



Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za Fiziku



# **Uticaj gvožđa na hemijsku stabilnost halkogenidnih stakala sistema Sb – S - I**

- Master rad-

**Mentor: Prof. dr Imre Gut**

**Kandidat: Nevena Ćelić**

Novi Sad, 2012.

Koristim priliku da izrazim veliku zahvalnost prof. dr Gut Imreu, mentoru ovog rada, koji mi je omogućio da bez većih teškoća završim eksperimentalni deo rada, kao i na korisnim sugestijama tokom pisanja rada.

Veoma sam zahvalna prof. dr Svetlani Lukić-Petrović na velikoj pomoći, angažovanju i trudu da se sve uspešno završi.

Takođe, zahvaljujem se i ostalim članovima Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na podršci i korisnim sugestijama tokom izrade rada.

Zahvaljujem se i mojoj porodici, prijateljima i kolegama na podršci i razumevanju tokom godina studiranja.

*Nevena Ćelić*

**SADRŽAJ**

1.	Uvod .....	3
2.	Amorfni materijali .....	4
3.	Halkogenidna stakla .....	9
4.	Opšte fizičke karakteristike stakala tipa Fe–Sb–S–I .....	11
4.1.	Strukturni sastav $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ stakla.....	18
5.	Hemijska stabilnost.....	21
6.	Ispitivanje hemijske stabilnosti sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ .....	26
6.1.	Postavka eksperimenta .....	26
6.2.	Brzina rastvorljivosti uzoraka sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ .....	29
7.	Zaključak .....	56
8.	Literatura .....	57

## 1. Uvod

Zbog svojih specifičnih električnih i optičkih osobina, halkogenidna stakla zauzimaju veoma važno mesto u primenama nekristalnih materijala. Promenom odnosa početnih strukturnih komponenti ili menjanjem uslova pripreme, moguće je dobiti materijale sa kontrolisanim fizičkim i hemijskim osobinama. Poslednjih godina, halkogenidna stakla su se pokazala veoma pogodnim za izradu optičkih sočiva, prizmi, planparalelnih ploča i drugih delova optičkih sistema koji se primenjuju u vidljivom i infracrvenom delu spektra.

Zbog navedenih osobina, bilo je veoma interesantno ispitivati osobine nekog od sistema halkogenidnih stakala. Halkogenidna stakla koja su ispitivana u ovom radu pripadaju sistemu Fe – Sb – S – I. Način sinteze i širok opseg karakteristika ovih stakala veoma detaljno su ispitani u radu [13] koji je u velikoj meri služio kao osnova ovog rada.

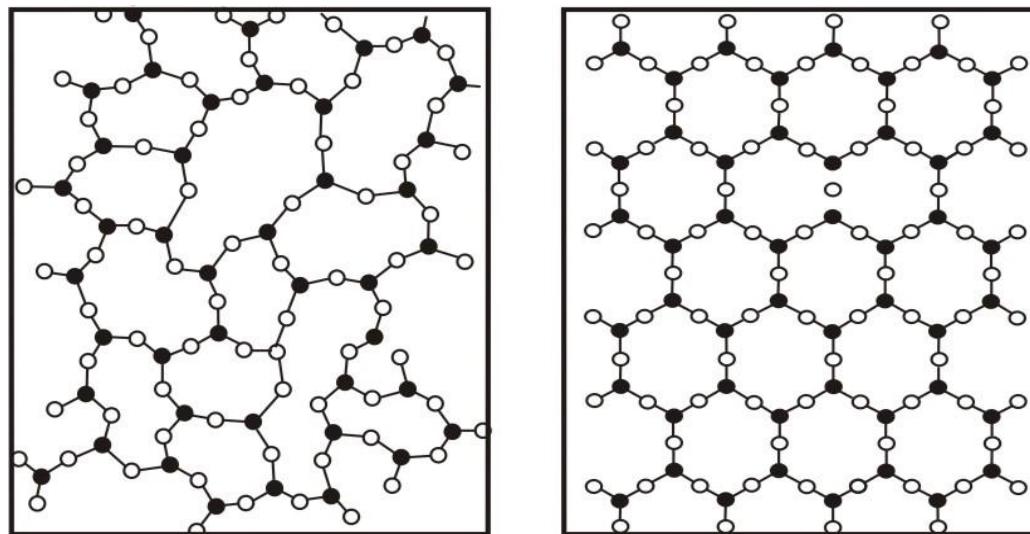
Da bi se na što bolji način iskoristile povoljne osobine halkogenidnih stakala, potrebno je da ona budu što stabilnija u različitim agresivnim sredinama zbog primene u različitim uslovima. Ispitivanje hemijske stabilnosti halkogenidnih stakala sistema Fe – Sb – S – I predstavlja cilj ovog rada. Ispitivana je hemijska stabilnost sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  i  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Koncentracije atoma Fe iznosile su  $0.01, 0.1, 0.8, 1.5, 3$  i  $5 \text{ at \%}$ . Cilj je bio ispitati uticaj atoma Fe na hemijsku stabilnost, promene hemijske stabilnosti sa temperaturom i promenom koncentracije rastvora u kom su uzorci tretirani.

U prvom poglavlju rada date su opšte karakteristike amorfnih materijala, a u drugom su opisane osobine halkogenidnih stakala. U trećem poglavlju dat je kratak pregled opštih fizičkih osobina sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  na osnovu rezultata predstavljenih u radu [13]. Definicija hemijske stabilnosti, fizičke veličine koje je karakterišu i faktori koji na nju utiču dati su u četvrtom poglavlju, dok su u petom poglavlju opisani eksperimenti ispitivanja hemijske stabilnosti sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$ , kao i rezultati dobijeni u njemu. U poslednjem poglavlju se nalazi kratak zaključak sa diskusijom rezultata.

## 2. Amorfni materijali

Pod terminom amorfni materijali se podrazumeva specifična vrsta materijala, koji po nekim osobinama podsećaju na kristalne materijale, dok su po drugim osobinama bliži tečnostima. Na neki način može da se kaže da je amorfno stanje zamrznuto tečno stanje. Amorfne materijale karakteriše neuređena struktura, za razliku od kristalnih materijala koji poseduju periodičnu uređenu strukturu [1]. Često se kao ravnopravni termini koriste i staklo, staklasto i/ili nekristalno stanje, mada se ne može reći da se radi o sinonimnim pojmovima, jer je staklo samo jedna od formi neuređenih faza [2].

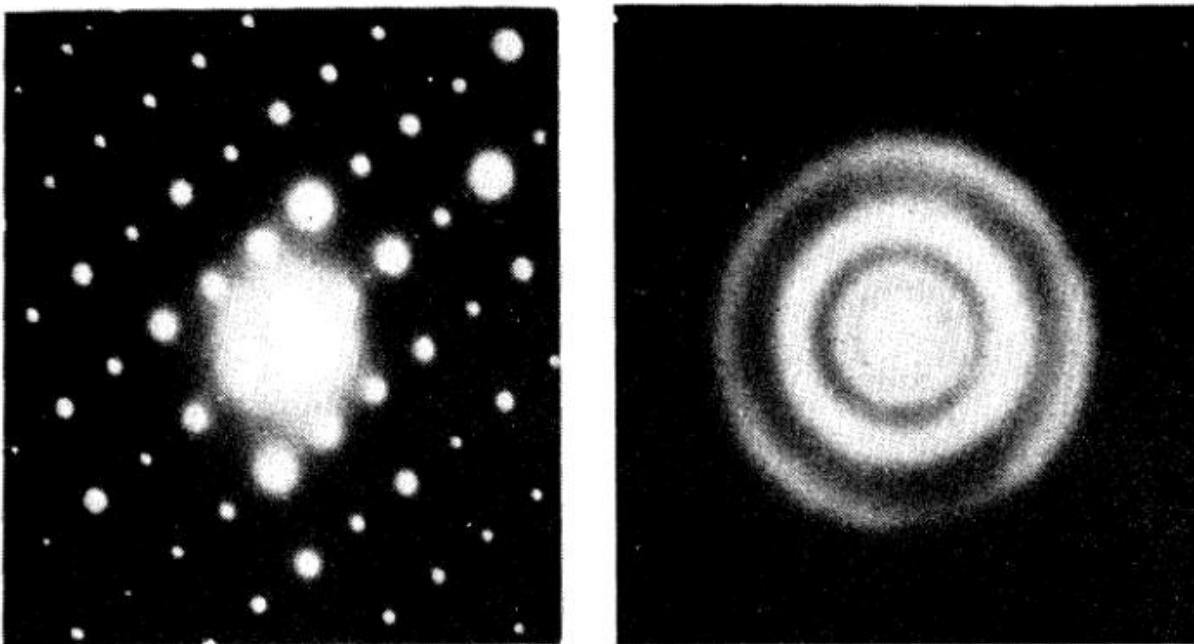
Idealnom kristalu odgovara raspored atoma u rešetki sa definisanim simetrijom, pri čemu može da se definiše strukturalna jedinica nazvana elementarna celija. Čvrsta faza sa odsustvom periodičnosti atoma i velikim brojem nezasićenih hemijskih veza se naziva nekristalna ili amorfna faza. U amorfnoj fazi još uvek postoji kratkodometna uređenost. Zbog tog odsupanja u uređenosti dugog dometa dolazi do značajnih poremećaja u strukturi, pa se može govoriti samo o uređenosti u prvoj koordinacionoj sferi. Kao posledica odsustva dugodometne uređenosti, javljaju se fluktuacije u uglovima i rastojanjima između veza za razliku od kristalne faze, što može da se vidi sa Slike 2.1. Teško je definisati idealnu nekristalnu mrežu, a do nekristalnih rasporeda atoma obično vode različiti termički tretmani [3].



Slika 2.1. Raspored atoma u amorfnom i kristalnom materijalu

Odsustvo dugodometne uredenosti ili periodičnosti se najjasnije zapaža difrakcijom X - zraka gde se umesto oštih Bragovih tačaka ili prstenova proizvedenih na monokristalnom

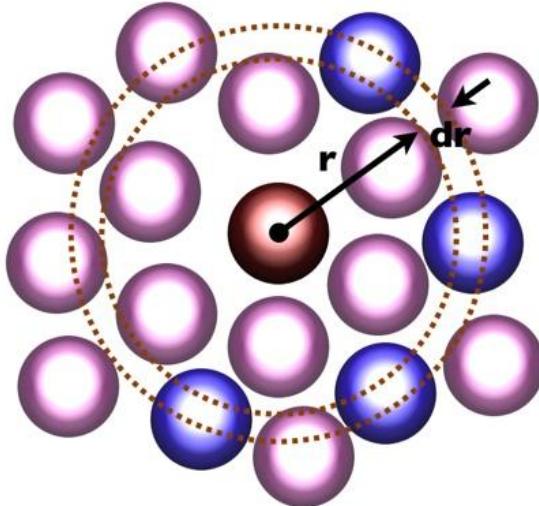
materijalu, javljaju široke difuzne mrlje, Slika 2.2. Posmatranje difuznih mrlja u difrakcionom eksperimentu je početni uslov za karakterizaciju amorfног materijala [3].



Slika 2.2. Difrakcioni mikroografi tankih filmova  $As_2Se_3$  u (a) kristalnoj i (b) amorfnoj fazi.

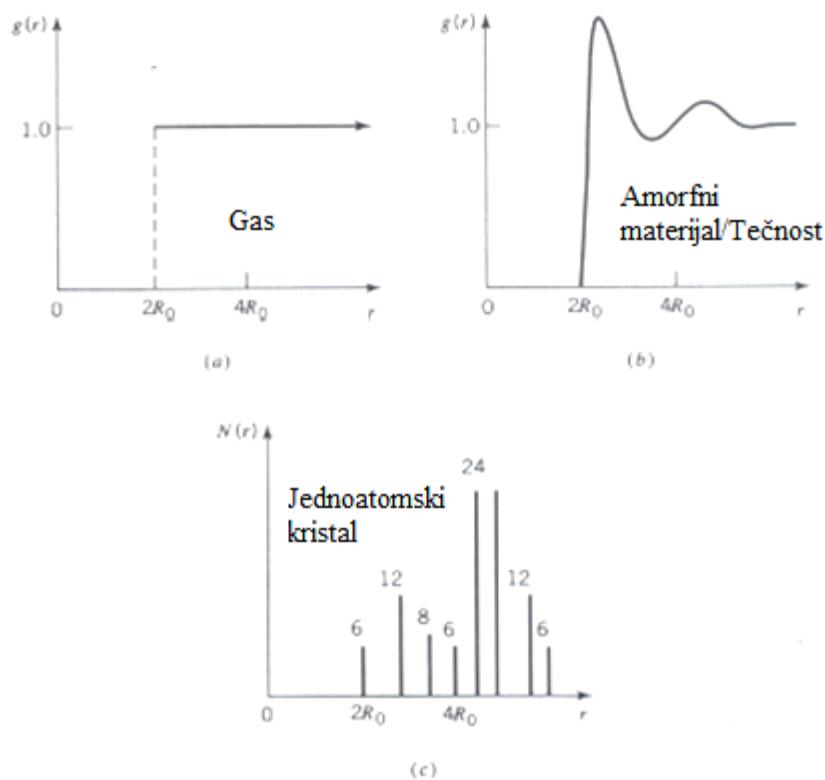
Uobičajeno je da se pomoću funkcije radikalne raspodele usrednjeno opisuje struktura amorfnih čvrstih materijala. Funkcija radikalne raspodele,  $g(r)$ , pokazuje kako se gustina atoma menja kao funkcija rastojanja od referentnog atoma. Ako se posmatrani atom nalazi u koordinatnom početku O, i ako je  $\rho = \frac{N}{V}$  srednja gustina atoma, onda lokalna usrednjena gustina na rastojanju  $r$  od O iznosi  $\rho g(r)$ . Ova uprošćena definicija dobro se primenjuje na homogene i izotropne sisteme.

U najjednostavnijem slučaju,  $g(r)$  predstavlja verovatnoću nalaženja atoma na rastojanju  $r$  od datog referentnog atoma. Određuje se koliko atoma se nalazi unutar sferne ljske između  $r$  i  $r+dr$  od referentnog atoma kao na Slici 2.3. Crveni atom je referentni atom, a plavi atomi predstavljaju ostale atome obuhvaćene prstenom širine  $dr$  na traženom rastojanju od referentnog atoma [5].



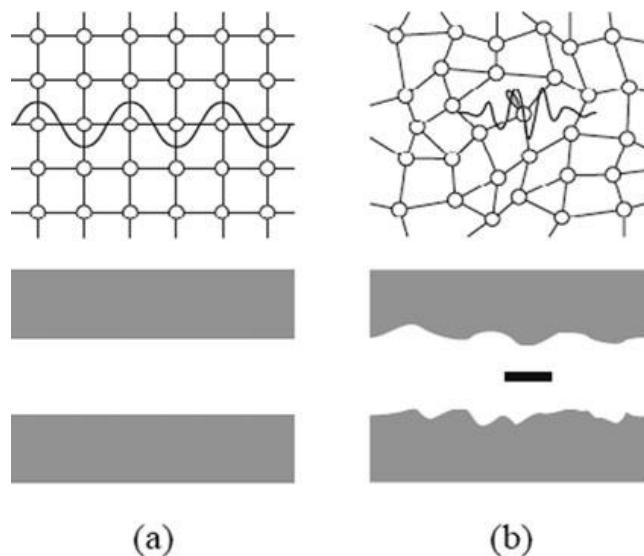
Slika 2.3. Računanje funkcije radijalne raspodele

Funkcija radijalne raspodele,  $g(r)$ , dobija se Furijeovom transformacijom difrakcione slike materijala [6]. Na Slici 2.4 prikazane su funkcije radijalne raspodele,  $g(r)$ , za supstancu u gasovitom, amorfnom i kristalnom stanju. Na velikim rastojanjima  $g(r)$  teži uniformnoj vrednosti u sva tri slučaja. Kada je reč o amorfnim materijalima, funkcija radijalne raspodele na malim rastojanjima pokazuje nekoliko pikova koji odgovaraju prvim atomskim koordinacionim sferama. Pikovi na ovim položajima se javljaju zbog toga što je tu najveća verovatnoća nalaženja atoma. Verovatnoća da se atom nađe u prostoru između prve i druge ili druge i treće koordinacione sfere je manja, zbog prisutne kratkodometne uređenosti. Kratkodometna uređenost amorfnih materijala je kao kod zaledene tečnosti, pa su i funkcije radijalne raspodele za amorfne materijale i tečnost veoma slične. Funkcija radijalne raspodele u slučaju kristalnih materijala ima diskretan karakter zbog tačno definisanog rasporeda atoma, a pribлизно konstantnu vrednost kod gasova gde su atomi potpuno statistički raspoređeni sa odsustvom ikakve uređenosti, čak i kratkodometnog tipa.



Slika 2.4. Funkcija radijalne raspodele za (a) gas, (b) amorfni materijal ili tečnost i (c) radijalna zavisnost broja suseda za primitivnu kubnu čeliju

Oblici talasnih funkcija kristalnih i nekristalnih materijala se razlikuju. P. W. Anderson, N. F. Mott i M. H. Cohen su pokazali da u neuređenim sistemima mogu postojati „rasplinuta“ stanja, odnosno stanja sa talasnom funkcijom koja se prostire na oblast makroskopskih dimenzija. Pored toga, postoje i „vezana“ stanja sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblastima dimenzija nešto većih od međuatomskih rastojanja. Za datu energiju ne postoje oba stanja [1]. Na Slici 2.5(a) dat je šematski prikaz rasplinute talasne funkcije elektrona u poluprovodničkom kristalu, a na Slici 2.5(b) lokalizovane talasne funkcije elektrona u poluprovodničkom nekristalnom materijalu [3].



Slika 2.5. Elektronske talasne funkcije i zonske strukture u (a) idealnom kristalu i (b) neuređenoj mreži sa nezasićenim vezama

Za razliku od kristalnih materijala koji se uvek nalaze u termodinamičkoj ravnoteži sa minimumom potencijalne energije, amorfni materijali se nikad ne nalaze u termodinamičkoj ravnoteži sa minimumom potencijalne energije. To metastabilno stanje se može očuvati vremenski dugo i pri izmenama spoljašnjih uslova, međutim uvek će postojati tendencija ka spontanom preuređenju koje vodi ka stabilizaciji materijala [2]. Ovo odsustvo potpune termodinamičke ravnoteže je ponekad i korisno zbog toga što mogu da se dobiju materijali sa veoma veikim opsegom raspoloživih parametara, tzv. programabilni materijali.

Postoji nekoliko načina klasifikacije amorfnih materijala. U zavisnosti od forme i načina sinteze, amorfni materijali se dele na stakla i tanke filmove. Uobičajeno je da se stakla dobijaju hlađenjem iz rastopa, a filmovi kondenzacijom iz gasovite faze. Pri sintezi stakala, teži se da se u procesu hlađenja sačuva homogeno i izotropno stanje rastopa, tj. da se onemogući kristalizacija.

Posebna klasa amorfnih materijala su amorfni poluprovodnici, koji se dele na:

- oksidna stakla
- halkogenidna stakla
- amorfne poluprovodnike čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju [2].

U daljem tekstu govoriće se o halkogenidnim staklima.

### 3. Halkogenidna stakla

Osnovu halkogenidnih stakala čine halkogeni elementi sumpor, selen ili telur. Ime halkogenid potiče od grčkih reči  $\chi\alpha\lambda\kappa\omega\zeta$ =bakar,  $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\omega$ =stvoren i  $\epsilon\iota\delta\omega\zeta$ =tip koje su prvo bitno korišćene za halkogenidne minerale koji su se sastojali od bakra u kombinaciji sa sumporom, selenom i telurom [7].

