



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Sonja Skuban

Halkogenidna stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2003.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Amorfno i staklasto stanje materije	1
1.2. Modeli strukture amorfnih tela i stakala	3
1.3. Halkogenidna stakla	6
2. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA	10
2.1. Formiranje materijala u neuređenim sistemima	10
2.1.1. Opšte karakteristike metoda sinteze	10
2.1.2. Karakteristike procesa ostakljavanja	12
2.1.3. Obrazovanje stakala u halkogenidnim binarnim sistemima tipa $As-B^{VI}$	15
2.1.4. Obrazovanje stakala u halkogenidnim trokomponentnim sistemima $As-B^{VI}-I$	17
2.2. Karakteristike procesa sinteze materijala iz sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	20
2.2.1. Priprema polaznih komponenti i ampula	20
2.2.2. Tehnološka karta režima sinteze	22
3. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE	25
3.1. Rendgenska i optička kontrola neuređenosti	25
3.2. Zapreminska masa	27
3.3. Hemijska stabilnost i brzina rastvorljivosti	29
3.3.1. Hemijska stabilnost halkogenida	29
3.3.2. Brzina rastvorljivosti uzoraka sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	32
3.4. Optičke karakteristike i disperzija indeksa prelamanja	44
3.4.1. Indeks prelamanja halkogenidnih stakala	44
3.4.2. Indeks refrakcije uzoraka ispitivanog sistema	46
3.4.3. Sile i svojstvene frekvencije elektronskih oscilatora	51
4. TERMIČKA STABILNOST	55
4.1. Derivatografska analiza	55
4.2. Visokotemperaturna rendgenska analiza	63
4.3. Dilatometrijska svojstva	70
4.3.1. Temperatura ostakljavanja i toplotno širenje halkogenidnih stakala	70

4.3.2. Aparatura i eksperimentalni uslovi	77
4.3.3. Rezultati dilatometrijskih ispitivanja uzoraka sistema	
$(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	78
5. SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE	91
5.1. Transparencija u oblasti kratkotalasne granice	91
5.2. Širina optički zabranjene zone	100
5.3. Infracrveni i Ramanovi spektri	115
6. ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE	123
6.1. Elektronska struktura nekristalnih poluprovodnika	123
6.2. Elektroprovodnost nekristalnih poluprovodnika	129
6.2.1. Temperaturna zavisnost elektroprovodljivosti pri jednosmernoj struji ...	131
6.2.2. Provođenje jednosmerne struje u staklima sistema	
$(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	135
6.2.3. Dinamička (AC) provodnost halkogenidnih stakala	143
6.2.4. Provođenje naizmjenične struje u staklima sistema	
$(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	145
6.3. Dielektrične osobine	157
6.3.1. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala	157
6.3.2. Dielektrične karakteristike stakala sistema	
$(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$	164
7. ZAKLJUČAK	176
8. LITERATURA	179

1. UVOD

1.1. AMORFNO I STAKLASTO STANJE MATERIJE

Neuređeni sistemi (stakla i amorfna tela, rastopi, neki polimeri, biološke sredine itd.) predstavljaju važnu klasu materijala i pitanje njihove karakterizacije je od izuzetnog značaja za fiziku kondenzovanog stanja materije.

Materijalima neuređenih sistema se može pripisati uređenost samo na malim rastojanjima, tj. karakterišu ih oblasti sa uređenošću kratkog dometa (*short range order*). Te oblasti često odgovaraju strukturnim poliedrima kristalnih supstanci. U amorfnim telima ne postoji trodimenzionalna periodičnost strukturne rešetke i ona ne pokazuju translacionu simetriju. Odsustvo prostorne uređenosti mreže stakla i amorfnih tela čini da su ona izotropna, pa su im fizičko-hemijska svojstva ista u svim pravcima. Kod njih je, za razliku od kristala najčešće dozvoljeno odstupanje od stehiometrijskog sastava. Ovo omogućava "proizvoljno" variranje procentualnog udela komponenti koje ulaze u sastav amornog sistema, što ima direktnog uticaja na fizičke i fizičko-hemijske osobine.

Mikroskopski gledano, ovakvi materijali se karakterišu velikim brojem nezasićenih hemijskih veza, koje imaju usmereni karakter. Sa povećanjem rastojanja, uvećava se broj delimično različitih strukturnih konfiguracija, zbog izmena u dužini hemijskih veza i izmena u valentnim uglovima. Ovo dovodi do menjanja uzajamne orijentacije strukturnih elemenata [1].

Fizička svojstva i građa materijala međusobno su tesno povezani. Materijali neuređenih sistema i sa najrazličitijim tipovima bliskog uređenja (kovalentne mreže, metalna stakla, polimeri i dr.) imaju niz zajedničkih osobina [2]. Moglo bi se reći da je neuređenost topološkog karaktera. Delimična uređenost, svojstvena kristalima, ovde se očuvava samo u granicama nekoliko koordinacionih sfera, reda veličine nm [3, 4].

Uobičajeno je da se materijali neuređenih sistema nazivaju amorfni, neuređene strukture koje se dobijaju u masivnoj formi – stakla ili balk (*bulk*, eng.), a u formi slojeva debljine reda veličine do nekoliko μm – filmovima.

Strogo gledano, karakter narušavanja uređenog rasporeda atoma različit je za stakla i amorfna tela.

Kod stakala funkcija koja opisuje na koji način se narušava uređenje, tzv. “funkcija korelacije strukture” – $F(R)$, eksponencijalnog je oblika.

Kod amorfni materijala funkcija korelacije strukture – $F(R)$, ima oblik Gausove raspodele.

Oblik funkcija korelacija struktura određuje se na osnovu oscilatornih spektara kao i rasejanja na ovim materijalima (rendgenskih zraka, neutrona, elektromagnetnog zračenja u dalekoj IC oblasti i slično) [5].

Postoje pokušaji da se forma stakla bliže definiše i drugačijim pristupima. Tako po Mekenziju [6] pod staklom se podrazumeva materijal organskog ili neorganskog porekla čija viskoznost prelazi 10^{12} – 10^{13} Pa·s. Bartenjev [7] staklasto stanje definiše kao neravnotežno, metastabilno stanje tečnosti sa zamrznutom strukturom. Ali, najsvaeobuhvatnija definicija stakla bi mogla biti sledeća [8]: “*Staklom se naziva amorfna, termodinamički nestabilna ali kinetički stabilna materija, koja se formira kao rezultat zamrzavanja strukture tečnosti pri sniženju njene temperature ili povišenju pritiska*“.

Prostorna neuređenost određuje specifičnosti prenosa naelektrisanja i time karakteriše mehanizme transportnih procesa pri čemu se menja mehanizam relaksacije elektronskih pobuđenja. Ovaj mehanizam se znatno menja u poređenju sa kristalima. Usporeno odvođenje energije kod amorfni tela i stakala dovodi do strukturnih preuređenja pod dejstvom svetlosti čak i malog intenziteta. Svaki apsorbirani kvant može izmeniti strukturu te nanooblasti gde se desio akt apsorpcije. Takve strukturne promene najbolje se zapažaju kod halkogenidni stakala, a u izvesnoj meri i kod svih drugih stakala i amorfni materijala.

Od posebnog je značaja veza između strukture i osobina stakala u zavisnosti od uslova njihovog dobijanja. Naime, supstanca koja prelazi iz rastopa u staklasto stanje poseduje sklonost ka realizaciji nekoliko međustanja, koja se razlikuju po energijama minimuma elektronskog stanja [9, 10] i različitim odnosima strukturnih jedinica. Takav proces je praćen karakterističnim izmenama u strukturi supstance. Stakla, dobijena pri različitim uslovima sinteze, imaju osnovne fizičko-hemijske parametre različitih vrednosti. Zahvaljujući tome, moguće je dobiti staklasti materijal stalnog sastava (jedinjenje ili nestehiometrijski rastop) u različitim metastabilnim stanjima koja poseduju određeni skup fizičkih svojstava i parametara. Taj tzv. efekat strukturno-tehnološke modifikacije [11] otkriva nove mogućnosti u oblasti praktične primene staklastih materijala.

Treba napomenuti da se materijali neuređenih sistema po pravilu dobijaju jednostavnijim i jeftinijim postupcima u odnosu na kristale i poseduju veću stabilnost prema spoljašnjim dejstvima.

Raznovrsnost svojstava nekristalnih materijala uslovljena je njihovom građom i sastavom. Sa građom i sastavom su povezane osobenosti elektronskog spektra, mehanizam prenosa naelektrisanja, široki spektar optičkih i drugih značajnih karakteristika tih materijala. Mogućnost upravljanja ovim osobinama raste sa usloznavanjem njihovog sastava.

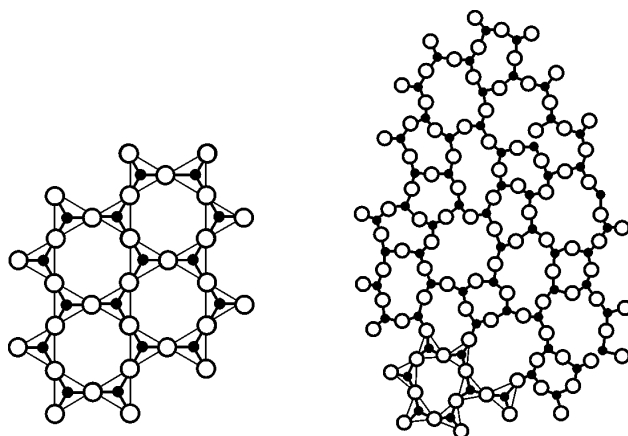
1.2. MODELI STRUKTURE AMORFNIH TELA I STAKALA

U današnje vreme postoje mnogobrojni modeli strukture amorfnih tela, koji u ovoj ili onoj meri objašnjavaju zakonitosti zapažene u eksperimentima.

Jedan od prvih pristupa još šezdesetih godina prošlog veka dao je Gubanov [12]. On je predložio kvazikristalični model, prema kojem rastojanja među susednim atomima, iako i fluktuiraju bez poretka, u proseku malo odstupaju od srednje vrednosti.

Lebedev [13] je predložio mikrokristalitnu teoriju građe stakla. Prema njegovoj hipotezi staklo je skup visokodispergovanih "mikrokristalnih" oblasti – kristalita, odn. staklo je heterogena smesa elemenata građe sa neuređenom strukturom i submikroskopskim delićima kristalne faze. Ova teorija nije šire prihvaćena pre svega zbog toga što pitanje o rasporedu granica među kristalitima nije bilo rešeno.

Zaharijzenova hipoteza o prostorno neuređenoj mreži (u literaturi poznata kao CRN- *continuous random networks*) [14] je imala veliki uticaj na razvoj nauke o staklu i bila prihvaćena dugi niz godina. Po toj hipotezi struktura neuređenih sistema u kojima dominira kovalentna veza (kao npr. kod oksidnih i halkogenidnih stakala) je slična strukturi odgovarajuće kristalne mreže, sa tom razlikom što je mreža kristala periodično pravilna, a stakla nepravilna (slika 1.1.) [14]. Prema uslovima koje je on postavio, supstance za formiranje stakla mogu formirati trodimenzionalne mreže kojima nedostaje



Slika 1.1. Dvodimenziona reprezentacija strukture:

(a) kristalno jedinjenje tipa A_2O_3 ,

(b) Zaharijzenov model za staklastu fazu istog jedinjenja.

periodičnost, sa sadržajem energije uporedivim sa energijama odgovarajućih kristala. On dalje dokazuje da uporedive energije stakla i kristalne mreže zahtevaju da je koordinacija poliedra u suštini ista kod oba.

Zaharijzenova hipoteza je kasnije proširena određenim uslovima, koji se odnose na međusobnu korelaciju karakteristika definisanih kao "*short range order*" (SRO) u neuređenom SRO (NCS), staklastom SRO (GS), uređenom SRO (CS) i tečnom stanju SRO (LS) [15]. Predložen je kriterijum da je sistem amorfan, uz prisutnu topološki neuređenu strukturu, ako ispunjava uslov :

$$\text{SRO (NCS)} = \text{SRO (CS)} \quad (1.1.)$$

Nekristalno čvrsto telo je staklo ako zadovoljava i uslov:

$$\text{SRO (GS)} = \text{SRO (LS)} \quad (1.2.)$$

Ovaj uslov je jasno zadovoljen za stakla dobijena hlađenjem rastopa, jer je struktura rastopa zamrznuta za vreme prelaza iz tečnosti u staklo. Relacija (1.2.) predstavlja uslov strukturnog stanja nekristalnih čvrstih tela i ne govori o metodi formiranja. Prema tome, bilo da je NCS dobijen metodom hlađenja rastopa, ili nekom drugom metodom zove se staklo sve dok je ispunjen uslov (1.2.). Stakla koja ne zadovoljavaju (1.1.) sklona su da lako kristališu.

Sa druge strane, moglo bi se reći da su amorfna tela (AS) nekristalni materijali koji ne ispunjavaju uslov (1.2), odnosno važi :

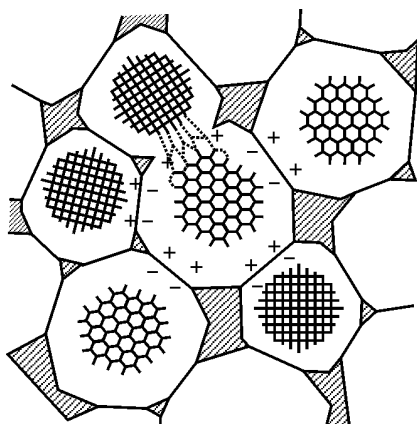
$$SRO (AS) \neq SRO (LS) \quad (1.3.)$$

Kao primer mogu poslužiti amorfni silicijum (a-Si) i amorfni germanijum (a-Ge). Oni imaju značajnu tendenciju ka formiranju NCS jer su koordinacioni brojevi i u amorfnom stanju i u kristalnom stanju jednaki. Međutim, oni ipak ne ispunjavaju uslov (1.2.) jer je koordinacioni broj u tečnom stanju veći od 4 i ne formiraju staklo [16].

U literaturi [17] se, kao alternativni model CRN-a, koristi i klasterni model (slika 1.2.). Klasteri, tj. molekularne strukture niske simetrije mogu se pojaviti pri hlađenju rastopa. Oni ne mogu imati ulogu kristalizacionih klica, ali ne predstavljaju ni centre rasta amorfne faze.

