilon_\infty$  optička dielektrična propustljivost.

Za tangens gubitaka se prema tome dobija:

$$\operatorname{tg}(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (4.27.)$$

Frekventna zavisnost veličina  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  i  $\operatorname{tg}\delta$  prikazana je na slici 4.27. Može se zaključiti da dielektrični gubici u oblasti disperzije imaju maksimalnu vrednost za  $\omega\tau=1$ , a izvan nje teže minimalnim vrednostima.



Slika 4.27. Frekventna zavisnost veličina  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  i  $\operatorname{tg}\delta$

Merenjem dielektričnih gubitaka u funkciji frekvencije polja moguće je odrediti vreme relaksacije dipola. Prema Debye-evoj teoriji [161], maksimalni tangens gubitaka se dobija za:

$$\omega_{\max \operatorname{tg} \delta} \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (4.28.)$$

i iznosi:

$$(\operatorname{tg} \delta)_{\max} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_\infty}} \quad (4.29.)$$

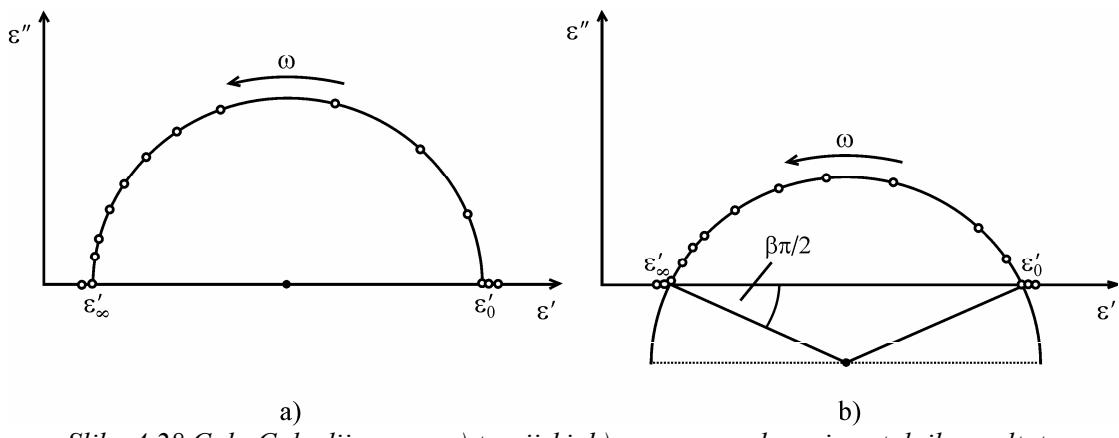
Eliminacijom veličine  $\omega \tau$  iz jednačina (4.26.) i (4.27.) dobija se veza između  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  u oblasti disperzije pri konstantnoj temperaturi:

$$\left( \epsilon_1 - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\epsilon_2)^2 = \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (4.30.)$$

koja zapravo predstavlja jednačinu kruga.

Cole i Cole [162,163] došli su do zaključka da u koordinatnom sistemu sa osama  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  tačke sa koordinatama  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  leže na polukrugu koji opisuje gornja jednačina.

Međutim, kod amorfnih materijala, usled kompleksnosti strukturne građe eksperimentalni rezultati u izvesnoj meri odstupaju od Debye-eve teorije, tako što tačke leže nešto niže a ne na samoj apscisi (slika 4.28) [161,163].



Slika 4.28. Cole-Cole dijagram: a) teorijski, b) na osnovu eksperimentalnih rezultata

Šema koja se najčešće koristi za opisivanje dielektričnih gubitaka halkogenidnih stakala je paralelna veza kondenzatora i termogenog provodnika (slika 4.29) [161,164]. Usled prednjačenja struje u kondenzatoru za naponom, javljaju se aktivna i reaktivna komponenta struje koje ujedno opisuju gubitak energije halkogenidnog dielektrika na preorientaciju dipola.

Ukupnu struju koja protiče kroz dielektrik smešten u naizmenično električno čine tri komponente [162]:

1) kapacitivna struja, koja fazno prednjači za naponom:

$$I_{cap} = U\omega C_g \quad (4.31.)$$

gde je  $C_g$  geometrijska kapacitivnost (odgovara kapacitivnosti na vrlo visokim frekvencijama)

2) zaostala ili prava struja provođenja:

$$i_{res} = \frac{U}{R_{in}} = UG_{in} \quad (4.32.)$$

3) apsorbovana struju  $i_{abs}$  koja se javlja kao posledica uspostavljanja odgovarajućeg mehanizma polarizacije, a koja opada po eksponencijalnom zakonu:

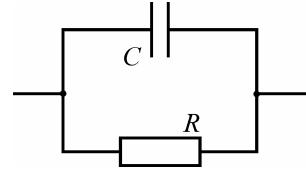
$$i_{abs} = U s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.33.)$$

$s$  je provodljivost koja odgovara apsorpcionoj struci a  $\tau$  je vreme za koje početna vrednost struje  $i_{abs}$  opadne  $e$  puta.

Absorbovana struja takođe ima aktivnu i reaktivnu komponentu:

$$i_{abs\_ak} = Us \frac{\omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (4.34.)$$

$$i_{abs\_reak} = Us \frac{\omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} = \frac{i_{abs\_ak}}{\omega \tau} \quad (4.35.)$$



Slika 4.29. Šema realnog dielektrika

Prisustvo apsorbovane struje dovodi do povećanja i aktivne provodljivosti (iznad  $G_{in}$ ) i kapacitivnosti (iznad  $C_g$ ), pa su aktivna i reaktivna komponenta ukupne struje opisane sledećim relacijama:

$$I_a = i_{abs_{ak}} + I_{res} = U \left( s \frac{\omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} + G_{in} \right) \quad (4.36.)$$

$$I_r = i_{abs_{reak}} + I_{cap} = U \omega \left( C_g + s \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right) \quad (4.37.)$$

Tangens dielektričnih gubitaka se za realan dielektrik definiše kao odnos aktivne i reaktivne struje:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\omega^2 \tau^2 (G_{in} + s) + G_{in}}{\omega [s \tau + C_g (\omega^2 \tau^2 + 1)]} \quad (4.38.)$$

odnosno, uzimajući u obzir prethodne relacije:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\omega^2 \tau^2 (G_{in} + s) + G_{in}}{\omega [s \tau + C_g (\omega^2 \tau^2 + 1)]} \quad (4.39.)$$

Izraz (4.39.) istovremeno je i relacija koja opisuje zavisnost tangensa gubitaka od frekvencije.

Ako je zaostala struja mala, odnosno otpornost dielektrika velika, gubici najvećim delom potiču od relaksacionih procesa, pa je  $I_{res} \ll i_{abs_{ak}}$  i  $G_{in} \ll s$ . Ako se uzme da je  $G_{in}=0$ , diferenciranjem (4.38.) po  $\omega$  dobija se frekvencija  $\omega'$  koja odgovara maksimumu dielektričnih gubitaka:

$$\omega' = \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \frac{s}{C_g \tau}} \quad (4.40.)$$

$$\operatorname{tg}\delta_{\max} = \frac{s \tau}{2 C_g \sqrt{1 + \frac{s \tau}{C_g}}} \quad (4.41.)$$

U slučaju dipolnog mehahizma gubitaka, frekvencija  $\omega'$  odgovara odnosu perioda spoljašnjeg električnog polja i vremena relaksacije dipola. Dielektrični gubitak predstavlja

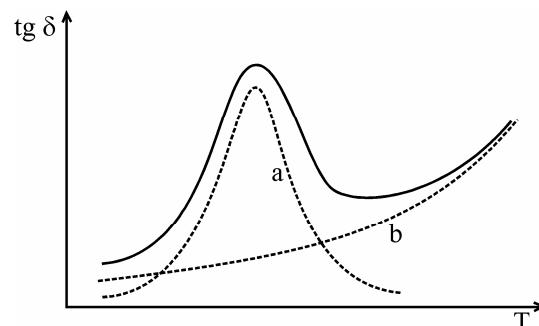
energiju utrošenu na savlađivanje otpora viskozne sredine procesu orijentacije dipola. Ako se prepostavi da je  $s \ll C_g \tau$ , ovaj odnos ima već pominjani jednostavan oblik:

$$\omega \tau = 1 \quad (4.42.)$$

i predstavlja uslov maksimuma dielektričnih gubitaka u polarnom dielektriku na datoј temperaturi.

Po pravilu, dielektrični gubici značajno rastu sa temperaturom. Ovaj rast je prouzrokovani rastom provodnosti zaostale i apsorbovane struje na višim temperaturama.

Dielektrični gubici koji potiču od dipolnog mehanizma dostižu svoj maksimum na određenoj temperaturi. Naime, efekti rasta temperature i pada viskoznosti svaki ponaosob utiču na iznos gubitaka tako što stepen orijentacije dipola raste uz istovremeno smanjenje energije potrebne za savlađivanje otpora viskozne sredine, i dok prvi efekat povećava  $\tan \delta$ , drugi utiče na njegovo smanjenje, pa se na izvesnoj temperaturi dostiže maksimum. S obzirom da na niskim frekvencijama dominiraju gubici usled provodnosti (koji takođe rastu sa temperaturom), a na višim gubici prvenstveno usled relaksacionih procesa, zavisnost ukupnih dielektričnih gubitaka od temperature predstavlja zbir krivih zavisnosti ovih dveju komponenata (slika 4.30) [164].



Slika 4.30. Zavisnost dielektričnih gubitaka od temperature (puna linija), gubici usled dipolne ili jonske polarizacije (kriva a), gubici usled Džulovog efekta (kriva b)

#### 4.7. Rezultati merenja dielektričnih osobina stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Dielektrične osobine stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  takođe su merene na 4149A Impedance/Phase Gain Analyzer instrumentu (slika 4.14), koji omogućava merenje impedance, otpornosti, kapacitivnosti, induktivnosti i faznog pojačanja različitih komponenti u funkciji od frekvencije primjenjenog polja na datoј temperaturi.

Za potrebe određivanja dielektričnih svojstava stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  merene su vrednosti termogene otpornosti i kapacitivnosti sistema uzorak-držač (odnosno komora) na izabranim temperaturama u frekventnom intervalu 1 kHz-1 MHz.

Za izračunavanje parametara kompleksne dielektrične propustljivosti  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  i  $\operatorname{tg}\delta$  korišćena je šema prikazana na slici 4.29.

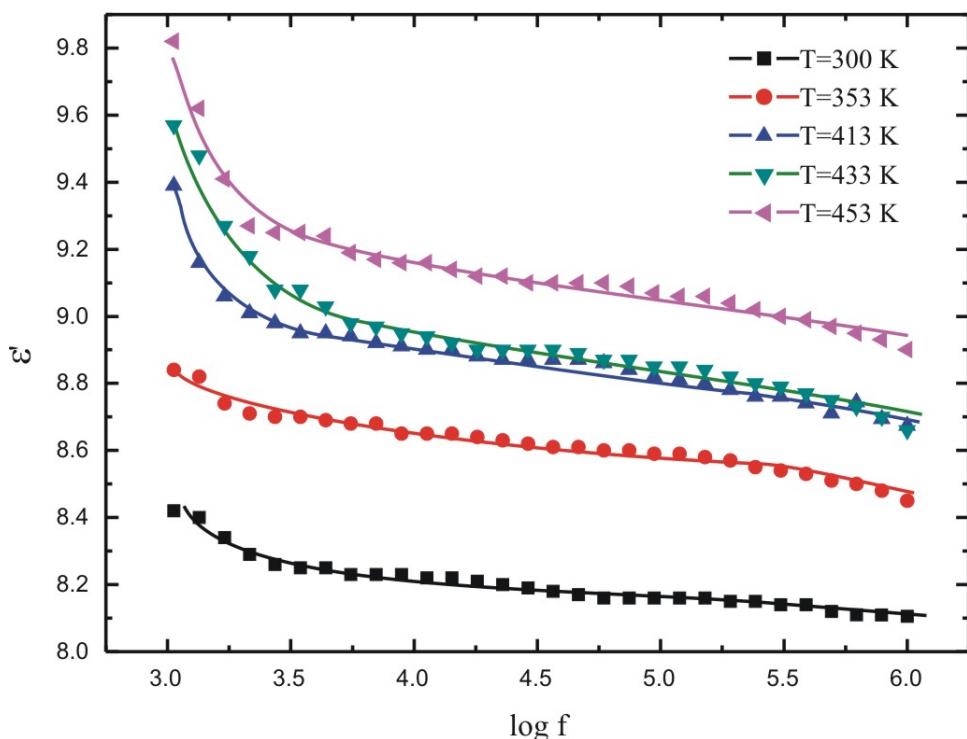
S obzirom na to da je sistem uzorak-držač ekvivalentan sistemu od dva paralelno vezana kondenzatora, od kojih je jedan sa ispitivanim stakлом a drugi sa vazduhom između ploča, izvršena je korekcija na rezultate u smislu da se eliminiše uticaj vazdušnog kondenzatora. Parametri dielektrične propustljivosti i faktor gubitaka izračunati su prema sledećim relacijama:

$$\epsilon' = \frac{C_{\text{uzorka}}}{C_0} \quad (4.43.)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{R\omega C_0} \quad (4.44.)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (4.45.)$$

Zavisnosti dielektrične propustljivosti  $\epsilon'$  od frekvencije na različitim temperaturama za stakla sa  $x=0.5, 2, 6$  i  $8$  at.% Bi prikazane su na slikama 4.31-4.34.