Halkogenidna stakla su neorganski materijali koji mogu da sadrže jedan ili više halkogenih elemenata S, Se ili Te, ali ne i O<sup>1</sup>, u kombinaciji sa elektropozitivnijim elementima kao što su elementi IV i/ili V grupe Periodnog sistema elemenata. Po složenosti, odnosno u zavisnosti od broja elemenata koji ulaze u sastav halkogenidnih stakala mogu da se razlikuju:

- binarna stakla: A<sup>IV</sup>-B<sup>VI</sup>, A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>
- trojna stakla: A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>-C<sup>VII</sup> ili M- A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>
- četvorokomponentna M - A<sup>V</sup>- B<sup>VI</sup>- C<sup>VII</sup>
- složena: A<sup>IV</sup>- A<sup>V</sup>- B<sup>VI(1)</sup>- B<sup>VI(2)</sup>- C<sup>VII</sup>

(A<sup>IV</sup>: Si, Ge ili Pb; A<sup>V</sup>: As, Sn ili Bi; B<sup>VI</sup>: S, Se ili Te; C<sup>VII</sup>: Cl, Br ili I; M: bilo koji drugi element (najčešće metal)) [8]

Halkogenidna stakla su generalno manje čvrsta od oksidnih stakala, zbog toga što sadrže slabije veze između atoma. U njima mogu da se formiraju i heteropolarne (npr. Ge-S) i homopolarne (npr. S-S, Ge-Ge) veze. Formirana stakla mogu da sadrže nestehiometrijske odnose halkogenih elemenata, a višak atoma S i Se može da formira lance. Hemijske veze matrice stakla su pretežno kovalentne [9], sa malim procentom jonskih veza (<20%), a između lanaca ili slojeva se javljaju Van der Valsove veze. Fleksibilnost strukture ovih materijala potiče od slabih Van der Valsovih veza, pa se promene u strukturi veoma lako javljaju. Za ispitivanje mikrostrukture ovih materijala veoma uspešno se upotrebljava Ramanova spektroskopija u bliskoj infracrvenoj i vidljivoj oblasti [3].

---

<sup>1</sup> Stakla koja sadrže O se nazivaju oksidnim staklima.

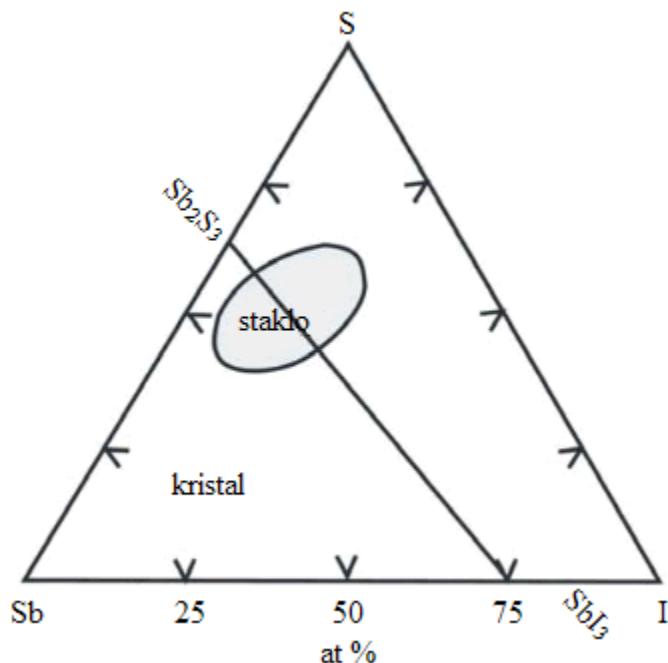
Halkogenidna stakla su poluprovodnici [9] koji imaju osobine između organskih polimera i oksidnih stakala. Ovi materijali pokazuju odličnu透明白度 u vidljivoj i infracrvenoj oblasti, a poseduju veoma visoke indekse prelamanja (veoma često  $n > 3.5$ ). Odlikuju ih visoka hemijska i termička stabilnost [9]. Halkogenidna stakla su veoma važna zbog visoke fotoosetljivosti, a pokazuju različite fotoindukovane efekte kao rezultat izlaganja zračenju [3].

Zbog svojih osobina, halkogenidna stakla imaju veoma velike primene u civilnim, medicinskim i vojnim oblastima [10]. Najveći broj primena se javlja zbog povoljnih optičkih osobina. Zahvaljujući transparenčiji u vidljivoj i infracrvenoj oblasti i visokim indeksima prelamanja, pogodna su za izradu optičkih sočiva i optičkih vlakana. Halkogenidna vlakna nalaze velike primene u biologiji i hemiji za posmatranje određenih procesa u organizmu [11]. Visoke vrednosti disperzije indeksa prelamanja omogućavaju izradu optičkih prizmi. Fizičke osobine halkogenidnih stakala (visok indeks prelamanja, niska fononska energija, visoka nelinearnost) čine ih idealnim za primenu u laserima i drugim aktivnim uređajima, posebno ako se dopiraju jonima retkih zemalja. Međutim, najveće primene halkogenidnih stakala nastale su zbog mogućnosti kontrolisanog optičkog zapisa u holografiji, fotolitografiji, DVD-evima, nelinearnim uređajima [13], a u poslednje vreme našla su primene u medicinskim senzorima i solarnim celijama.

#### 4. Opšte fizičke karakteristike stakala tipa Fe-Sb-S-I

U ovom poglavlju ukratko su opisani proces sinteze i opšte fizičke osobine stakala tipa Fe-Sb-S-I, zbog toga što ispitivanje hemijske stabilnosti ovih stakala predstavlja eksperimentalni deo ovog rada. Kako su u postojeću matricu stakla Sb-S-I uvođeni atomi Fe sa ciljem poboljšanja magnetnih osobina sistema, prvo će biti opisane opšte osobine same matrice stakla.

Ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu Sb-S-I [13] utvrdila su da se kompaktno staklo može dobiti u uskoj oblasti, ostrvskog karaktera, u okolini sastava  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$ . Dijagram stanja ovog sistema odredili su Turjanica i Koperles [14], a prikazan je na Slici 4.1. Kvazibinarni presek  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{SbSI}$  ima eutektičku tačku baš na ovom sastavu.



Slika 4.1. Oblasť formiranja stakla u trojnom sistemu Sb-S-I

U literaturi postoje dve mogućnosti zapisa složenih hemijskih formula. Prema prvom modelu atomi prelaznih metala ili retkih zemalja ulaze u hemijsku formulu u atomskom obliku, a prema drugom se javljaju npr. u sulfidnom i selenidnom obliku. Prednost prvog modela je ista matrica stakla za sve koncentracije, a drugog jednostavnija formula, ali se deo atoma S ili Se vezuje za metal, pa se menja matrica stakla. Tako se prema prvom modelu opšta struktorna formula piše kao  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ , a prema drugom  $(\text{FeS}_2)_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ . Posmatrajući drugu formulu  $(\text{FeS}_2)_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  primećuje se da matrica stakla za

različite koncentracije atoma Fe više nije ista, zbog toga što se sa promenom koncentracije atoma Fe, menja i koncentracija vezanih atoma S u matrici stakla. Posledica ovih promena u sastavu je da se pri većim koncentracijama Fe u staklu javljaju manje koncentracije S u matrici stakla, što dovodi do pomeranja apsorpcione granice ka infracrvenom delu elektromagnetskog spektra zračenja. Ove promene u strukturi stakla detaljnije su opisane u Poglavlju 4.1.

Sinteza stakala sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  vršena je na sledeći način. Osnovne elementarne komponente za sintezu bile su velike čistoće:

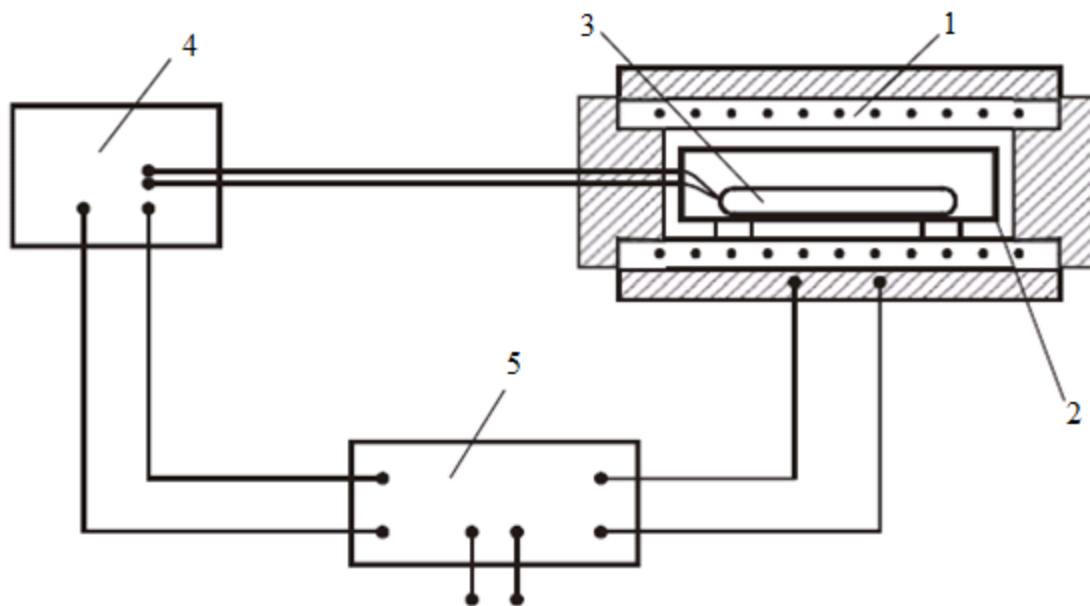
- Fe – 99.99%
- Sb – 99.99%
- S – 99.99%
- I – 99.99%.

Proces sinteze odvijao se u tri faze:

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

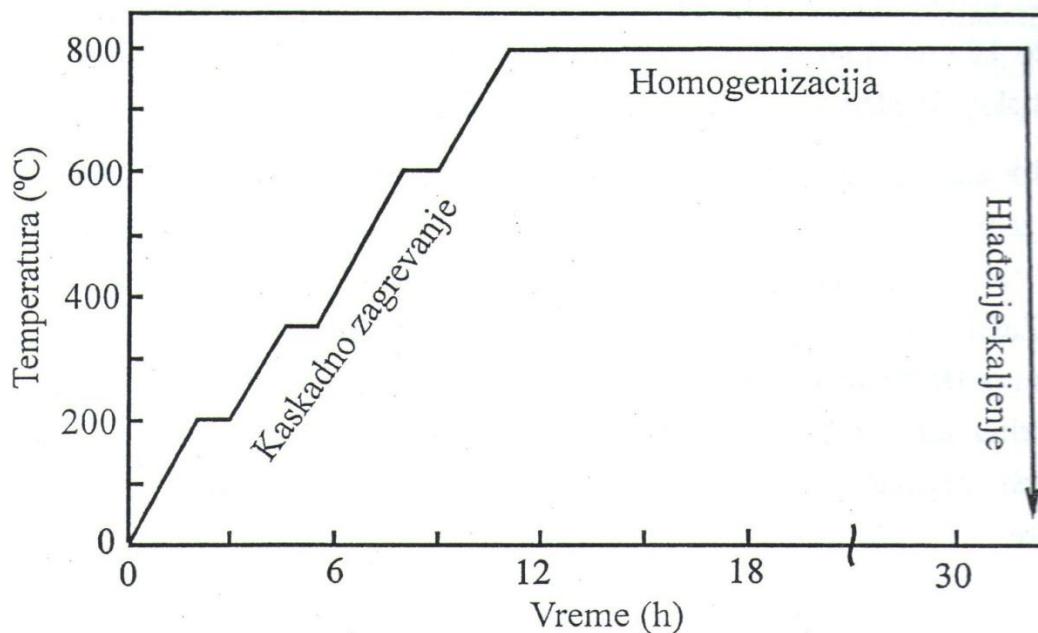
Precizno odmerene polazne komponente su smeštane u kvarcne ampule unutrašnjeg prečnika 10 mm i debljine zidova 1.5 mm. Korišćene ampule su imale valjkast oblik dužine oko 10 cm sa sferno zatopljenim krajevima. Posle vakumiranja do  $\sim 10^{-2}$  Pa ampule su hermetički zatvorene.

Sinteza stakala vršena je u automatskoj peći za žarenje CARBOLITE CTF 12/65 sa temperaturnim kontrolorom EUROTHERM (Slika 4.2). U grejni prostor u peći postavlja se gvozdeni cilindar u koji se stavlja ampula za sintezu uzorka. Elektronika termoregulatora meri aktuelnu temperaturu na mestu termoelementa i prema zadatim parametrima sinteze vrši regulaciju napajanja grejača u cilju termostatiranja ili povišenja temperature.



Slika 4.2. Šematski prikaz peći za sintezu stakala: 1 – peć, 2 – zaštitni cilindar, 3 – ampula sa uzorkom, 4 – termoregulator, 5 – napajac

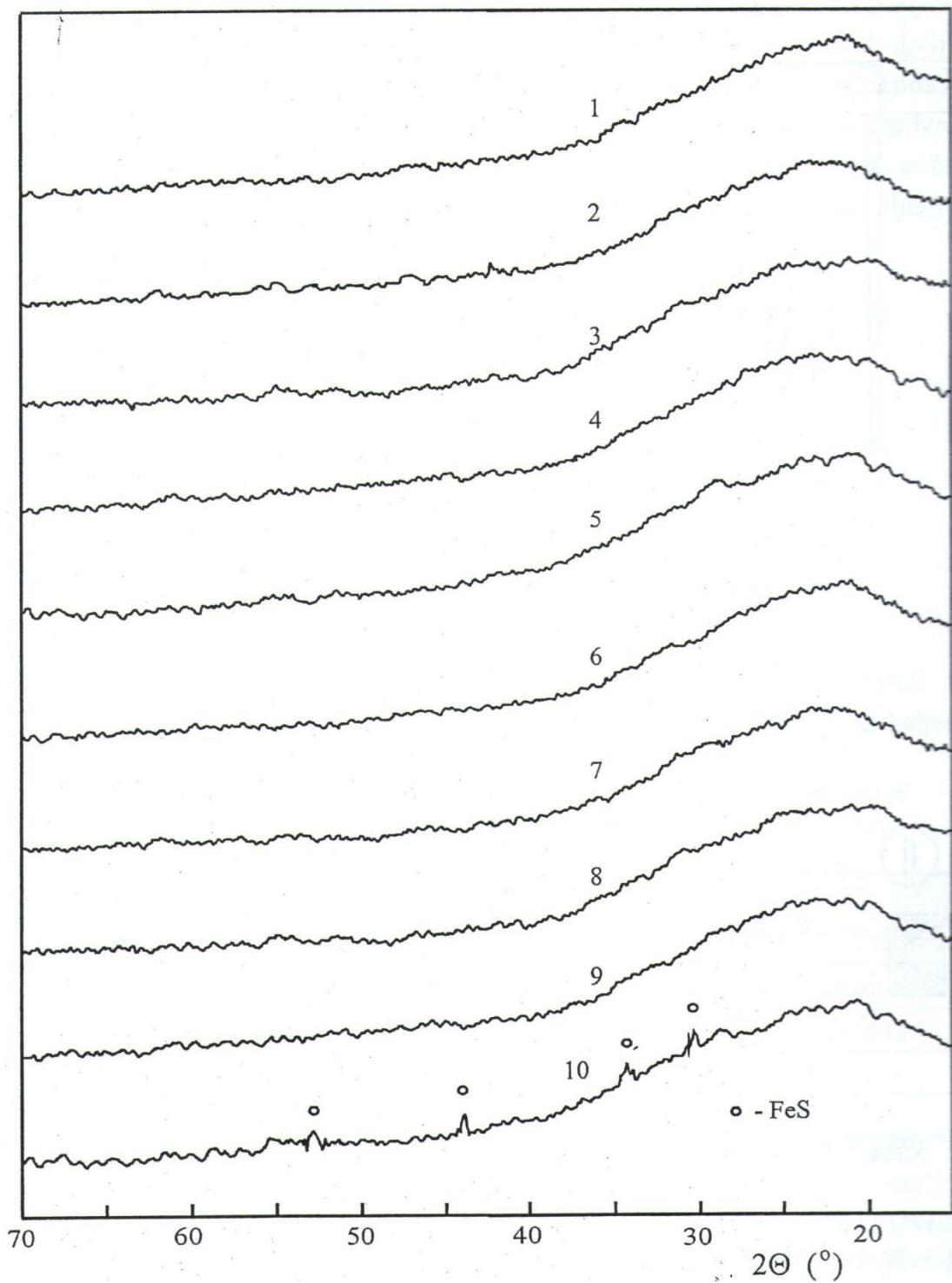
Temperaturna karta, odnosno temperaturno – vremenski dijagram procesa koji predstavlja odabrani režim sinteze data je na Slici 4.3. Primjenjivana je metoda kaskadnog zagrevanja. Brzina zagrevanja iznosila je  $100^{\circ}\text{C/s}$ . U prvoj etapi zagrevanja došlo je do topljenja I i S, a zatim i ključanja I, a tokom održavanja konstantne temperature pare joda su izreagovale sa ostalim čvrstim elementima. Nakon toga usledile su još tri faze zagrevanja. Do krajne temperature svi elementi su međusobno izreagovali i materijal se nalazio u dinamičkoj ravnoteži tečno – para pod velikim pritiskom i visokoj temperaturi. Ampula je na maksimalnoj temperaturi držana duži vremenski interval (najmanje 20 časova) da bi došlo do što bolje homogenizacije materijala. [13]



Slika 4.3. Temperaturski režim procesa sinteze stakla iz serije  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$

Po završetku faze homogenizacije, ampula je izvađena iz peći pri čemu je došlo do naglog hlađenja (u početku  $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ), tj. kaljenja na vazduhu. Još vruća ampula stavljena je u termički inertan materijal (prah  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do potpunog hlađenja. Ovakav postupak se primenjuje zbog odgrevanja stakala da bi se smanjile mehaničke tenzije u materijalu koje se javljaju zbog sakupljanja materijala prilikom naglog hlađenja. Nakon razbijanja, iz ohlađenih ampula izvađena su sintetisana stakla.

Za uzorke koncenteracije Fe ispod 1 at % gornja površina je ravna, dok se za veće koncentracije Fe primećuju pahuljaste šare započete kristalizacije. Amorfna priroda uzoraka pokazana je snimanjem rendgenske difrakcije praha. Dobijeni snimci za različite koncentracije Fe prikazani su na Slici 4.4. Za sastave stakla ispod 5 at% Fe na snimcima se ne javljaju pikovi iznad fona, odakle može da se zaključi da su za ove koncentracije Fe uzorci izotropni i amorfni u granicama detekcije navedenih metoda. Za najveću koncentraciju Fe, 5 at %, na difraktogramu se pojavljuju pikovi koji potiču od nastalih kristala FeS [13].



Slika 4.4. Rendgenogrami praha uzoraka  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  na sobnoj temperaturi pri koncentracijama Fe od 1) 0, 2) 0.01, 3) 0.1, 4) 0.5, 5) 0.8, 6) 1, 7) 1.5, 8) 2, 9) 3 i 10) 5 at %

Ostale fizičke osobine ovih stakala biće date samo u najkraćim crtama.

Za ispitivanje termičkih osobina vršena je derivatografska analiza uzoraka, tj. snimanje TG, DTG i DTA krivih. Pored toga, vršena je dilatometrijska analiza uzoraka, kao i visokotemperaturska rendgenska analiza sa ciljem identifikacije produkata nastalih u toku termičke dekompozicije. Ova ispitivanja pokazala su da uvođenje atoma Fe u strukturu stakla snižava njihovu termičku stabilnost. Čak i najmanja količina Fe (0.01 at %) snižava temperaturu dekompozicije stakla za oko 200 K, što ukazuje na to da atomi Fe deluju kao katalizator u termičko – degradacionim procesima. Povećanje koncentracije Fe sužava temperaturni interval termičke dekompozicije, ali ne utiče bitno na njen karakter.

Termičko širenje ovih stakala pokazuje prevoj u parametrima u blizini koncentracije od 1 at % Fe. Do ove koncentracije temperature razmekšavanja i viskozno – plastičnog prelaza se povećavaju sa povećanjem koncentracije Fe, a iznad ove koncentracije opadaju. Istovremeno se koeficijent širenja stakala smanjuje sa količinom Fe u njima.

Interpretacija termičke dekompozicije stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  je izvršena na osnovu modeliranja strukturnog sastava stakala, a u poglavljju 4.1 biće detaljnije opisana zbog posebnog značaja za predmet ovog rada.