Nadalje, razvijaju se i prilozi koji povezuju topološku neuređenost u amorfnim telima sa postojanjem karakterističnih elemenata strukture – disklinacija. Jedan od njih

je vezan sa imenima Klemena, Sadoka i Lihačeva [18, 19, 20] .



Slika 1.2. Kompleksna struktura stakla u okviru klasternog modela

Njihov model proizilazi iz pretpostavke da se amorfno telo može opisati kao telo sa uređenom strukturom u iskrivljenom prostoru. Razuređenost nastaje posle transformacije “kristala” iz iskrivljenog prostora u realni euklidski prostor. Ta transformacija se, međutim, ne može ostvariti bez iskrivljenja, koja dovode do gubitka uređenosti. Ona nije proizvoljna

nego se u potpunosti realizuje po određenom zakonu, upravo na račun pojavljivanja linijskih defekata-disklinacija koje dovode do topološke razuređenosti strukture amorfnih tela.

Uvođenje disklinacija pomaže da se savlada protivurečnost između dva glavna zahteva koja određuju strukturu: minimizacija lokalne energije i najgušćeg pakovanja prostora. Gustina disklinacija u amorfnom telu mora biti veoma velika, a rastojanje među njima odgovara redu veličine nm [21, 22]. Disklinacije razdvajaju oblasti u kojima se u značajnom stepenu očuvava kristalni poredak.

1.3. HALKOGENIDNA STAKLA

Zahvaljujući, pre svega, svojim električnim i optičkim svojstvima, halkogenidna stakla (HSP – halkogenidni staklasti poluprovodnici) su zauzela značajno mesto u savremenim amorfni materijalima. Halkogenidna stakla su prepoznatljiva grupa neorganskih materijala koji uvek sadrže jedan ili više halkogenih elemenata – sumpor, selen ili telur. U njihov sastav ulaze sulfidi, selenidi ili teluridi elemenata IV i V grupe Periodnog sistema. U opštem slučaju, osnovu halkogenidnih stakala čine binarni sistemi tipa $A^{IV}-B^{VI}$ ili A^V-B^{VI} . Binarni sistemi se usložnjavaju halkogenom, halogenom ili bilo kojim elementom Periodnog sistema, pa dobijamo trokomponentna jedinjenja tipa $A^V-B_1^{VI}-B_2^{VI}$, a $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ i $M-A^V-B^{VI}$. Četvorokomponentna stakla su najčešće tipa $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ ili $M-A^V-B_1^{VI}-B_2^{VI}$, a složenija tipa $M-A^V-B_1^{VI}-B_2^{VI}-C^{VII}$, gde je A^{IV} – Si, Ge, Pb; A^V – P, As, Sb, Bi; B^{VI} – S, Se, Te; C^{VII} – Cl, Br, I; M – bilo koji element Periodnog sistema [23].

Njihovo otkriće se može pripisati B. T. Kolomijcu i N. A. Gorjunovoj 1954. godine [24]. HSP složenog sastava sa svojom specifičnim osobinama i tehnologijom dobijanja zauzimaju značajno mesto u oblasti nekristalnih materijala u poslednje tri decenije.

Prvo halkogenidno staklo koje je komercijalno razvijeno još 50-ih godina prošlog veka je bilo As_2S_3 , a napravljeno je kao masivna optička komponenta za srednju IC oblast. U protekle dve decenije razvijena su druga sulfidna i selenidna stakla, kao i selenidno-teluridna stakla za optičke komponente za daleku IC oblast [25]. Sedamdesetih godina ispitivana su halkogenidna stakla da bi se procenila njihova

pogodnost kao aktivne komponente elektronskih izvora. Tokom osamdesetih pažnja je usmerena na proizvodnju IC vlakana izrazito malih gubitaka za prenos telekomunikacionih signala konkurentnih sa silicijum-dioksidnim optičkim vlaknima [26, 27].

Hemijske veze u matrici halkogenidnih stakala su obično usmerene i kovalentne. Halogeni elementi u matrici ovih stakala, gradeći lance, predstavljaju prekid, odnosno završetak mreže (ponašaju se kao “*network terminators*”). Oni utiču na opadanje temperature omekšavanja T_g i povećanje termičkog koeficijenta ekspanzije. Halkogenidna stakla su materijali sa, po pravilu, širinom zabranjene zone karakterističnom za poluprovodnike i uglavnom su prozračna u infracrvenoj oblasti.

Kovalentna veza u mreži ovih stakala određuje različite osobine istih [28]. Pri njihovoj karakterizaciji javljaju se dva pristupa: topološki i hemijski.

Kod topološkog pristupa, realna mreža se aproksimira sa kontinualnom mrežom formiranom od veza među atomima usrednjenih na prosečnu dužinu i srednju energiju. Po teoriji koju su dali Filips i Torp [29, 30, 31] i koja je bazirana na topološkom pristupu, sistem može biti mehanički stabilan u slučaju da je srednji koordinacioni broj $\langle CN \rangle = 2.4^1$. Tanaka [32] je predložio da se mreža halkogenidnih stakala može aproksimirati mrežom formiranom od dvodimenzionalnih slojevitih konstituenata koji leže u trodimenzionalnom prostoru. U tom slučaju je $\langle CN \rangle = 2.67$ za stabilno staklo.

Prema hemijskom pristupu, osnovni parametri koji utiču na osobine mreže halkogenidnog stakla su tipovi veza i njihova distribucija, odnosno odgovarajuće energije veza.

¹ Halkogenidna stakla predstavljaju skup elemenata čiji odnos (sastav) može da varira te se mogu javljati i različiti koordinacioni brojevi. Zbog toga je opšte korišćen koncept prosečnog atomskog kovalentnog koordinacionog broja (koji se u literaturi označava sa $\langle CN \rangle$, $\langle r \rangle$, itd.) koji je dat izrazom $\langle r \rangle = \sum_i r_i a_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$), (gde je r_i – kovalentni koordinacioni broj elementa i koji ima atomski udeo a_i u staklu. U poslednje vreme u mnogim radovima se nailazi na pokušaje uspostavljanja veze između $\langle r \rangle$ i nekih drugih relevantnih veličina za halkogenidna stakla, kao što su, na primer, temperatura omekšavanja – T_g , širina optički zabranjene zone – E_g i druge.

Treba istaći neke glavne karakteristike halkogenidnih stakala:

- imaju širok interval prozračnosti u vidljivom i IC delu optičkog spektra, što omogućuje njihovu primenu u optičkim uređajima, fotooptici, vojnoj tehnici [33];
 - poseduju visoke vrednosti indeksa prelamanja ($n \geq 3.2$ na $\lambda = 2 \mu m$ ili $1.6 \leq n \leq 4.9$ na $\lambda = 1.06 \mu m$ [34]);
 - karakterišu se malim vrednostima pokretljivosti nosilaca naelektrisanja (10^{-1} do $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) koje su uslovljene specifičnim mehanizmima prenosa, kao što su skokoviti i tzv. štafetni, pri čemu su nosioci naelektrisanja koji se kreću često zahvaćeni centrima, gde mogu da se zadrže duže ili kraće vreme. Male vrednosti pokretljivosti dovode do toga da halkogenidna stakla imaju po pravilu male širine zabranjenih zona po pokretljivosti (od 1.2 do 2.0 eV) pa ih najčešće svrstavamo u poluprovodnike [1]. Ovi materijali imaju veoma visok specifičan tamni otpor (od 10^{10} do $10^{14} \Omega\text{cm}$).
 - imaju visoku stabilnost na spoljašnje faktore, kao što su: vlaga, kiselina, dejstvo kiseonika, temperaturni udari i radijacija, a nešto manju u odnosu na rastvore baza [35];
 - kod mnogih halkogenida postoji efekat električnog proboja [36]. Naime, u slabim električnim poljima provodljivost stakla je omska, a otpor na sobnoj temperaturi 10^6 do $10^8 \Omega\text{cm}$. Kad električno polje dostigne neku kritičnu vrednost (10^4 do 10^5 V/cm), materijal najčešće skokovito prelazi iz visokoomskog u niskoomsko stanje.
 - pod dejstvom svetlosti može doći do pojave niza fenomena: fotokristalizacije, fotopolimerizacije, fotodekompozicije, fotoidukovanih morfoloških promena, fotoisparavanja, fotorastvaranja metala. Za njih su karakteristične i svetlosno-indukovane promene u lokalnoj atomskoj konfiguraciji [37]. Ove promene su praćene promenama u nekoj optičkoj konstanti materijala, posebno u položaju optičke širine procepa. To je tzv. efekat fotozatamnjenja ili fotoosvetljenja, u zavisnosti da li se apsorpciona granica pomera ka dužim ili kraćim talasnim dužinama.
 - imaju male akustičke gubitke (važno za primenu u akusto-optičkim uređajima) [38].
-

Sve pobrojane karakteristike ih svrstavaju u veoma perspektivne materijale u smislu aplikativnih mogućnosti u raznim oblastima nauke i tehnike. U optoelektronici postoji veliki interes za HSP složenog sastava zbog raznovrsnosti osobina, programirane sinteze i relativno lako dostupne tehnologije. HSP se koriste i za optičko holografsko zapisivanje, tj. za optičku obradu informacija, u sistemima veza zasnovanim na optičkim vlaknima, u optoelektronskim senzorima, transformatorima i kolektorima sunčeve energije, itd.

Sredinom osamdesetih godina na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu izvršene su prve sinteze halkogenidnih poluprovodničkih stakala. U nizu radova [39, 40, 41, 42, 43] poslednjih petnaestak godina ispitivani su trokomponentni i složeniji halkogenidi sistema As–Se–I, Cu–As–Se, Ge–As–Se–I, Cu–As–Se–I, Ge–As–S–Se–I, Fe–Sb–S–I, As–Sb–S–Se–I, ... sa ciljem da se nađu najoptimalnije karakteristike poluprovodničkog stakla kao elementa koji bi mogao naći aplikaciju u različitim optičkim uređajima.

Ovaj rad daje rezultate ispitivanja na novom petokomponentnom sistemu As–S–Se–Te–I, koji sadrži sva tri halkogena elementa. U dobro poznato i proučavano staklo As_2S_3 uveden je strukturni element $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u različitom molskom udelu ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50, 70$ i 90), tako da se ispitivani sistem može opisivati sledećom formulom $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$. Naime, u ranije relativno dobro izučenom sistemu Ge–As–S–Se–I nađeni su izuzetno zahvalni sastavi sa aspekta kako optičkih i električnih, tako i mehaničkih karakteristika. Sa ciljem da se zadrže sve nađene dobre osobine, a da se zamenom germanijuma sa telurom pozitivno utiče pre svega na električne parametre, odabran je navedeni presek novog složenog petokomponentnog halkogenida.

Rad je, u osnovi, eksperimentalne prirode sa posebnim akcentom na električne i dielektrične osobine, optičke osobine (transparentcija, apsorpciona granica, širina zabranjene zone E_g , disperzija indeksa prelamanja), termičku i hemijsku stabilnost. Pokušaj je bio da se ove relevantne osobine i fizičke veličine povežu i sa učešćem telura preko strukturne jedinice $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u sastavu stakla.

2. TEHNOLOGIJA DOBIJANJA

2.1. FORMIRANJE MATERIJALA U NEUREĐENIM SISTEMIMA

2.1.1. Opšte karakteristike metoda sinteze

Tehnološki postupci dobijanja neuređenih struktura se mogu podeliti na metode amorfizacije iz tečne, gasovite i čvrste polazne faze. Kondenzacijom iz gasovite faze (termičkim isparavanjem, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem) dobijaju se tanki filmovi. Stakla se dobijaju uglavnom hlađenjem rastopa, ili ređe, iz rastvora putem isušivanja gelova.

Još je Mendeljejev u prošlom veku tvrdio da su stakla svojevrsan oblik tečnosti iz koje su nastala [44]. Taman [45] je razvio ideju o identičnosti struktura stakla i pothlađenog rastopa iz kojeg je nastalo. U stakla, pri hlađenju rastopa, prelaze samo materijali čija viskoznost ekstremno brzo raste sa sniženjem temperature.

Glavni zadatak koji se postavlja pri tehnološkom postupku dobijanja stakala je da se u procesu hlađenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa i spreči proces kristalizacije, tj. uređivanja strukture. Uslov za formiranje stakla je ili potpuno odsustvo kristalizacionih centara, po jednim autorima, ili koncentracija kristalizacionih centara ispod neke kritične vrednosti, po drugim.

Ako viskoznost nekog rastopa brže raste sa smanjenjem temperature i ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa, veća je sklonost ka nastanku amorfno stanja pri očvršćavanju istog.

Eksperimentalno se pokazalo da najveću sposobnost za formiranje stakala imaju hemijska jedinjenja i legure kod kojih se veza između atoma ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova. Položaj elemenata u Periodnom sistemu koji grade amorfne sisteme praktično se poklapa sa onim elementima koje karakteriše kovalentna veza, odnosno koji imaju poluprovodnička svojstva.

Brzine zagrevanja, odnosno hlađenja rastopa su najbitniji faktori procesa tehnološkog dobijanja stakala i vezane su za specifičnosti svakog neuređenog sistema. One zavise od sastava, odnosno karakteristika sastavnih komponenti rastopa i njegove tendencije ka kristalizaciji.

Pri zagrevanju rastopa, do maksimalne temperature sinteze se može doći na dva načina: etapnim ili kontinualnim zagrevanjem.

Kod etapnog zagrevanja postoji više temperaturnih platoa koji su određeni osobinama elementarnih komponenti u rastopu. Ovaj postupak se sastoji od sukcesivnog podizanja temperature uzorka najoptimalnijom brzinom i održavanja uzorka na temperaturnim platoima po pravilu nekoliko časova. Temperaturni plato definiše tzv. kritična temperatura pod kojom se podrazumeva temperatura pogodna za odvijanje reakcije između komponenata u cilju obrazovanja strukturnih jedinica [46].

Ukoliko se primenjuje kontinualni način zagrevanja, neophodno je izvršiti dopunsko odgrevanje dobijenog amorfno uzorka u cilju homogenizacije pri temperaturama koje su nešto ispod temperatura kristalizacije strukturnih elemenata građe u staklu datog sastava.