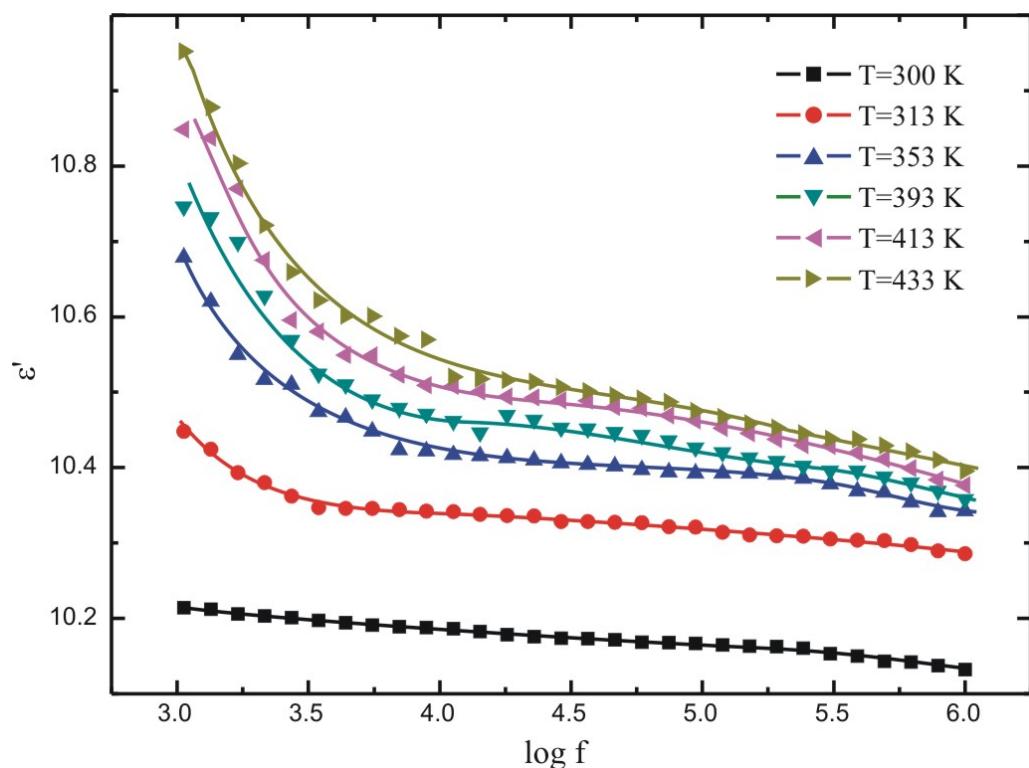


Slika 4.31. Frekventna zavisnost dielektrične konstante stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$

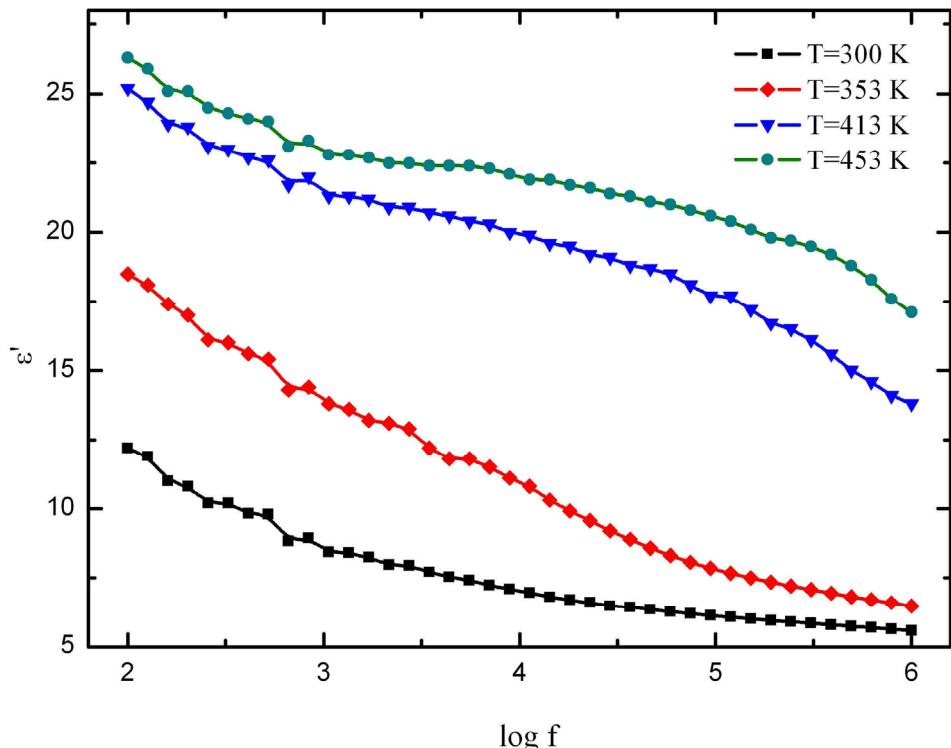
Bitno je naglasiti da su za uzorak sa 8 at.% Bi prikazane vrednosti dielektričnih parametara u intervalu frekvencija od 1 kHz-100 kHz, s obzirom da je zaključeno da je potrebno, u seriji novih merenja, potvrditi verodostojnost dobijenih rezultata u niskofrekventnom intervalu.

Dielektrična propustljivost stakla  $\text{As}_2\text{S}_3$  na sobnoj temperaturi iznosi 8 i ne ispoljava zavisnost od frekvencije sve do  $10^6$  Hz [3]. Prema tome, evidentna je tendencija povećanja vrednosti ovog parametra već sa uvođenjem primesnih atoma u malim koncentracijama u sastav sistema As-S.

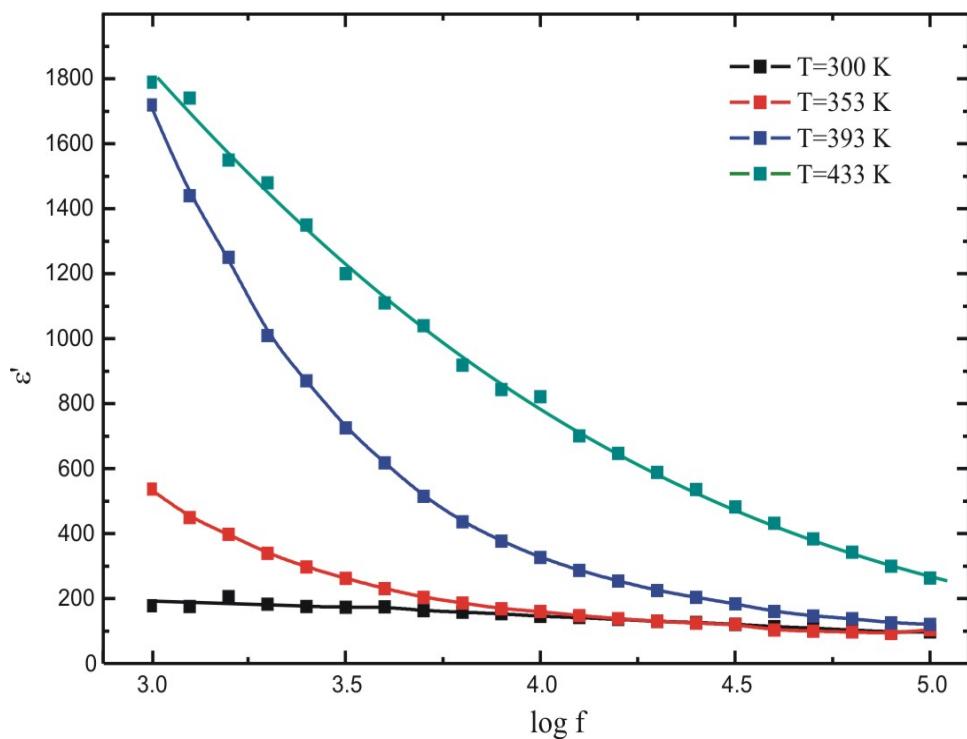
Takođe se uočava pojava frekventne zavisnosti, koja je naročito izražena na višim temperaturama. Porast dielektrične konstante objašnjava se povećanjem koncentracije defektnih stanja u optičkom procepu u okolini Fermi nivoa, odnosno učestalijim preskocima nosilaca nanelektrisanja u defektne stanje.



Slika 4.32. Frekventna zavisnost dielektrične konstante stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



Slika 4.33. Frekventna zavisnost dielektrične konstante stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$



Slika 4.34. Frekventna zavisnost dielektrične konstante stakla  $Bi_8(As_2S_3)_{92}$

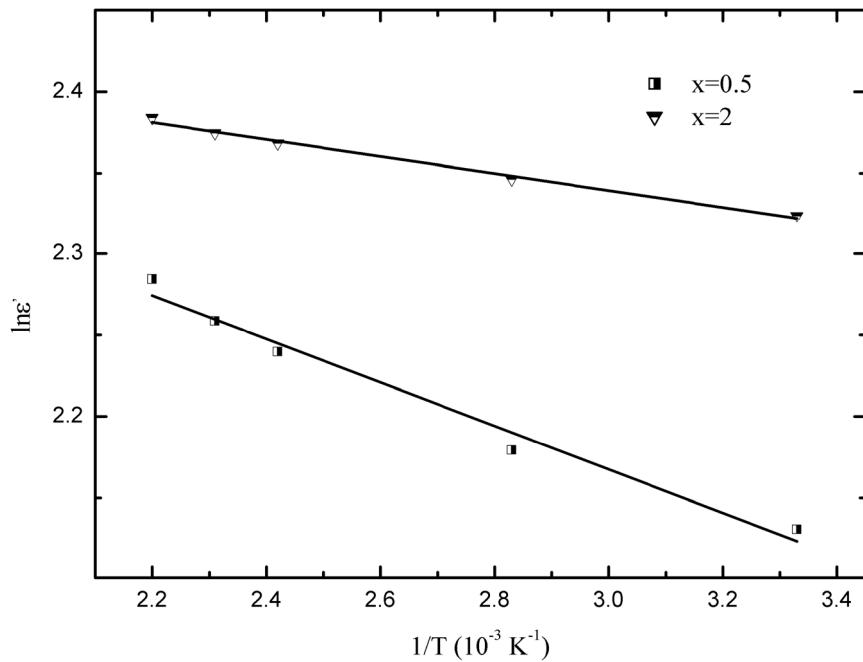
Naročito se zapaža značajno povećanje vrednosti  $\epsilon'$  kod uzorka  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$  u odnosu na stakla sa manjim procentualnim učešćem Bi. Ovaj efekat se, u skladu sa Maksvel-Vagnerovim modelom strukturne uređenosti [150], objašnjava formiranjem velikih dipola metalnih kristalnih centara usled nagomilavanja nosilaca nanelektrisanja na graničnim površinama sredina sa različitom permeabilnošću (metal-amorfna matrica). Polarizacija uspostavljena na ovaj način manifestuje se u visokoj vrednosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka na niskim frekvencijama, a koji se značajno smanjuju sa povećanjem frekvencije[165-167].

Postojanje disperzije u merenom intervalu frekvencija, odnosno primetno opadanje  $\epsilon'$  sa porastom učestanosti polja kod svih ispitivanih uzoraka posledica je otežane orijentacije dipola usled stalnih promena smera polja.

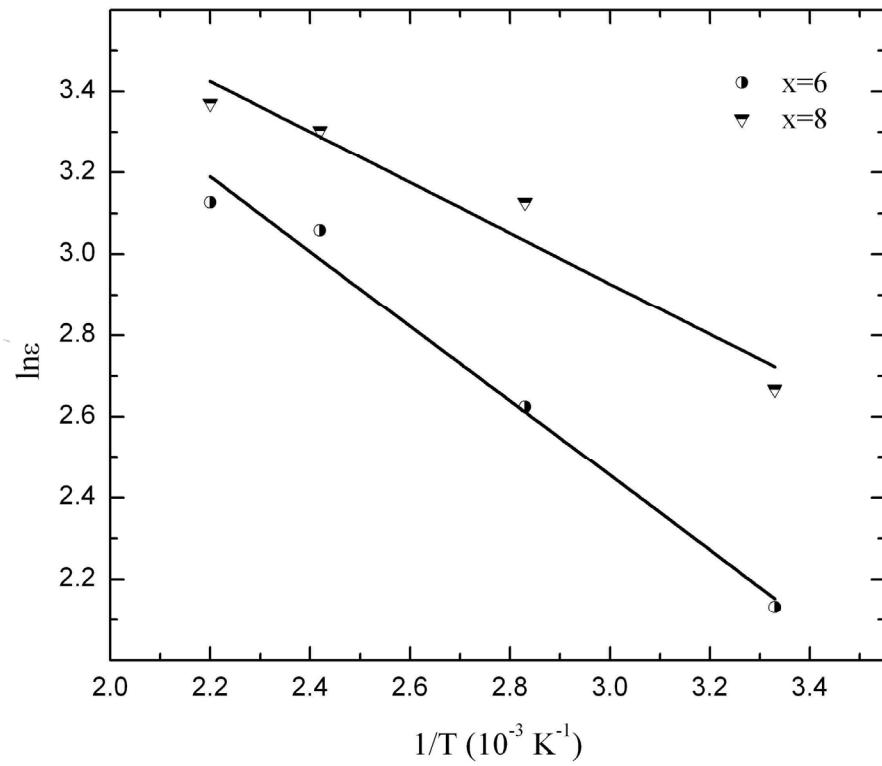
Kao što je već rečeno u uvodnom delu, u zavisnosti od vrste strukturnih jedinica i karaktera hemijskih veza među njima, kao i frekvencije, u halkogenidnim staklima se može uspostaviti više tipova polarizacije. Udeo elektronskog mehanizma u ukupnoj polarizaciji ispitivanih stakala može se proceniti na osnovu relacije  $\epsilon'_\infty = n_\infty^2$  [160] koja važi u optičkoj oblasti. S obzirom da dielektrične propustljivosti uzoraka sa  $x= 0.5$  i  $2$  at.% Bi na sobnim temperaturama teže vrednostima  $8.5$  i  $10.2$  respektivno, na osnovu podataka iz dispezione analize o statičkim indeksima (poglavlje 3.2.) dolazi se do zaključka da elektronska polarizacija kod ovih uzoraka učestvuje sa oko  $78$  odnosno  $72\%$  u ukupnoj polarizaciji. Preostali deo se odnosi na dipolnu i eventualno jonsku polarizaciju, koja se kod ispitivanih stakala ne može zanemariti u prvoj aproksimaciji usled veće polarizabilnosti atoma Bi.