Optička ispitivanja su pokazala široku oblast transparencije ispitivanih stakala od granice crvena – bliska infracrvena, pa sve do daleke infracrvene oblasti ( $20 \mu\text{m}$ ) elektromagnetskog zračenja. Manja vrednost koeficijenta transparencije u odnosu na većinu halkogenidnih stakala rezultirala je niskim vrednostima koeficijenta apsorpcije. Došlo je do pomeranja apsorpcione granice ka većim talasnim dužinama pri povećanju sadržaja Fe u staklu, a približne vrednosti transparencije se kreću od 0.1 za uzorak sa 1 at % Fe do 0.9 za čistu matricu stakla. Za veće koncentracije atoma Fe, vrednosti transparencije su bile još manje. Određevanjem vrednosti optičke širine zabranjene zone pokazano je da se do 1 at % Fe širina zabranjene zone linearno smanjuje sa povećanjem koncentracije Fe (1.83 – 1.60 eV), a do 5 at % Fe se linearno povećava sa povećanjem koncentracije Fe (1.60 – 1.65 eV). Indeksi prelamanja u bliskoj IC oblasti imaju visoke vrednosti (2.66 – 2.98), kao i linearno opadanje vrednosti na istoj talasnoj dužini sa povećanjem koncentracije Fe u sastavu stakla.

Merenja provodnosti jednosmerne struje za uzorke od 1 at% Fe pokazala su da se ova provodnost odvija preskocima elektrona između delokalzovanih elektronskih stanja između valentne i provodne zone. Određivanjem aktivacione energije iz temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti određena je njena aktivaciona energija, a njena korelacija sa širinom optičke

zabranjene zone  $E_\sigma \sim \frac{E_{opt}}{2}$  ukazuje na postojanje primesnih nivoa lociranih na sredini zabranjene zone oko Fermijevog nivoa.

Provodenje naizmenične struje se dešava preskocima elektrona između defektnih nivoa u blizini Fermijevog nivoa.

Dielektrične osobine pokazuju disperziju relativne dielektrične propustljivosti stakala u oblasti ispod 1 MHz i malu temperaturnu zavisnost. Relativna dielektrična propustljivost se od granične vrednosti na visokim frekvencijama (21 – 31) sa snižavanjem frekvencije povećava i do preko 1000.

Uzorci sa sadržajem gvožđa iznad 1 at% pokazuju osobine metalnog provođenja sa neznatnom temperaturnom i frekventnom zavisnošću.

Korišćenjem modifikovane Faradejeve metode, ispitane su magnetne osobine sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ . Primećeno je da matrica stakla, bez primesa Fe, pokazuje dijamagnetne osobine sa veoma malom zavisnošću od temperature i jačine magnetnog polja. Naglo povećanje dijamagnetičnih osobina stakla javlja se na prelazu stakla iz poluprovodničke u tečno – metalnu fazu. Stakla sa 0.1 i 0.5 at % Fe opisuju se Kirijevim zakonom, a kod uzorka sa 1 at % Fe javlja se mala interakcija izmene koja može da se opiše Vajsovom konstantom i Nilovom temperaturom  $\theta_N = -30K$ . Kod većih koncentracija Fe, interakcija izmene se povećava, a za koncentraciju od 3 at % Nilova temperatura iznosi -515K, što ukazuje da se magnetni momenti podsistema matrice stakla i podistema Fe orijentisu antiparalelno, tj. dolazi do antiferomagnetičnog uredenja. Do 1 at % Fe interakcije primesa Fe sa stakлом nema, a na većim koncentracijama Fe, ona naglo raste. Zavisnost magnetne susceptibilnosti na konstantnoj temperaturi od koncentracije do 1 at % Fe je linearна, a nakon toga vrednost magnetne susceptibilnosti pada na oko 60% maksimuma paramagnetne susceptibilnosti sistema u staklu. Ovaj pad susceptibilnosti ukazuje na to da na većim koncentracijama deo implementiranih atoma Fe u matricu stakla prelazi iz forme visokospinskog  $\text{Fe}^{2+}$  u formu  $\text{Fe}^{3+}$ .

U najkraćim crtama, opšte ponašanje halkogenidnih poluprovodničkih stakala može da se podeli u tri karakteristične oblasti:

- oblast niske koncentracije Fe (do 1 at %) gde su uglavnom sve zavisnosti veličina linearne funkcije koncentracije Fe

- oblast srednjih koncentracija Fe (od 1 – 3 at %) gde se zbog promene stanja atoma Fe menja karakter nekih zavisnosti sa koncentracijom primesa
- oblast visokih koncentracija Fe (iznad 3 at %) gde su već vidljivi znaci kristalizacije viška primesa Fe u amorfnoj matrici materijala. [13]

#### 4.1. Strukturni sastav $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ stakla

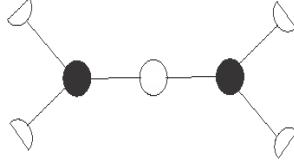
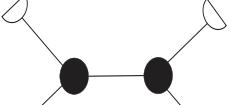
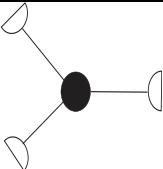
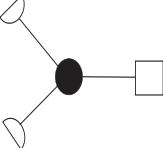
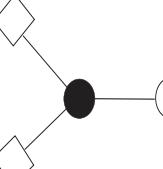
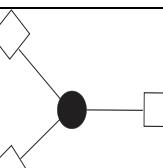
Modelovanjem strukture stakla na osnovu literaturnih podataka i termičkih karakteristika došlo se do zaključaka o njegovoj strukturi koja će sada biti predstavljena. Polazi se od činjenice da su kompozicione jedinice u modelu, tj. strukturne jedinice u realnom staklu, statistički ravnomerno raspoređene po zapremini stakla. Uzimajući u obzir da je atom Sb trovalentan, atom S dvovalentan, a atom I jednovalentan, dolazi se do ideja o mogućim strukturnim jedinicama u staklu. Zbog toga što su atomi I jednovalentni, oni mogu da se javi u strukturi stakla samo kao krajevi lanaca, tj. kao prekidi [8]. Računanjem verovatnoća<sup>2</sup> za pojavljivanje pojedinih kompozicionih jedinica, omogućena je interpretacija strukture stakla preko strukturnih jedinica. U strukturi stakla  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}$  se javljaju sledeće strukturne jedinice:

- tetraedarske:  $\text{Sb}_2\text{SS}_{4/2}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_{4/2}$
- piramidalne:  $\text{SbS}_{3/2}$
- lančaste:  $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$ ,  $\text{SS}_{2/2}$
- kraj lanca:  $\text{SbS}_{1/2}\text{I}_2$  i
- diskretne:  $\text{SbI}_3$ ,  $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{I}_2)$ .

Ilustracije navedenih struktura i verovatnoće za nalaženje ovih strukturnih jedinica date su u Tabeli 4.1. Mrežna struktura stakla se formira statističkim „ređanjem“ strukturnih jedinica. Za idealni model, jedinice se ređaju prema verovatnoćama datim u Tabeli 4.1 statistički ravnomerno po celoj zapremini stakla.

<sup>2</sup> Računanje verovatnoća zahteva detaljno razmatranje svih mogućih strukturnih jedinica u mreži stakla i ono je ovde izostavljeno, dati su samo krajnji rezultati. U referenci [13] prikazan je izuzetno detaljan opis postupka sa osvrtom na sve mogućnosti kombinovanja strukturnih jedinica.

Tabela 4.1. Verovatnoće nalaženja strukturnih jedinica u staklu  $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$  (● - Sb, ○ - S i □ - I)

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

Zamenom atoma atomima iste grupe Periodnog sistema elemenata dobiće se ista struktura stakla. Međutim, neće se dobiti staklo sa potpuno istim osobinama zbog toga što su karakteristike samih atoma sadržane u konstrukciji strukturne jedinice: dužinama i jačinama veza, kao i uglovima između njih. Odavde se vidi da karakteristike atoma utiču na

kratkodometnu uređenost, tj. karakteristike samih strukturnih jedinica, a na dugodometnu uređenost utiču zakoni statistike u funkciji početnog sastava stakala.

Pored strukturnih jedinica antimona, uvođenjem gvožđa, javljaju se i njegove strukturne jedinice. Povećanje koncentracije Fe dovodi do smanjenja koncentracije S u strukturi stakla. Zbog toga se u strukturi sa najvećim sadržajem Fe (5 at%), broj atoma S koji odgovara 10 % svih atoma, nalazi vezan u strukturnim jedinicama atoma Fe. Ovaj sastav umesto strukturne formule  $\text{Fe}_5\text{Sb}_{35}\text{S}_{45}\text{I}_{15}$  može da se piše kao  $(\text{FeS}_2)_5\text{Sb}_{35}\text{S}_{35}\text{I}_{15}$ . Odavde može da se zaključi da veće koncentracije Fe dovode do smanjenja broja slobodnog i vezanog S u strukturi stakla, kao i favorizovanje strukturnih jedinica  $\text{Sb}_2\text{S}_{4/2}$  u odnosu na strukturne jedinice  $\text{SbSS}_{4/2}$ , zbog toga što je deo atoma S vezan od strane Fe.

Predstavljeni model dobro opisuje strukturu materijala i daje korisne podatke o mogućim strukturnim jedinicama, kao i brojčanim odnosima učestanosti javljanja ovih jedinica [13].

## 5. Hemijska stabilnost

Jedinstvene osobine halkogenidnih stakala, drugačije od osobina oksidnih i halidnih stakala, dovele su do dugogodišnjeg velikog naučnog i industrijskog interesovanja za ove materijale. Ispitivanja mehaničkih, električnih i drugih fizičkih osobina amorfnih poluprovodničkih materijala pokazala su da ove osobine zavise, pre svega, od sastava sistema. Dodavanje halida vodi do formiranja halkogenidnih stakala sa novim osobinama.

Mogućnost da takvi materijali nađu različite primene je određena i ograničena njihovom stabilnošću u različitim agresivnim sredinama [16]. Međutim, čak i lošija stabilnost u nekim reagensima daje ovim materijalima određene prednosti, uključujući: mogućnost formiranja reljefa na površini, uklanjanje površinskih slojeva i nečistoća površinskim tretmanima, poboljšavanje optičkog kontrasta amorfnih filmova u amplitudno – faznom skladištenju optičkih informacija, itd. Pokazano je da kompleksni amorfni halkogenidi obično pokazuju hemijsku stabilnost u ambientalnim uslovima. Oni su pretežno higroskopni i imaju veliku hemijsku stabilnost u odnosu na većinu agresivnih sredina. Ne interaguju sa većinom kiselina i veoma sporo se rastvaraju u razređenoj azotnoj kiselini. Međutim, manje su stabilni u baznim rastvorima i nekim rastvaračima koji sadrže amino grupe. Zbog navedenih razloga od velikog su interesa istraživanja vezana za kinetiku rastvaranja ovih materijala u različitim agresivnim rastvaračima.

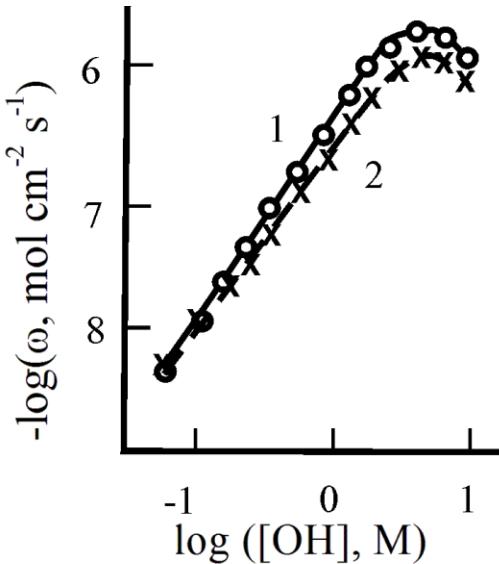
Hemijska stabilnost je definisana preko brzine rastvaranja i energije aktivacije rastvaranja. Što su energije aktivacije više, a vrednosti brzine rastvaranja niže, materijali su hemijski stabilniji.

Pošto je pokazana najmanja hemijska stabilnost u baznim rastvorima, nadalje će ona biti razmatrana. Rastvaranje stakala u baznim rastvorima može da se podeli na četiri uzastopna stadijuma:

- dovođenje rastvarača na površinu materijala koji se rastvara
- interakcija rastvarača sa površinskim slojem uzorka
- prelazak ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu, i
- odvođenje rastvorenog materijala duboko u rastvor.

Pokazano je da mešanje rastvora ima samo slab uticaj na brzinu rastvaranja halkogenidnih nekristalnih poluprovodnika, pa može da se smatra da se rastvaranje halkogenida u baznoj sredini odvija zbog heterogene hemijske reakcije koja se dešava na površini uzorka [16].

Na Slici 5.1 prikazane su zavisnosti brzine rastvaranja staklastog  $\text{As}_2\text{S}_3$  od koncentracije u rastvoru NaOH pri mešanju (kriva 1) i bez mešanja (kriva 2). Kao što se sa slike vidi, mešanje slabo utiče na vrednosti brzine rastvaranja stakla. [16]



Slika 5.1. Zavisnost brzine rastvaranja staklastog  $\text{As}_2\text{S}_3$  od koncentracije baze (kriva 1 - sa mešanjem; kriva 2 - bez mešanja)

Brzina rastvaranja za isti rastvarač i temperaturu određena je samo tipom hemijskih veza koje se realizuju između strukturnih jedinica koje obrazuju staklo. Kako kod halkogenidnih stakala preovladava kovalentna veza, ova stakla se karakterišu većim vrednostima aktivacione energije. Tako uvođenje nekih strukturnih jedinica u osnovnu matricu stakla može povećati ili smanjiti hemijsku stabilnost ovih materijala. Prepostavlja se da u baznim rastvorima pri rastvaranju dolazi do raskidanja kovalentnih veza i obrazovanja novih jedinjenja [2].

Hemijska stabilnost se kvantitativno izražava preko gubitka mase uzorka posle izlaganja agresivnoj sredini za zadati vremenski interval. U literaturi je temperaturna zavisnost brzine rastvaranja predstavljena Arenijusovim zakonom, tj. sledećom relacijom:

$$\omega = C_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (5.1)$$

gde je  $\omega$  – brzina rastvaranja u ( $\text{mol mm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  – aktivaciona energija rastvaranja,  $C_0$  – konstanta (predeksponecijalni član) koja zavisi od vrste i koncentracije rastvarača,  $k$  – Bolcmanova konstanta,  $T$  – absolutna temperatura. Logaritmovanjem izraza (5.1.) dobija se:

$$\ln\omega = -\frac{E_A}{kT} + \ln C_0 \quad (5.2)$$

što može da se piše kao:

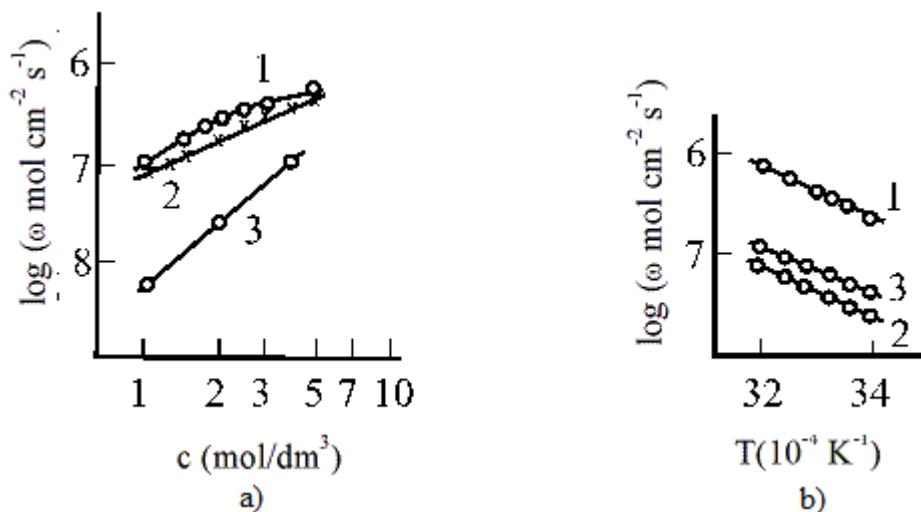
$$\ln\omega = -\frac{A}{T} + B. \quad (5.3)$$

gde je  $A = \frac{E_A}{k}$ , a  $B = \ln C_0$ . Određivanjem koeficijenta A kao koeficijenta pravca iz zavisnosti  $\ln\omega$  od  $1/T$ , može da se odredi vrednost aktivacione energije za ispitivani uzorak iz relacije:

$$E_A = kA \quad (5.4)$$

a vrednost konstante  $C_0$  u izrazu (5.1) pomoću izraza:

$$C_0 = e^B \quad (5.5)$$



Slika 5.2. Zavisnost brzine rastvaranja  $\text{As}_2\text{S}_3$  u rastvoru  $\text{Na}_2\text{S}$  od: a) jačine baze, b) temperature (za 4  $\text{mol}/\text{dm}^3$ ). Sa 1 i 2 su označeni staklasti, a sa 3 kristalni  $\text{As}_2\text{S}_3$

Na slici 5.2.a) data je zavisnost brzine rastvaranja staklastih (1, 2) i kristalnog (3)  $\text{As}_2\text{S}_3$  od koncentracije rastvora  $\text{Na}_2\text{S}$ , a na slici 5.2.b) zavisnost brzine rastvaranja od temperature u rastvoru  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentracije 4 mol/dm<sup>3</sup> [17]. Sa Slike 5.2 a) može da se vidi da se sa porastom koncentracije rastvora, brzina rastvaranja kontinualno (skoro linearno) povećava, a sa slike 5.2 b) da se sa povećanjem temperature rastvorljivost povećava. Temperaturna zavisnost merenih brzina rastvorljivosti staklastog i kristalnog  $\text{As}_2\text{S}_3$  pokazuje dobro slaganje sa teorijom, tj. sa izrazom 5.1 prema kom brzina rastvaranja eksponencijalno raste sa povećanjem temperature sredine.

Razlika u hemijskom ponašanju stakla i odgovarajućeg kristala objašnjava se razlikama u uzajamnoj orientaciji strukturnih jedinica u kristalnom i staklastom stanju. Ove razlike u strukturi suštinski utiču na mehanizam rastvaranja.

Za određivanje brzine rastvorljivosti se i kod halkogenidnih stakala koristi relacija:

$$\omega = \frac{\Delta m}{SM\Delta t} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mm}^2\text{s}} \right] \quad (5.6)$$

gde je  $\Delta m / \Delta t$  – brzina promene mase uzorka,  $S$  – površina uzorka,  $M$  – molarna masa baze u kojoj je tretiran uzorak.

Na osnovu ranijih eksperimenata, određene su funkcionalne zavisnosti gubitka mase i promene površine uzorka od vremena [16]. Promena površine uzorka za vreme boravka u agresivnoj sredini može da se opiše linearnom funkcijom sa velikom tačnošću. Promena mase halkogenidnih uzorka sa vremenom opisuje se eksponencijalnom funkcijom. Postoji dva modela koji opisuju zavisnost brzine rastvaranja halkogenidnih stakala od vremena proteklog od početka izlaganja agresivnoj sredini. Prema prvom modelu, funkcija koja opisuje ponašanje brzine rastvorljivosti zavisi od četiri emirijske konstante  $k_1, k_2, k_3, k_4$  i ima sledeći oblik:

$$\omega = \frac{k_1 e^{-\frac{t}{k_2}}}{k_3 - k_4 t} \quad (5.7)$$

Da bi se izvršilo fitovanje eksperimentalnih rezultata funkcijom datom izrazom (5.7) potrebno je pre toga izvršiti procenu empirijskih konstanti  $k_1, k_2, k_3, k_4$  [23], što je ponekad prilično

komplikovan zadatak. Prema drugom modelu, brzina rastvorljivosti eksponencijalno opada sa vremenom proteklim od početka tretmana uzorka u agresivnoj sredini. Eksperimentalni rezultati se često veoma dobro opisuju ovim modelom, a zbog svoje jednostavnosti u odnosu na zavisnost datu izrazom 5.7, u većini radova je ova jednostavna eksponencijalna zavisnost korišćena za fitovanje eksperimentalnih rezultata.