Što se tiče hlađenja rastopa, primenjuje se metoda sporog hlađenja i metoda brzog hlađenja (metoda kaljenja). Metoda sporog hlađenja je manje pogodna jer može doći do postepene izmene strukture i nastaje komplikovanja ravnoteža različitih strukturnih jedinica, što jako utiče na osobine dobijenih stakala. Kaljenje može biti na vazduhu (ampula sa uzorkom se pri maksimalnoj temperaturi sinteze izvlači iz peći na vazduh) i u vodi (ili mešavini vode i leda). Ovaj drugi način kaljenja se primenjuje pri dobijanju stakala sa velikom tendencijom ka kristalizaciji.

Kao što je već pomenuto u prethodnom poglavlju, režim sinteze (odnosno maksimalna temperatura sinteze i brzine grejanja i hlađenja) veoma utiče na mnoge fizičko-hemijske karakteristike stakala.

2.1.2. Karakteristike procesa ostakljavanja

Pod procesom ostakljavanja se podrazumeva statički proces prelaska od tečnog stanja, sa neprekidnom i postepeno promenljivom strukturom, u strukturno-kondenzovano staklasto stanje sa fiksiranom strukturom [1]. Iz toga proizilazi tvrdnja da je staklo ustvari zamrznuto stanje pothlađenog rastopa. Da bi uopšte došlo do procesa ostakljavanja treba sprečiti pojave kristalizacije u pothlađenom rastopu.

Bitan faktor za obrazovanje neuređene strukture je i brzina hlađenja. Definiše se i kritična brzina hlađenja kao minimalna brzina pri kojoj je još moguće formiranje stakla. Ona se obično definiše preko poluempirijskog izraza [47]:

$$q_{kr.} = \frac{C \cdot R \cdot T_m^2}{\eta \cdot V} \quad (2.1)$$

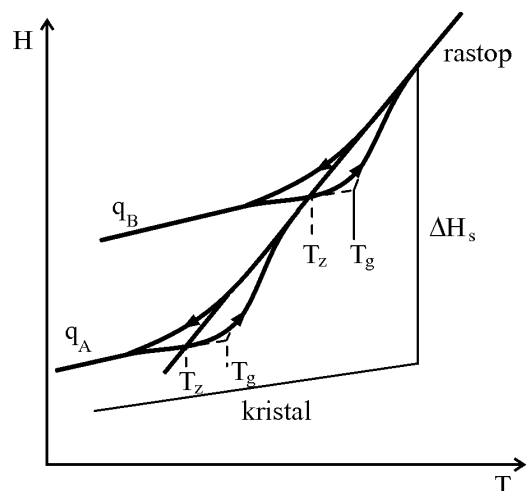
gde je C – konstanta, R – univerzalna gasna konstanta, T_m – temperatura topljenja uzorka u kristalnom stanju, η – koeficijent viskoznosti pri T_m , V – zapremina uzorka.

Proces ostakljavanja se povezuje i sa tipom i jačinom hemijskih veza. Za kvantitativnu meru sposobnosti stakljenja (S_s) data je empirijska formula [48]:

$$S_s = \frac{0.5 \cdot (E_{sr.})^k}{T_1} \quad (2.2)$$

gde je $E_{sr.}$ srednja energija hemijske veze između atoma, k usrednjeni koordinacioni broj rastopa, T_1 temperatura likvidusa. Vrednosti sposobnosti stakljenja za stakla, dobijenih pri brzinama hlađenja koje nisu veće od 200 K s^{-1} , leže iznad $0.270 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ove vrednosti se jako smanjuju pri povećanju atomske težine elementa u svakoj od grupa Periodnog sistema. Tako npr. u nizu $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ za eutektičke sisteme sa arsenom, S_s se smanjuje od 0.716 do $0.281 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Treba još istaći da je proces ostakljavanja specifičan fazni prelaz koji se izučava praćenjem temperaturnih promena fizičkih svojstava rastopa. Naime, dolazi do neskokovitih izmena, odnosno infleksija na temperaturnim funkcijama osobina kao što su linearne dimenzije (ili zapremina), entalpija, konfiguraciona entropija, viskoznost, elektroprovodljivost. Sa druge strane, dolazi do skokova kod veličina koje su



Slika 2.1. Temperaturna zavisnost entalpije H pri direktnom i povratnom prelazu rastop-staklo: q - brzina hlađenja i zagrevanja ($q_B > q_A$),
 T_g –temperatura omekšavanja, T_z –temperatura zamrzavanja

proporcionalne drugim izvodima slobodne energije [1], a to su koeficijent termičkog širenja, toplotni kapacitet, stišljivost itd.

Pri očvršćavanju stakala imamo prelaz iz ravnotežnog stanja rastopa u neravnotežno staklasto stanje. Ovaj proces je reverzibilan i pri zagrevanju stakla ono prolazi kroz proces omekšavanja. Tada se postepeno menja od krugog u viskozno-plastično i na kraju u kapljično-tečno stanje.

Na slici 2.1. je prikazana temperaturna promena entalpije rastopa pri ostakljavanju, a takođe i stakla u procesu omekšavanja. Zapaža se histerezisna petlja, tj. nepoklapanje funkcionalnih krivih za slučajeve ostakljavanja rastopa odnosno omekšavanja stakla, a pri istoj brzini promene temperature. Tačka koja se dobija u preseku ekstrapolisanih zavisnosti izvan intervala ostakljavanja, naziva se temperatura ostakljavanja. Analogno tome, ista tačka dobijena kod zagrevanja stakla, naziva se temperatura omekšavanja. Inače, interval omekšavanja se poklapa sa intervalom ostakljavanja, a temperatura omekšavanja je nešto viša od temperature ostakljavanja, određene u režimu hlađenja (mada se u prvoj aproksimaciji može uzeti da su pomenute temperature jednake). Zbog povoljnijih eksperimentalnih uslova, prihvaćeno je da se karakteristična temperatuara procesa ostakljavanja određuje u procesima zagrevanja [44]. Zato je na slici 2.1. temperatura ostakljavanja T_g određena preko krive karakteristične za omekšavanje, dok je sa T_z obeležena temperatura zamrzavanja strukture pri hlađenju.

Kad je reč o halkogenidnim sistemima, postoji niz specifičnosti kada je reč o procesu njihovog ostakljavanja.

Dembovski [49] je u svojim radovima dao *''empirijsku, semikvantitativnu teoriju formiranja stakla''* kod halkogenidnih sistema. On je dao empirijsku jednačinu koja omogućuje procenu sposobnosti formiranja stakla preko koeficijenta S_s :

$$S_s = \frac{N+J}{2} \cdot (B_{ve} - k) \quad (2.3)$$

gde je B_{ve} – srednji broj valentnih elektrona po atomu supstance, k – srednji koordinacioni broj atoma u rastopu, N – broj različitih elemenata u sastavu supstance, J – broj oblika strukturnih jedinica u rastopu. Razlika $B_{ve}-k=\Delta$ predstavlja srednji broj elektrona nepodeljenih parova po atomu supstance.

S_s ima vrednosti u intervalu od 3 do 5 za niz supstanci koje formiraju staklo. U tabeli 2.1. su date vrednosti nekih parametara, koji su prema ovoj teoriji od značaja za proces ostakljavanja.

Tabela 2.1. Koeficijent sposobnosti formiranja stakla S_s i srednji broj elektrona nepodeljenih parova po atomu supstance Δ

Sposobnost ka ostakljavanju	Supstanca	Δ	S_s	Minimalna brzina hlađenja pri kojoj dolazi do formiranja stakla
Supstance koje lako ostakljavaju	Se	4.0	4.0	Brzo hlađenje
	GeS ₂	2.6	3.9	Kaljenje
	As ₂ S ₃	3.3	4.9	Sporo hlađenje
Supstance koje teže ostakljavaju	As ₂ Te ₃	2.0	3.0	Brzo hlađenje
Supstance koje ne ostakljavaju	GeSe	1.0	1.5	Ne ostakljavaju ni pri izuzetno velikim brzinama hlađenja
	Ga ₂ Te ₃	0.8	1.2	
	Sb ₂ Se ₃	1.8	2.7	

Za selen vrednosti koeficijenta sposobnosti formiranja stakla iznosi 4.0. Vrednosti koeficijenta $S_s > 4$ ukazuju da se staklo može dobiti u režimu sporijeg hlađenja nego što su brzine za dobijanje amorfnog selena, dok je za $S_s < 4$ proces ostakljavanja moguć samo u režimu još bržeg hlađenja. Za $S_s < 3$, staklo se ne formira čak ni kod ekstremno brzog hlađenja.

2.1.3. Obrazovanje stakala u halkogenidnim binarnim sistemima tipa $As-B^{VI}$

U današnje vreme oblast obrazovanja stakla istražena je kod mnogih binarnih, trojnih i složenijih halkogenida i halkohalogenida. Od njih, za opto- i mikroelektroniku, najveći interes predstavljaju sistemi $As-B^{VI}$ ($B^{VI} - S, Se, Te$) [50]. Ove sisteme možemo razmatrati kao modele pri izučavanju strukture i osobina stakala složenijeg sastava. Osim toga, oni predstavljaju sastavne delove svih perspektivnih složenih sistema koji obrazuju stakla.

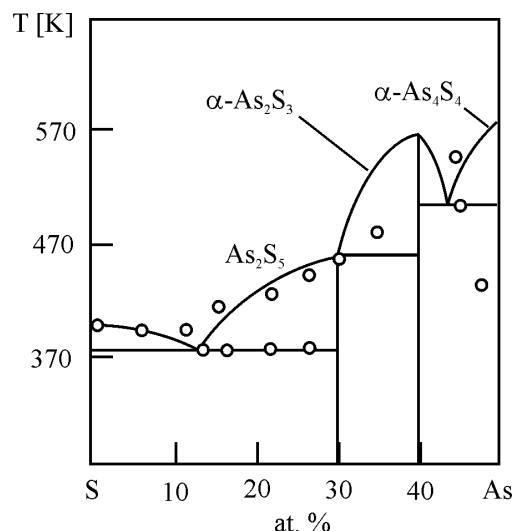
Sistem $As-S$

Karakter hemijske interakcije u binarnom sistemu $As-S$ istraživao je skoro svim metodama fizičko-hemijskih analiza. Obrazovanje stakala u ovom sistemu prvi je istraživao S. Flašen [51]. On je pokazao da stakla zauzimaju koncentracionu oblast od sastava As_5S_{95} do $As_{44}S_{56}$. Stabilna stakla su sintetisana u oblasti $As_{44}S_{56} - As_{16}S_{84}$. Stakla bogatija sumporom kristališu uz izdvajanje kristalnog sumpora. U radu [52] A. Hrubí govori o mogućnostima sinteze stakla pri koncentraciji As od 0–80 %, bez intervala 45–51 %. Rastopi koji sadrže više od 51 % As obrazuju stakla samo pri kaljenju rastopa velikom brzinom od 200 K/s. Stakla koja sadrže 51–56 % As su nestabilna na vazduhu i kristališu za nekoliko časova. U toj oblasti sastava stabilnost stakla se umanjuje sa povećanjem koncentracije arsena. Stakla koja sadrže 66–80 % As su takođe nestabilna na vazduhu i kristališu za nekoliko minuta.

U oblasti obrazovanja stakla sistema $As-S$, čiji je dijagram stanja prikazan na slici 2.2. obrazuju se jedinjenja As_2S_3 i As_2S_5 . U trisulfidu arsena atom As ima jake kovalentne veze sa tri atoma S , a atom sumpora sa dva atoma As . U pentasulfidu arsena, uporedo sa međuatomskim vezama $As-S$ moraju takođe postojati i $S-S$ veze.

Struktura staklastog As_2S_5 kao i As_2S_3 je slojevita: sastoji se od slojeva atoma sa međuslojnim rastojanjima, koja su bliska sa odgovarajućim rastojanjima kod As_2S_3 . Za proces obrazovanja stakla, važno je da oba jedinjenja, očuvavaju slojevito-lančanu strukturu u kristalnom, tečnom i staklastom stanju.

Rastopi iz kojih se obrazuju stakla sistema As–S se obično dobijaju iz elementarnih komponenti koje se zatapaju u vakuumiranim kvarcnim ampulama i metodom kaskadnog zagrevanja. Brzine grejanja i hlađenja, kao i maksimalna temperatura na kojoj se rastop drži zavise do konkretnog sastava.

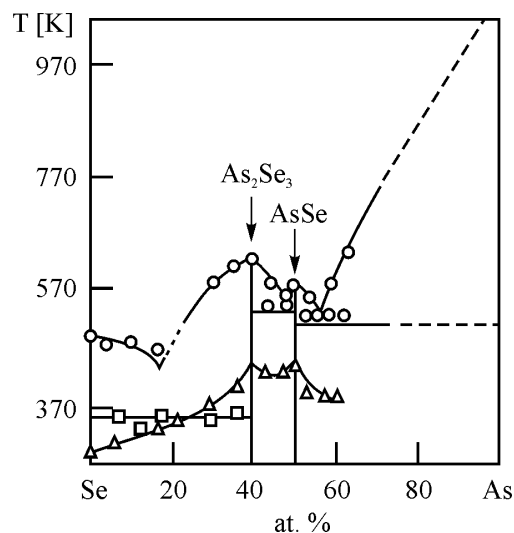


Slika 2.2. Dijagram stanja sistema As–S

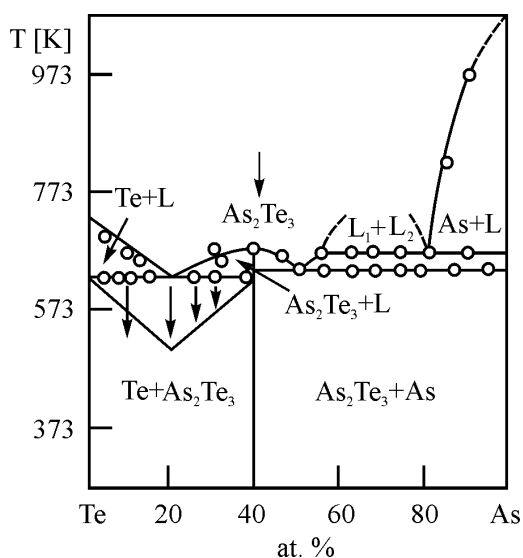
Sistem As–Se

Dijagram stanja sistema As–Se (slika 2.3.) ukazuje o postojanju jedinjenja As_2Se_3 i As_2Se_2 . Prvo jedinjenje egzistira u širokoj (20–47 %), a drugo u uskoj oblasti koncentracije arsena (47–55 %).