Frekventne zavisnosti ispitivanih stakala na pojedinim temperaturama ilustruju i efekat povećanja dielektrične konstante sa temperaturom, naročito na nižim frekvencijama.

Temperaturska zavisnost dielektrične konstante posledica je činjenice da je orijentaciona polarizacija povezana sa termičkom brzinom molekula, te dipoli ne mogu da se orijentišu na nižim temperaturama [168,169]. Povećanje temperature omogućava lakšu orijentaciju dipola, udeo orijentacione polarizacije u ukupnoj polarizaciji raste, što se odražava i na porast dielektrične konstante [170].



Slika 4.44. Zavisnost  $\ln \epsilon'$  od  $1/T$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$



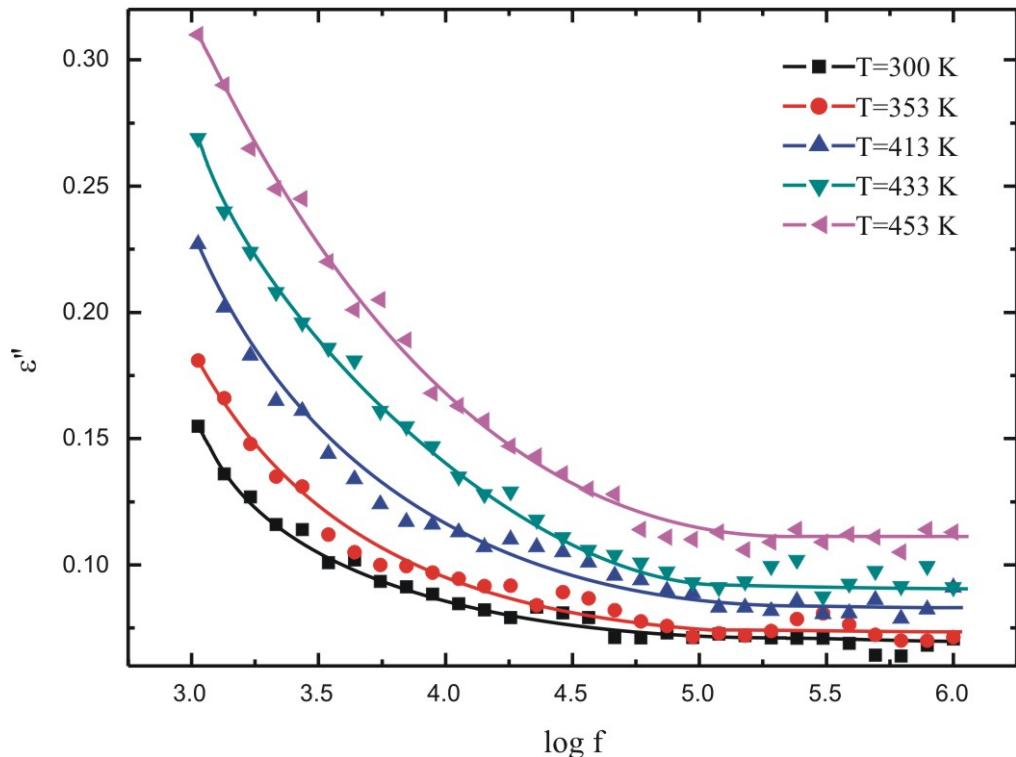
Slika 4.45. Zavisnost  $\ln \epsilon'$  od  $1/T$  stakala sistema  $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Linearna zavisnost funkcije  $\ln \epsilon'$  od temperature, prikazana na slikama 4.44 i 4.45 karakteristična je za sisteme sa molekulskim dipolima za koje važi Debye-eva teorija [161] o zavisnosti viskoznosti od vremena relaksacije. Prema ovoj teoriji,  $\epsilon'$  eksponencijalno raste

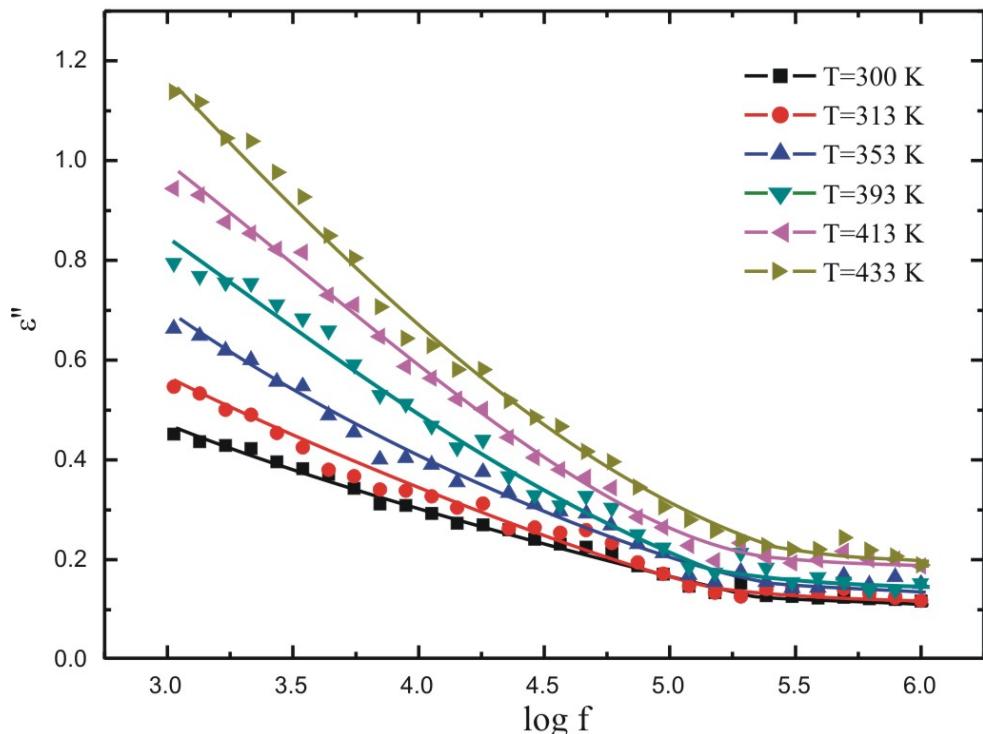
sa temperaturom, te se može zaključiti da se dielektrične osobine stakala sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  mogu uspešno opisati Debye-evom teorijom.

Poreklo molekulskih dipola može biti povezano sa mikro-nehomogenostima u strukturi stakla, velikom polarizabilnošću atoma Bi [171] i sa formiranjem mikroklastera [172]. Kao još jedan izvor molekulskih dipola u halkogenidnim staklima koja sadrže Bi [117], navode se nanelektrisana defektna  $D^+$  i  $D^-$  stanja. U ovom radu je utvrđeno i da egzistencija posebne strukturne uređenosti u vidu postojanja dveju sredina sa različitim permeabilnostima, konkretno u uzorku sa 8 at.% Bi u svom sastavu, takođe može biti uzrok obrazovanja dipola.

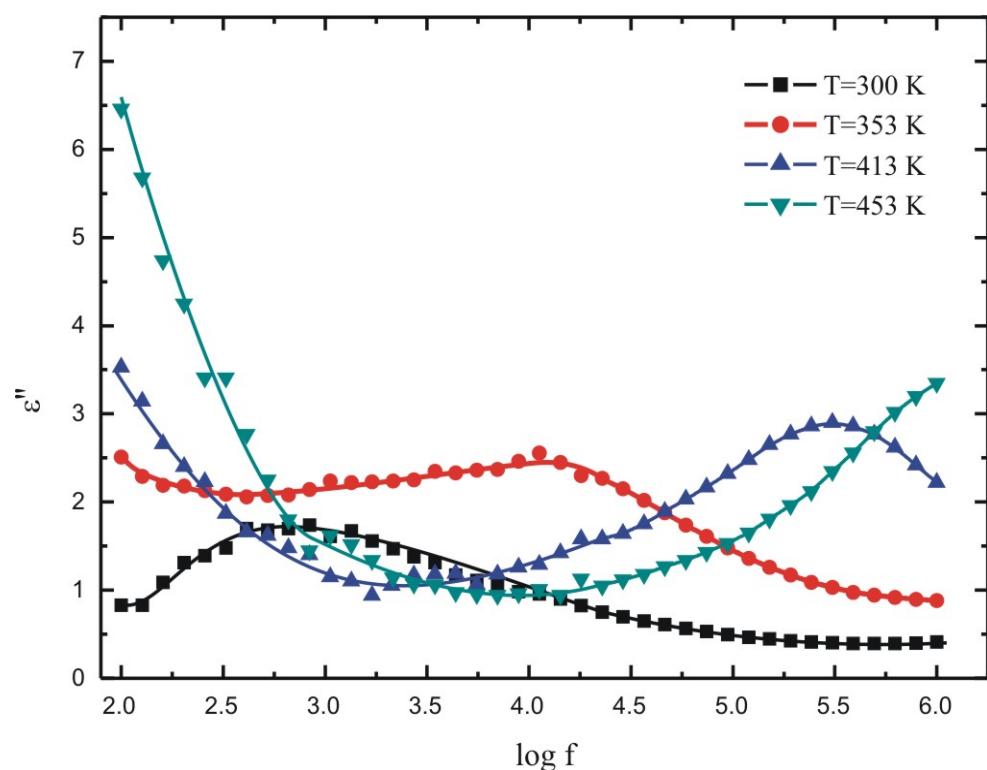
Frekventna zavisnost imaginarnog dela dielektrične propustljivosti ispitivanih stakala na različitim temperaturama prikazana je na slikama 4.46-4.49.



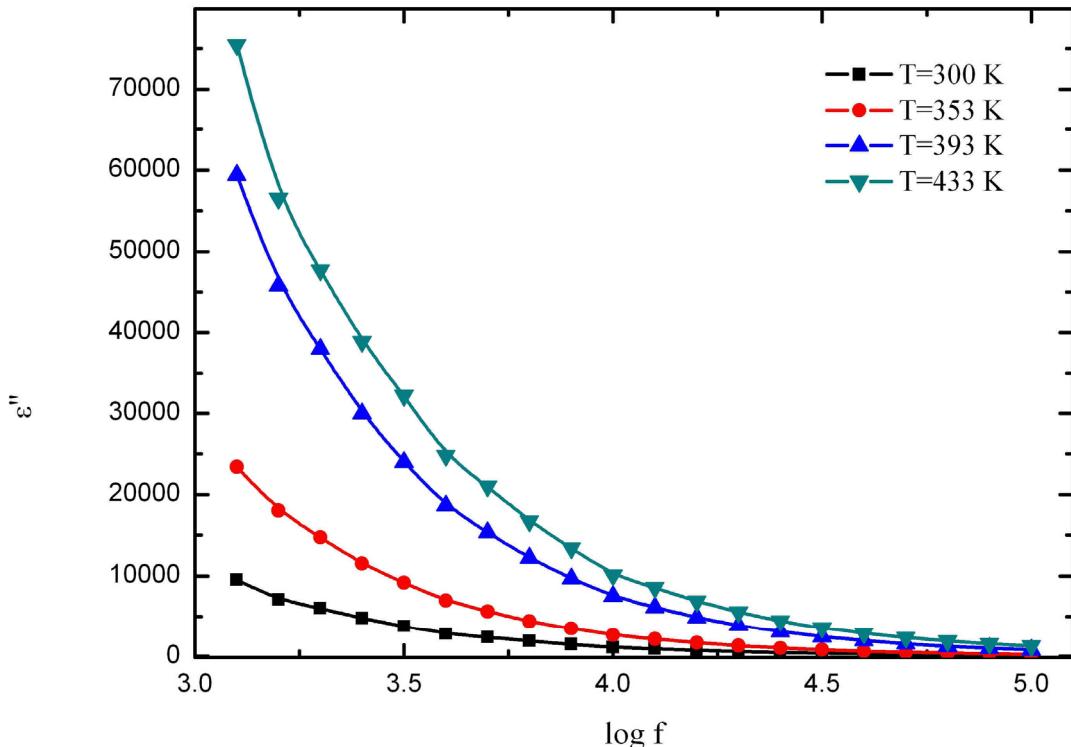
Slika 4.46. Frekventna zavisnost faktora gubitaka stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



Slika 4.47 Frekventna zavisnost faktora gubitaka stakla  $Bi_2(As_2S_3)_{98}$



Slika 4.48. Frekventna zavisnost faktora gubitaka stakla  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$

Slika 4.49. Frekventna zavisnost faktora gubitaka stakla  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$ 

Može se primetiti da se vrednost faktora gubitaka  $\epsilon''$  povećava sa temperaturom u merenom intervalu frekvencija kod svih ispitivanih uzoraka. Ovakvo ponašanje je i očekivano, jer je na većim temperaturama otežana orientacija dipola u smeru promene polja (usled povećanja kinetičke energije), a veći je i otpor viskozne sredine.