## 6. Ispitivanje hemijske stabilnosti sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

### 6.1. Postavka eksperimenta

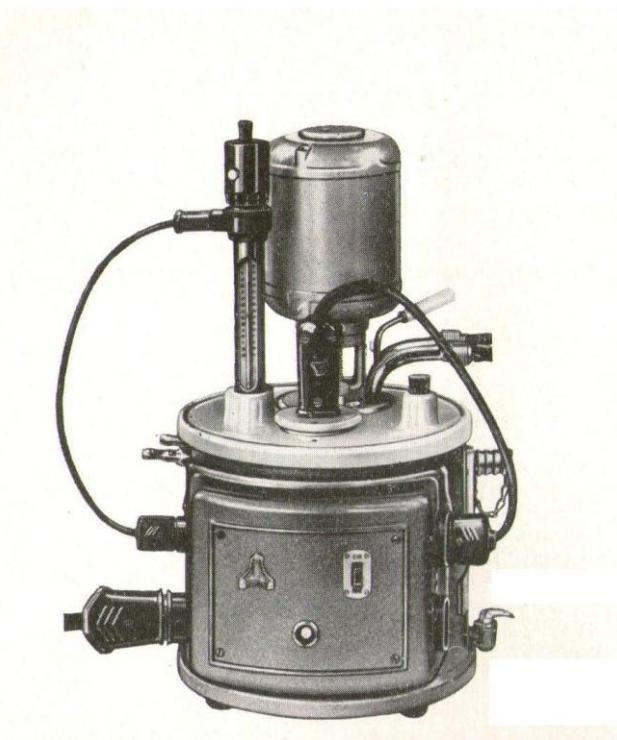
Tokom eksperimenta su određivane brzine rastvorljivosti uzoraka opšte formule  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  za različite koncentracije Fe, tj.  $x=0.01, 0.1, 0.8, 1.5, 3, 5$  u vodenom rastvoru KOH.

Vršena su dva tipa merenja:

- na različitim koncentracijama baze pri konstantnoj temperaturi i
- na različitim temperaturama pri konstantnoj koncentraciji baze.

Temperature na kojima je ispitivana hemijska stabilnost bile su  $T = 273, 302, 313, 323$  i  $333$  K, a koncentracije baze  $c = 0.5$  i  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Ove vrednosti temperature su izabrane zbog toga što bi za merenja na nižim temperaturama sistem bilo potrebno držati na temperaturi ispod  $273$  K što bi znatno usložnjavalo aparatuру, a merenja na temperaturama iznad  $333$  K bi bila rizična zbog opasnih para KOH koje se javljaju pri isparavanju rastvora. Temperaturski intervali od  $10$  K između dva niza merenja izabrani su zbog toga što su bili dovoljno mali da opišu hemijsku stabilnost ispitivanih uzoraka u širem temperaturskom opsegu (od  $273 - 333$  K), a i dovoljno veliki da merenja ipak ne oduzmu suviše mnogo vremena.

Za podešavanje različitih temperatura pri merenjima rastvorljivosti korišćen je Univerzalni termostat Wobser, prikazan na Slici 6.1. Nakon podešavanja željene temperature na termostatu pomoću živinog termometra - prekidača, u termostat je stavljana staklena epruveta sa oko  $100 \text{ cm}^3$  rastvora. Da bi se uspostavila data temperatura rastvora, epruveta sa rastvorom je oko  $20$  min držana u termostatu. Termostat je koristio električni grejač, a ravnomerno grejanje epruvete sa rastvorom uspostavljano je stalnim strujanjem vode u termostatu koja je okruživala epruvetu. Kontrola temperature vršena je pomoću živinog termometra tačnosti  $\pm 0.1$  K. Nakon izvršenih merenja sa jednim uzorkom, rastvor u epruveti se menjao da bi se pratilo da li je došlo do neke promene u boji rastvora.



Slika 6.1. Univerzalni termostat Wobser, tip U 3

Da bi se što preciznije odredila površina ispitivanih uzoraka koja figuriše u izrazu (5.3) za brzinu rastvorljivosti, eksperiment je vršen na uzorcima pravilnog geometrijskog oblika (kocka, kvadar). Uzorci su mehanički obrađivani pomoću abrazivnog praha karborundum različitog stepena granulacije zrna (korišćeni stepeni granulacije bili su 3 i 4.5) sa ciljem dobijanja što pravilnjeg oblika. Mehanička obrada je vršena na staklenoj podlozi na koju je nanošen abrazivni prah koji je vlažen destilovanom vodom. Zatopljavanjem uzorka na baze držača oblika valjka obrađivane su prednja i zadnja strana uzorka da bi se dobole ravne paralelne površine. Pri obradi bočnih strana uzorka, uzorci su bili zatopljeni na specijalni držač u obliku prstena sa pravougaonim otvorom koji je onogućavao formiranje pravih uglova između strana. Usled nedostatka većih komada uzorka (zbog naglog hlađenja prilikom sinteze uzorci u ampuli školjkasto pucaju, pa se teško nalaze veći komadi), pripremljeni uzorci su bili relativno malih početnih dimenzija ( $\leq 7\text{mm} \times 3\text{mm} \times 6\text{mm}$ ) što je u velikoj meri otežavalo merenje. Jedan od problema pri pripremi uzorka bila je njihova velika krtost. Veoma lako je dolazilo do lomljenja i otkidanja delova uzorka, pa je i to onemogućavalo dobijanje uzorka većih dimenzija. Fotografija jednog od uzorka posle višestrukog izlaganja baznom rastvoru data je na Slici 6.2. Sa slike može da se vidi da je usled krtosti površina uzorka oštećena, otpao je jedan ugao, a javlja se i rđa zbog velike količine zaostalog Fe.



*Slika 6.2. Fotografija uzorka sa 5 at% Fe*

Eksperiment se sastojao iz nekoliko koraka:

- merenje početnih dimenzija i mase uzorka
- tretiranje uzorka u vremenskom intervalu od 20 s u baznom rastvoru odabrane koncentracije i temperaturе
- prekidanje reakcije potapanjem uzorka u destilovanu vodu i sušenje uzorka
- merenje mase i dimenzija uzorka (potrebne za računanje površine)

Ovaj postupak ponavljan je deset puta u svakoj od navedenih koncentracija baze i temperatura za svaki uzorak.

Za merenje mase korišćene su analitičke terazije PERKIN-ELMER, AD-4 Autobalance tačnosti  $\pm 10^{-8}$  kg, prikazane na Slici 6.3, a za merenje dimenzija mikrometarski zavrtanj tačnosti  $\pm 10^{-5}$  m.



Slika 6.3. Analizičke terazije PERKIN-ELMER, AD-4 Autobalance korišćene u eksperimentu

## 6.2. Brzina rastvorljivosti uzorka sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$

Primenom opisane aparature i postupka izvršena su merenja. Tokom merenja nije došlo do promene boje rastvora u kom su tretirani uzorci. Merenja površine su otežavale male dimenzije uzorka i već pomenuta velika krtost uzorka, posebno na koncentracijama 0.8, 3 i 5 at % Fe. Zbog toga je tokom merenja dimenzija mikrometarskim zavrtnjem pri većem pritisku na uzorak više puta dolazilo do lomljenja uzorka, tako da su na raspolaganju bili još manji komadi. Pošto su za određivanje brzine bile potrebne promene mase između susednih merenja, kao nova početna vrednost mase uzimana je masa uzorka nakon lomljenja, a zatim su merenja nastavljena na isti način, kao i pre lomljenja. Promene mase uzorka bile su reda veličine  $10^{-7} - 10^{-6}$  kg, a dimenzija reda veličine  $0.1 \text{ mm}^2$ .

U Tabelama 6.1 i 6.2 date su vrednosti brzina rastvaranja izračunate pomoću izraza (5.3) za uzorce sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$ , za  $x=0.01, 0.1, 0.8, 1.5, 3, 5$  na različitim temperaturama u vodenim rastvorima  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  i  $1 \text{ mol/dm}^3$  respektivno. Sa t je označeno vreme proteklo od početka izlaganja uzorka baznom rastvoru.

Kao dokaz tvrdnje iz poglavља 5 da masa uzorka opada eksponencijalno, a površina linearno u funkciji vremena, u Tabeli 6.3 prikazane su vrednosti mase i površine za uzorak sa 0.1 at % Fe u različitim vremenskim trenucima na različitim temperaturama u rastvoru koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Ovaj uzorak je izabran zbog toga što kod njega nije došlo do mravljenja, pa su krive

promena mase i površine sa vremenom kontinualne, tj. bez prekida. Na Slikama 6.4 i 6.5 grafički su prikazane zavisnosti mase i površine uzorka od vremena.

Tabela 6.1. Brzine rastvaranja sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  u rastvoru KOH koncentracije  $0.5\text{ mol}/\text{dm}^3$ 

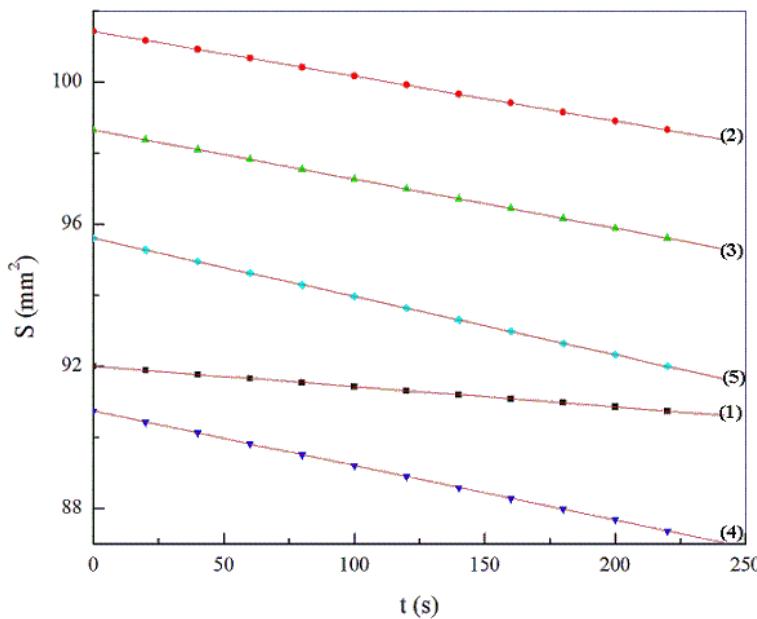
T (K)	x	$\omega (10^{-9}\text{ mol mm}^{-2}\text{s}^{-1})$									
		t=0 s	t=20 s	t=40 s	t=60 s	t=80 s	t=100 s	t=120 s	t=140 s	t=160 s	t=180 s
273	<b>0.01</b>	0.82	0.68	0.60	0.53	0.46	0.46	0.46	0.39	0.39	0.31
	<b>0.1</b>	1.56	1.34	1.34	1.12	1.01	0.89	0.79	0.79	0.68	0.68
	<b>1.5</b>	2.06	1.77	1.63	1.33	1.33-6	1.19	1.04	1.04	0.89	0.60
	<b>3</b>	3.29	2.52	2.28	2.33	2.38	2.44	2.18	2.23	2.29	2.34
	<b>5</b>	5.61	5.10	5.13	4.98	5.02	4.87	4.90	4.93	4.78	4.81
302	<b>0.01</b>	1.89	1.13	1.13	1.14	1.14	1.14	0.76	0.76	0.76	0.76
	<b>0.1</b>	2.74	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	1.14	1.15	1.15	1.15
	<b>1.5</b>	3.38	2.68	2.40	2.40	1.98	1.98	1.846	1.84	1.56	1.56
	<b>3</b>	6.45	5.91	5.35	4.77	4.51	4.60	4.33	4.42	4.14	4.23
	<b>5</b>	11.53	10.85	9.97	8.11	7.77	7.53	7.58	7.44	7.49	7.54
313	<b>0.01</b>	2.10	1.43	1.43	1.43	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
	<b>0.1</b>	3.06	2.88	2.41	2.42	2.23	2.14	2.15	2.16	2.17	1.98
	<b>1.5</b>	4.11	3.40	2.98	2.98	2.42	2.56	2.42	2.28	2.14	2.29
	<b>3</b>	7.45	6.76	6.42	6.44	6.46	6.11	6.13	6.14	5.80	5.82
	<b>5</b>	10.14	10.03	9.80	9.81	9.81-6	9.94	10.08	8.94	8.80	8.53
323	<b>0.01</b>	2.51	1.82	1.82	1.44	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
	<b>0.1</b>	4.18	3.89	3.60	3.61	2.91	2.82	2.42	2.32	2.33	2.33
	<b>1.5</b>	4.83	4.60	3.96	3.31	3.34	2.67	2.83	2.86	2.60	2.62
	<b>5</b>	17.07	16.64	14.35	14.15	13.24	13.15	12.82	12.61	12.23	12.18
	<b>333</b>	<b>0.01</b>	3.05	2.67	2.68	2.68	1.92	1.77	3.23	1.54	1.54
	<b>0.1</b>	4.79	4.11	3.96	3.90	3.52	3.35	3.28	2.99	3.03	3.08
	<b>1.5</b>	4.87	4.45	4.47	4.04	4.06	3.93	3.64	3.66	3.376	3.38
	<b>5</b>	19.05	19.10	16.69	16.73	16.77	16.43	16.48	16.52	15.79	15.83
											15.30

Tabela 6.2. Brzine rastvaranja sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>

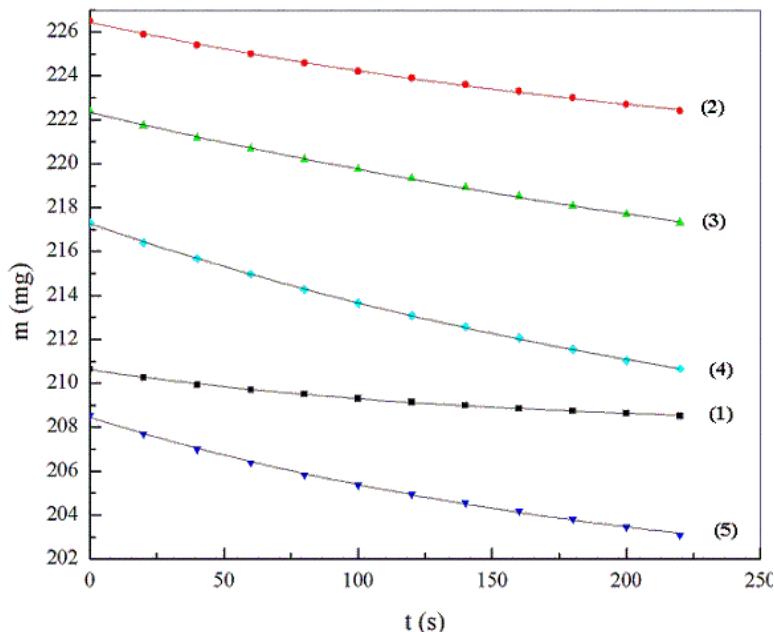
T (K)	x	$\omega$ (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )									
		t=0 s	t=20 s	t=40 s	t=60 s	t=80 s	t=100 s	t=120 s	t=140 s	t=160 s	t=200s
273	<b>0.01</b>	2.79	2.10	1.41	1.42	0.71	0.72	0.72	0.72	0.66	0.66
	<b>0.1</b>	3.76	3.21	2.23	1.93	1.94	1.57	1.38	1.39	1.11	1.11
	<b>0.8</b>	6.85	5.13	5.17	4.71	4.61	4.47	4.66	4.70	4.73	4.77
	<b>1.5</b>	4.51	3.55	3.46	2.75	2.64	2.52	2.24	2.28	1.99	2.03
	<b>3</b>	7.94	7.62	6.99	6.99	7.02	7.02	7.04	6.72	6.72	6.40
	<b>5</b>	9.18	8.45	7.70	7.75	7.26	7.33	7.38	7.40	7.45	7.55
302	<b>0.01</b>	3.60	2.17	2.17	2.18	2.19	2.20	1.47	1.48	1.49	1.49
	<b>0.1</b>	5.29	4.42	4.43	3.55	3.56	3.57	2.68	2.69	2.70	2.70
	<b>0.8</b>	11.11	9.99	9.94	9.23	7.87	7.80	7.84	7.87	7.91	7.62
	<b>1.5</b>	7.44	6.25	5.33	5.35	4.69	4.71	4.46	4.48	3.66	3.53
	<b>3</b>	13.84	12.11	10.82	9.97	9.34	8.93	8.51	9.02	8.14	7.95
	<b>5</b>	14.48	13.94	12.27	10.87	9.75	9.48	9.80	9.82	9.84	9.29
313	<b>0.01</b>	4.33	2.91	2.93	2.21	2.97	2.25	2.26	2.28	2.30	2.31
	<b>0.1</b>	5.79	5.45	4.48	4.50	4.06	4.34	4.17	4.28	4.29	3.56
	<b>0.8</b>	13.78	12.71	12.79	11.72	10.83	10.67	10.73	10.69	10.76	10.47
	<b>1.5</b>	8.20	6.98	6.01	6.04	5.78	5.81	5.56	5.15	4.88	4.90
	<b>3</b>	15.30	13.94	13.57	13.14	13.21	12.81	12.88	13.20	12.26	12.33
	<b>5</b>	16.87	16.44	14.83	15.21	14.89	13.47	13.54	13.26	13.05	12.93
323	<b>0.01</b>	5.20	3.74	3.77	3.04	3.07	3.09	3.11	3.14	2.37	2.39
	<b>0.1</b>	8.02	6.83	6.09	5.55	4.62	4.06	3.88	3.90	3.72	3.73
	<b>0.8</b>	18.40	17.74	15.89	16.01	15.73	15.68	15.55	15.47	16.67	16.79
	<b>1.5</b>	7.63	7.54	6.88	6.22	6.24	5.72	6.33	5.79	5.52	5.27
	<b>3</b>	2.39	2.16	2.06	2.09	2.01	1.85	1.84	1.84	1.83	1.87
	<b>5</b>	29.69	28.87	27.96	28.48	26.55	27.04	27.06	26.94	27.06	27.20
333	<b>0.01</b>	5.81	5.09	5.09	5.08	3.64	2.92	3.65	2.92	2.93	2.93
	<b>0.1</b>	8.42	6.81	6.55	6.47	5.76	5.23	4.70	4.70	4.71	4.72
	<b>0.8</b>	21.43	21.11	18.95	18.98	18.82	18.65	18.48	18.31	17.54	17.75
	<b>1.5</b>	8.87	8.47	7.52	8.49	7.54	7.55	7.01	6.88	6.34	6.35
	<b>3</b>	29.41	26.73	24.82	23.97	21.99	22.51	22.75	21.28	23.24	23.79
	<b>5</b>	37.56	35.65	33.39	33.68	33.65	33.94	33.25	33.21	33.52	33.48

Tabela 6.3. Promena mase i površine sistema  $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$  u rastvoru KOH koncentracije  $1\text{ mol}/dm^3$ 

T (K)	t(s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
273	<b><i>m(mg)</i></b>	210.66	210.27	209.94	209.7	209.51	209.31	209.15	209.00	208.86	208.75	208.64	208.52
	<b><i>S (mm<sup>2</sup>)</i></b>	92.00	91.89	91.77	91.66	91.54	91.43	91.31	91.20	91.08	90.98	90.86	90.74
302	<b><i>m(mg)</i></b>	226.50	225.90	225.40	225.00	224.60	224.20	223.90	223.60	223.30	223.00	222.70	222.40
	<b><i>S (mm<sup>2</sup>)</i></b>	101.41	101.16	100.91	100.66	100.41	100.16	99.90	99.65	99.40	99.15	98.89	98.65
313	<b><i>m(mg)</i></b>	222.40	221.76	221.17	220.68	220.19	219.75	219.34	218.93	218.53	218.09	217.7	217.32
	<b><i>S (mm<sup>2</sup>)</i></b>	98.65	98.37	98.09	97.82	97.54	97.26	96.99	96.70	96.44	96.16	95.88	95.60
323	<b><i>m(mg)</i></b>	208.52	207.7	207.01	206.39	205.84	205.37	204.96	204.58	204.19	203.82	203.45	203.08
	<b><i>S (mm<sup>2</sup>)</i></b>	90.74	90.43	90.13	89.82	89.51	89.21	88.9	88.58	88.28	87.99	87.69	87.37
333	<b><i>m(mg)</i></b>	217.32	216.41	215.68	214.97	214.27	213.65	213.08	212.57	212.06	211.55	211.04	210.66
	<b><i>S (mm<sup>2</sup>)</i></b>	95.60	95.27	94.95	94.62	94.29	93.97	93.64	93.30	92.98	92.64	92.33	92.00