Velika sklonost rastopa sistema As–Se da obrazuje stakla objašnjava se prisustvom elementarnog (Se) i jedinjenja As_2Se_3 i As_2Se_2 , koja imaju mešoviti karakter hemijske veze i slojevito-lančanu strukturu, relativno niske temperature topljenja i eutektički karakter interakcije u podsystemima Se– As_2Se_3 i As_2Se_3 – As_2Se_2 [50].



Slika 2.3. Dijagram stanja sistema As–Se



Slika 2.4. Dijagram stanja sistema As-Te.

hladnoj podlozi. U radu [54] je pokazano da se pri brzini hlađenja od 150 K/s, mogu dobiti rastopi stakla sastava od $As_{18}Te_{82}$ do $As_{67}Te_{33}$. Pokazano je da maksimalnu sposobnost ka obrazovanju stakla u tom sistemu poseduju rastopi, koji su po sastavu bliski eutektičkom $As_{52}Te_{48}$, ali čak i za taj sastav brzina hlađenja rastopa mora biti veća od 5 K/s. Na slici 2.4. je prikazan dijagram stanja sistema As-Te.

Oblast obrazovanja stakla u ovom sistemu se može značajno proširiti povećanjem temperature rastopa do 1050 K i brzine hlađenja do 200 K/s. Važno je spomenuti da stakla sistema As-Te imaju veliku provodnost ($>10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$), visoke vrednosti indeksa prelamanja i velike vrednosti gustine.

Opšti zaključak koji bi se mogao izvesti, što se tiče sposobnosti obrazovanja stakla u sistemu As- B^{VI} , ukazuje na to da se ova sposobnost umanjuje u poretku S→Se→Te, što je uslovljeno formiranjem metalne veze i izmenjenim karakterom hemijskog uzajamnog dejstva i povišenjem temperature likvidusa.

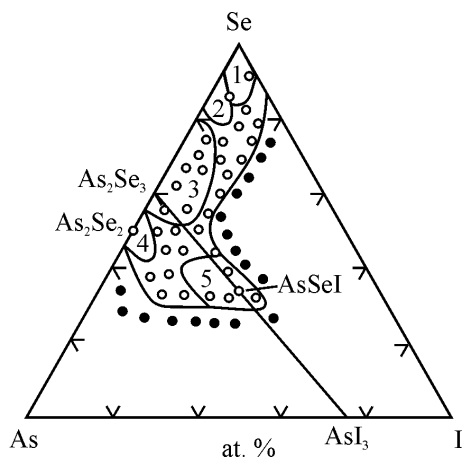
2.1.4. Obrazovanje stakala u halkogenidnim trokomponentnim sistemima As- B^{VI} -I

Od halkogenidnih sistema $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ (gde je A^V – As, Sb, Bi; B^{VI} – S, Se, Te; C^{VII} – Cl, Br, I) najveću sklonost ka obrazovanju stakala imaju sistemi koji sadrže arsen

Sistem As-Te

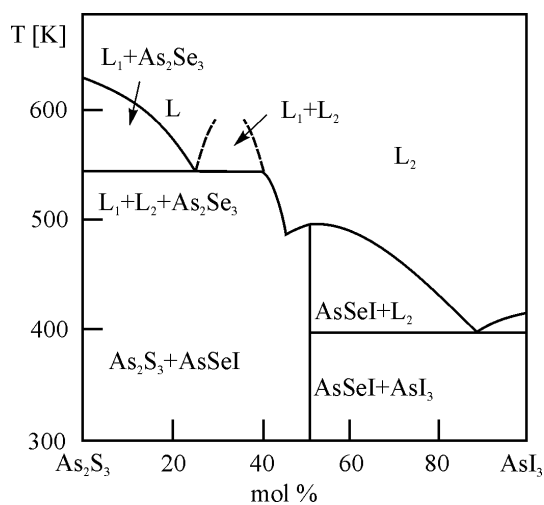
Oblast obrazovanja stakla u sistemu As-Te značajno je manja nego u sistemima As-S i As-Se. Po podacima [53], stakla, koja ne sadrže uključke kristalne faze u sistemu As-Te, mogu biti dobijena pri koncentracijama 50–57 % As. Jedinjenje As_2Te_3 pri proizvoljnim brzinama hlađenja rastopa kristališe, međutim, pri termičkom isparenju u vakumu on lako obrazuje amorfne slojeve i formira filmove na

tj. $As-B^{VI}-I$ [55]. Ova stakla se odlikuju niskim temperaturama topljenja, prozirna su u vidljivoj i IC oblasti spektra i imaju velike vrednosti indeksa prelamanja.



Slika 2.5. Oblast formiranja stakla u sistemu $As-Se-I$

staklasto stanje, količina joda do 40 % pri $0.8 \leq Se/As \leq 4$. Ova stakla se karakterišu malom sposobnošću kristalizacije. U sastavima obogaćenim selenom ($Se/As > 4$), pri



Slika 2.6. Dijagram stanja sistema $As_2Se_3-AsI_3$

Sistem $As-Te-I$

Uvećanje atomskog sadržaja halkogena u trojnim sistemima $As-B^{VI}-I$ dovodi do toga da u sistemu $As-Te-I$ oblast obrazovanja stakla ima ostrvski karakter [59] (slika 2.7.). Ona je ograničena sastavima: 41–58 % As , 12–53 % Te , 4–41 % I .

Sistem $As-Se-I$

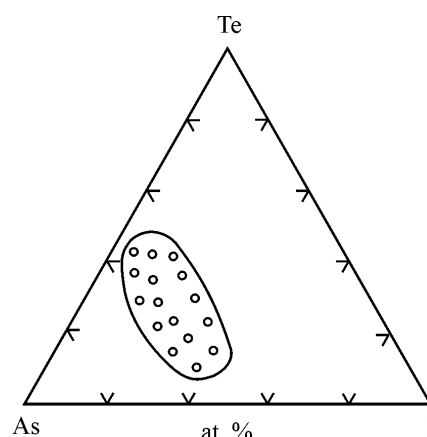
Oblast formiranja stakla u sistemu $As-Se-I$ naleže na binarne sisteme $As-Se$ i $Se-I$, a istegnuta je prema trokomponentnom jedinjenju $AsSeI$ (slika 2.5.).

U režimu bržeg hlađenja, granice staklastog stanja datog sistema su nešto proširene [56], osobito u oblasti trojnog jedinjenja $AsSeI$. U arsenoselenidne rastope može biti uvedena, bez da se naruši

staklasto stanje, količina joda do 40 % pri $0.8 \leq Se/As \leq 4$. Ova stakla se karakterišu malom sposobnošću kristalizacije. U sastavima obogaćenim selenom ($Se/As > 4$), pri uvođenju joda, uporedo sa obrazovanjem trokomponentnih strukturnih jedinica $AsSe_{2/2}I$, dolazi do skraćivanja lanaca $(-Se-)_n$ usled interakcije joda sa selenom. To povećava kristalizacionu sposobnost stakala datih sastava.

Karakter hemijske interakcije u sistemu $As-Se-I$ po preseku $(As_2Se_3)_x(AsI_3)_{1-x}$ (slika 2.6.) [57, 58], analogan je karakteru interakcije po preseku $(As_2S_3)_x(AsI_3)_{1-x}$ u sistemu $As-S-I$.

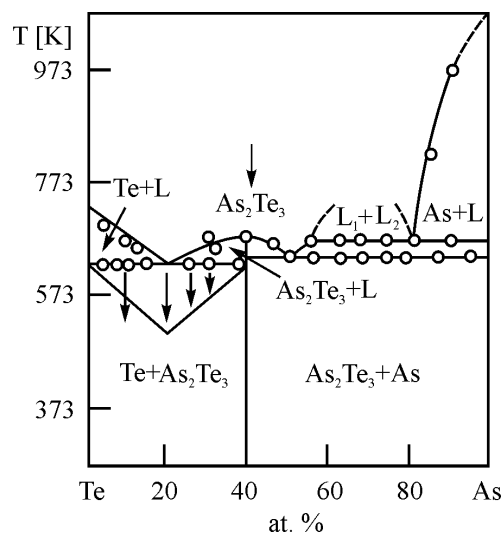
Po podacima iz rada [55] oblast obrazovanja stakla u sistemu As–Te–I primiče se u stranu As–Te pri sadržaju 50–56% As i prostire se do 30–33 % I. Hlađenje rastopa od 1030–1050 K brzinom 25 K/s, dovodi do dobijanja oblasti obrazovanja stakla, koja se primiče binarnom sistemu As–Te pri 20–35 i 45–62 % As i prostire se do 36 % I [55]. Sastavi, koji odgovaraju trojnim jedinjenjima $As_4Te_5I_2$ i $As_8Te_7I_5$ [60] (slika 2.8.) takođe se nalaze u oblasti u kojima je moguće formiranje stakla. Jedinjenje $AsTeI$ u tom sistemu nije nađeno. Binarno jedinjenje As_2Te_3 i rastope bliskih sastava u staklastom stanju je moguće dobiti pri brzinama hlađenja rastopa od 150 K/s do 200 K/s.



Slika 2.7. Oblast obrazovanja stakla u sistemu As–Te–I

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

Usvojeno je gledište da je stabilnije formiranje stakla u složenim sistemima izazvano postojanjem pretežno kovalentnih veza u rastopima [60]. Povećanje stepena jonskog i metalnog karaktera veza smanjuje njihovu sklonost ka ostakljavanju. Kovalentne veze u atomskim lancima ili slojevima izazivaju manju labilnost atoma u rastopu što pogoduje usporavanju i kočenju kristalizacionih procesa pri hlađenju.



Slika 2.8. Dijagram stanja sistema $As_2Te_3-AsI_3$

Značajnu ulogu u procesima formiranja stakla sistema $As-B^{VI}-I$ imaju trokomponentna lančana jedinjenja $AsB^{VI}I$ čija se struktura očuvava i u rastopu. Istovremeno sa slojevitim i lančanim formama sulfida arsena, oni formiraju

visokoviskozne tečnosti sklone velikom pothlađivanju, što takođe omogućuje formiranje stakla u datim sistemima.

Formiranju stakla u sistemima $As-B^{VI}-I$ doprinosi i eutektički karakter interakcije u binarnim sistemima $As-B^{VI}$ [61], kao i u kvazibinarnim presecima $As_2B_3^{VI}-AsI_3$ trokomponentnih sistema. Značajna je i relativno niska temperatura topljenja staklastih legura.

Ova dva poslednja faktora imaju važnu ulogu u formiranju stakla sistema $As-Te-I$. Delokalizujuće delovanje Te dovodi do povećanja kristalizacione sposobnosti rastopa sistema $As-Te$ i $As-Te-I$, pa se stakla mogu dobiti samo u oblasti binarnog i trokomponentnog eutektika, gde se javljaju preduslovi za značajno pothlađivanje rastopa [62].

2.2 KARAKTERISTIKE PROCESA SINTEZE

MATERIJALA IZ SISTEMA $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

2.2.1. Priprema polaznih komponenti i ampula

S obzirom da je eksperimentalno utvrđena egzistencija različitih nekristalnih sastava u sistemima $As-B^{VI}$, $As-B^{VI}-I$ i složenijim četvorokomponentnim i petokomponentnim sistemima, moglo se pretpostaviti da u sistemu $As-S-Se-Te-I$ postoji značajna oblast staklastog stanja. U okviru ovog, relativno složenog, petokomponentnog sistema izabran je presek $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$. Kombinacija slojevite strukture As_2S_3 i lančaste strukture četvorokomponentnog strukturnog elementa $AsSe(Te)I$ realno je trebalo da pruži mogućnosti dobijanja novog materijala čija bi fizičko-hemijska svojstva bila promenljiva u širokom intervalu.

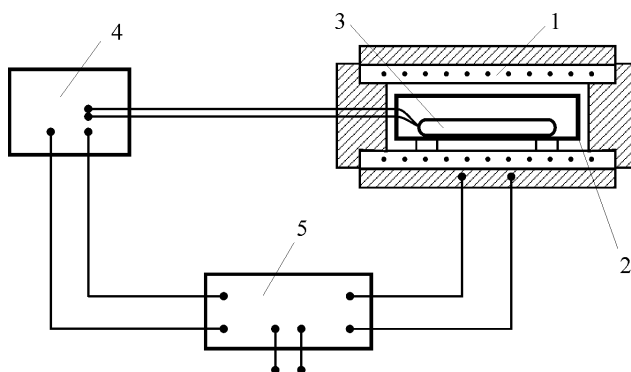
Takođe se moglo očekivati da zamena S sa Se i Te doprinosi povećanju elektroprovodljivosti stakla, proširivanju spektralne oblasti prozračnosti i uvećanju indeksa prelamanja, a da uvođenje I u sastav As_2S_3 doprinosi i boljim termodinamičkim karakteristikama.

U okviru ovog sistema sintetisani su uzorci kod kojih je $x = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 50; 70; 90$ i 100 mol % $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$.

Dobijanje materijala iz datog sistema izvršeno je korišćenjem elementarnih supstanci visokog stepena čistoće, koji je iznosio 99.9999 %. Mase elementarnih komponenti su merene pomoću analitičke vage METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. Ukupna polazna masa je iznosila 10–15 g. Elementarne komponente, a to su u ovom slučaju As, S, Se, Te i I, su nakon odmeravanja unošene u cilindrične kvarcne ampule. Redosled unošenja komponenti u prethodno pripremljene kvarcne ampule je sledeći: jod, zatim sumpor koji interaguje sa jodom i sprečava njegovo isparavanje, nakon toga selen i telur i na kraju arsen. Arsen se mora veoma brzo odmeravati da ne bi oksidisao na vazduhu.

Korišćene su ampule od kvarcnog stakla, dužine od 15–20 cm, čiji je unutrašnji prečnik od 10–15 mm, a debljina zidova 2–3 mm. Značajna debljina zidova je potrebna zbog izuzetno visokih pritisaka para joda i arsena (preko 10^7 Pa), koji se stvaraju tokom zagrevanja materijala u ampuli. Takođe treba istaći i da je mali termički koeficijent širenja kvarcnog stakla bitan preduslov za izbor baš ovakvih ampula.

Radi eliminisanja nepoželjnih nečistoća iz ampula, one se podvrgavaju specijalnom tretmanu čišćenja koji podrazumava stajanje u hrom-sumpornoj kiselini u trajanju od najmanje 24 sata, zatim ispiranje destilovanom vodom i alkoholom, i na kraju sušenje u sušionici na temperaturama od preko 670K u trajanju od 5–6 časova. Termička obrada ampula je potrebna zbog odstranjivanja OH-grupa [63]. Ampule se potom vakumiraju do pritiska reda 10^{-2} Pa, a zatim zatapaju pomoću kiseonično-acetilenskog plamena.