Takođe se uočava da faktor gubitaka značajno raste i sa povećanjem udela Bi. S obzirom da dielektrični gubici u staklu zavise od broja lokalizovanih stanja, može se zaključiti da koncentracija defektnih stanja raste sa povećanjem sadržaja Bi u sistemu  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ . S druge strane, očigledan skok u vrednosti faktora gubitaka i za nekoliko redova veličine kod uzorka sa 8 at.% Bi na niskim frekvencijama objašnjava se dominacijom polarizacije na graničnim površinama i time dužim kanalima provodljivosti.

Prema Quintini-evom dipolarnom modelu dielektrične disperzije [173], a koji se zasniva na Elliot-ovoј ideji [147] o preskocima nosilaca nalektrisanja između D stanja, za svaki par stanja  $D^+$  i  $D^-$  se prepostavlja da formiraju dipol čije relaksaciono vreme zavisi od sopstvene energije aktivacije [43], a koja je određena visinom potencijalne barijere preko koje nosioci nalektrisanja vrše preskoke [174]. Prema ovom modelu, faktor dielektričnih gubitaka na odgovarajućoj temperaturi i frekvenciji opisan je relacijom:

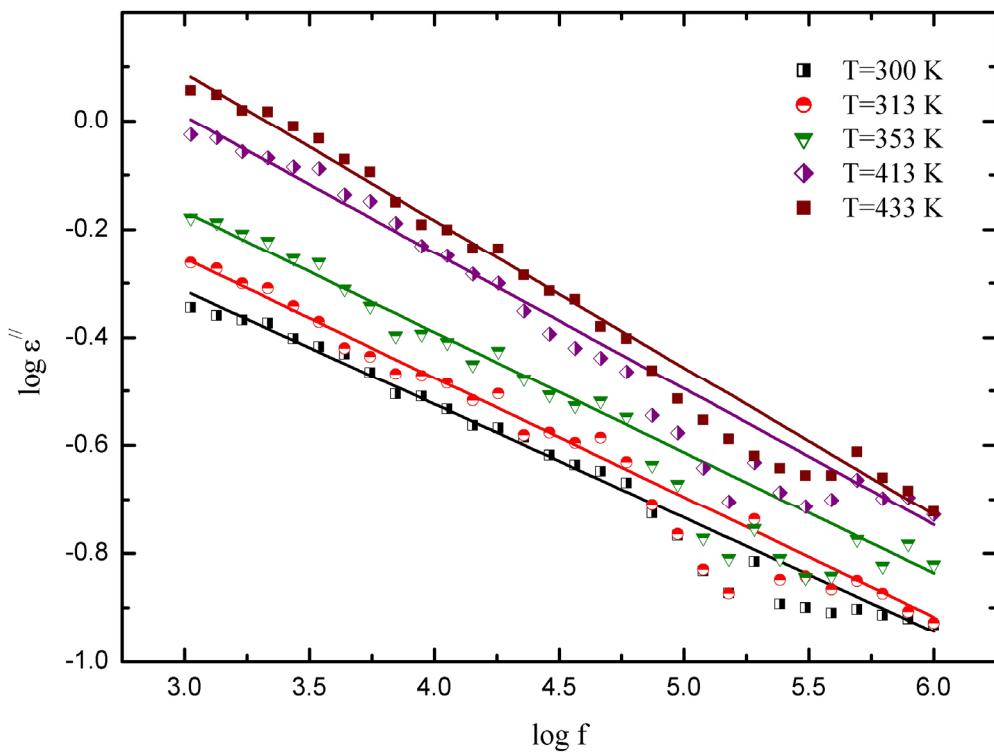
$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) 2\pi^2 N \left( \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0} \right)^3 k T \tau_o^m W_M^{-4} \omega^m \quad (4.46.)$$

gde je  $m$  snaga ugaone frekvencije, definisana izrazom:

$$m = -\frac{4kT}{W_M} \quad (4.47.)$$

$n_0$  je broj elektrona koji vrše preskoke,  $N$ -koncentracija lokalizovanih stanja,  $W_M$  predstavlja energiju koju je potrebno uložiti za prenošenje elektrona iz datog elektronskog stanja u beskonačnost,  $\varepsilon_0$  i  $\varepsilon_\infty$  su statička i optička dielektrična konstanta respektivno, a  $\tau_0$  je vreme relaksacije.

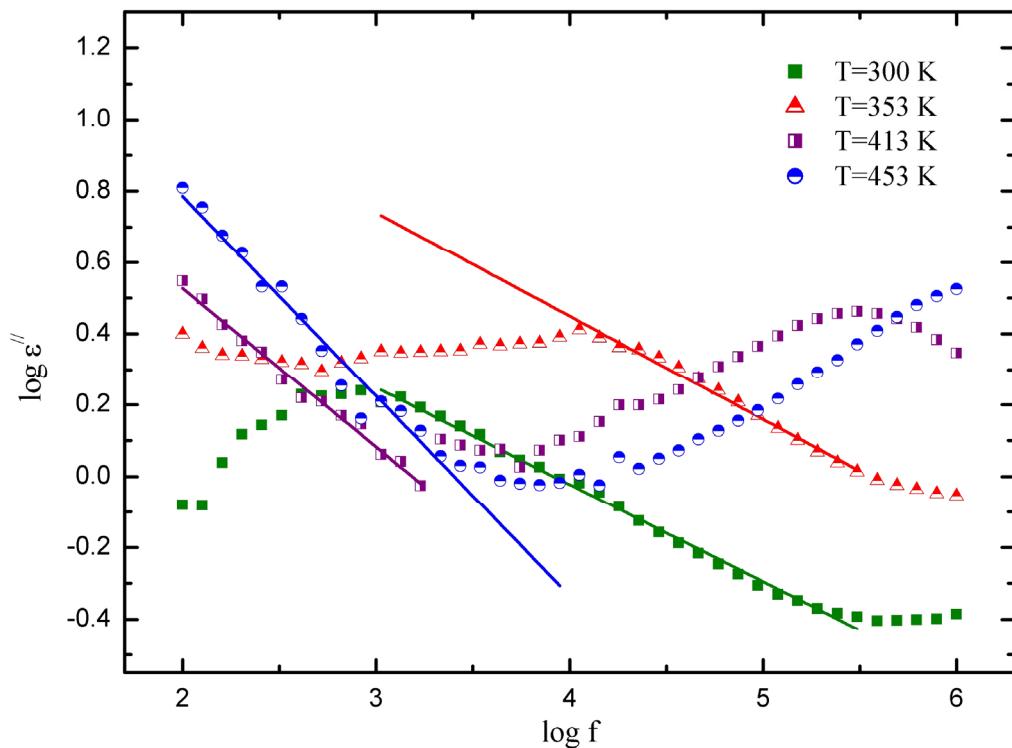
Na slikama 4.50-4.52 predstavljene su zavisnosti  $\log \varepsilon'' = f(\log f)$  za stakla sa  $x=2, 6$  i  $8$  at.% Bi. Iz nagiba ovih linearnih zavisnosti moguće je odrediti parametar  $m$ , a potom i  $W_M$  na osnovu relacije (4.47). Dobijene vrednosti prikazane su u tabelama 4.3, 4.4 i 4.5.



Slika 4.50. Zavisnost  $\log \varepsilon''$  od  $\log f$  stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$

Tabela 4.3. Vrednosti parametara  $m$  i  $W_m$  za staklo  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$

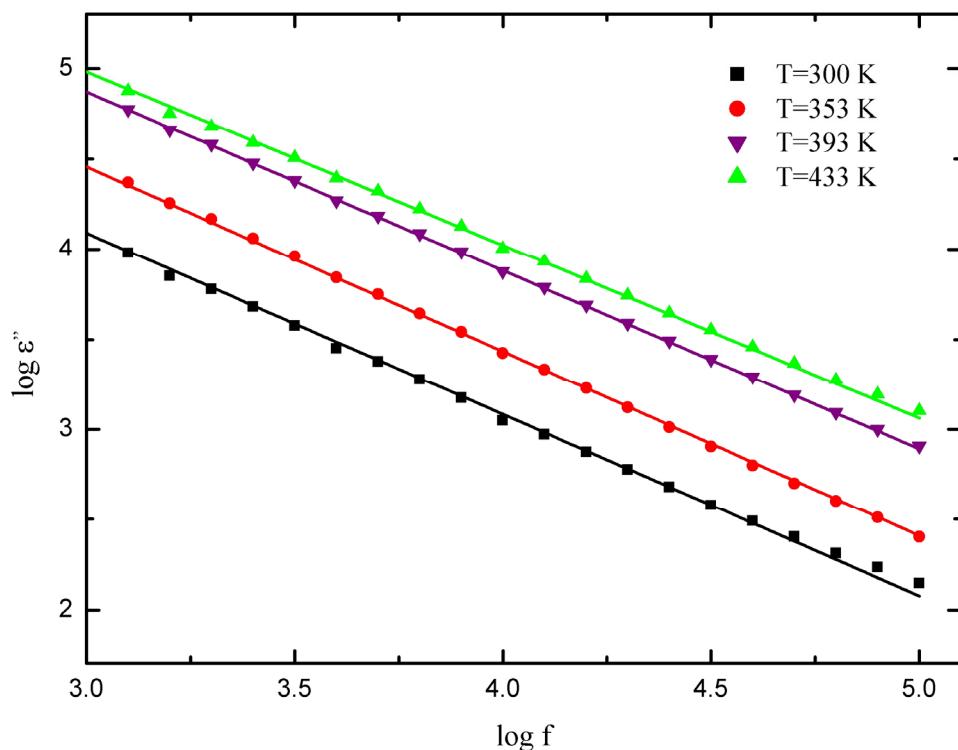
$T$ (K)	$m$	$W_M$ [eV]
300	-0.210	0.49
313	-0.221	0.49
353	-0.223	0.54
413	-0.252	0.57
433	-0.272	0.55

Slika 4.51. Zavisnost  $\log \varepsilon''$  od  $\log f$  stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$ 

Ponašanje  $\varepsilon''$  sa frekvencijom stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  (slike 4.48 i 4.51) ukazuje na prisustvo dve vrste procesa koji kontrolišu mehanizam dielektričnog ponašanja u ovom uzorku. Prvi tip procesa aktuelan je u celom frekventnom intervalu na nižim temperaturama, odgovoran je opadanje parametara  $m$  i  $s$  i u skladu je sa mehanizmom CBH modela. Drugi proces se javlja na višim temperaturama, u frekventnom intervalu 10 kHz -1 MHz, sa tendencijom povećanja opsega ovog intervala sa povećanjem temperature. Odgovoran je za povećanje parametara  $m$  i  $s$  a posledica je smanjenja gustine defektnih stanja usled konverzije bipolaronskih stanja ( $D^+$ ,  $D^-$ ) u jednopolaronska stanja  $D^0$ . Manifestuje se u smanjenju visine potencijalne barijere  $W_M$  na višim temperaturama (tabela 4.4.)

Tabela 4.4. Vrednosti parametara  $m$  i  $W_M$  za staklo  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$ 

$T$ (K)	$m$	$W_M$ [eV]
300	-0.272	0.38
353	-0.290	0.419
413	-0.445	0.32
453	-0.560	0.28



Slika 4.52. Zavisnost  $\log \epsilon''$  od  $\log f$  stakla  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$

Tabela 4.5. Vrednosti parametara  $m$  i  $W_m$  za staklo  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$

$T\text{ (K)}$	$m$	$W_M\text{ [eV]}$
300	-1.024	0.10
353	-1.025	0.12
393	-0.999	0.14
413	-0.990	0.14
433	-0.961	0.16

Prezentovani rezultati za uzorke sa  $x=2$  i  $8$  at.% Bi kao i za uzorak sa  $x=6$  at.% Bi na nižim frekvencijama su dakle u saglasnosti sa Quintini-evom teorijom dielektrične disperzije.

Parametar  $m$  je negativan kod svih uzoraka i opada sa povećanjem temperature kod uzorka sa  $x=2$  i  $8$  at.% Bi, kao što predviđa Quintini-eva teorija.