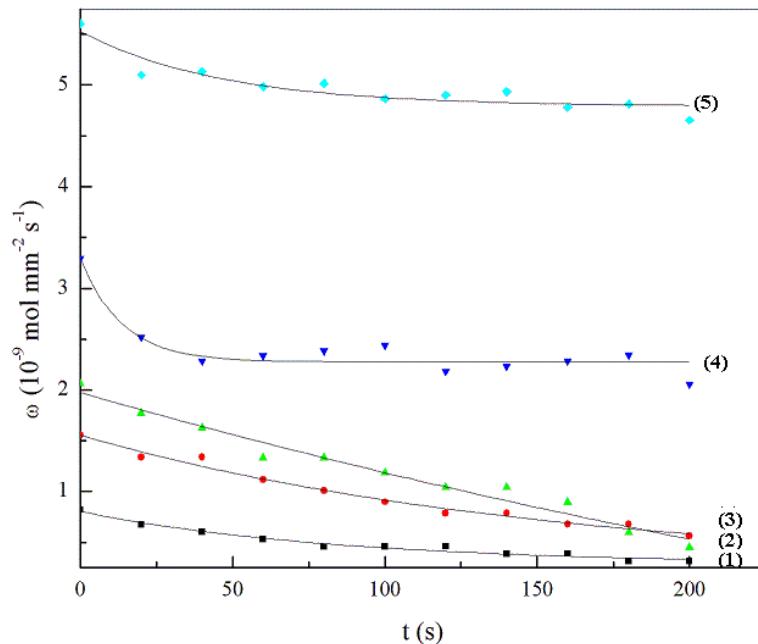
Slika 6.4. Promena površine uzorka  $x=0.01$  u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , na temperaturama  
(1)-273 K, (2)-302 K, (3)-313 K, (4)-323 K, (5)-333 K



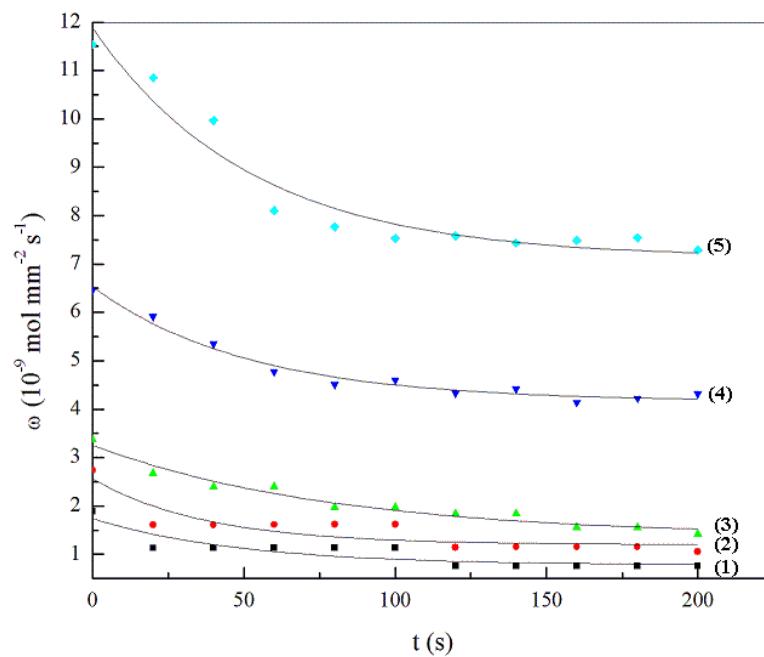
Slika 6.5. Promena mase uzorka  $x=0.1$  u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , na temperaturama  
(1)-273 K, (2)-302 K, (3)-313 K, (4)-323 K, (5)-333 K

Određivanjem koeficijenata pravaca sa grafika zavisnosti površine uzorka od vremena (Slika 6.4), dobijaju se vrednosti  $-0.0057$ ,  $-0.0126$ ,  $-0.0138$ ,  $-0.0153$ ,  $-0.0164 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  što ukazuje na činjenicu da se sa povećanjem temperature rastvora, dimenzije uzorka brže smanjuju. Isto ponašanje promene dimenzija uzorka javilo se i za ostale koncentracije Fe u sastavu stakla.

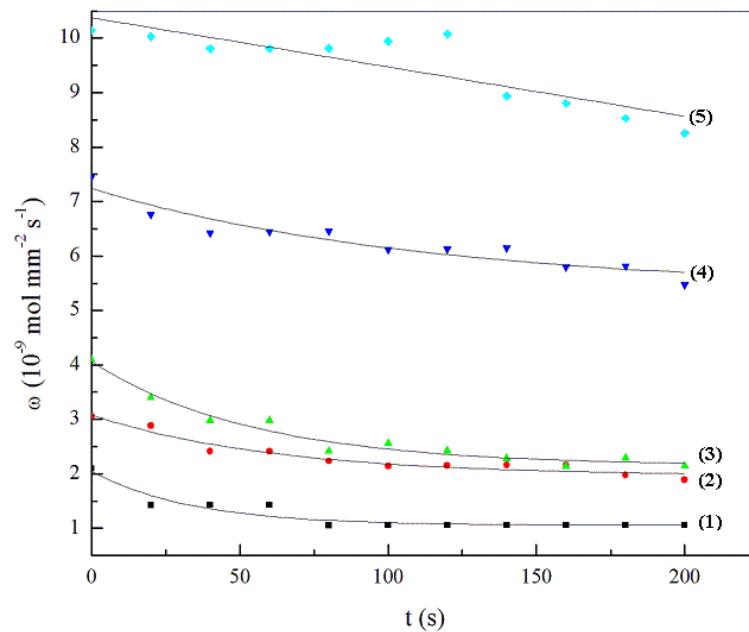
Na Slikama 6.6 – 6.10 prikazane su zavisnosti brzina rastvaranja od vremena za uzorke ispitivanog sistema u vodenom rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na pojedinačnim temperaturama. Na ovoj koncentraciji nije ispitivan uzorak sa 0.8 at % Fe zbog toga što je potrošen u prethodnim merenjima.



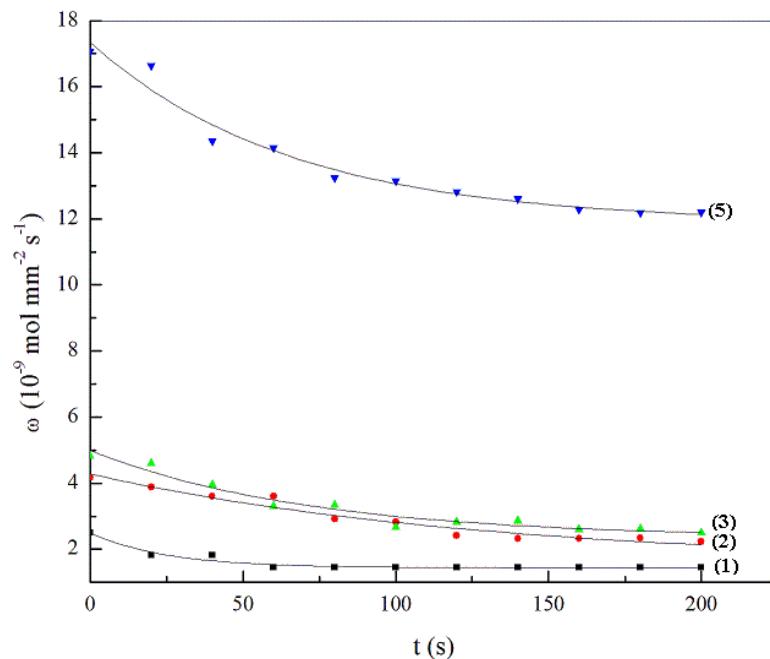
Slika 6.6. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na 273K



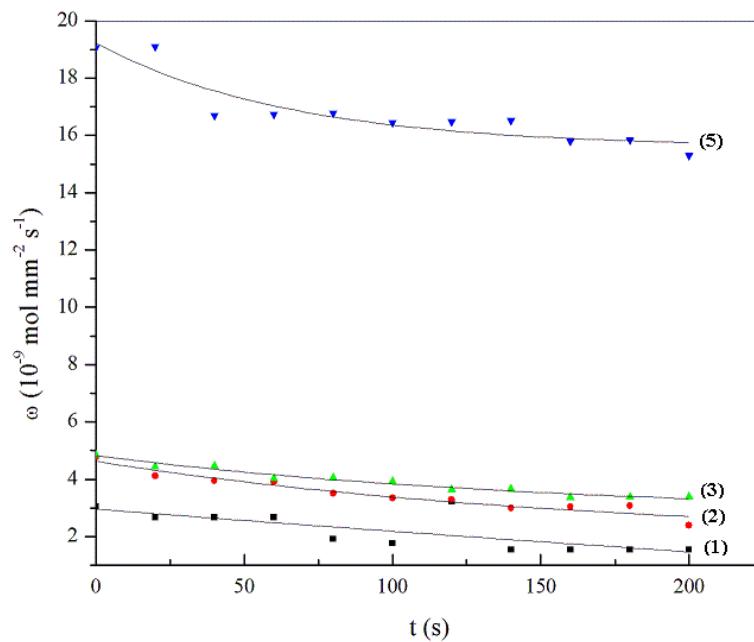
Slika 6.7. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  na  $302\text{K}$



Slika 6.8. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  na  $313\text{K}$

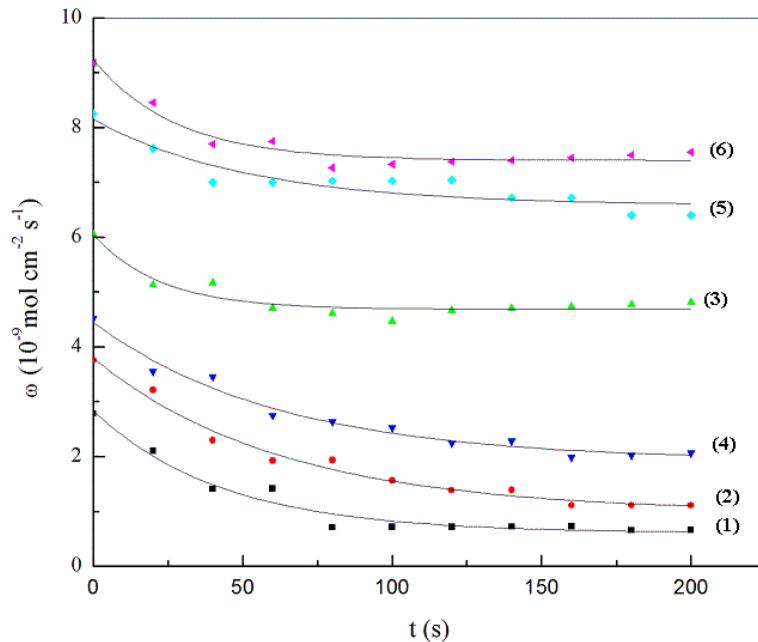


Slika 6.9. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 1.5, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na  $323\text{K}$

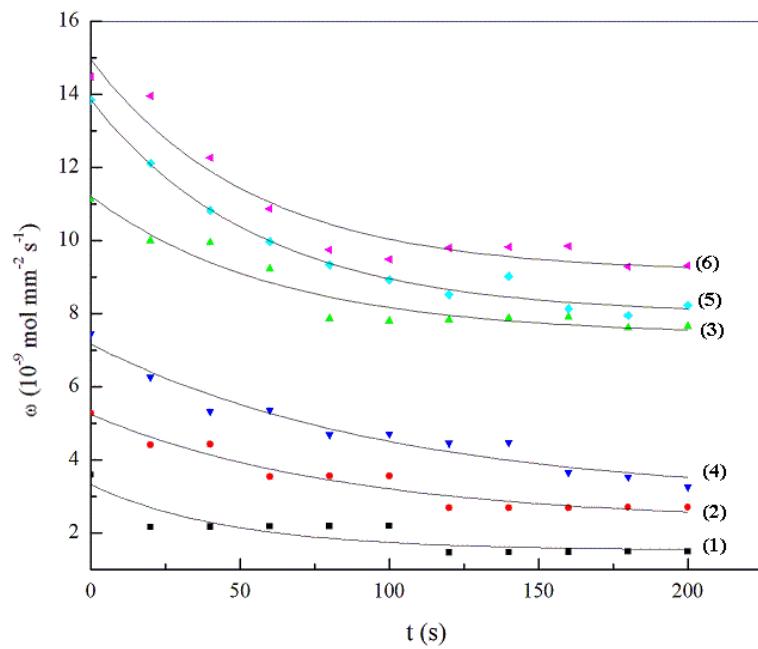


Slika 6.10. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 1.5, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na  $333\text{K}$

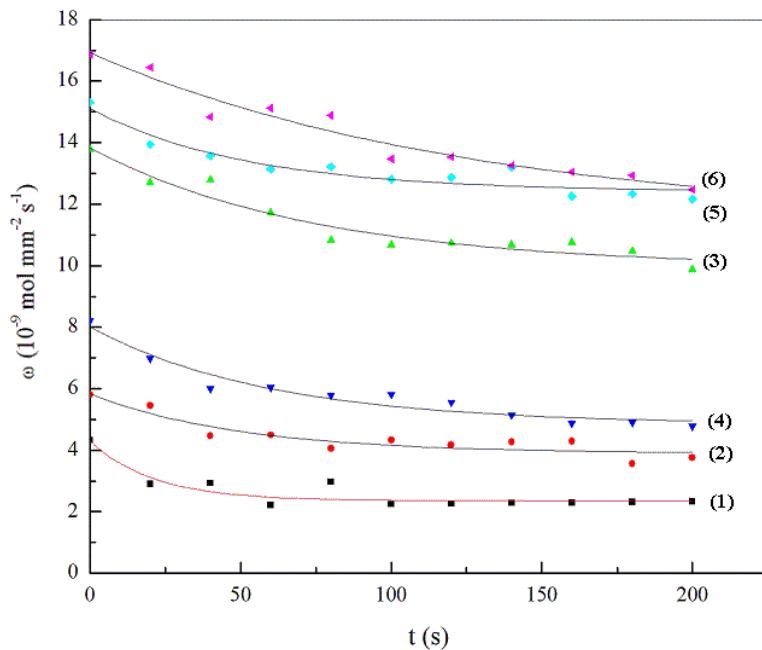
Na Slikama 6.11 – 6.15 prikazane su zavisnosti brzina rastvaranja od vremena za sve uzorke ispitivanog sistema u vodenim rastvorima KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  na pojedinačnim temperaturama.



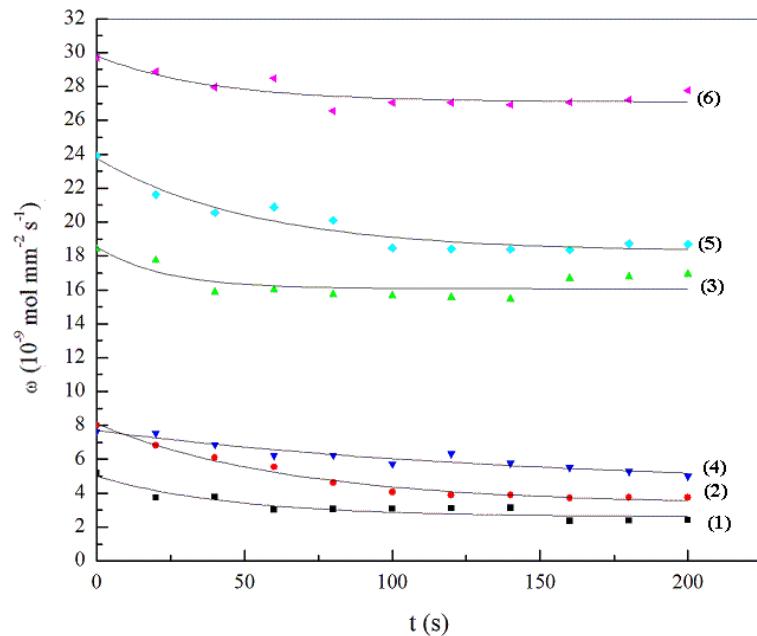
Slika 6.11. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  na 273K



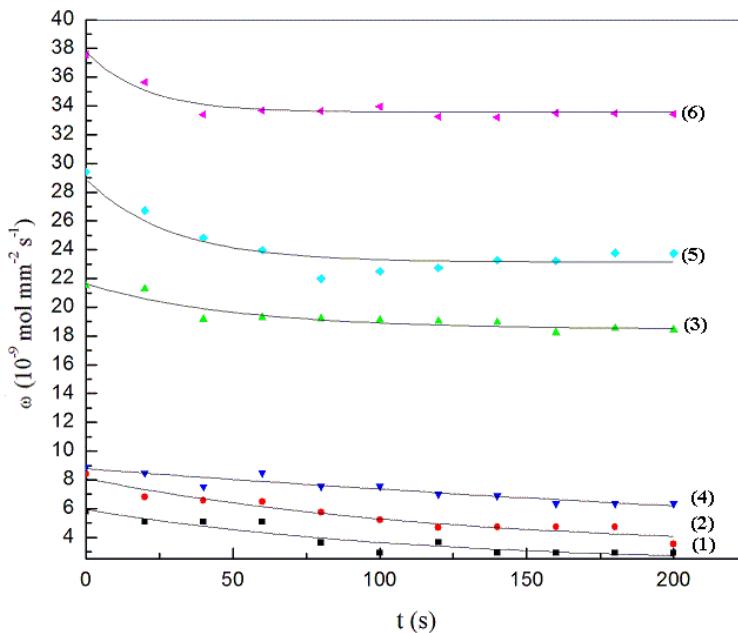
Slika 6.12. Brzine rastvaranja uzoraka (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  na 302 K



Slika 6.13. Brzine rastvaranja uзорака (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm $^3$  na 313K



Slika 6.14. Brzine rastvaranja uзорака (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm $^3$  na 323 K



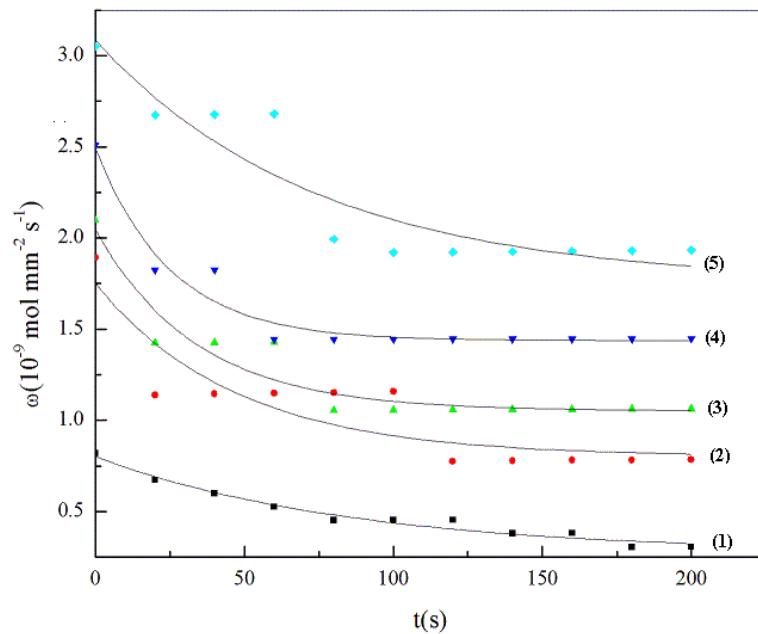
Slika 6.15. Brzine rastvaranja uзорака (1) – 0.01, (2) – 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na 333 K

Sa grafika na Slikama 6.6 – 6.15 se vidi da brzina rastvaranja raste sa povećanjem sadržaja Fe u uzorku. Uzorci sa 0.01 at % Fe imaju najmanju brzinu rastvaranja, dok uzorci sa 5 at % Fe imaju najveću brzinu rastvaranja. Primećuje se diskontinuitet u povećanju brzine rastvaranja sa povećanjem sadržaja Fe, pošto na svim temperaturama uzorak sa 0.8 at % Fe ima veću brzinu rastvaranja od uzorka sa 1.5 at % Fe. Ovo odstupanje ponašanja brzine rastvaranja u slučaju uzorka sa 0.8 at % Fe može da se pripiše činjenici da u okolini 1 at % Fe dolazi do drugačijeg ponašanja nekih fizičkih osobina sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  [13]. Prema tome, brzina rastvaranja se povećava prema sledećem redosledu: uzorak sa 0.01 at % Fe → uzorak sa 0.1 at % Fe → uzorak sa 1.5 at % Fe → uzorak sa 0.8 at % Fe → uzorak sa 3 at % Fe → uzorak sa 5 at % Fe. Na prvi pogled može da se dođe do zaključka da atomi Fe u ovom sistemu deluju kao katalizator pri hemijskom rastvaranju, tj. da njihovo prisustvo proporcionalno narušava hemijsku stabilnost sistema.