Slika 2.9. Blok šema peći za sintezu stakala:

1 - peć, 2 - metalni cilindar, 3 - ampula sa supstancom,
4 - blok za kontrolu temperature, 5 - izvor stabilisanog napona.

Ovako pripremljene ampule se stavljaju u peći za sintezu u specijalne zaštitne cilindre od visokotemperaturnog čelika dužine oko 25 cm i debljine zidova oko 1 cm. Ova geometrija obezbeđuje homogenu distribuciju toplote. Uloga cilindra je i da umanjí posledice eventualnog prskanja zidova kvarcne ampule sa uzorkom.

Peći za sintezu su bile horizontalnog tipa, sa manuelnim podešavanjem i automatskim održavanjem temperature. Temperatura je merena sa tačnošću ± 5 K. Blok šema peći je data na slici 2.9.

2.2.2. Tehnološka karta režima sinteze

Za sintezu ovih stakala je odabran etapni, odnosno kaskadni način zagrevanja. Ovaj režim se sastoji od sukcesivnog grejanja uzoraka i održavanja na određenoj temperaturi. Ovakav način zagrevanja omogućava da na minimalnim temperaturama potrebnim za interakciju dođe do sjedinjavanja nekih komponenti.

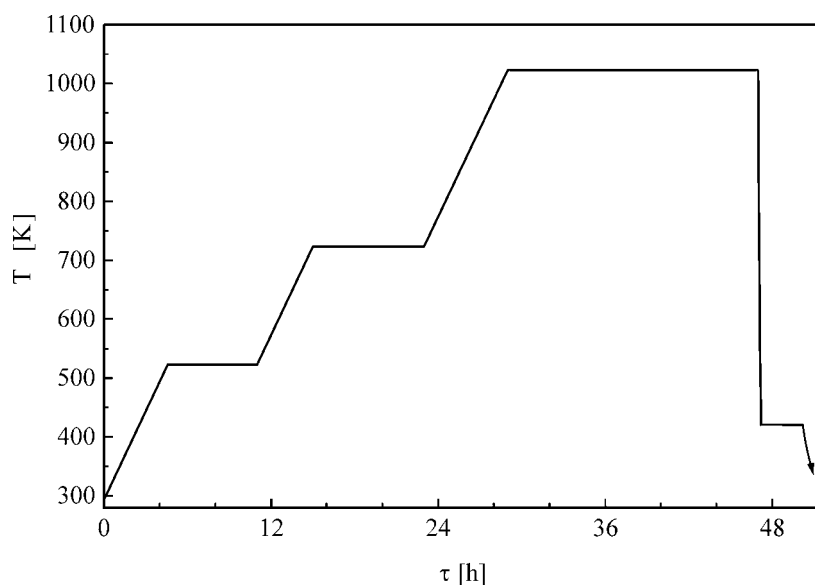
Temperaturni režim sinteze zavisi od temperatura topljenja halkogena, halogena i drugih polaznih supstanci koje ulaze u sastav jedinjenja koje obrazuje rastop, viskoznosti formiranog rastopa i parcijalnog pritiska pojedinih elementarnih komponenti. U ispitivanom sistemu od značaja su temperature topljenja I, S, Se, Te i As ali i binarnih i trokomponentnih jedinjenja koja se mogu formirati u okviru ispitivanog sistema, a to su : AsI_3 , As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , $AsSI$, $AsSeI$,...

Temperature topljenja elementarnih komponenti i strukturnih jedinica koje se očekuju u ovom sistemu su date u Tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Temperature topljenja elementarnih komponenti i jedinjenja u sistemu As–S–Se–Te–I

Komponenta	I	S	Se	Te	As	AsI_3	As_2S_3	As_2Se_3	As_2Te_3
T_f [K]	386.5	392	490	725	631	419	583	643	654

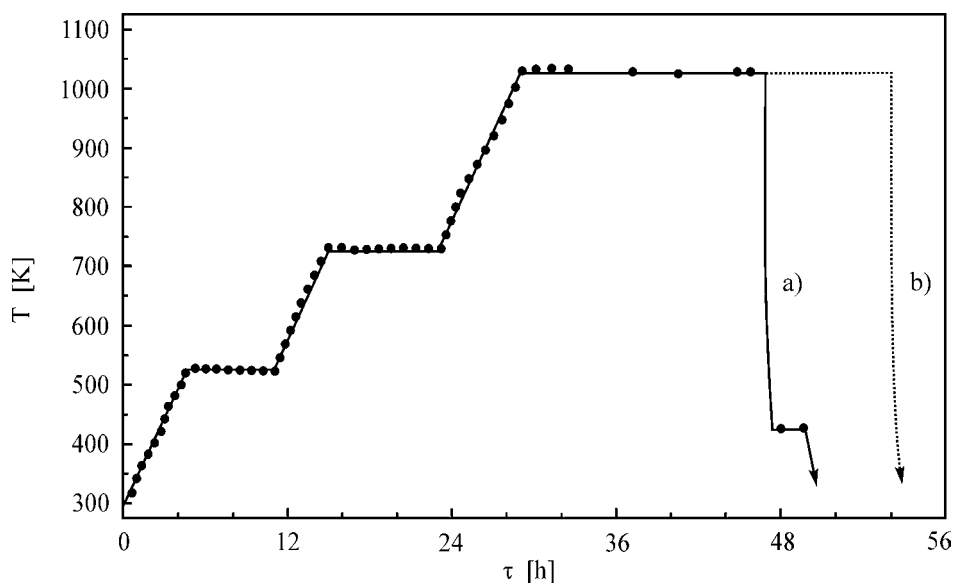
Na osnovu karakteristika komponenti koje ulaze u sastav, literaturnih podataka i dosadašnjeg iskustva u sintezi halkogenida odabran je režim sinteze prikazan na slici 2.10. [64].



Slika 2.10. Tehnološka karta sinteze uzoraka sistema As-S-Se-Te-I

Odabrani režim se sastoji u sledećem:

- najpre se vrši zagrevanje od sobne temperature do 523 K, brzinom od 60 K/h. Prilikom ovog povećanja temperature dolazi do topljenja i isparavanja joda i sumpora, što proizvodi visok pritisak u ampuli. Da bi se omogućilo da ove pare izreaguju međusobno i da se smanji pritisak u ampuli, odnosno spreči njeno razaranje, zagrevanje se prekida i rastop se održava na ovoj temperaturi najmanje 5 časova. Ovaj temperaturni plato omogućava početno stupanje u reakciju joda i sumpora sa drugim komponentama i formiranje strukturnih jedinica sa jodom (AsI_3 , AsSeI , AsSI).
- istom brzinom se temperatura podiže do drugog platoa (723 K) i na njemu se uzorak održava barem 8 časova. Ovaj plato omogućavaju formiranje strukturnih jedinica As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 .
- nakon toga se temperatura povećava, istom brzinom do maksimalne temperature sinteze koja je iznosila 1023 K. Na poslednjem temperaturnom platou rastop treba održavati što duže (u ovom slučaju to je iznosilo 16–18 časova). Za to vreme dolazi do potpune interakcije komponenti, formiranja viskozno rastopa i homogenizacije uzorka.
- rastop se potom hladi do temperature odgrevanja uzorka (~420 K) brzinom od 140 K/min, što je potrebno u cilju dobijanja optički homogenih stakala. Naime, ova temperatura je odabrana kao vrednost za koju se, na osnovu iskustva,



Slika 2.11. Eksperimentalni temperaturno-vremenski dijagram sinteze uzorka: a) $(As_2S_3)_{75}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{25}$
b) $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$

pretpostavlja da je za bar 20 K ispod tačke razmekšavanja stakla, a u cilju eliminisanja mehaničkih napona koji se odražavaju na optičke osobine. Potom se ampula sa uzorkom stavlja u termički inertan materijal (prah glinice Al_2O_3) i tako ohladi do sobne temperature [64].

Na slici 2.11.a prikazan je eksperimentalni temperaturno-vremenski dijagram sinteze uzorka $(As_2S_3)_{75}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{25}$.

Ampula sa četvorokomponentnim uzorkom, tj. sa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$, direktno je iz peći stavljena u mešavinu leda i vode kako bi se sprečila pojava kristalnih centara, što se može očekivati u staklima sa relativno velikim udelom telura (Slika 2.11.b).

3. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE

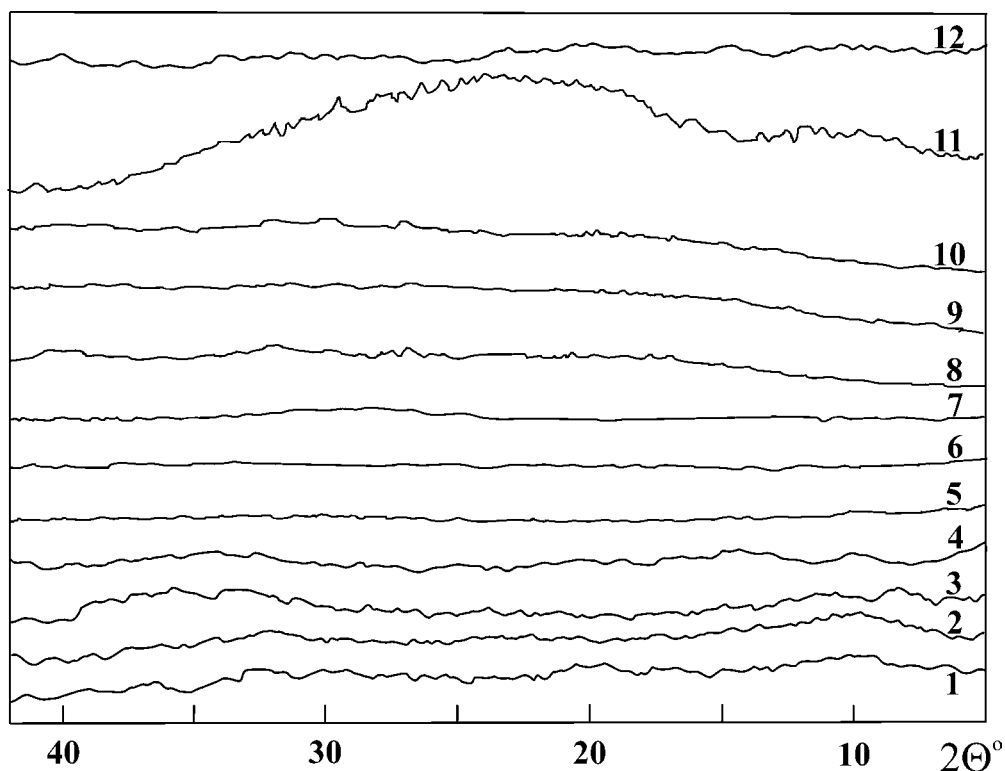
3.1. RENDGENSKA I OPTIČKA KONTROLA NEUREĐENOSTI

Kontrola strukturne neuređenosti sintetisanih uzoraka stakala može se, u principu, izvršiti na više načina. Uzorci odabranog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ koji su dobijeni u opisanom procesu imaju boju od tamno sive do tamno crvene u zavisnosti od sastava, metalni sjaj i školjkast izlom, što može biti pokazatelj njihove staklaste forme. Svakako da samo ovo nije dovoljna potvrda neuređene unutrašnje strukture, te je uobičajeno da se nakon sinteze, a pre određivanja svih drugih fizičkih veličina izvrši rendgenska i optička kontrola uređenosti. Pomoću rendgenske provere, registrovanje kristalnih oblasti zapaža se sa sigurnošću tek ako ih ima preko nekoliko procenata. Međutim, za niz relevantnih osobina prisustvo kristalnih centara i u znatno manjoj količini može da ima bitan uticaj. Takve su, recimo, električne karakteristike, neke optičke osobine itd. Zbog toga je potrebno, osim rendgenske, izvršiti i optičku kontrolu amorfности sintetisanih uzoraka, koja može vrlo jednostavno da ukaže na pojavu i najmanje anizotropije i tako detektuje eventualno prisustvo kristalnih centara.

Prvo je vršena kontrola strukturne neuređenosti pomoću difrakcije rendgenskog zračenja. U tu svrhu korišćen je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa bakarnom antikatodom, čije je zračenje monohromatizovano niklenim filtrom ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154178$ nm) i automatski difraktometrijski sistem PW 1373-PW1965/50 (Philips).

Difraktogrami za sve sintetisane uzorke, na sobnoj temperaturi, su dati na slici 3.1. Na snimcima nisu zapaženi pikovi svojstveni kristalnoj fazi, te to očito govori o visokom stepenu amorfности dobijenih uzoraka [64].

Standardnim optičkim mikroskopom je prvo izvršena provera homogenosti uzoraka. Zatim je na specijalno pripremljenim planparalelnim poliranim pločicama veličine $4 \times 4 \times 1$ mm tj. dovoljno male debljine da se mogu posmatrati u transparentnoj



Slika 3.1. Rendgenogrami praha uzoraka tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi za:

- 1) $x=100$; 2) $x=90$; 3) $x=70$; 4) $x=50$; 5) $x=35$; 6) $x=30$;
7) $x=25$; 8) $x=20$; 9) $x=15$; 10) $x=10$; 11) $x=5$; 12) $x=0$ mol %

polarizovanoj svetlosti, izvršena kontrola amorfности pomoću polarizacionog mikroskopa MIN-8 (SSSR), kombinacijom ortoskopske i konoskopske tehnike.

Naime, pomoću polarizacione mikroskopije proverava se eventualno prisustvo optičke anizotropije sintetisanih materijala. Pošto je anizotropija svojstvena kristalnim formama strukturnih jedinica, njeno otkrivanje bi nedvosmisleno ukazalo na pojavu neželjene urednosti građe.

Ova ispitivanja su pokazala da sva sintetisana stakla ovog sistema imaju neuređenu i homogenu strukturu, odnosno ni na jednoj od površina ovih uzoraka nisu bile primećene nikakve mikrokristalne primese, niti bilo kakvi efekti karakteristični za pojavu kristalnih centara.