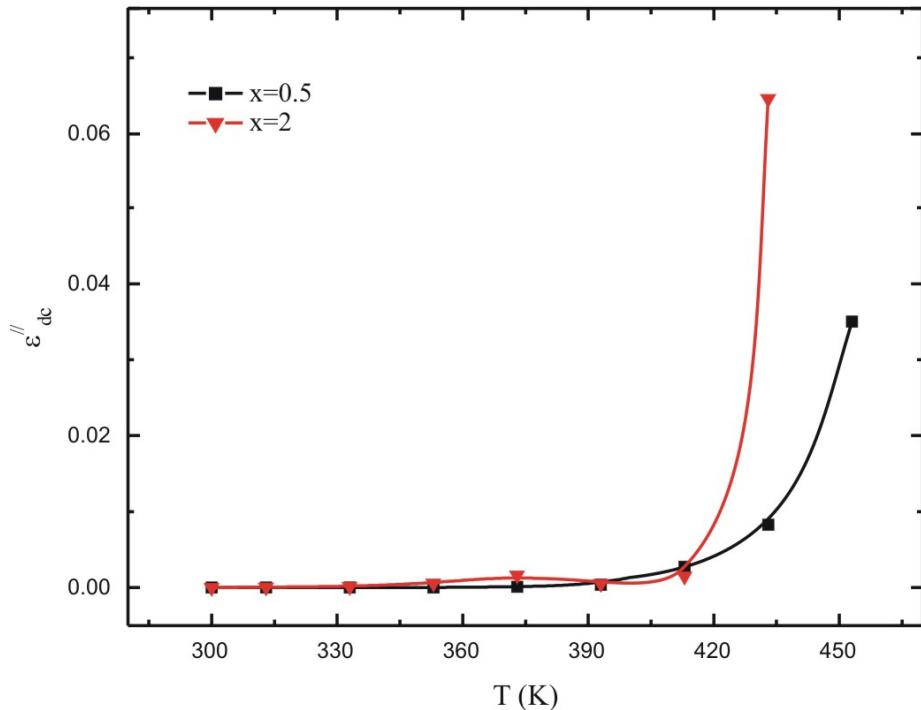
Primećuje se da se energija aktivacije  $W_M$  smanjuje sa povećanjem udela Bi, naročito kod uzorka sa  $8$  at.% Bi. Ovaj efekat se objašnjava formiranjem većeg broja slobodnih nosilaca nanelektrisanja u procepu sa povećanjem sadržaja Bi, što je u saglasnosti sa rezultatima merenja naizmenične elektroprovodnosti ovog uzorka, gde je konstatovano

aktivno učešće metalnih kristalnih centara u transportnim procesima. S druge strane, mala vrednost  $W_M$  ukazuje na široku oblast lokalizovanih stanja, što pokazuje da su dielektrična merenja stakla  $\text{Bi}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$  u saglasnosti sa rezultatima merenja provodljivosti u *dc* režimu.

Slične vrednosti visine potencijalne barijere zapažene su i kod drugih halkogenidnih stakala [175-177].

Promena faktora dielektričnih gubitaka sa temperaturom može biti objašnjena prema Stevels-u [178], koji je razložio relaksacione pojave na tri dela. Naime, dielektrični gubici u materijalu koji se javljaju pri njegovom termičkom tretmanu posledica su tri doprinos-a: termički aktivirane relaksacije slobodno rotirajućih dipola Debye-evog tipa, električne provodljivosti usled elektron-fonon interakcije na višim temperaturama i vibracionih gubitaka. Udeo gubitaka koji su posledica Džulovog efekta može se proceniti pomoću relacije [179-181]:

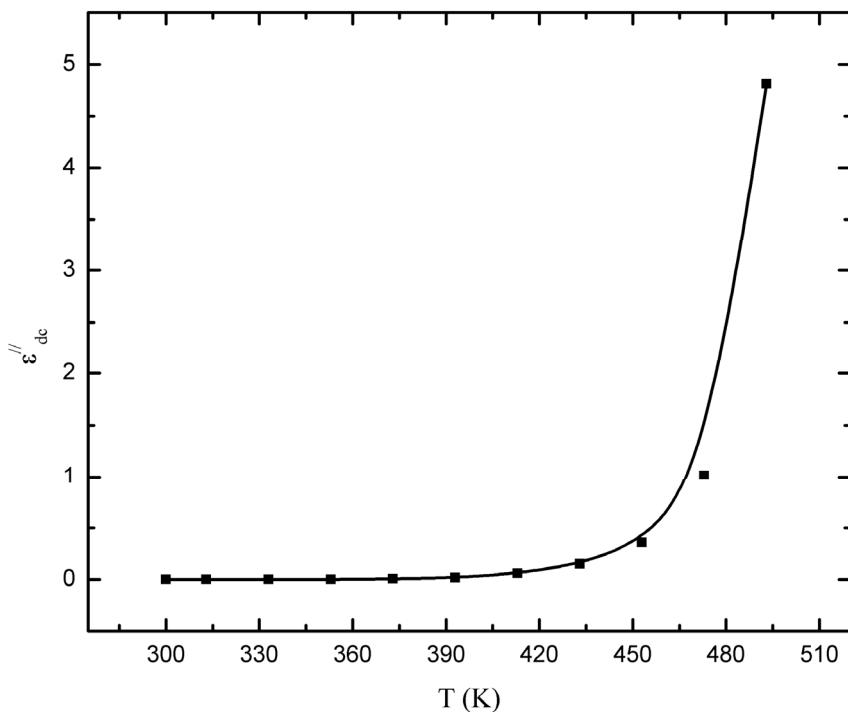
$$\varepsilon_{DC}^{\parallel} = \sigma_{DC} / \omega \varepsilon_0 \quad (5.31.)$$



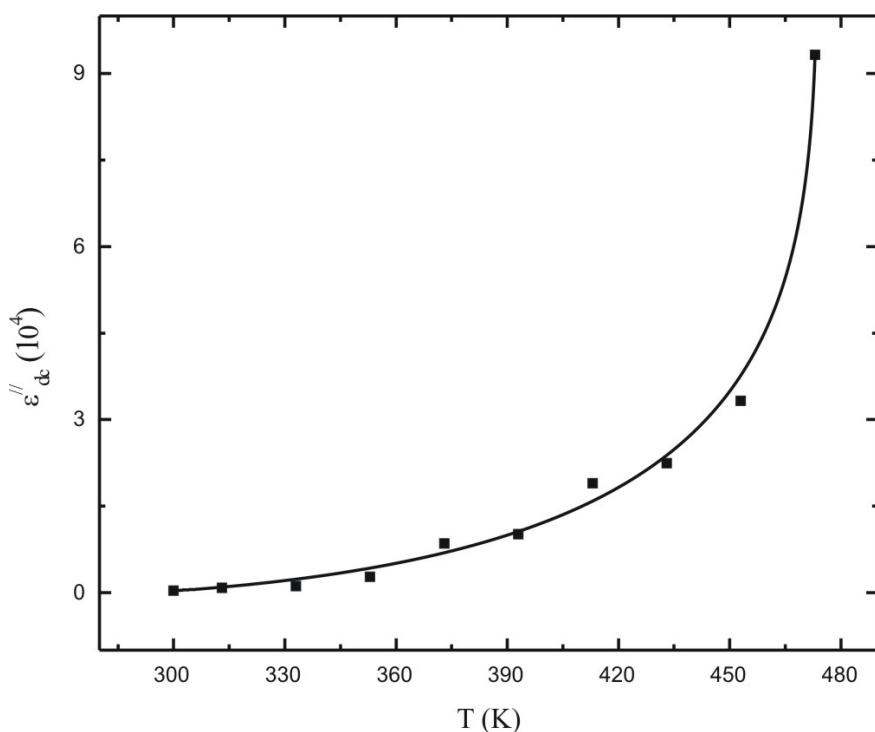
Slika 4.53. Temperaturska zavisnost dc faktora gubitaka stakala  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Faktor gubitaka usled provođenja u funkciji od temperature za ispitivana stakla pri frekvenciji od 10 kHz predstavljen je na slikama 4.53-4.55. Džulovski gubici uzoraka sa  $x=0.5$  i  $2$  at.% Bi prikazani su zajedno, a za uzorke sa  $x=6$  i  $8$  at.% Bi pojedinačno, s obzirom na veliku razliku u vrednostima.

Iako ovi gubici rastu sa povećanjem temperature kao što se i očekuje, njihova brojna vrednost je u poređenju sa ukupnim gubicima uzoraka sa  $x=0.5, 2, 4$  i  $6$  at.% Bi mala, pa se može zaključiti da dielektrični gubici ovih stakala najvećim delom potiču od dipolnog mehanizma.



Slika 4.54. Temperaturska zavisnost dc faktora gubitaka stakala  $Bi_6(As_2S_3)_{94}$



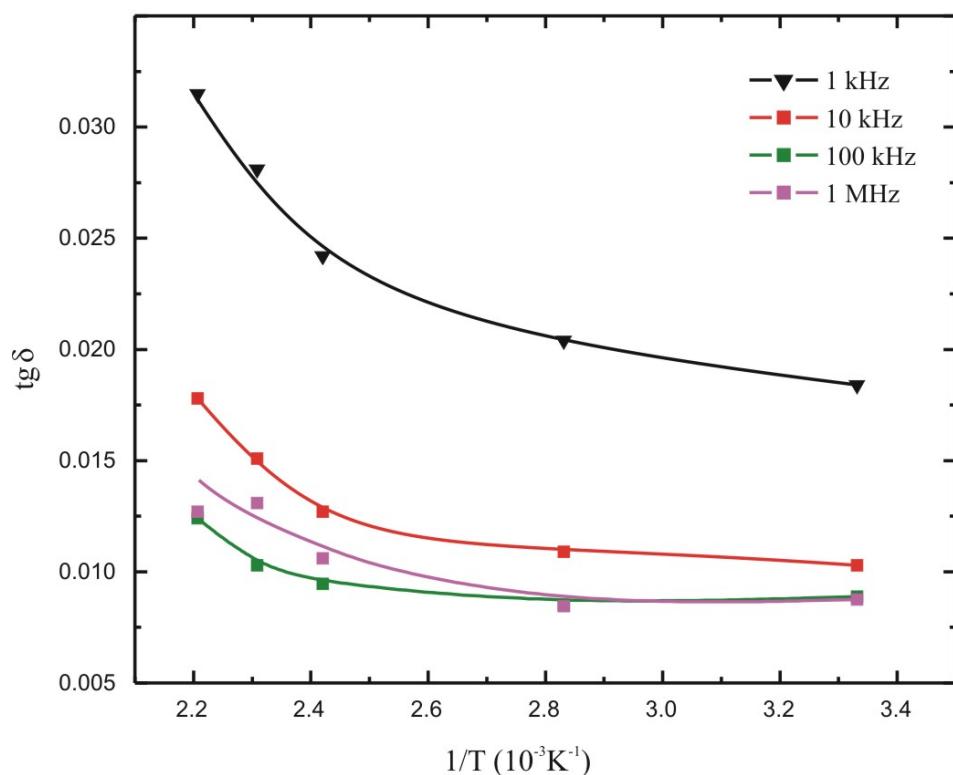
Slika 4.55. Temperaturska zavisnost dc faktora gubitaka stakala  $Bi_8(As_2S_3)_{92}$

Međutim, kod stakla sa najvećim udelom Bi, *dc* gubici očekivano predstavljaju dominantan faktor u ukupnim gubicima.

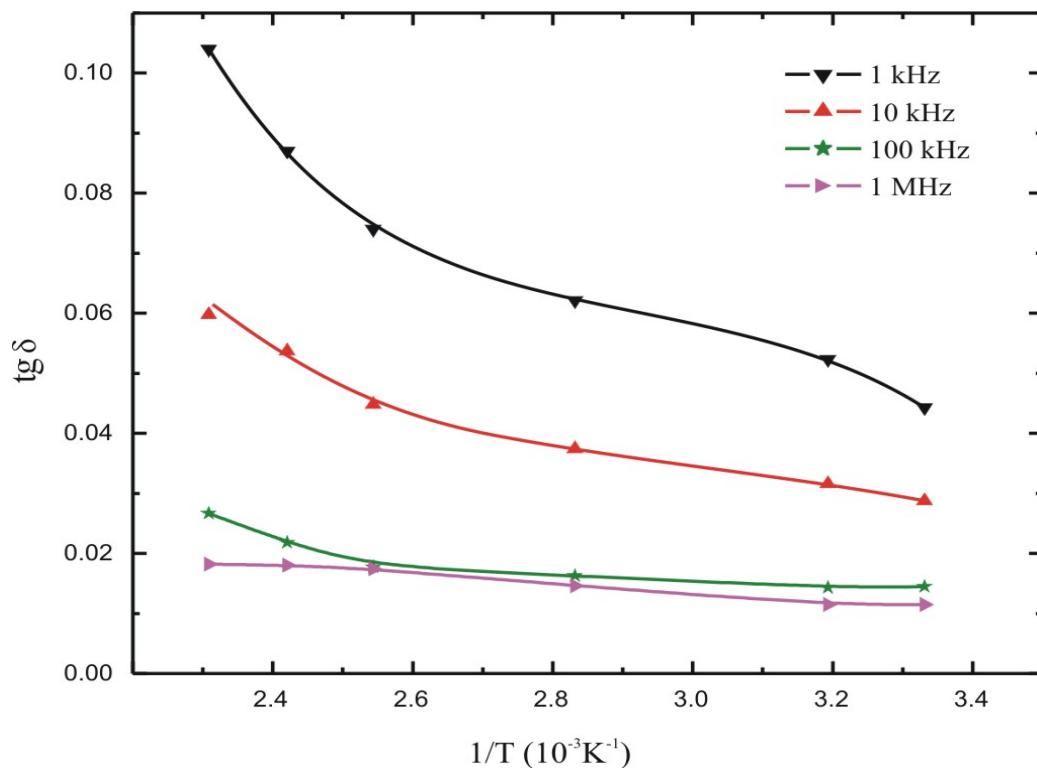
Dielektrični gubici koji potiču od dipolnog mehanizma dostižu maksimum na izvesnoj temperaturi usled delovanja dva, po dejstvu suprotna efekta: rasta temperature koji dovodi do smanjenja orijentisanosti dipola u pravcu polja i sa druge strane, pada viskoznosti koji utiče na smanjenje energije za savlađivanje otpora sredine.