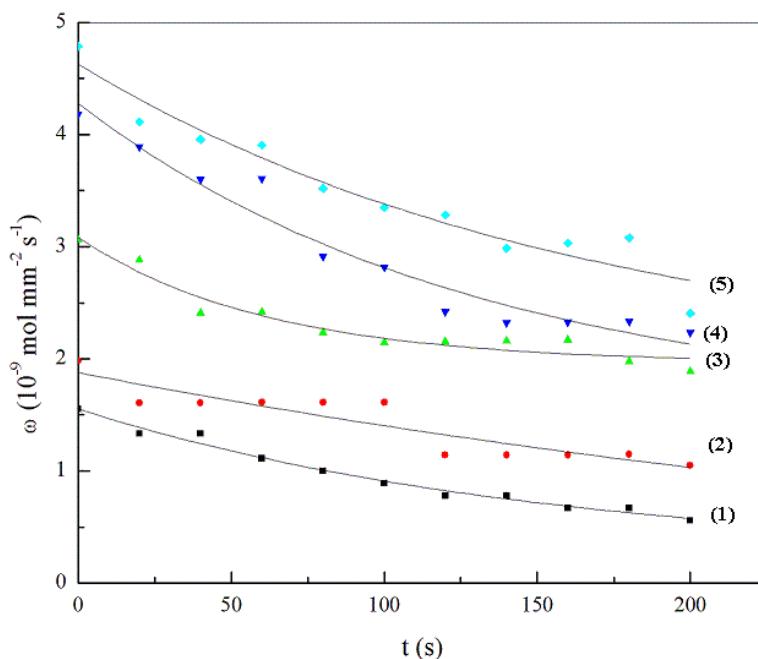
Takođe, primećuje se da se brzina rastvaranja povećava sa povećanjem koncentracije rastvora. Najmanju brzinu ima uzorak sa 0.01 at % Fe na 273 K u rastvoru koncentracije 0.5 mol/dm<sup>3</sup> i ona iznosi  $3.07 \cdot 10^{-10} \text{ mol mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , a najveću uzorak sa 5 at % Fe na 333 K u rastvoru koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> koja iznosi  $3.34 \cdot 10^{-8} \text{ mol mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Isto tako, može da se primeti da se brzina rastvaranja povećava sa povišenjem temperature, tj. da sa povišenjem temperature hemijska stabilnost sistema opada. To ilustrativnije može da se vidi sa grafika prikazаних на Slikama 6.16 – 6.20 за узорке тretirane u rastvoru

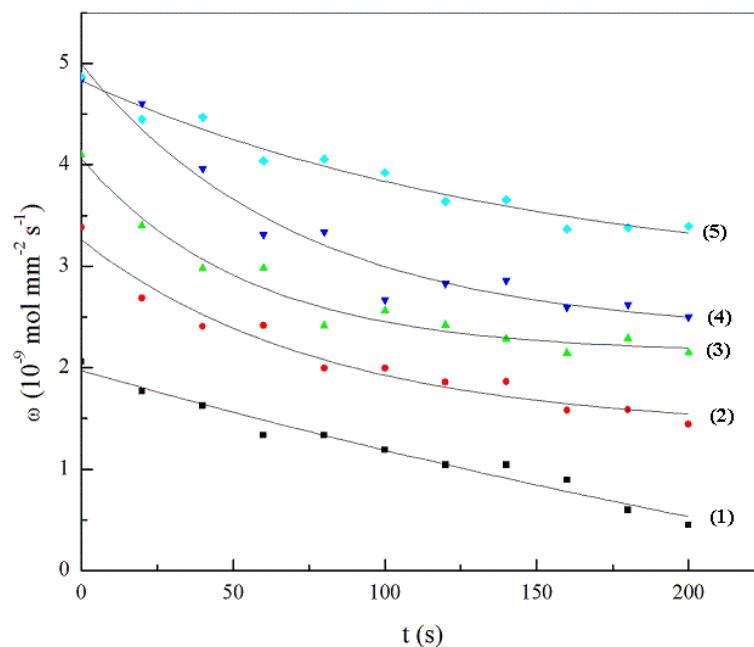
koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  i sa grafika prikazanih na Slikama 6.20 – 6.26 za uzorke tretirane u rastvoru koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ .



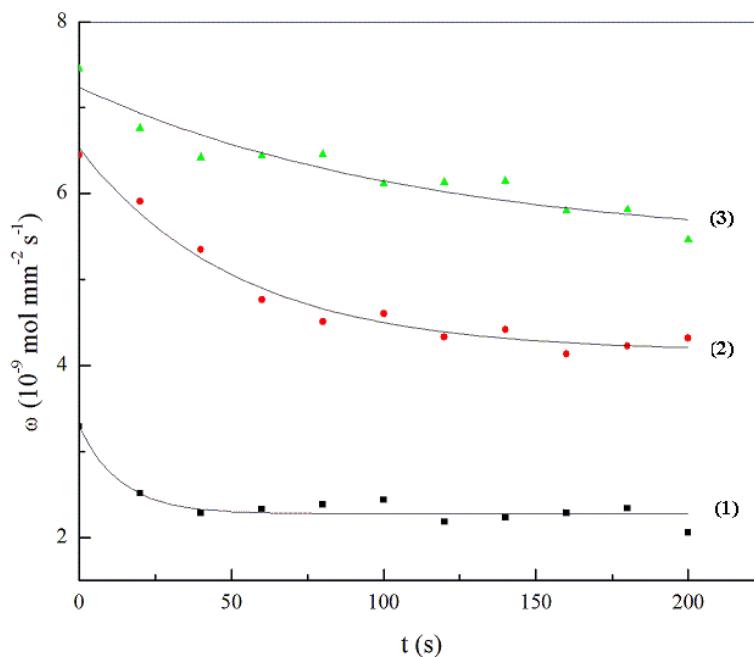
Slika 6.16. Brzine rastvaranja uzorka sa  $0.01 \text{ at \% Fe}$  u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na  
(1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



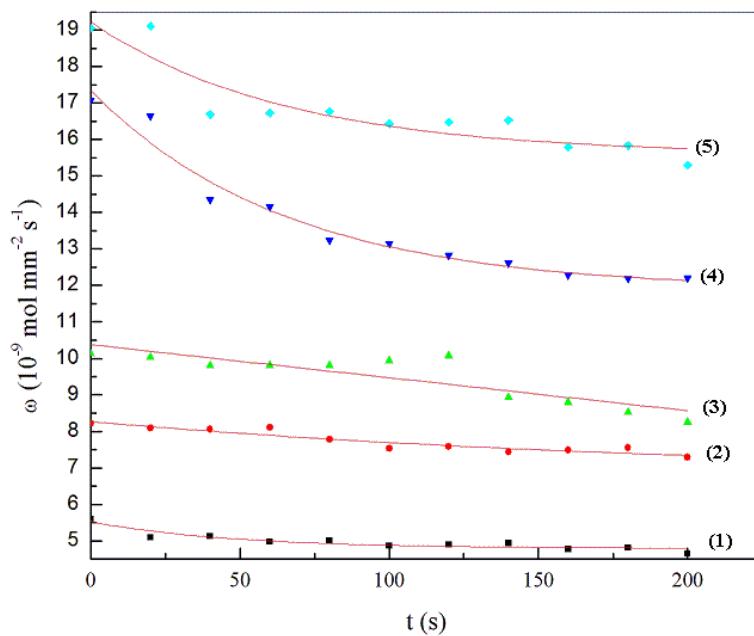
Slika 6.17. Brzine rastvaranja uzorka sa  $0.1 \text{ at \% Fe}$  u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na  
(1) - 273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



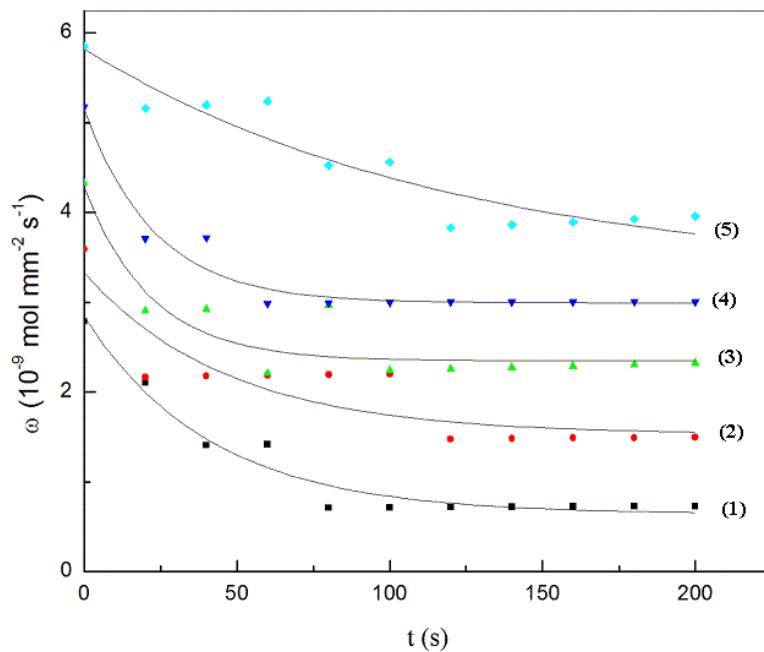
Slika 6.18. Brzine rastvaranja uzorka sa 1.5 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



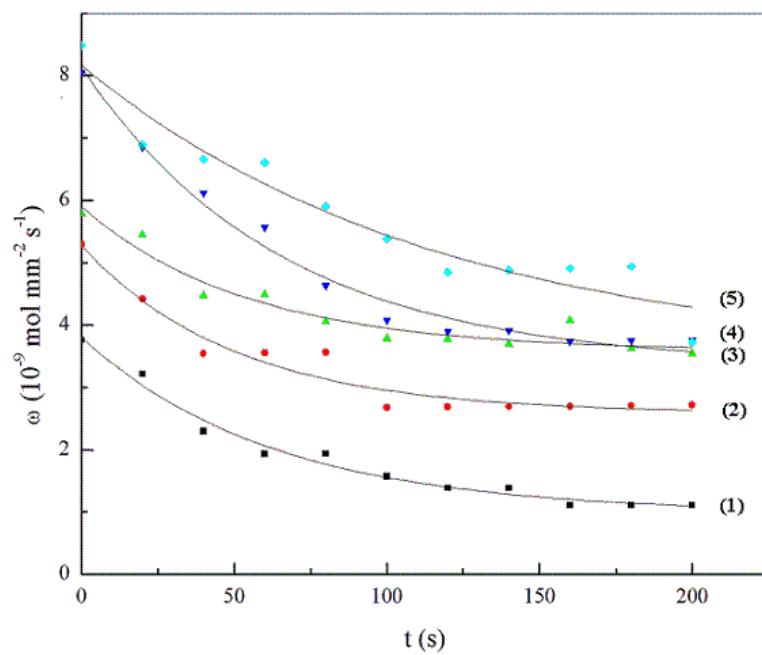
Slika 6.19. Brzine rastvaranja uzorka sa 3 at %Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  na (1) - 273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K



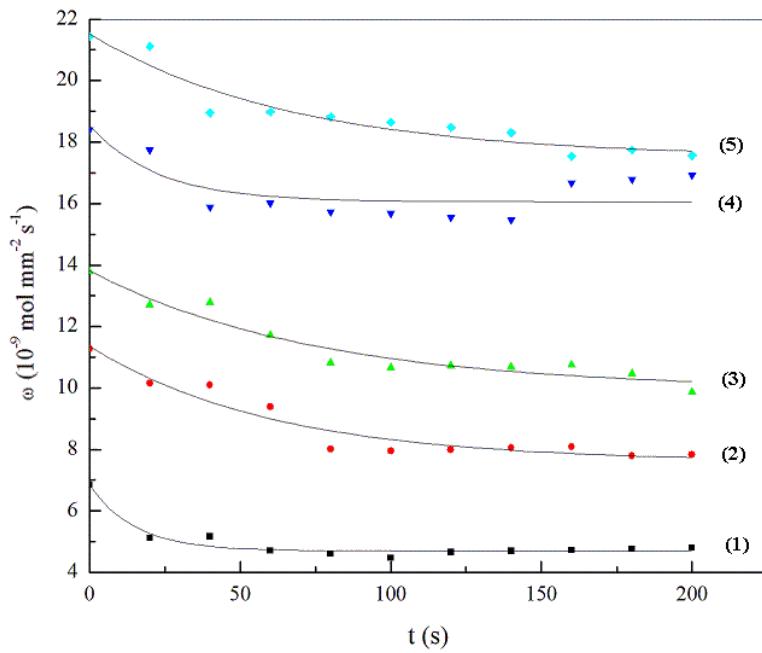
Slika 6.20. Brzine rastvaranja uzorka sa 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



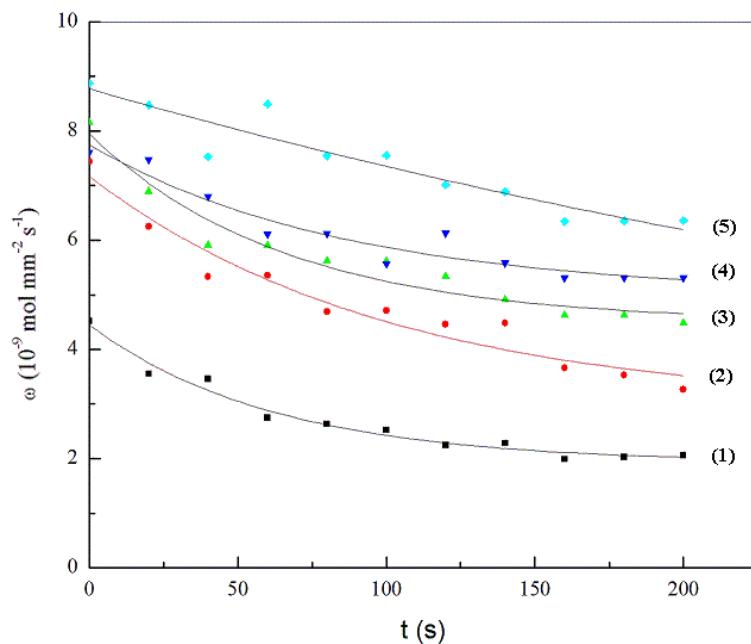
Slika 6.21. Brzine rastvaranja uzorka sa 0.01 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



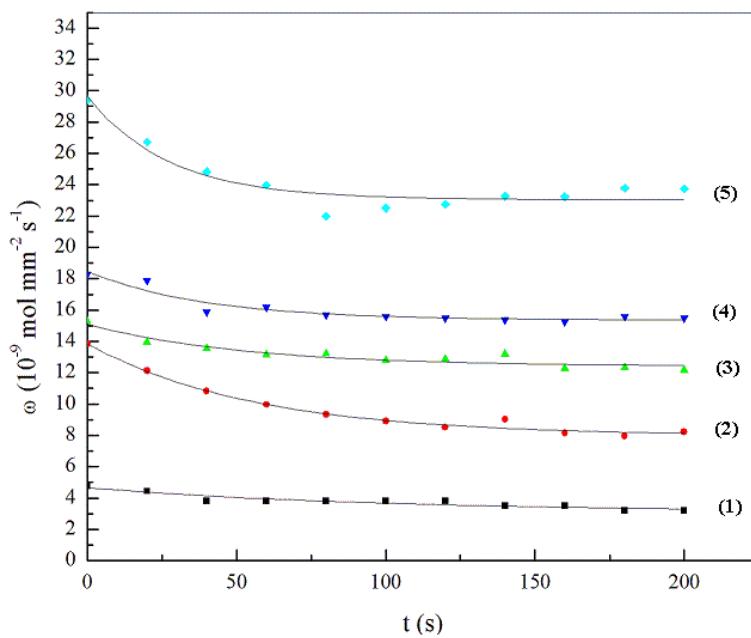
Slika 6.22. Brzine rastvaranja uzorka sa 0.1 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



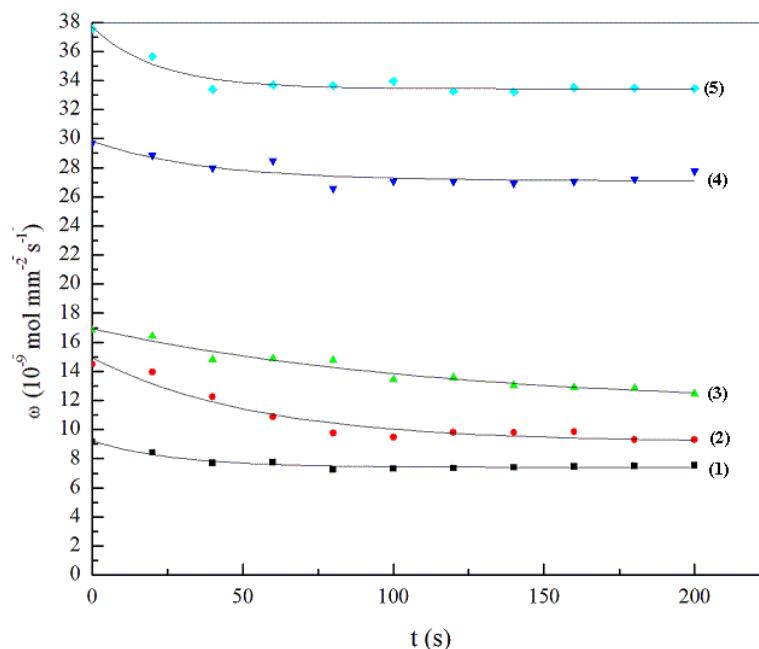
Slika 6.23. Brzine rastvaranja uzorka sa 0.8 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K



Slika 6.24. Brzine rastvaranja uzorka sa 1.5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K

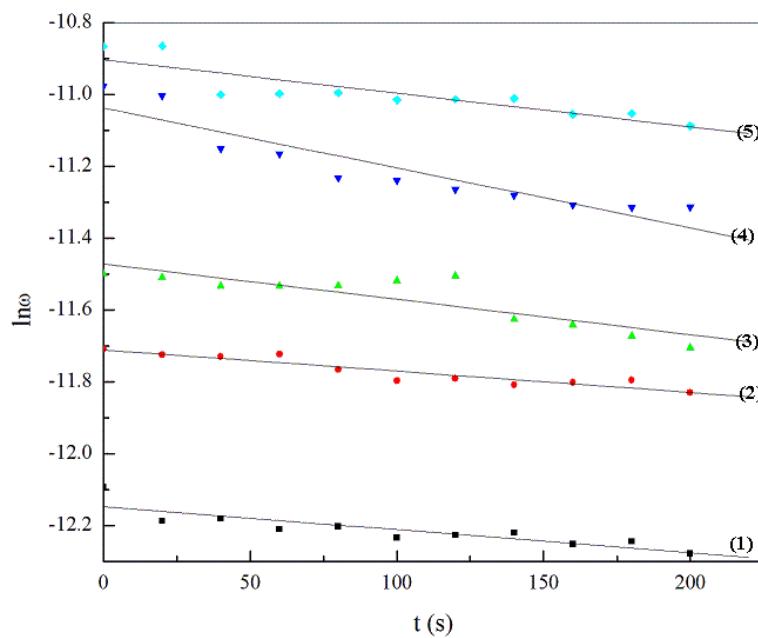


Slika 6.25. Brzine rastvaranja uzorka sa 3 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na (1)-273 K, (2) – 302 K, (3) – 313 K, (4) – 323 K, (5) - 333 K