3.2. ZAPREMINSKA MASA

Zapreminska masa (gustina) svih uzoraka iz ispitivanog sistema As-S-Se-Te-I određena je metodom hidrostatičkih terazija. Utvrđena homogenost uzoraka omogućava precizno određivanje gustina u granicama greške merenja. Masa uzoraka je odmeravana pomoću analitičkih terazija METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. Vrednosti zapreminskih masa stakala sa odgovarajućom greškom merenja su date u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Zapreminska masa uzoraka sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

mol % $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$	$\rho \pm \Delta\rho$ [kg/m^3]	mol % $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$	$\rho \pm \Delta\rho$ [kg/m^3]
0	3201 ± 3	30	3737 ± 1
5	3300 ± 3	35	3852 ± 2
10	3379 ± 3	50	3960 ± 7
15	3509 ± 4	70	4220 ± 5
20	3603 ± 2	90	4478 ± 8
25	3630 ± 4	100	4783 ± 9

Na slici 3.2. je data grafička zavisnost gustine staklastih uzoraka u funkciji njihovog sastava [64].

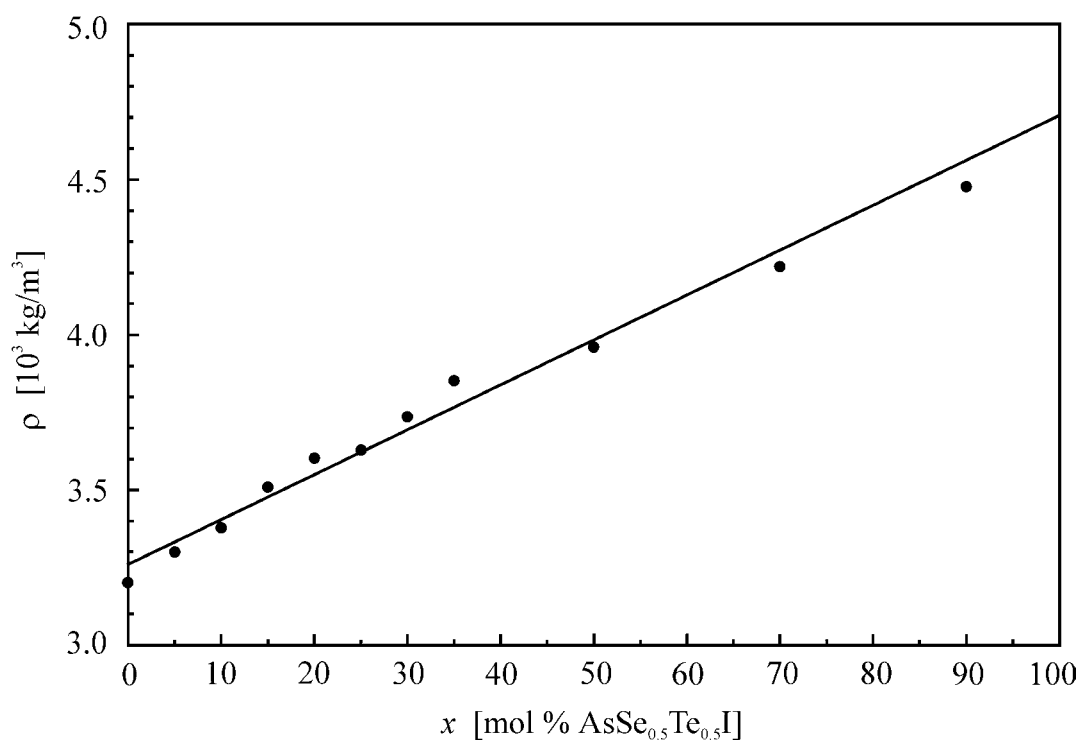
Kao što se vidi, zapreminska masa stakala sistema As-S-Se-Te-I po preseku $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, raste pri uvođenju novih elementarnih supstanci, kao što su selen, telur i jod, u trisulfid arsena, tj. u As_2S_3 . Naime, usložnjavanje sastava staklaste matrice dovodi do stvaranja novih strukturnih jedinica, pre svega As_2Se_3 , As_2Te_3 , $AsSI$, $AsSeI$, AsI_3 , koje su detektovane pri visokotemperaturnoj difrakcionoj rendgenskoj analizi¹. Pošto su gustine pomenutih kristalnih analoga znatno veće od gustine As_2S_3 , ($\rho(As_2Se_3) = 4550-4618$ kg/m^3 ; $\rho(As_2Te_3) = 5310$ kg/m^3 ; $\rho(AsSI) = 4990$ kg/m^3 ; $\rho(AsSeI) = 4510$ kg/m^3 ; $\rho(AsI_3) = 4390$ kg/m^3) logična je činjenica znatnog uticaja ovih gradivnih elemenata strukture stakala na porast ove fizičke veličine.

¹ Više reči o tome u poglavlju 4.

Zavisnost zapreminske mase ispitivanih stakala od molarnog sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u njihovom sastavu je linearna i monotona funkcija, što je karakteristika čvrstih rastvora. Analitički oblik ove zavisnosti dat je sledećim izrazom:

$$\rho \text{ [kg/m}^3\text{]} = 3.262 + 0.0145 \cdot x \quad (3.1.)$$

gde je x sadržaj $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u mol %.



Slika 3.2. Zapreminska masa uzoraka sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u funkciji sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u mol%

Ovaj analitički izraz daje mogućnost da se unapred izračuna zapreminska masa svakog uzoraka koji bi bio sintetisan u sistemu As-S-Se-Te-I prema opisanoj proceduri i po preseku $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$.

3.3. HEMIJSKA STABILNOST I BRZINA RASTVORLJIVOSTI

3.3.1. Hemijska stabilnost halkogenida

Zbog svojih jedinstvenih, pre svega, optičkih osobina, amorfni poluprovodnici su našli primenu u raznim aparaturnama za optičku obradu informacija. Zbog toga je veoma bitno da ovi materijali imaju visoku hemijsku stabilnost u odnosu na različite agresivne sredine. Zato su od velikog interesa istraživanja vezana za kinetiku rastvaranja ovih materijala u različitim agresivnim rastvaračima.

Hemijska stabilnost je definisana preko brzine rastvaranja i energije aktivacije rastvaranja. Visoke energije aktivacije i niske vrednosti brzine rastvaranja odlika su hemijski stabilnih čvrstih tela.

Za halkogenidne masivne poluprovodnike, kao i tanke slojeve dobijene na njihovoj osnovi karakteristična je visoka hemijska stabilnost u odnosu na vazduh, vodu i vodenu paru, rastvore kiselina [65] i druge hemijske reagense [35, 50, 66, 67]. Izvesna hemijska nestabilnost je uočena u kontaktima sa rastvorima baznog tipa.

Rastvaranje stakala u rastvorima baza prate četiri uzastopna stadijuma:

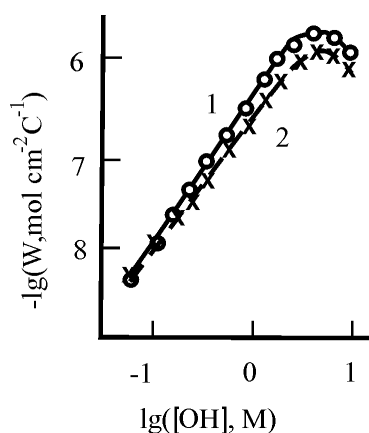
- dovođenje rastvarača na površinu materijala koji se rastvara;
- interakcija rastvarača sa površinskim slojem uzorka (najčešće se radi o procesima jednosmerne solvatacije jona, molekula ili strukturnih jedinica koje su raspoređene na površini);
- prelazak ovako dobijenih jedinica u tečnu fazu, i
- odvođenje rastvorenog materijala duboko u rastvor [68].

Za halkogenide je karakteristično da na njihovu rastvorljivost ne utiče proces difuzije, tj. na brzinu slabo utiče mešanje rastvora, što govori u prilog činjenici da se radi o homogenom karakteru rastvaranja ovih stakala [23].

Na slici 3.3. prikazane su koncentracione zavisnosti brzine rastvaranja staklastog As_2S_3 dobijenog sporim hlađenjem rastopa u rastvoru NaOH pri mešanju (kriva 1) i bez

mešanja (kriva 2). Kao što se sa slike vidi, mešanje slabo utiče na veličinu brzine rastvaranja stakla [69].

Brzina rastvaranja je određena samo tipom hemijskih veza koje se realizuju između strukturnih jedinica koje obrazuju staklo. Kako kod halkogenidnih stakala preovladava kovalentna komponenta hemijske veze, ona se karakterišu većim vrednostima aktivacione energije. Tako uvođenje nekih strukturnih jedinica u osnovnu matricu stakla može povećati ili smanjiti njihovu hemijsku stabilnost.



Slika 3.3. Zavisnost brzine rastvaranja staklastog As_2S_3 od koncentracije baze (kriva 1 - sa mešanjem; kriva 2 - bez mešanja)

Uvođenje kalijuma u sistem $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ [70] uvećava brzine rastvaranja osnovne matrice. Naime, stakla sistema K-As-S-I koja sadrže 2–4 % K, pri rastvaranju se razgrađuju i prekrivaju slojem rastvorene supstance koja sprečava dalje rastvaranje. Brzina rastvaranja stakala sistema K-As-Se-I pri sobnoj temperaturi je manja od stakala sa sumporom u svom sastavu, a energija aktivacije rastvaranja veća. Najvišu energiju aktivacije i najmanje brzine rastvaranja imaju stakla tog sistema sa telurom tj. K-As-Te-I. Do intenzivnog rastvaranja pomenutih stakala tih sistema dolazi samo u koncentrovanim bazama ($10\text{--}12 \text{ mol/dm}^3$) pri temperaturama višim od $60 \text{ }^\circ\text{C}$. U staklima tih sistema koja sadrže jod više od 30 at. % i poseduju niske temperature razmekšavanja ($30\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$) do rastvaranja dolazi čak i u rastvorima NaOH koncentracije 1 mol/dm^3 , sa značajnim brzinama koje se sa rastom temperature linearno uvećavaju.

Hemijska stabilnost se najčešće izražava preko gubitka mase uzorka posle obrade u agresivnoj sredini za zadati vremenski interval. Temperaturna zavisnost brzine rastvaranja, data je sledećom relacijom:

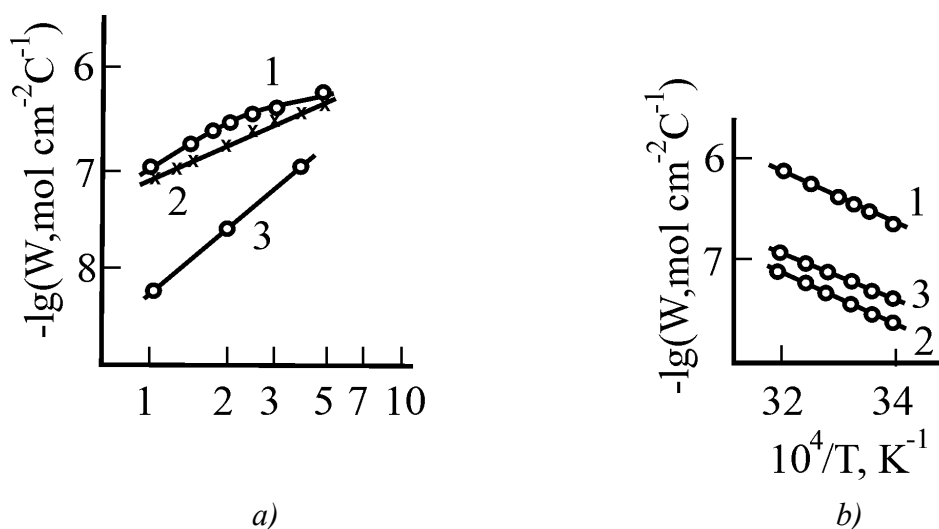
$$\omega = C_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3.2.)$$

gde je ω – brzina rastvaranja u ($\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$), E_a – aktivaciona energija rastvaranja, C_0 – konstanta (predeksponencijalni član), R – univerzalna gasna konstanta, T – apsolutna temperatura. Logaritmovanjem izraza (3.2.) dobija se:

$$\log \omega = -\frac{A}{T} + B \quad (3.3.)$$

gde su A i B konstante rastvaranja [71].

Merenja temperaturne zavisnosti brzine rastvaranja ω omogućuju da se izračunaju aktivacione energije rastvaranja i konstanta C_0 u empirijskom izrazu (3.2).



Slika 3.4. Zavisnost brzine rastvaranja As_2S_3 u rastvoru Na_2S od:
 a) jačine baze $[mol/dm^3]$ b) temperature (za $4\ mol/dm^3$)

Na slici 3.4.a) data je zavisnost brzine rastvaranja od jačine baze, a na slici 3.4.b) temperaturna zavisnost brzine rastvaranja staklastog (1, 2) i kristalnog (3) As_2S_3 u rastvoru Na_2S koncentracije $4\ mol/dm^3$ [69]. Stakla označena sa 1 i 2 dobijena su pri različitoj maksimalnoj temperaturi sinteze i brzini hlađenja (1 – hlađenje od 870 K brzinom od $10^{-2}\ K/s$, a 2 – hlađenje od 1240 K brzinom od 15 K/s.)

Zapaža se da različiti uslovi sinteze (režim sinteze) utiču i na hemijsku stabilnost halkogenidnih stakala, kao uostalom i na mnoge druge osobine. Evidentno je umanjeње brzine rastvaranja ovog stakla deset puta pri povećanju maksimalne temperature sinteze i brzine hlađenja.

Razlika u hemijskom ponašanju stakla As_2S_3 i odgovarajućeg kristala objašnjava se izmenama uzajamne orijentacije strukturnih jedinica $AsS_{3/2}$ jedne u odnosu na drugu pri prelazu kristal – staklo, što suštinski utiče na mehanizam rastvaranja.

3.3.2. Brzina rastvorljivosti uzoraka sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

Kao karakteristika hemijske stabilnosti halkogenidnih stakala koja su bila predmet istraživanja datih u ovom radu, određene su brzine rastvorljivosti uzoraka opšte formule $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ za $x = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 50; 70$ i 90 u vodenom rastvoru KOH. Eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi sa različitim koncentracijama baze (1 mol/dm^3 , 2 mol/dm^3 i 5 mol/dm^3). Pri tome je korišćena sledeća relacija :

$$\omega = \frac{\Delta m}{S M \Delta t} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] \quad (3.4.)$$

gde je Δm – promena mase uzorka za dati interval vremena Δt , S – površina uzorka, M – molarna masa uslovne hemijske jedinice.