Na slikama 4.56-4.59 prikazane su temperaturske zavisnosti tangensa gubitaka ispitivanih stakala.

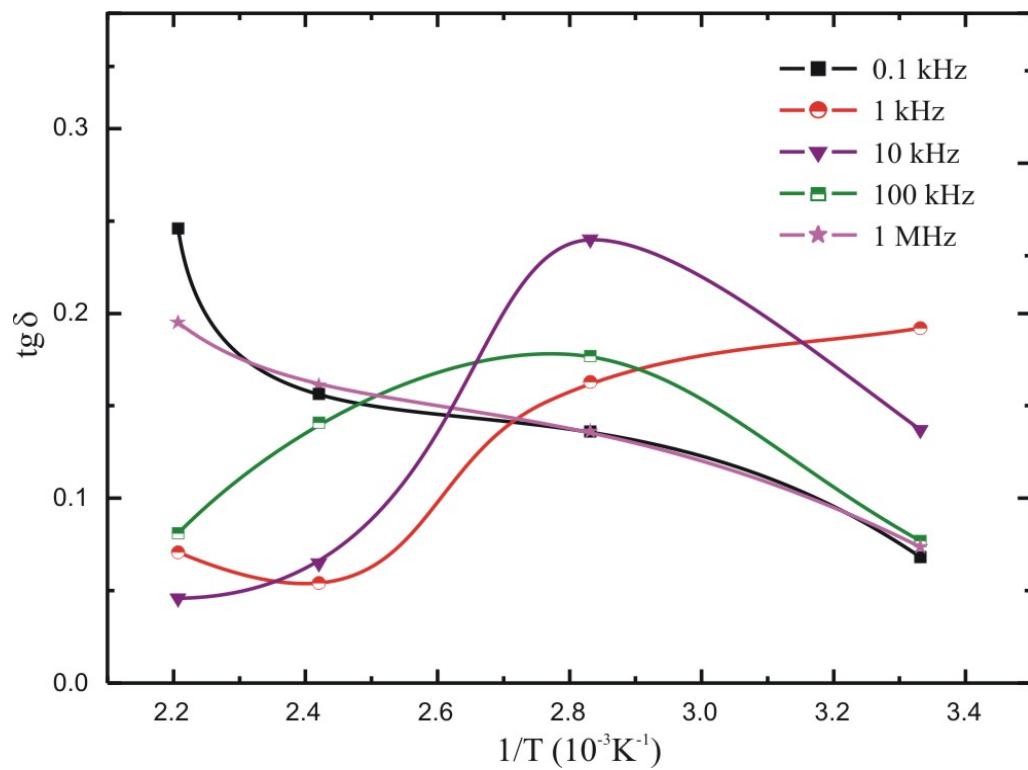
Kod uzoraka sa 0.5 i 2 at.% Bi primećuje se promena u nagibu krive tangensa gubitaka sa povećanjem temperature., a kod stakala sa većim sadržajem Bi uočavaju se i maksimumi na pojednim frekvencijama odnosno temperaturama.



Slika 4.56. Zavisnost  $\text{tg } \delta$  od  $T$  stakla  $\text{Bi}_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{99.5}$



Slika 4.57. Zavisnost  $\text{tg } \delta$  od  $T$  stakla  $\text{Bi}_2(\text{As}_2\text{S}_3)_{98}$



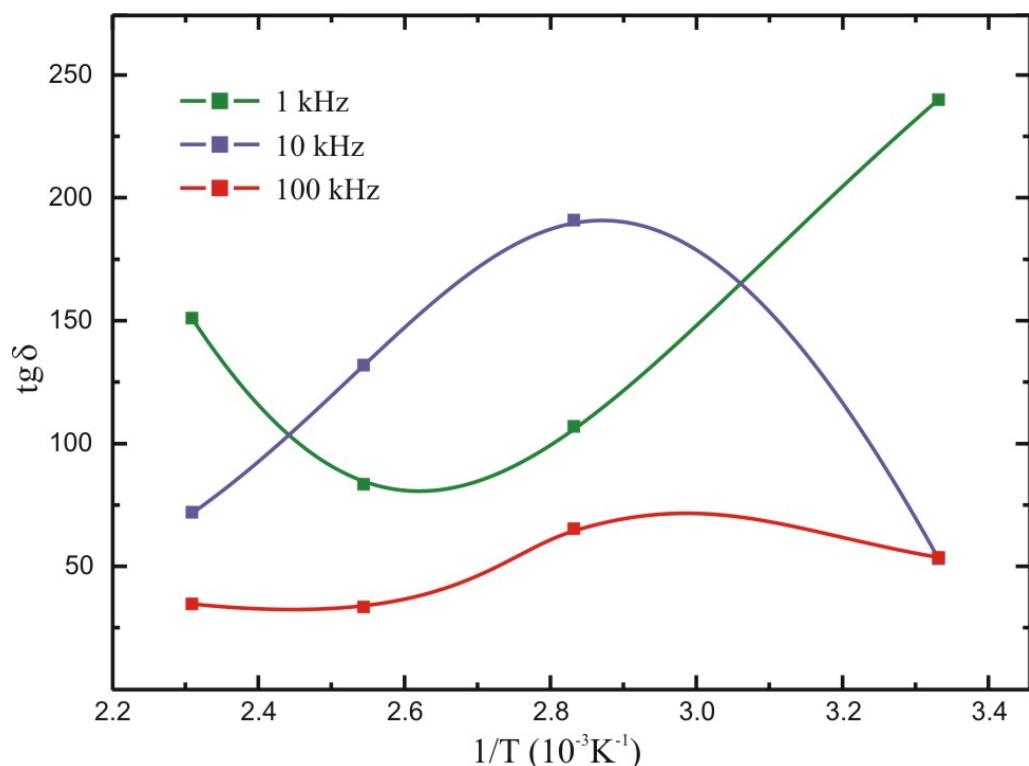
Slika 4.58. Zavisnost  $\text{tg } \delta$  od  $T$  stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$

Ovo je omogućilo da se za za staklo sa 6 at.% Bi odredi distribucija vremena relaksacije  $\tau$  dipola na različitim temperaturama (tabela 4.6.).

**Tabela 4.6.** Relaksacioni parametri stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$

$T(\text{K})$	$\omega_M$ (kHz)	$\tau$ (s)
300	6.470	$1.54 \cdot 10^{-4}$
353	17.298	$9.21 \cdot 10^{-6}$
413	429.536	$3.7 \cdot 10^{-7}$

Smanjenje vrednosti maksimuma tangensa gubitaka stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{94}$  na višim frekvencijama ukazuje na promenu koncentracije nakelektrisanih defektnih stanja i potvrđuje zaključke o postojanju dva procesa koja kontrolišu mehanizam električnog i dielektričnog ponašanja ovog stakla.



*Slika 4.59. Zavisnost  $\text{tg } \delta$  od  $T$  stakla  $\text{Bi}_6(\text{As}_2\text{S}_3)_{92}$*

## Zaključak

Predmet ovog eksperimentalnog rada bilo je izučavanje relevantnih fizičkih osobina trokomponentnih halkogenidnih stakala iz sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ . Namena je prvenstveno bila da se ispita i analizira uticaj primesnih atoma Bi na fizičke karakteristike binarne matrice  $\text{As}_2\text{S}_3$ . U tu svrhu, kao reprezentativni predstavnik sistema navedene opšte formule izabrana je serija  $x=0.5, 2, 4, 6, 8$  i  $10$  at.% Bi.

Gustina stakala određena je metodom hidrostatičkih terazija i njene vrednosti se, u zavisnosti od sadržaja bizmuta, menjaju u intervalu od  $3150 \text{ kg/m}^3$  do  $4215 \text{ kg/m}^3$ .

Provera amorfnosti ispitivanih uzoraka izvršena je vizuelno, optički i rendgenski. Pritom je potvrđena strukturalna neuređenost stakala sa  $x=0.5, 2, 4$  i  $6$  at.% Bi u svom sastavu. Kod stakala sa  $x=8$  i  $10$  at.% Bi registrovani su kristalni centri tipa Bi, As i  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

U okviru termičkih istraživanja izvršena je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija stakala. Ova tehnika omogućava detekciju predkristalizacionih i kristalizacionih procesa, kao i određivanje karakterističnih temperatura i energija koji se odnose na pomenute fazne transformacije. Metodom onset tačka određene su temperature razmekšavanja kao i zavisnost ovog parametra od sastava sistema. Takođe je, direktnom metodom, određena promena topotnog kapaciteta u oblasti razmekšavanja i zaključeno je da ova veličina ne ispoljava neku značajniju zavisnost od sastava. Procesi kristalizacije registrovani su samo kod stakala sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi iz ispitivane serije. Stoga su ovi uzorci termički tretirani pri različitim brzinama grejanja. Uočen je trend pomeranja efekata na temperaturskoj skali ka višim temperaturama sa povećanjem brzine skeniranja. Kinetičkom analizom kristalizacionih procesa ovih uzoraka prema različitim metodama određeni su bitni termički parametri, poput energije aktivacije kristalizacije i dimenzionalnosti rasta. Utvrđeno je da se radi o pretežno površinskoj kristalizaciji kod oba uzorka. U okviru analize predkristalizacionih procesa uzoraka sa  $x=4$  i  $6$  at.% Bi određena je zavisnost temperature transformacije stakla od brzine skeniranja, energija aktivacije kao i indeks "lomljivosti", prema čijoj vrednosti su ova dva stakla svrstana u grupu kinetički slabih rastopa. Na osnovu karakterističnih temperatura faznih transformacija pomenuta dva uzorka izvršena je procena njihove termičke stabilnosti. Zaključeno je da je staklo sa manjim udalom bizmuta termički stabilnije.

Optička ispitivanja su izvršena na staklima sa  $x=0.5, 2$  i  $4$  at.% Bi u svom sastavu, a obuhvatila su merenja transparencije i disperzije indeksa prelamanja. Spektri transparencije poslužili su za procenu apsorpcionih koeficijenata, na osnovu kojih su određene širine optičkog procepa i širine oblasti lokalizovanih stanja u repovima zona. Utvrđeno je da se parametar  $E_g$  značajno smanjuje sa uvođenjem primesnih atoma Bi u osnovnu matricu

$\text{As}_2\text{S}_3$ . Najveći efekat povećanja neuređenosti strukture osnovne matrice usled formiranja novih, defektnih stanja primećen je kod uzorka sa najmanjim sadržajem Bi. Smanjenje optičkog procepa pri većim koncentracijama Bi tumačeno je obrazovanjem primesne zone u optički zabranjenoj zoni.

Merenja disperzije indeksa prelamanja pokazala su povećanje ovog parametra sa udelom Bi (od 2.42 do 2.83). Ponašanje indeksa prelamanja analizirano je prema tri modela i utvrđena je zadovoljavajuća korelacija između eksperimentalnih podataka i analitičkih krivih, kao i između pojedinih parametara disperzionih modela. Sem toga, određeni su i odgovarajući disperzioni parametri, čije vrednosti pružaju informacije o uticaju strukture na indeks prelamanja.

Merenja električnih osobina stakala sistema Bi-As-S izvršena su u dva režima: jednosmernom i naizmeničnom. U okviru merenja dc provodljivosti uočeno je povećanje provodljivosti i za nekoliko redova veličine sa povećanjem sadržaja Bi, praćeno smanjenjem aktivacione energije i sve većim učešćem lokalizovanih stanja u transportnim procesima. Frekventna zavisnost provodljivosti konstatovana je kod svih uzoraka u merenom opsegu frekvencija, sem kod uzorka sa 8 at.% Bi, gde se ista javlja tek na višim frekvencijama, što je prema Koopsovom modelu, a u skladu sa Maksvel-Vagnerovim modelom strukturne uređenosti objašnjeno učešćem kristalnih centara Bi u transportnim procesima. Vrednosti energije aktivacije, odredene iz termičke zavisnosti ac provodljivosti, ukazale su na dominaciju mehanizma preskoka nosilaca nanelektrisanja sa promenjivom dužinom skoka kod uzorka sa 0.5 i 2 at.% Bi, odnosno preskoka između defektnih stanja u okolini Fermi nivoa kod uzorka sa 6 i 8 at.% Bi. Sem toga, kod poslednja dva uzorka konstatovana je egzistencija jednopolaronskog i bipolaronskog mehanizma provođenja.

Dielektrična svojstva stakala sistema Bi-As-S okarakterisana su preko merenja dielektrične konstante i faktora gubitaka. Konstatovano je značajno povećanje ovih parametra po uvođenju Bi u binarnu matricu. Naročito je zapažen skok vrednosti dielektričnih parametara na nižim frekvencijama kod uzorka sa 8 at.% Bi, usled polarizacije na graničnim površinama kristalni metalni centar-amorfna matrica. Izvršena je procena udela elektronskog mehanizma u ukupnoj polarizaciji. Zaključeno je da povećanje gubitaka sa povećanjem temperature najvećim delom potiče od dipolnog mehanizma. Frekventna zavisnost faktora gubitaka objašnjena je u skladu sa Quintini-evim dipolarnim modelom dielektrične disperzije. Manje vrednosti visine potencijalne barijere kod stakala sa većim udelom Bi ukazuju ne samo na povećanje oblasti lokalizovanih stanja i već i na povećanje koncentracije slobodnih nosilaca nanelektrisanja, a što je u skladu sa zaključcima izvedenih na bazi merenja električnih karakteristika.