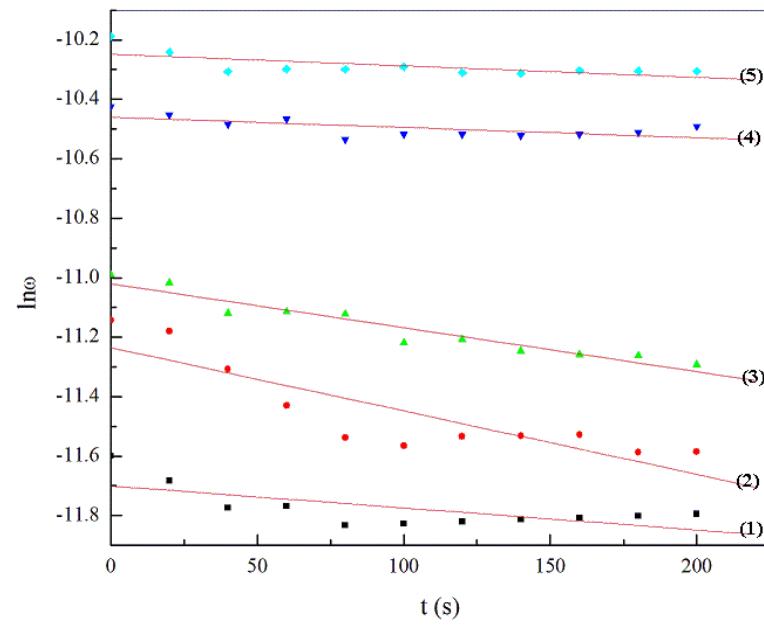


Slika 6.26. Brzine rastvaranja uzorka sa 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> na (1) - 273 K, (2) - 302 K, (3) - 313 K, (4) - 323 K, (5) - 333 K

Ispitivani uzorci pokazali su nešto veće brzine rastvaranja pri poređenju sa rezultatima ispitivanja drugačijih tipova stakala [15], tj. nižu hemijsku stabilnost. Brzine rastvaranja u rastvoru 0.5 mol/dm<sup>3</sup> na sobnoj temperaturi za uzorak sa 0.01 at % Fe kreću se od  $1.89\text{--}0.76 \cdot 10^{-9}$  mol mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, a za uzorak sa 5 at % Fe u intervalu  $11.55\text{--}7.29 \cdot 10^{-9}$  mol mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. U sistemu Sb<sub>x</sub>As<sub>37-x</sub>S<sub>48</sub>I<sub>15</sub> brzine rastvaranja u rastvoru koncentracije 0.5 mol/dm<sup>3</sup> na sobnoj temperaturi za staklo sa 0 at % Sb nalaze se u intervalu  $2.96\text{--}2.89 \cdot 10^{-10}$  mol mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, a za staklo sa 22 at % Sb, u intervalu  $1.55\text{--}1.53 \cdot 10^{-10}$  mol mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Za fitovanje krivih zavisnosti brzine od vremena izabrana je eksponencijalna funkcija jer se pokazalo da ona dobro reprezentuje rezultate merenja. Korelacioni faktori za linearne zavisnosti su se kretali od 0.91 do 0.99, što opravdava korišćenje ove uprošćene empirijske zavisnosti sa svega dva empirijska parametra. Ova zavisnost je korišćena i u ranijim ispitivanjima hemijske stabilnosti [15][18][19]. Kao dokaz eksponencijalnog karaktera zavisnosti data je zavisnost  $\ln\omega$  u funkciji vremena za uzorce sa 5 at% Fe na koncentracijama 0.5 i 1 mol/dm<sup>3</sup>, Slike 6.27 i 6.28. Primećuje se linearna zavisnost prirodnog logaritma brzine rastvaranja od vremena, tako da brzina zaista pokazuje eksponencijalnu zavisnost od vremena.



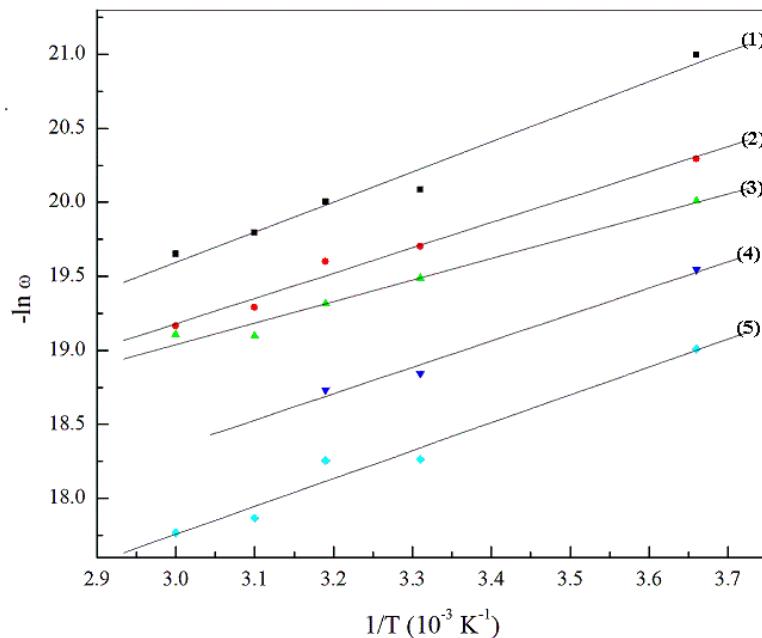
Slika 6.27. Logaritam brzine rastvaranja u zavisnosti od vremena za uzorak sa 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  na (1) -  $273 \text{ K}$ , (2) -  $302 \text{ K}$ , (3) -  $313 \text{ K}$ , (4) -  $323 \text{ K}$ , (5) -  $333 \text{ K}$



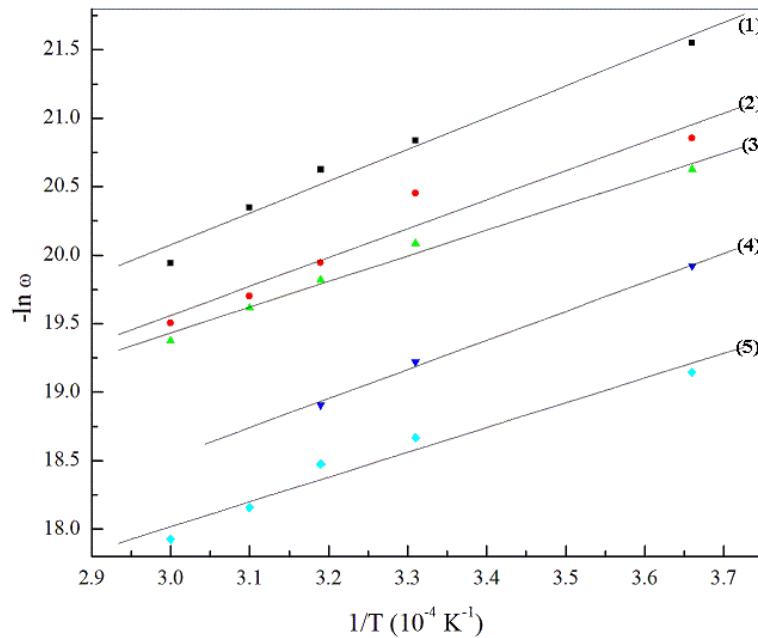
Slika 6.28. Logaritam brzine rastvaranja u zavisnosti od vremena za uzorak sa 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  na (1) -  $273 \text{ K}$ , (2) -  $302 \text{ K}$ , (3) -  $313 \text{ K}$ , (4) -  $323 \text{ K}$ , (5) -  $333 \text{ K}$

Opadanje brzine rastvaranja sa vremenom, a zatim postizanje približno konstantne vrednosti može da se objasni zasićenjem baznog rastvora u kom su se uzorci nalazili [15]. Tokom rastvaranja dolazilo je do interakcije baznog rastvora i površinskog sloja uzorka i prelaska ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu, a zatim njihovo odvođenje dublje u rastvor. Sa vremenom se količina ovih jedinica u rastvoru povećavala i u određenom trenutku je dolazilo do zasićenja rastvora.

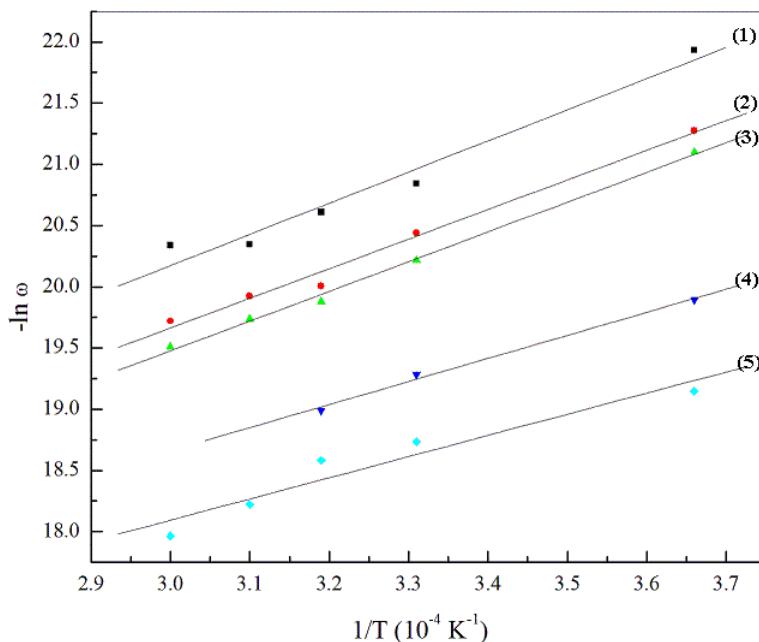
Iz temperaturskih merenja brzine rastvaranja, moguće je odrediti aktivacione energije za različite uzorce na različitim koncentracijama rastvora korišćenjem izraza (5.1). Pri tome se crtaju zavisnosti  $\ln \omega$  od recipročnih vrednosti temperature i iz koeficijenta pravca A korišćenjem izraza 5.4 se određuje energija. Isto tako, korišćenjem izraza 5.5 se određuje predeksponencijalni član  $C_0$  koji figuriše u izrazu 5.1 za brzinu rastvorljivosti. Aktivacione energije su određivane u različitim trenucima, tj. za njihovo određivanje uzimane su brzine na samom početku tretmana uzorka u baznom rastvoru ( $t=0$  s), na sredini tretmana ( $t=100$  s) i na kraju tretmana ( $t=200$  s). Na Slikama 6.29 - 6.34 prikazane su ove zavisnosti, a u Tabelama 6.5 i 6.6 određene vrednosti aktivacione energije i predeksponencijalnih koeficijenata, respektivno.



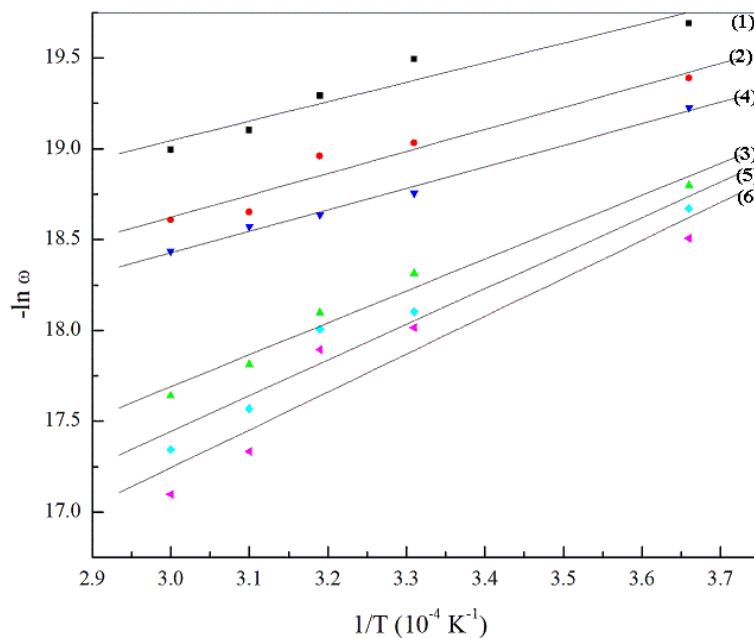
Slika 6.29. Zavisnost  $-\ln \omega$  od recipročne temperature za  $t=0$  s za uzorce sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$



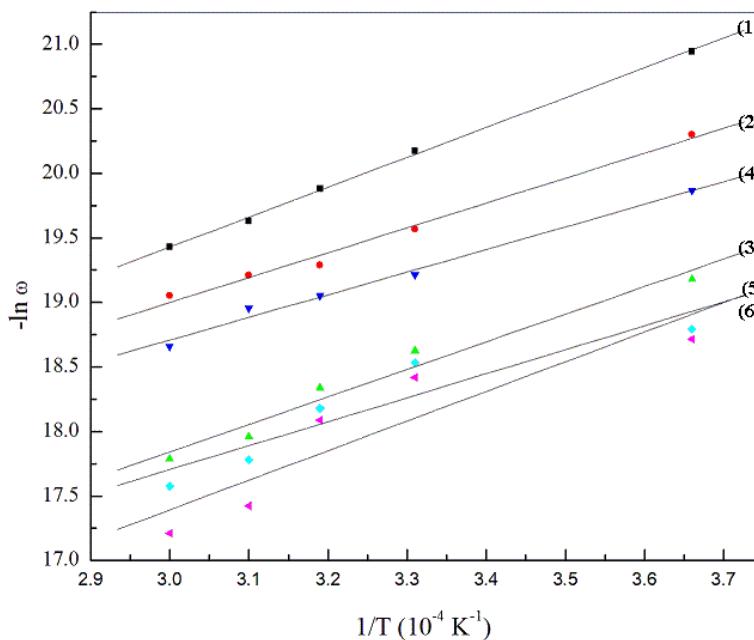
Slika 6.30. Zavisnost  $-\ln\omega$  od recipročne temperature za  $t=100$  s za uzorke sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$



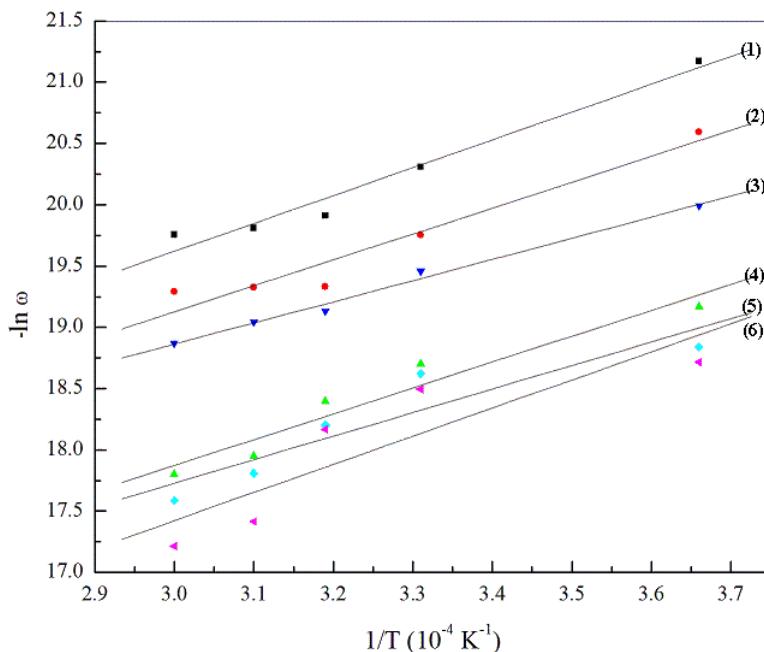
Slika 6.31. Zavisnost  $-\ln\omega$  od recipročne temperature za  $t=200$  s za uzorke sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 1.5, (4) - 3, (5) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$



Slika 6.32. Zavisnost  $-\ln \omega$  od recipročne temperature za  $t=0$  s za uzorke sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$



Slika 6.33. Zavisnost  $-\ln \omega$  od recipročne temperature za  $t=100$  s za uzorke sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$



Slika 6.34. Zavisnost  $-\ln\omega$  od recipročne temperature za  $t=200$  s za uzorke sa (1) - 0.01, (2) - 0.1, (3) - 0.8, (4) - 1.5, (5) - 3, (6) - 5 at % Fe u rastvoru KOH koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$

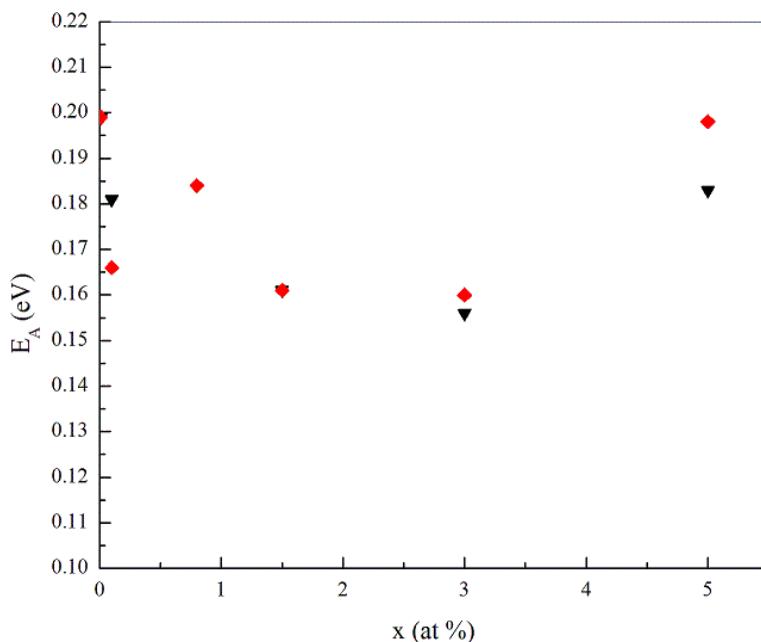
Tabela 6.5. Vrednosti aktivacione energije u različitim vremenskim trenucima za sve uzorke

Koncentracija	x	$t=0$ s	$t=100$ s	$t=200$ s
		$E_a$ (eV)	$E_a$ (eV)	$E_a$ (eV)
$0.5 \text{ mol / dm}^3$	<b>0.01</b>	0.175	0.199	0.219
	<b>0.1</b>	0.147	0.181	0.208
	<b>1.5</b>	0.125	0.161	0.209
	<b>3</b>	0.154	0.156	0.163
	<b>5</b>	0.162	0.183	0.149
$1 \text{ mol / dm}^3$	<b>0.01</b>	0.092	0.199	0.195
	<b>0.1</b>	0.104	0.166	0.181
	<b>0.8</b>	0.151	0.184	0.182
	<b>1.5</b>	0.102	0.161	0.148
	<b>3</b>	0.169	0.160	0.165
	<b>5</b>	0.179	0.198	0.198

Tabela 6.6. Vrednosti predeksponencijalnih koeficijenata u različitim vremenskim trenucima za sve uzorke

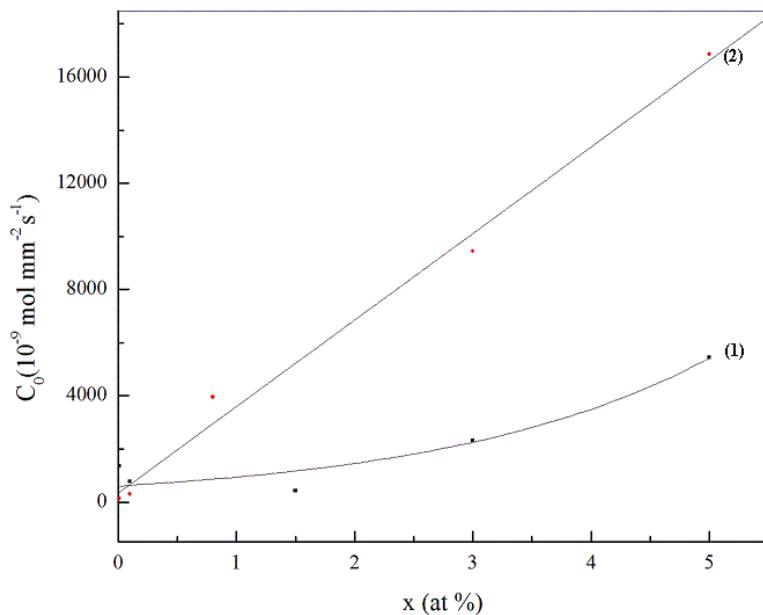
		t=0 s	t=100 s	t=200 s
Koncentracija	x	C <sub>0</sub> (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
0.5 mol / dm <sup>3</sup>	0.01	1357	1965	3510
	0.1	783	1760	3957
	1.5	426	986	4931
	3	2329	5288	2283
	5	5449	3338	2449
1 mol / dm <sup>3</sup>	0.01	132	3727	2679
	0.1	306	1778	2706
	0.8	3957	10649	9733
	1.5	341	1413	1122
	3	9445	5288	6331
	5	16870	27262	26457

Iz Tabele 6.5 se vidi da su vrednosti aktivacione energije najmanje na početku reakcije uzorka sa rastvorom (t=0 s), a zatim se neznatno povećavaju sa vremenom (t=100 s i t=200 s). Ovo povećanje aktivacione energije može da se objasni zasićenjem rastvora tokom vremena. Vrednosti brzina rastvaranja u drugoj i trećoj koloni u Tabeli 6.5 su približno jednake zbog toga što u tim vremenskim intervalima brzina rastvaranja postiže približno konstantne vrednosti. Na Slici 6.35 prikazana je zavisnost aktivacione energije od koncentracije Fe u trenutku t=100 s za obe koncentracije rastvora. Može da se primeti da se vrednosti aktivacione energije uopšte ne razlikuju ili veoma malo razlikuju za ova dva rastvora, što ukazuje na činjenicu da aktivaciona energija veoma malo utiče na različite brzine rastvorljivosti uzoraka u ova dva rastvora, tj. da je za ove razlike najvećim delom odgovoran predeksponencijalni član C<sub>0</sub>.