Da bi se što preciznije odredila površina ispitivanih uzoraka koja figuriše u izrazu (3.4.) za brzinu rastvorljivosti, najoptimalnije je eksperiment vršiti na uzorcima pravilnog geometrijskog oblika (kocka ili kvadar).

Stakla su mehanički obrađivana pomoću abrazivnog praha karborunduma različitog stepena granulacije zrna. Uzorci su pravljani u obliku kvadra čije su dimenzije bile reda veličine $6\text{mm} \times 4\text{mm} \times 2\text{mm}$.

Eksperiment se odvijao po sledećem redosledu.

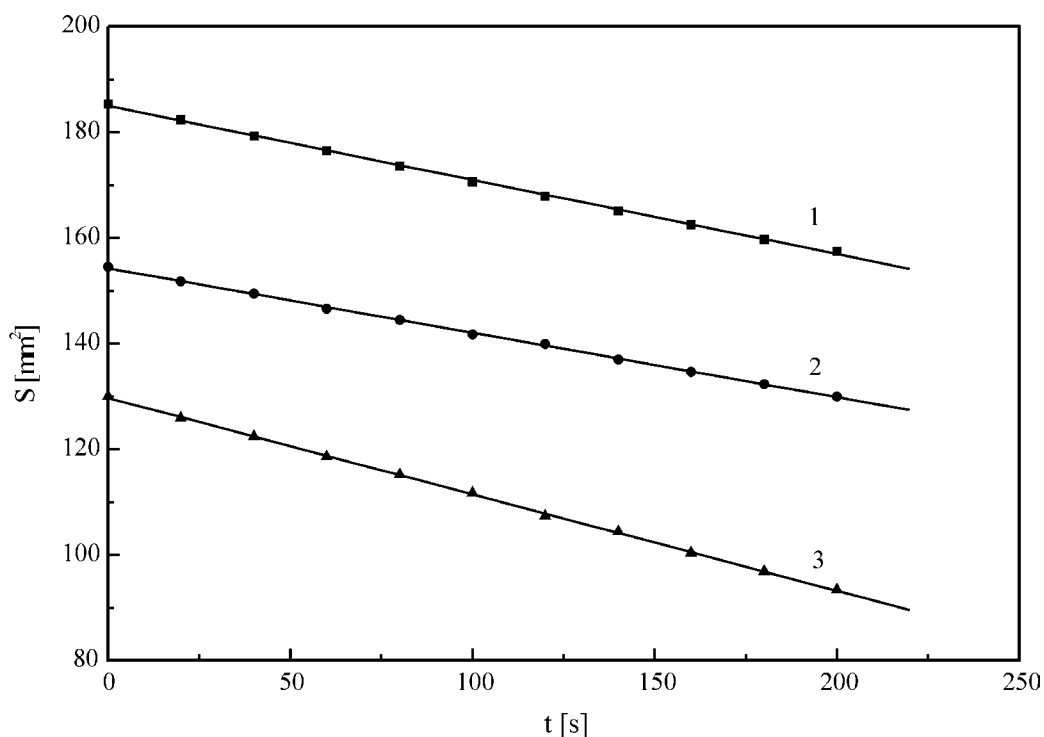
- prvo su merene početne mase i dimenzije a zatim su uzorci tretirani u rastvoru baza odabrane koncentracije.
- svakih 20 sekundi prekidala se hemijska reakcija potapanjem uzorka u destilovanu vodu.
- potom su uzorci sušeni i ponovo im je merena masa i dimenzije (potrebne za izračunavanje površine). Ovaj postupak je ponavljan desetak do petnaestak puta u svakom rastvoru baze za svaki uzorak.

Pri tome je rastvor baze dobijao boju od svetložute do intezivno bordo-crvene, ljubičaste i braon zavisno od sastava uzorka i koncentracije baze, uz stvaranje karakterističnog taloga.

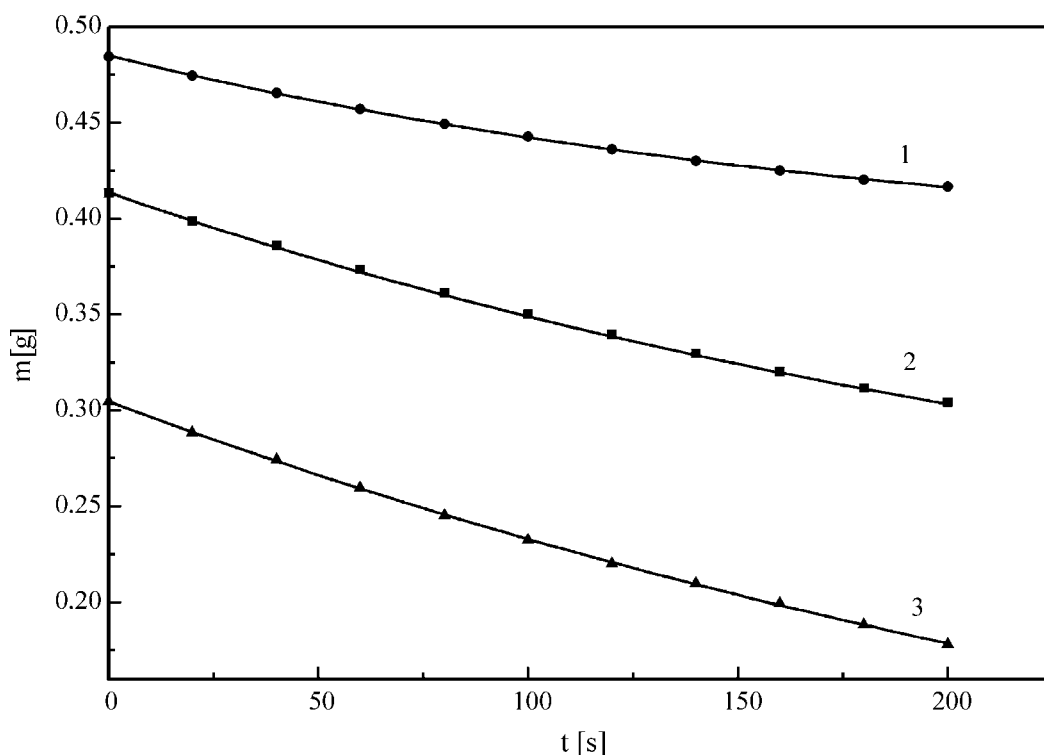
Masa uzoraka je merena analitičkom vagom METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg, a dimenzije mikrometarskim zavrtnjem sa tačnošću $\pm 10^{-5}$ m.

Promena površine u vremenu je aproksimirana linearnom funkcijom, a promena mase eksponencijalnom zavisnošću sa visokim korelacionim faktorima R (koji su se kretali od 0.989 do 0.996).

Kao primer gore pomenutog na slici 3.5. prikazani su rezultati promene površine, a na slici 3.6. rezultati promene mase uzorka za $x = 25$ pri tretiranju u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 , 2 mol/dm^3 i 5 mol/dm^3 .



Slika 3.5. Promena površine uzorka $x=25$ u rastvoru KOH-a koncentracija 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi



Slika 3.6. Promena mase uzorka $x=25$ u rastvoru KOH-a koncentracija 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi

Dobijeni eksperimentalni rezultati za promenu mase i površine uzorka sa vremenom omogućili su da se odabere eksponencijalni fit brzine rastvaranja u rastvoru KOH različitih koncentracija. Funkcija koja opisuje ponašanje brzine rastvorljivosti ima sledeći oblik :

$$\omega = \frac{k_1 e^{-\frac{t}{k_2}}}{k_3 - k_4 t} \quad (3.5)$$

gde su k_1 , k_2 , k_3 , k_4 empirijske (eksperimentalno dobijene) konstante.

U tabelama 3.2., 3.3. i 3.4. su date vrednosti ovih konstanti za uzorke sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ za $x=0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 50; 70$ i 90 u vodenim rastvorima KOH koncentracija 1 mol/dm^3 , 2 mol/dm^3 i 5 mol/dm^3 na sobnoj temperaturi respektivno.

Tabela 3.2. Empirijske konstante k_1 , k_2 , k_3 , k_4 za uzorke sistema
 $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm³

x, mol%	$k_1 [10^{-4}]$	k_2	$k_3 [10^6]$	k_4
90	6.58	222	1.14	1029
70	11.07	217.5	1.94	1353
50	7.99	214	1.44	812.5
35	6.71	230.3	1.32	635.7
30	6.12	212.3	1.15	873
25	5.28	225	1.3	688.6
20	5.46	212.2	1.20	647.8
15	4.9	223.7	1.13	515
10	3.9	203.6	0.91	484.7
5	3.97	201.6	0.92	435.7
0	3.73	203	0.90	487.16

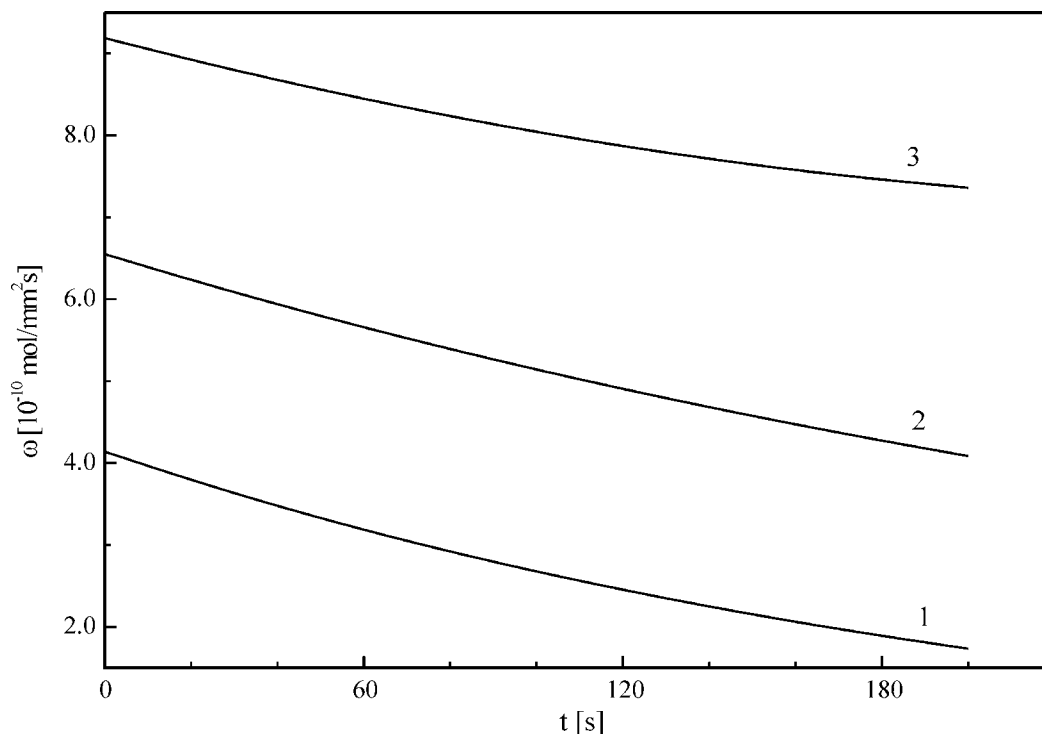
Tabela 3.3. Empirijske konstante k_1 , k_2 , k_3 , k_4 za uzorke sistema
 $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u rastvoru KOH koncentracije 2 mol/dm³

x, mol%	$k_1 [10^{-4}]$	k_2	$k_3 [10^6]$	k_4
90	8.87	327	0.941	1090
70	15	367.9	1.67	1648
50	11.48	315	1.287	1157
35	10.04	318	1.19	1144
30	8.91	358	1.16	1013
25	7.32	326.3	0.912	761
20	7.97	320	1.1	854
15	7.04	344.5	1.022	692
10	5.42	332.6	0.81	703
5	5.53	338.8	0.835	645
0	5.26	286	0.803	817

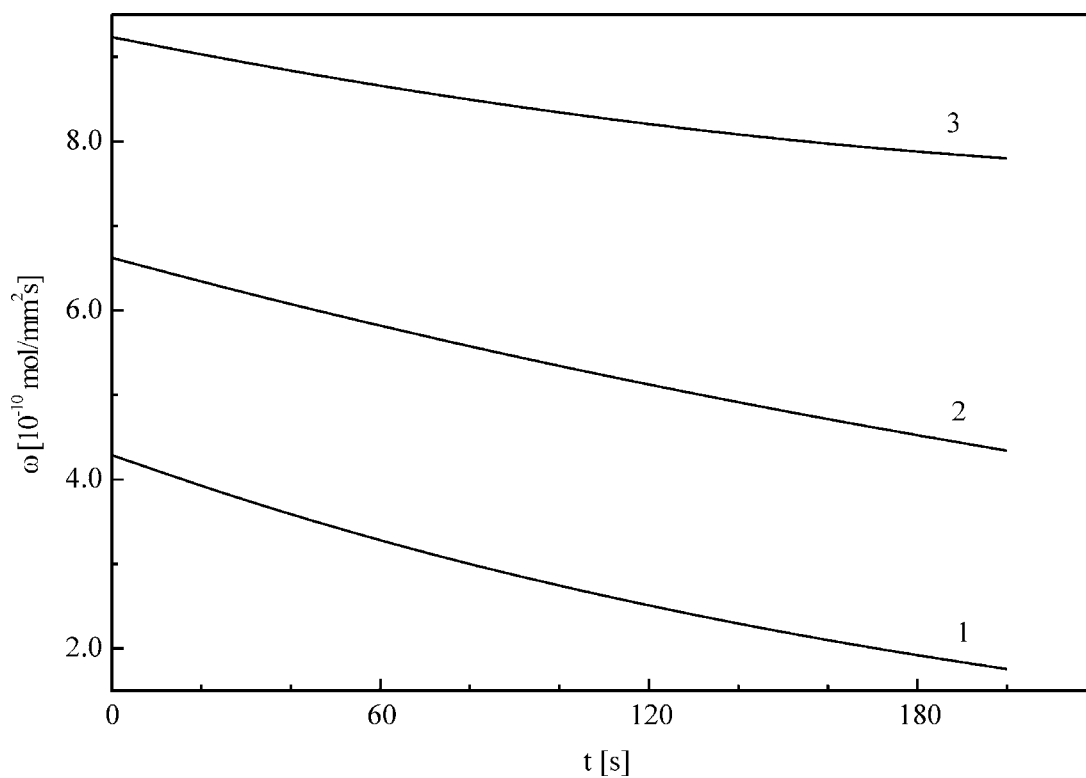
Tabela 3.4. Empirijske konstante k_1 , k_2 , k_3 , k_4 za uzorke sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u rastvoru KOH koncentracije 5 mol/dm^3

x, mol%	$k_1 [10^{-4}]$	k_2	$k_3 [10^5]$	k_4
70	17.1	302	13.3	2487
50	12.6	310	10.5	2061
35	11	303	9.65	1804
30	9.95	368	9.6	1527
25	8.23	359	8.08	1139
20	9.09	400	9.21	1200
15	8.32	501	8.84	970
10	6.16	428	6.65	910
5	6.51	368	7.05	1100
0	6.34	309	6.9	1196