## Literatura

- [1] А.И. Попов, В.А. Воронцов, , И.А. Попов, *Физика и техника полупроводников*, 35, 6, (2001), 665
- [2] З.У. Борисова, *Химия стеклообразных полупроводников*, ЛГУ, Ленинград, (1972)
- [3] M.A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, 2000
- [4] H. Schumann: *In Metallographie*, VEB Dent. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1975)
- [5] www.amorphous.materials.com
- [6] Б.Т. Коломиец, Н.А Горюнова, В.П Шило Стеклообразное состояние в халькогенидах.-В кн.: „Стеклообразное состояние“. Москва; Изд-во АН СССР, 456-460, (1960).
- [7] M.H.R.Lankhorst, J.Non-Cryst. Solids, 297, 210, (2002)
- [8] D.J.E. Mullen, W. Nowacki, Z. Kristall.,136, 48,(1972)
- [9] N. Morimoto, X-Rays, 5, 115,(1949)
- [10] A.A. Вайполин, А.А. Порай-Кошиц, *Физика твердого тела*, 5, 1, 246, (1963)
- [11] A.K. Agnihotri, A. Kumar, A.N. Nigam, J. Non-Cryst. Solids 101 127, (1988)
- [12] V.D. Das, P.J. Lakshmi, Phys. Rev. B 37, 720, (1988)
- [13] N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, A.S. Abd-El-Halim, M.M. Hafiz, J. Non-Cryst. Solids 128, 269, (1991)
- [14] G. Štrbac, *Tehnologija dobijanja i karakterizacija nekristalnih poluprovodnika iz sistema Sb(As)-S-I*, Novi Sad (2007)
- [15] В.А.Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов, *Континуальная теория дефектов*, ЛГУ, Ленинград, (1986)
- [16] user com, Information for users of Mettler Toledo Thermal Analysis systems, (1998, 1999, 2003)
- [17] J. Jackle, Philos. Mag. B, 56, 113 (1987)
- [18] W.A. Johnson, K.F. Mhl, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Egrs., 135, 315, (1981)
- [19] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103, (1939)
- [20] M. Avrami, J. Chem. Phys. 8, 212, (1940)
- [21] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177, (1941)
- [22] S. Ranganathan, M. Von Heimendahl, J. Mat. Sci. 16, 2401. (1981)
- [23] M. Von Heimendahl, G. Kuglstatter, J. Mat. Sci. 16, 2405, (1981)
- [24] H.E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stan. 57, 217, (1956)
- [25] Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K., J. Non-Cryst. Solids, 88, 11, (1986)
- [26] Matusita K., Sakka S., Phys. Chem. Glasses, 20, 81, (1979)
- [27] Augis J.A., Bennett J.E., J. Therm. Anal., 13, 283, (1978)
- [28] Matusita K., Sakka S., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 59, 159, (1981)
- [29] Matusita K., Tashiro M., Phys. Chem. Glasses, 14, 77, (1973)
- [30] Matusita K., Komatsu T., Yokota R., J. Mater Sci., 19, 291, (1984)
- [31] Ozawa T., Polymer, 12, 150, (1971)
- [32] Ozawa T., Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 1881, (1965)
- [33] J. Colemenero, J.M. Barandiaran, J. Non-Cryst. Solids 30, 263, (1978)
- [34] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177, (1941)
- [35] L.A. Wahab, S.A. Fazek, A.H. Ashour, Materials Chemistry and Physics 68, 272-277, (2001)
- [36] L.A. Wahab, K. Sedeek, A.Adam, Materials Chemistry and Physics 59, 232-236, (1999)
- [37] Gao Y.Q., Wang W., J. Non-Cryst. Solids, 81, 129, (1986)
- [38] J. Vazquez, P.L. Lopez-Alemany, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Mater. Chem. Phys. 57, 162, (1998)
- [39] M.M. A. Imran, D. Bhandari, N.S. Saxena, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 65, 257-274, (2001)
- [40] S.R. Joshi, A. Pratap, N.S. Saksena, M.P. Saksena, A. Kumar, J. Mat. Sci. Lett., 13 , 77, (1994)

- [41] M.S. Iovu, S.D. Shutov, A.M. Andriesh, Moldavian Journal of the Physical Sciences 1, 84-95, (2002)
- [42] M. Krba, T. Wagner, T. Srba, J. Schwarz, J. Orava, T. Kohoutek, V. Zima, L. Benes, S.O. Kasap, M. Frumar, Journal of Non-Crystalline Solids 353, 1232-1237, (2007)
- [43] J.S. Berkes, *The Physics of Non-Crystalline Solids*, G.H. Frischat (Ed.), Trans Tech Publications, Clausthal-Zeller-feld, Germany, (1977)
- [44] N.B. Maharjan,D. Bhandari, N.S. Saxena, D.D. Paudyal, M. Husain, phys.stat.sol a, 178, 663, (2000)
- [45] *Handbook of chemistry and physics*, ed.: Weast R.C., CRC Press, Cleveland, (1974)
- [46] K.Sangwal, B. Surowska, P. Błaziak, Mater. Chem. Phys., 77, 511, (2002)
- [47] M. Lasocka, Mater. Sci. Eng. 23, 173, (1976)
- [48] Lawn B.R., Howes V.R., J. Mater. Sci., 16, 2745, (1981)
- [49] H.S. Chen, J. Non-Cryst. Solids 27, 257, (1978)
- [50] J.E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids 34, 111, (1979)
- [51] J. Colmenero, J.M. Barandiaran, J. Non-Cryst. Solids 30, 263, (1978)
- [52] J.A. Macmillan, J. Phys. Chem. 42, 3497, (1965)
- [53] S. Mahadevan, A. Giridhar, J. Non-Cryst. Solids 197, 219, (1996)
- [54] M.A. Abdel-Rahim, Physica B 239, 238, (1997)
- [55] J. Gong , Y. Li, J. Mater. Sci., 35, 209, (2000)
- [56] K.L.Ngai, R.W. Rendell, L.D.Pye, W.C. LaCourse, H.J. Stevens, *The Physics of Non-Crystalline Solids*, Taylor & Francis, London, (1992)
- [57] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 73, 1, (1985)
- [58] G. Adams, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139, (1965)
- [59] А.П. Литвин, Поваренных А.С., и: *Конституция и свойства минералов*, т. 2, Наук. думка, Киев, (1967)
- [60] X. Zhao, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 95-96, 487, (1987)
- [61] D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids 7, 337, (1972)
- [62] D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids 25, 43, (1977)
- [63] J. Colmenero, J.M. Barandiaran, J. Non-Cryst. Solids 30, 263, (1978)
- [64] A. Hruba, Czech. J. Phys. B 22, 1187, (1972)
- [65] M. Saad, M. Poulain, Mater. Sci. Forum, 19-20, 11, (1987)
- [66] S. Surinach, M.D. Baro, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, J. Mater. Sci., 19, 3005, (1984)
- [67] E. Márquez, C.Corrales, J.B. Ramirez-Malo, J. Reyes, J. Fernández-Peña, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Mater.Lett. 20 , 183, (1994)
- [68] E. Márquez, R. Jiménez-Garay, A. Zakery, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Philos. Mag. B 63, 1169, (1991)
- [69] A.E. Owen, A.P. Firth, P.J.S. Ewen, Philos. Mag. B 52 , 347, (1985)
- [70] S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, New York, (1990)
- [71] P.J.S. Ewen, A.E. Owen, *High-performance Glasses*, Blackie, London, (1992)
- [72] E. Márquez, J.B. Ramirez-Malo, J. Fernández-Peña, , P. Villares, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, J.Non-Crys. Solid 164-166, 1223, (1993)
- [73] E. Márquez, J.B. Ramirez-Malo, J. Fernández-Peña, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Opt. Matter. 2, 143, (1993)
- [74] C.C. Huang, D.W. Hewak, J.V. Badding, Optics Express, 12, 11 , 2501, (2004)
- [75] S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, New York, (1990)
- [76] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, New York, (1974)
- [77] Z. Cimpl, F. Kosek, Phys. Stat. Sol. (a), 93, K55, (1986)
- [78] D.A. Minkov, E. Vateva, E. Skordeva, D. Arsova, M. Nikifora, J.Non-Crys. Solid 90, 481, (1987)
- [79] J. Tauc , Grigorovici R., Vancu A., Phys. Stat. Sol., 15, 627, (1966)
- [80] J.Tauc, J.Non-Crys. Solid 8-10, 569, (1972)

- [81] J.Tauc: *The optical properties of solids*, ed.:Abeles F., North Holand, Amsterdam, (1971)
- [82] R. Tsu, P. Menna, H.Mahan, Solar Cells 21, 189, (1987)
- [83] J. Robertson, Philos. Mag B 69, 307, (1994)
- [84] F. Urbach., Phys. Rev., 92, 1324, (1953)
- [85] A. Thakur, G. Singh, G.S.S. Saini, N. Goyal, S.K. Tripathi, Optical Materials 30, 565-570, (2007)
- [86] V.P. Varshni, Physica, 34, 149, (1976)
- [87] H.Y. Fan, Phys. Rev., 78, 83, (1950)
- [88] H.Y. Fan, Phys. Rev., 82, 900, (1951)
- [89] N.F. Mott, E.A. Davis, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [90] S.R. Ovshinsky, D. Adler, Contemp. Phys. 19, 109, (1978)
- [91] Stuke J., J. Non-Cryst. Solids, 4,1, (1970)
- [92] I.O. Guth, S.R. Lukić, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 3, 4, 903-908, (2001)
- [93] E. Márquez, A.M. Bernal-Oliva, J.M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, T. Wagner, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 1793-1799, (2006)
- [94] M.A. Majeed Khan, M. Zulfequar, M. Husain, Optical Materials 22, 21-29, (2003)
- [95] K.L. Bhatia, M. Singh, T. Katagawa, N. Kishore, M. Suzuki, Semicond. Sci. Techol. 10, 65-70, (1995)
- [96] P. Sharma, M. Vashistha, I.P. Jain, Chalcogenide Letters 2, 11, 115-121, (2005)
- [97] S. Caudhari, S.K. Biswas, A. Chaudhary, J. Non-Cryst. Solids 23, 4470, (1998)
- [98] Imre O. Gut, Svetlana R. Lukić, Maja M. Garić, XLV Konferencija ETRAN-a, Bukovička Banja-Arandelovac, 295-297, (2001)
- [99] S.R. Lukić, V. Manić, B. Đurić-Stanojević, I.O. Gut, Zbornik radova sa X kongresa fizičara Jugoslavije, 115-118, (2000)
- [100] S.J. Skuban, S.R. Lukić, I.O. Gúth, D.M. Petrović, J. Optoel. Adv. Mat. 4, №3, 737-742, (2002)
- [101] Ž.N. Cvejić, I.O. Gúth, A. Tverjanovich and D.M. Petrović, BPU-5, Vrnjačka Banja, 657-660, (2003)
- [102] Born M., E Wolf., *Principles of optics*, pergammon Press, Oxford, (1984)
- [103] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B 3, 1338, (1971)
- [104] Tanaka K., Thin Solid Films, 66, 271, (1980)
- [105] E. Márquez, T. Wagner, J.M. González-Leal, A.M. Bernal-Oliva, R. Prieto-Alcón, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, Journal of Non-Crystalline Solids 274, 62-68, (2000)
- [106] E. Márquez, A.M. Bernal-Oliva, J.M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, J.C. Navarro, D. Minkov, Physica Scripta 60, 90-96, (1999)
- [107] J.M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, J.A.A. Angel, E. Marquez, J. Non-Cryst. Solids 315, 134, (2003)
- [108] R.K. Galkiewicz, J. Tauc, Solid State Commun. 10, 1261, (1972)
- [109] G. Georgescu, F. Sava, M. Rares-Medianu, Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 8, No.5, 1801 –1805, (2006)
- [110] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New York, (1975)
- [111] L. Bergmann, Cl. Schaffer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. III, Optik, Atomphysik, 1 Teil, Walleoptik, W. De Gruyter (ed), Berlin, (1962)
- [112] Н.Мотт, Э. Давис: *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Издательство "МИР", Москва (1974)
- [113] M.H. Cohen, H. Fritzche, S.R. Ovshinsky, Phus. Rev. Lett., 22, 1065 (1969)
- [114] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975)
- [115] С.А. Костылев, В.А. Шкут, *Електронные переключение в аморфных полупроводниках*, Наукова Думка,Киев, 1978
- [116] A.E. Owen, J.M. Marshall, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Edinburg, 529, (1977)
- [117] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzche, Phus. Rev. Lett., 37, 22, 1504, (1976)