Slika 6.35. Zavisnost aktivacione energije od koncentracije atoma Fe za  $t=100$  s. Trouglovi odgovaraju rastvoru koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , a rombovi rastvoru koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$

Kada je reč o vrednostima predeksponencijalnih članova prikazanim u Tabeli 6.6, može da se primeti da se njihove vrednosti razlikuju za različite uzorke, a dolazi i do značajnih promena njihovih vrednosti u rastvorima različite koncentracije. Vrednosti predeksponencijalnih članova su za rastvor koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  uglavnom znatno veće nego za rastvor koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , što govori o tome da predeksponencijalni članovi zavise od koncentracije rastvora u kom se uzorak tretira, a kako su vrednosti aktivacione energije približno konstantne za različite rastvore, predeksponencijalni članovi su ti koji u najvećoj meri daju zavisnost brzine rastvorljivosti od koncentracije rastvora. Na slici 6.36 date su zavisnosti predeksponencijalnih koeficijenata od koncentracije atoma Fe za  $t=0$  s u oba rastvora. Može da se primeti linearna zavisnost ovih koeficijenata od koncentracije atoma Fe za rastvor koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  i blagi rast za rastvor koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ .



Slika 6.36. Zavisnost predeksponecijalnih koeficijenata od koncentracije atoma Fe za  $t=0$  s u  
 (1) – rastvoru koncentracije  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  i (2) – rastvoru koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$

Proces rastvaranja može da se objasni činjenicom da promene u sastavu stakla prouzrokuju promene u popunjavanju određenih strukturnih jedinica u matrici stakla [15]. Pokazano je da je kod binarnih amorfnih  $\text{As}_2\text{S}_3$  sistema rastvaranje povezano sa sposobnošću atoma As i S da formiraju anjone različitog sastava [20]. Kako atom Sb pripada istoj grupi Periodnog sistema elemenata kao i atom As, struktura stakla se neće promeniti, što je objašnjeno u poglavlju 4.1. Atomi antimona će jedino povećati metalni karakter hemijskih veza sistema. Posmatranjem rastvaranja sistema tipa  $\text{As}_2\text{S}_3$  kao modela, može da se objasni rastvaranje sistema sa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  u svom sastavu. Svaki atom antimona okružen je sa tri atoma sumpora, a svaki atom sumpora sa dva atoma antimona i grade trigonalne piramide povezane u polimerni lanac [21]. Prvi korak u rastvaranju je raskidanje polimernih veza – S – Sb  $<$  i izdvajanje strukturnog prstena – S – Sb  $< \begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{matrix} >$  Sb koji stupa u hemijsku reakciju sa molekulima baznog rastvora. Rastvaranje  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  u baznom rastvoru KOH se može prikazati sledećom hemijskom reakcijom:



U poglavlju 4.1 je objašnjeno da u Sb – S – I staklima postoje polimerni lanci  $(-\text{S} – \text{S}-)_n$ , a da se atomi I nalaze na krajevima ovih lanaca. Mreža može da sadrži rastvorene molekulske vrste  $\text{S}_8$ ,  $\text{SbI}_3$ , itd. Sb – S – I veze su slabije od Sb – S veza zbog toga što jod povećava jonski karakter hemijskih veza. Tokom tretmana uzoraka u rastvoru, prvo će doći do kidanja najslabijih veza [7].

Da bi se odredio uticaj atoma Fe na brzinu rastvorljivosti stakala  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  sistema, tražiće se specifična promena u rastvorljivosti koja je

uslovljena prisustvom atoma Fe. Za jediničnu koncentraciju atoma Fe se može definisati specifična rastvorljivost pomoću izraza:

$$\omega_{spec} = \frac{\omega_x - \omega_{0.01}}{x} \quad (6.2)$$

gde je  $\omega_{0.01}$  brzina rastvorljivosti stakla sa neznatnom količinom Fe na 273 K u rastvoru koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>, a  $\omega_x$  brzina rastvorljivosti stakla sa  $x$  at % Fe u rastvoru koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>. Vrednosti specifične rastvorljivosti za ispitivani sistem izračunate na ovaj način date su u Tabeli 6.7.

Tabela 6.7. Vrednosti specifične rastvorljivosti za sve uzorke za  $t=0$  s na 333 K

x	$\omega$ (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\omega_{spec}$ (10 <sup>-9</sup> mol mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>0.01</b>	5.81	
<b>0.1</b>	8.42	26.10
<b>0.8</b>	21.43	19.53
<b>1.5</b>	8.87	2.04
<b>3</b>	29.41	7.87
<b>5</b>	37.56	6.35

Iz Tabele 6.7 može da se primeti da se vrednosti specifične rastvorljivosti za uzorke sa niskom koncentracijom Fe atoma (0.1 at % Fe i sa 0.8 at % Fe) ne razlikuju mnogo i visoke su u odnosu na vrednosti za ostale uzorke. Pokazano je da atomi Fe deluju kao katalizator na brzinu rastvorljivosti u sistemu, tj. da sa povećanjem njihove koncentracije brzina rastvorljivosti raste. Opadanje specifične rastvorljivosti sa povećanjem koncentracije Fe može da se objasni međusobnim vezivanjem atoma Fe. Smatra se da su za koncentracije 0.1 at % Fe i sa 0.8 at % Fe atomi Fe homogeno raspoređeni u staklu i ne nalaze se u međusobno vezanom stanju, tako da svi atomi Fe u matrici stakla utiču na povećanje brzine rastvorljivosti. Pri vezivanju atoma Fe se broj centara katalizatora smanjuje, pa se zbog toga smanjuje i specifična rastvorljivost. Još jedna od mogućnosti za smanjenje specifične rastvorljivosti na većim koncentracijama Fe je prelazak atoma Fe iz stanja Fe<sup>2+</sup> u stanje Fe<sup>3+</sup>, što je pokazano merenjem magnetnih osobina [13]. U poglavlju 4.1 je objašnjeno da neki autori smatraju da se sa povećanjem koncentracije Fe u sistemu smanjuje broj atoma S u matrici stakla, zbog toga što atomi Fe vezuju atome S za sebe. Iz tog razloga postoji mogućnost da i smanjenje atoma S u matrici stakla utiče na smanjenje specifične rastvorljivosti uzorka, iako prema količini ovako vezanih atoma S efekat nije izražen u tolikoj meri. Specifična rastvorljivost u stvari opisuje dinamiku promene brzine rastvorljivosti sa promenom koncentracije Fe u sistemu.

## 7. Zaključak

- Hemijska stabilnost uzoraka sistema  $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{1-x}$  je određena na osnovu brzine heterogene hemijske reakcije na površini uzorka.
- Određena je funkcionalna zavisnost brzine rastvaranja od vremena uzorka provedenog u rastvoru.
- Pokazano je da se brzina rastvaranja povećava sa povećanjem sadržaja atoma Fe u staklu, pa atomi Fe mogu da se smatraju katalizatorima hemijskog rastvaranja.
- Na osnovu merenja brzine rastvaranja na različitim temperaturama i rastvorima različitih koncentracija, pokazano je da ona raste sa povećanjem temperature i koncentracije rastvora. Vrednosti aktivacionih energija određene iz temperaturskih merenja brzine rastvaranja uzorka pokazale su približno konstante vrednosti za različite rastvore, tako da se smatra da one nemaju značajan uticaj na zavisnost brzine rastvaranja od koncentracije rastvora u kom se uzorak tretira. Međutim, pokazano je da se predeksponencijalni koeficijenti, koji figurišu u izrazu za zavisnost brzine rastvaranja od temperature značajno razlikuju za različite rastvore, tako da su oni u najvećoj meri odgovorni za zavisnost brzine rastvaranja od koncentracije rastvora. Predeksponencijalni članovi su pokazali blagi rast za rastvor koncentracije  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  i linearnu zavisnost za rastvor koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  sa povećanjem koncentracije Fe atoma
- Računanjem specifične rastvorljivosti, tj. specifične promene u rastvorljivosti uslovljene prisustvom atoma Fe, pokazano je da specifična rastvorljivost ima približno konstantnu vrednost za koncentracije atoma Fe koje su iznosile 0.1 i 0.8 at % Fe. Na većim koncentracijama Fe vrednosti specifične rastvorljivosti se smanjuju, što se objašnjava međusobnim vezivanjem atoma Fe. Pošto se prepostavlja da primesni atomi Fe vezuju atome S iz matrice stakla, tako da se broj slobodnih atoma S u matrici stakla smanjuje, postoji mogućnost da i smanjenje broja slobodnih atoma S u matrici stakla daje uticaj na smanjenje brzine rastvorljivosti. Takođe, na većim koncentracijama Fe atoma dolazi prelaska atoma Fe iz stanja  $\text{Fe}^{2+}$  u stanje  $\text{Fe}^{3+}$ , pa bi i to moglo da bude jedan od uzroka smanjenja specifične rastvorljivosti.
- Uzorci su pokazali relativno niske brzine rastvaranja, tj. veliku hemijsku stabilnost, ali ipak nešto nižu u odnosu na druge sisteme halkogenidnih stakala.

## **8. Literatura**

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, Springer, New York, 2011
- [2] D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2000
- [3] A. Zakery, S.R. Elliott, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Application*, Springer, New York, 2007
- [4] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, New York, 1984
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Radial\\_distribution\\_function](http://en.wikipedia.org/wiki/Radial_distribution_function) (datum pristupa: 10. 08. 2012)
- [6] R. O' Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley&Sons, Inc., Edinburgh, USA, 2000
- [7] M. A. Popescu, *Non-crystalline Chalcogenides*, National Institute of Materials Physics, Bucharest, 2000
- [8] Z. U. Borisova, *Himiya stekloobraznyh poluprovodnikov*, LGU, Leningrad, 1972
- [9] A. B. Seddon, *Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and application*, University of Sheffield, UK, 1995
- [10] C. Marchand, *Characterization of Chalcogenide Glasses*, Horiba Group, France, 2003
- [11] I. D. Aggarwal, J. S. Sanghera, *Development and applications of chalcogenide glass optical fibres at NRL*, Naval Research Laboratory, USA, 2002
- [12] X. Zhang\*, H. Ma, J. Lucas, *Applications of chalcogenide glass bulks and fibres*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 5, 2003
- [13] I. Gut, *Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe – Sb – S – I*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, 2001
- [14] Г. З. Виноградова, „Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах“, Наука“, Москва, 1984

- [15] И. Д. Туряница, Б. М. Коперлес, Изв. АН СССР, *Неорган. Материалы*, Т.9, №5, 851 – 852, 1973
- [16] G. Štrbac, S. Lukić - Petrović, I. Gut, D. Šrbac, *Chemical stability of glassy  $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$  chalcohalide*, Journal of Research in Physics Vol. 34, No. 1, 39 – 45, 2010
- [17] Протасова Л. Г., *Физика и химия стекла*, 16, 5, 1990
- [18] Михайлов М. Д., Мемедов С. Б., *Физика и химия стекла*, 12, 4, 1986
- [19] D. B. Mijatović, Ž. N. Popović, J. Janjić, F. Skuban, M. I. Avramov, J. Res. Phys., 28, 81, 1999
- [20] S. R. Lukić, D. M. Petrović, G. R. Štrbac, A. F. Petrović, M. Šiljegović, J. Phys.Chem. Solids 66, 1683, 2005
- [21] S. V. Svechnikov, V. V. Himinec, N. I. Dovgoshei, *Slozhnye nekristallicheskie hal'kogenidy i hal'kogalogenidy i ih primenenie v optoelektronike*, Naukova dumka, Kiev, 1992
- [22] G. Lucovsky, R. M. Martin, J. Non-Cryst. Solids, 8, 185, 1972
- [23] S. Skuban, *Halkogenidna stakla tipa  $(A_{s2}S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$* , doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, 2003

## Biografija

Nevena Ćelić je rođena 30. 09. 1988. godine u Vukovaru. Osnovnu školu „Branko Radičević“ i Gimnaziju „Sava Šumanović“ (opšti smer) završila je u Šidu. Tokom školovanja učestvovala je na saveznom i republičkim i takmičenjima iz fizike i matematike, a najveći uspesi koje je ostvarila su treća nagrada na republičkom takmičenju i pohvala na saveznom takmičenju iz fizike, 2005. godine. Dobitnik je treće nacionalne nagrade i međunarodne pohvale na konkursu „Otkrivamo talente za fiziku“ povodom svetske godine fizike, 2005. godine. 2006. godine dobila je pohvalu Izvršnog veća Vojvodine za postignute rezultate iz matematike. Tokom 2004. i 2005. godine učestvovala je na seminarima fizike u Istraživačkoj stanici Petnica, a 2007. na seminaru astronomije.



Školske 2007/08 upisala je studije fizike na Prirodno – matematičkom fakultetu u Novom Sadu, smer fizičar istraživač. 2008. godine učestvovala je na takmičenju Primatijada, gde je osvojila treće mesto. Učestvovala je na četiri međunarodne konferencije studenata fizike (ICPS) – 2008. u Krakovu, Poljska, 2009. u Splitu, Hrvatska, 2010. u Gracu, Austrija i 2011. u Budimpešti, Mađarska, pri čemu je na tri konferencije držala prezentaciju naučnog rada. Godine 2010. dobila je izuzetnu nagradu Univerziteta u Novom Sadu za stručni i naučni rad studenata na temu „Pasivne zaštite za  $\gamma$  spektrometre“.

Stipendista je humanitarnog fonda „Privrednik“. Dobitnik je EFG stipendije za 50 najboljih studenata u Srbiji 2010. godine, kao i stipendije fonda Studenica za 30 najboljih studenata u Srbiji 2011. godine. Školske 2010/11 i 2011/12 bila je stipendista Fonda za mlade talente. Dobitnik je izuzetnih nagrada Univerziteta u Novom Sadu i Prirodno – matematičkog fakulteta za postignut uspeh u prethodnom studiranju za školsku 2007/08, 2008/09 i 2009/10 godinu i za završene studije 2010/11. godine. Osnovne akademske i master akademske studije završila je sa prosečnom ocenom 10.00.

Školske 2011/12 upisala je master akademske studije na Departmanu za fiziku, smer Fizika materijala.

**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

Završni rad

Nevena Ćelić

Prof. dr Imre Gut

Uticaj gvožđa na hemijsku stabilnost halkogenidnih stakala Sb – S - I

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija

Vojvodina

2012

Autorski reprint

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

Broj poglavlja-7, broj strana-59, broj referenci-23, broj slika-49

Fizika

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

Amorfni materijali, halkogenidna stakla, hemijska stabilnost, brzina rastvorljivosti

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

nema

Cilj rada je bio ispitivanje hemijske stabilnosti halkogenidnih stakala tipa Fe–Sb–S–I. Ispitivani su uticaj uvođenja atoma Fe u matricu stakla na hemijsku stabilnost, kao i uzroci koji dovode do promene hemijske stabilnosti uzorka sa uvođenjem atoma Fe. Posmatrano je kako koncentracija rastvora u kom su tretirani uzorci utiče na hemijsku stabilnost, a merenjima na različitim temperaturama rastvora određen je i uticaj temperature na hemijsku stabilnost uzorka. Temperaturna merenja

su omogućila određivanje aktivacionih energija i predeksponencijalnih koeficijenata pomoću kojih se definiše brzina rastvorljivosti na datoј temperaturi. Takođe su pronađene specifične promene u rastvorljivosti koje su uslovljene prisustvom atoma Fe u staklu.

*Datum prihvatanja teme od NN veća:*

**DP**

*Datum odbrane:*

**DO**

30. 08. 2012.

*Članovi komisije:*

**KO**

*Predsednik:*

Prof. dr Svetlana Lukić – Petrović

*Član, mentor:*

Prof. dr Imre Gut

*Član:*

Doc. dr Dragana Šrbac

*Član:*

Doc. dr Veljko Krstonošić

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:*

**DT**

*Type of record:*

**TR**

*Content code:*

**CC**

*Author:*

**AU**

*Mentor/comentor:*

**MN**

*Title:*

**TI**

*Language of text:*

**LT**

*Language of abstract:*

**LA**

*Country of publication:*

**CP**

*Locality of publication:*

**LP**

*Publication year:*

**PY**

*Publisher:*

**PU**

*Publication place:*

**PP**

*Physical description:*

**PD**

*Scientific field:*

**SF**

*Scientific discipline:*

**SD**

*Subject/ Key words:*

**SKW**

**UC**

*Holding data:*

**HD**

*Note:*

**N**

*Abstract:*

**AB**

Monograph publication

Textual printed material

Final paper

Nevena Ćelić

Prof. dr Imre Gut

The influence of iron on chemical stability Sb-S-I chalcogenide glasses

Serbian (Latin)

English

Serbia

Vojvodina

2012

Author's reprint

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

5/182/32/0/71/0/3

Physics

Condensed matter physics

Amorphous materials, chalcogenide glasses, chemical stability, solubility rate

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

none

The aim of this work was to investigate the chemical stability of chalcogenide glasses Fe-Sb-S-I type. The influence of Fe atoms being introduced into the glass matrix, as well as causes that influence the change of chemical stability with introducing Fe atoms were investigated. The influence of the concentration of the basic solution in which the samples were treated on the chemical stability was observed. The measurements on different temperatures gave the temperature influence on

the chemical stability of the samples. The temperature measurements allowed us to determine the activation energies and preexponential coefficients that define the solubility rate on the given temperature. The specific changes in solubility that depend on the presence of Fe atoms in glass were determined, as well.

*Accepted by the Scientific Board:*

**ASB**

*Defended on:*

August 30th, 2012

**DE**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:*

Prof. dr Svetlana Lukić – Petrović

*Member, mentor:*

Prof. dr Imre Gut

*Member:*

Doc. dr Dragana Štrbac

*Member:*

Doc. dr Veljko Krstonošić