- [118] A. Feltz , *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
- [119] A.E. Owen , W.E. Spear , Phys. Chem. Glasses, 17, 174, (1976)
- [120] E.A. Davis, N.F. Mott, Philos. Mag., 22, 903, (1970)
- [121] S.R. Elliott., *Physics of amorphous materials*, Longman, London, (1990)
- [122] P. Nagels, *Amorphous semiconductors*, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [123] N.F. Mott, Philos Mag 1969, 19:835,(1969)
- [124] K.H.J. Buschow and F.R. De Boer: *Physics of Magnetism and magnetic materials*, Kluwer Academic Publishers, (2003)
- [125] N. Thoge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, J. Appl. Phys. 51, 1048, (1980)
- [126] N. Thoge, Y. Yamamoto, T. Minami, M. Tanaka, J. Appl. Phys. Lett. 34, 640, (1979)
- [127] K.L. Bhatia, G. Parthasarthy, A. Sharma, E.S.R. Gopala, Phys. Rev. B 38, 6342, (1988)
- [128] P. Nagels, L. Tichy, A. Triska, H. Ticha, J. Non. Cryst. Solids 59 &60, 1015, (1983)
- [129] N. Thoge, T. Minami, M. Tanaka, J. Non. Cryst. Solids 37, 23, (1980)
- [130] N. Thoge, T. Yonesaki, T. Minami, J. Appl. Phys. 58, 4225, (1985)
- [131] N. Thoge, H. Matsuo, T. Minami, J. Non. Cryst. Solids 95 &96, 809, (1987)
- [132] O. Matsuda, J. Non. Cryst. Solids, 198-200, 688, (1996)
- [133] B.T. Kolomietz, Phys. Status Solidi 7, 713, (1964)
- [134] B.T. Kolomietz, E. Lebedev, N.A. Rogachev, Fiz. Tekh Popuorov. 8, 545, (1974)
- [135] N. Thoge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, J. Appl. Phys. 51, 1048, (1980)
- [136] P. Nagels, M. Rotti, W. Vikhrov, Phys. Collog. C4, 907, (1981)
- [137] K.L. Bhatia, G. Parthasarathy, A.K. Sharma, E.S.R. Gopal, Phys. Rev. B 38, 6342, (1988)
- [138] K.L. Bhatia, N. Kishore, J. Malik, M. Singh, R.S. Kundu, A. Shrama, B.K. Srivastav, Semicond. Sci. Technol. 17, 189-197, (2002)
- [139] A.K. Jonscher, Nature 267, 673, (1977)
- [140] S.R. Elliot, *Advances in Physics*, Vol 36, No 2, 135-218, (1987)
- [141] I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Phys., 18, 41, (1969)
- [142] F. Salam, J.C. Giuntini, S.H.S. Soleyman, J.V. Zanchetta, Appl. Phys. A 63, 447, (1996)
- [143] J.C. Giuntini, P. Belouge, B. Deroide, J.V. Zanchetta, Solid State Comm. 62, 739, (1987)
- [144] M. Pollak, G.E. Pike, Phys. Rev Lett. 28, 1449, (1972)
- [145] K. Shimakava, Phil. Mag. B, 46, 123, (1983)
- [146] S.R. Elliott, Philos Mag B 36, 1291, (1978)
- [147] S.R. Elliott, Philos Mag B 37, 135, (1978)
- [148] N. Thoge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, J. Appl. Phys. 51, 1048, (1980)
- [149] C.G. Koops, Phys. Rev. 83, 121, (1951)
- [150] K.W. Wagner, J. Amer. Phys 40, 317, (1973)
- [151] R. Pelster, P. Marquardt, G. Nimtz, A. Enders, H. Eifert, K. Friederich, F. Petzolt, Physical Review B 45, 16, (1992)
- [152] K.L. Bhatia, S.K. Malik, N. Kishore, S.P. Singh, Phil. Mag. B 66, 587, (1992)
- [153] V.K. Bhatnaagar, K.L. Bhatia, J. Non. Cryst. Solids 119, 214, (1990)
- [154] M. Singh, K.L. Bhatia, N. Kishore, S.P. Singh, R.S. Kundu, J. Non. Cryst. Solids 180, 251, (1995)
- [155] K.L. Bhatia, M. Singh, N. Kishore, M. Suzuki, Phil. Mag. B 73, 383, (1996)
- [156] S.K. Malik, K.L. Bhatia, V.K. Bhatnaagar, Phil. Mag. B 63, 573, (1991)
- [157] I.O. Gúth, D.M. Petrović, M.V. Šiljegović, S.R. Lukic, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9, 6, 1694-1698, (2007)
- [158] I.O. Gúth , *Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I*, doktorska disertacija, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, (2001)

- [159] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 543, (1997)
- [160] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> Ed. , Wiley, New York, 931, (1976)
- [161] B.Tareev, *Physics of dielectric materials*, Mir Publishers, Moskow, (1975)
- [162] N. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, D. van Nostrand, London, 480, (1969)
- [163] М.Э. Борисова, С.Н. Кайков, *Физика диэлектриков*, Изд. Мир, Москва, (1980)
- [164] Дж. Стевелс, *Электрические свойства стекол*, Москва, (1961)
- [165] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras, N. Kouloumbi, J. Mater. Sci 33, 2027-2037, (1998)
- [166] G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, Compos Part A: Appl Sci Manufact 33, 375-384, (2002)
- [167] G.M. Tsangaris, N. Koloumbi, S. Kyvelidis, Mater Chem Phys 44, 245-250, (1996)
- [168] O.S. Panwar, M. Radharishna, K.K. Srivastava, K.N. Lakshminarayan, Phil. Mag.B 41, 253, (1980)
- [169] D.K. Goel, C.P. Singh, R.K. Shukla, A. Kumar, J. Mater. Sci. 35, 1017, (2000)
- [170] K.K. Srivastava, D.R. Goyal, A. Kumal, K.N. Lakshminarayan, O.S. Panwar, I. Krishan, Phys. Status Solidi a 41, 323, (1977)
- [171] V.S. Edelman, Sov. Phys.-Usp. 20, 819, (1977)
- [172] J.C. Phillips, J. Non. Cryst. Solids 55, 179, (1983)
- [173] J.C. Guintini, J.V. Zanchetta, D. Jullien, R. Enolie, P. Houenou, J. Non. Cryst. Solids 45, 57, (1981)
- [174] S. Glasstone, K.J. Laidler, N. Eyring, *The Theory of Rate Process*, McGraw Hill Publ. Coo., New York, (1941)
- [175] S.S. Fouad , A.E. Bekheet, A.M. Farid, Physica B, 322, 163, (2002)
- [176] A.M. Farid, A.E. Bekheet, Vacuum, 59, 932, (2000)
- [177] N. Choudhary, A. Kumar, Turk. J. Phys., 29, 119, (2005)
- [178] J.M. Stevels, *The Electric Properties of Glasses*, Hantbuch der physik, 350, (1975)
- [179] R. Arora and A. Kumar, J. Mater. Sci. Lett. 9, 348, (1990)
- [180] D.R. Goyal, S. Walker, K.K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. 64, 351, (1981)
- [181] M. Zulfiquar, A. Kumar, J. Electrochem. Soc. 136, 1099 (1989)

## Biografija

Mirjana Šiljegović je rođena u Sarajevu 16.12.1979. godine. Gimnaziju je završila 1998. godine u Zvorniku kao đak generacije, a iste godine upisala je studije na Departmanu za fiziku pri Prirodno-matematičkom Fakultetu. 2003. godine diplomirala je na Departmanu za fiziku, na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije.

Od 01.04.2004. godine zaposlena je na Departmanu za fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu, na republičkom naučno-istraživačkom projektu: "Amorfni i nanostruktturni halkogenidi i keramike". Od 2006. godine učesnik je i na pokrajinskom projektu "Tehnologija dobijanja i karakterizacija neuređenih halkogenida". Angažovana je i u nastavi na više opštih kurseva fizike u održavanju računskih i eksperimentalnih vežbi. Koautor je 10 naučnih radova i saopštenja objavljenih u stranim i domaćim časopisima i saopštenih na naučnim skupovima. Većina ovih radova bavi se problematikom vezanom za karakterizaciju halkogenidnih amorfnih materijala.



Novi Sad, 21.04.2008.

Mirjana Šiljegović

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

*Redni broj:*

**RBR**

*Identifikacioni broj:*

**IBR**

*Tip dokumentacije:*

**TD**

*Tip zapisa:*

**TZ**

*Vrsta rada:*

**VR**

*Autor:*

**AU**

*Mentor:*

**MN**

*Naslov rada:*

**NR**

*Jezik publikacije:*

**JP**

*Jezik izvoda:*

**JI**

*Zemlja publikovanja:*

**ZP**

*Uže geografsko područje:*

**UGP**

*Godina:*

**GO**

*Izdavač:*

**IZ**

*Mesto i adresa:*

**MA**

*Fizički opis rada:*

**FO**

*Naučna oblast:*

**NO**

*Naučna disciplina:*

**ND**

*Predmetna odrednica/ ključne reči:*

**PO**

**UDK**

*Čuva se:*

**ČU**

*Važna napomena:*

**VN**

*Izvod:*

**IZ**

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Magistarski rad

Mirjana Šiljegović

dr Svetlana Lukić

Uticaj dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema

As-S

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija

Vojvodina

2008

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

broj poglavlja-6, broj strana-121, broj referenci-181, broj tabela-24, broj slika-108, broj priloga-0

Fizika

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

halkogenidna poluprovodnička stakala, sistem Bi-As-S, optičke, električne, dielektrične i termičke karakteristike

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta "Amorfni i nanostrukturalni halkogenidi" (br. 141026) Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije

Predmet ovog eksperimentalnog rada bilo je izučavanje relevantnih fizičkih osobina halkogenidnih stakala iz sistema  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ ,  $x=0,5,2,4,6,8,10$ . U okviru termičkih istraživanja izvršena je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija stakala. Kinetičkom analizom predkristalizacionih i kristalizacionih procesa uzorka prema različitim metodama određeni su odgovarajući termički parametri. Optička ispitivanja su pokazala da se širina optičkog procepa značajno smanjuje sa povećanjem sadržaja bizmuta, a indeks prelamanja trpi porast. Merenja provodljivosti u režimu proticanja jednosmerne struje ukazala su na poluprovodnički karakter ispitivanih uzorka, kao i na značajno smanjenje energije akrivacije pri većim udelima bizmuta. Merenjem provodljivosti u naizmeničnom režimu utvrđena je značajna uloga kristalnih centara bizmuta u transportnim procesima. Dielektrična konstanta ispitivanih stakala se značajno povećava sa sadržajem primesnih atoma, naročito kod uzorka sa kristalnim centrima bizmuta, što je objašnjeno pojmom granične polarizacije prema Maskvel-Vagnerovom modelu strukturne uređenosti.

*Datum prihvatanja teme od NN veća:* 13.02.2008.  
**DP**

*Datum odbrane:*  
**DO**

*Članovi komisije:*  
**KO**

*Predsednik:* dr Dragoslav Petrović, redovni profesor Prirodno-Matematičkog fakulteta u Novom Sadu

*član:* dr Svetlana Lukić, redovni profesor Prirodno-Matematičkog fakulteta u Novom Sadu

*član:* dr Fedor Skuban, docent na Prirodno-Matematičkom fakultetu u Novom Sadu

*član:* Dr Radmila Marinković-Nedučin, redovni profesor na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:*

**DT**

Monograph publication

**TR**

Textual printed material

**CC**

*Content code:*

Master's thesis

**AU**

*Author:*

Mirjana Šiljegović

**MN**

*Mentor/comentor:*

dr Svetlana Lukić

**TI**

*Title:*

Influence of bismuth addition on characteristics of non-crystalline

semiconductors from system As-S

Serbian (Latin)

**LT**

*Language of text:*

English

**LA**

*Country of publication:*

Serbia and Montenegro

**CP**

*Locality of publication:*

Vojvodina

**LP**

*Publication year:*

2008

**PY**

*Publisher:*

Author's reprint

**PU**

*Publication place:*

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

**PP**

*Physical description:*

chapters-6, pages-121, references-181, tables-24, figures and graphs-108,

appendices-0

**SF**

Physics

*Scientific discipline:*

Experimental physics of condensed matter

**SD**

*Subject/ Key words:*

Chalcogenide semiconducting glasses, system Bi-As-S, optical, electric,  
dielectric and thermal properties

**SKW**

**UC**

*Holding data:*

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

**HD**

*Note:*

none

**N**

*Abstract:*

General characterisation of physical properties for system of chalcogenide glasses of type  $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ ,  $x=0.5, 2, 4, 6, 8, 10$  was object of this paper. Differential scanning calorimetry of glasses was done as a part of thermal researches. Appropriate thermal parameters were obtained in accordance with different methods of kinetic analysis of glass transition and crystallization processes. Optical investigation showed significant decrease of optical band gap with bismuth content, while refraction index undergoes increase. Conductivity measurements in dc regime pointed to semi-conductive character of investigated glasses, as also significant decrease of activation energy for higher bismuth content. Ac conductivity measurements confirmed active role of bismuth crystal centers in transport processes. Dielectric constant of investigated glasses significantly increase with impurity atoms content, especially for sample with crystal centers, which is explained in terms of interfacial polarisation, according to Maxwell-Vagner's model of structural order.

**AB**

*Accepted by the Scientific Board:* 13.02.2008.

**ASB**

*Defended on:*

**DE**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:*

dr Dragoslav Petrović, full professor on Faculty of Science, Novi Sad

*Member:*

dr Svetlana Lukić, full professor on Faculty of Science, Novi Sad

*Member:*

dr Fedor Skuban, docent on Faculty of Science, Novi Sad

*Member:*

dr Radmila Marinković-Nedučin, full professor on Faculty of Tehnical  
Science, Novi Sad