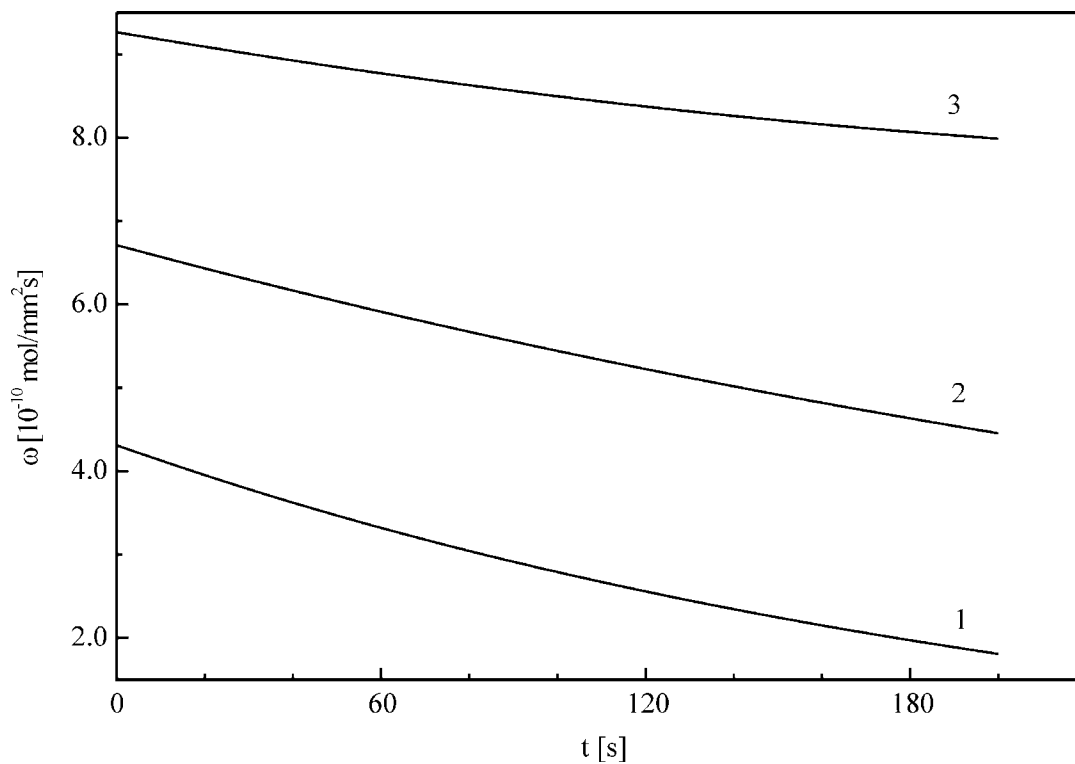
Na slikama 3.7. – 3.17. su date zavisnosti brzina rastvaranja sa vremenom za sve uzorke ispitivanog sistema u vodenim rastvorima KOH koncentracija 1 mol/dm^3 , 2 i 5 mol/dm^3 na sobnoj temperaturi. Na slici 3.18. su zajednički prikazane brzine rastvaranja svih uzoraka u sva tri rastvora baze.



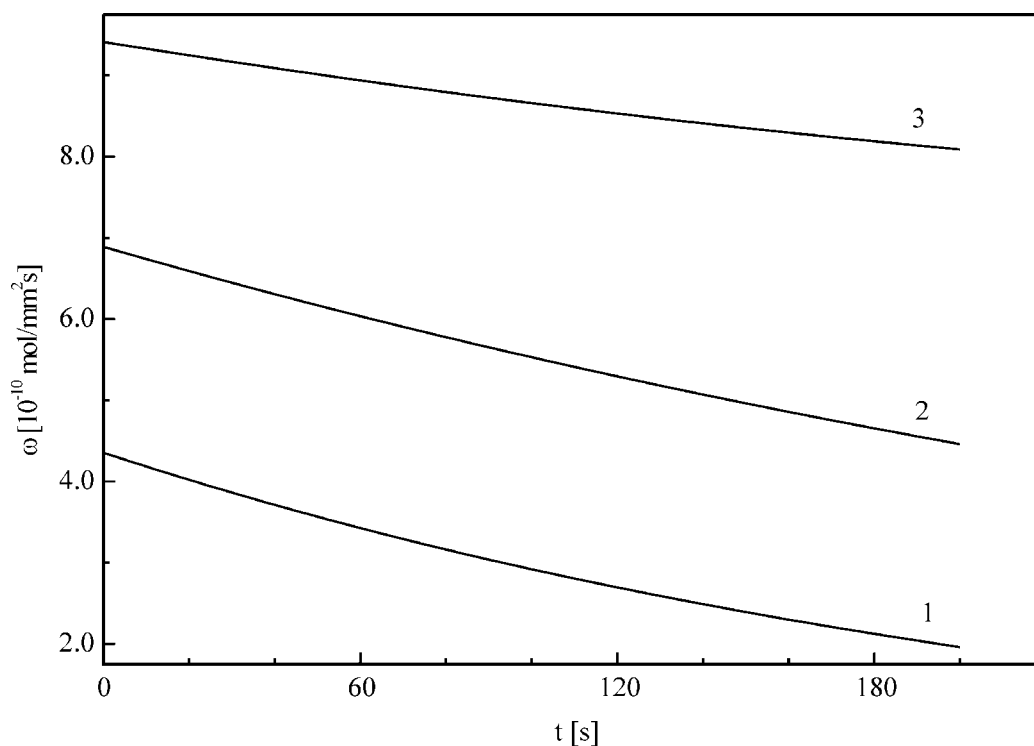
Slika 3.7. Brzine rastvaranja uzorka $x=0$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



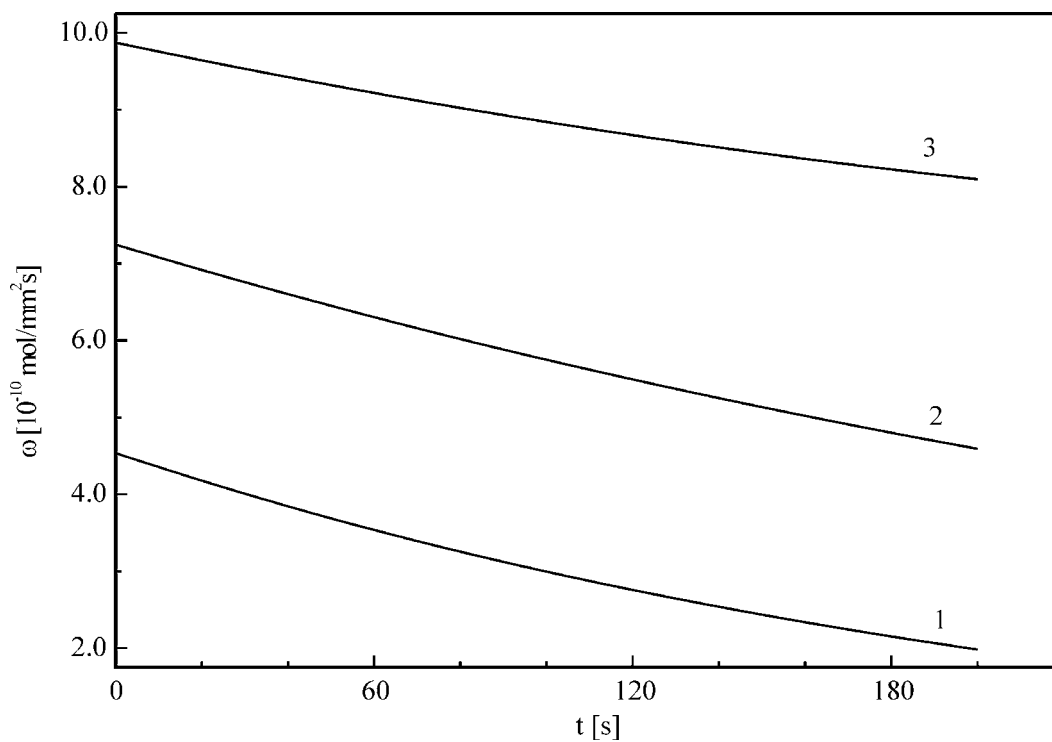
Slika 3.8. Brzine rastvaranja uzorka $x=5$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm³ (1), 2 mol/dm³ (2) i 5 mol/dm³ (3) na sobnoj temperaturi.



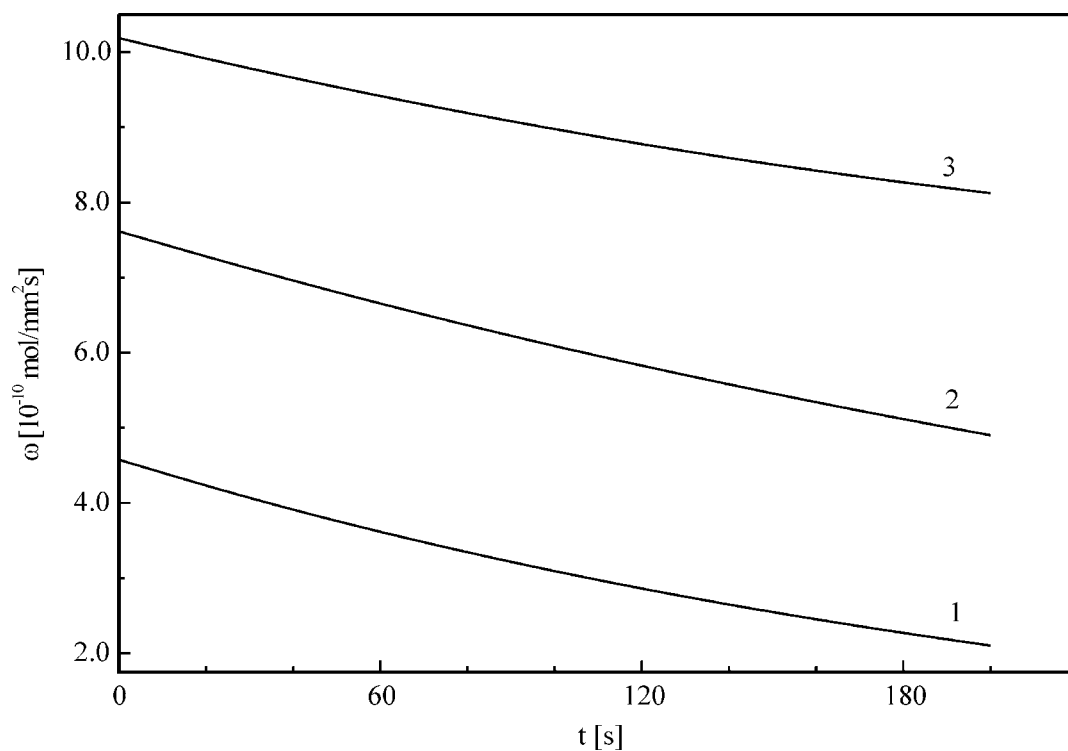
Slika.3.9. Brzine rastvaranja uzorka $x=10$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm³ (1), 2 mol/dm³ (2) i 5 mol/dm³ (3) na sobnoj temperaturi.



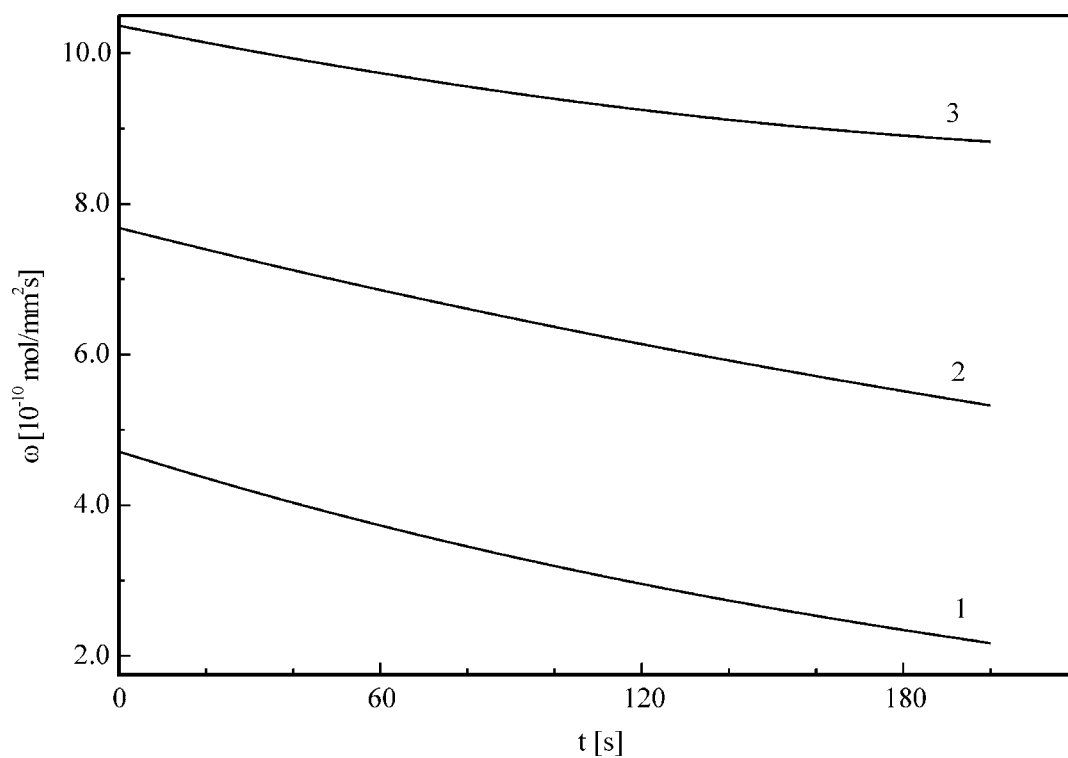
Slika 3.10. Brzine rastvaranja uzorka $x=15$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



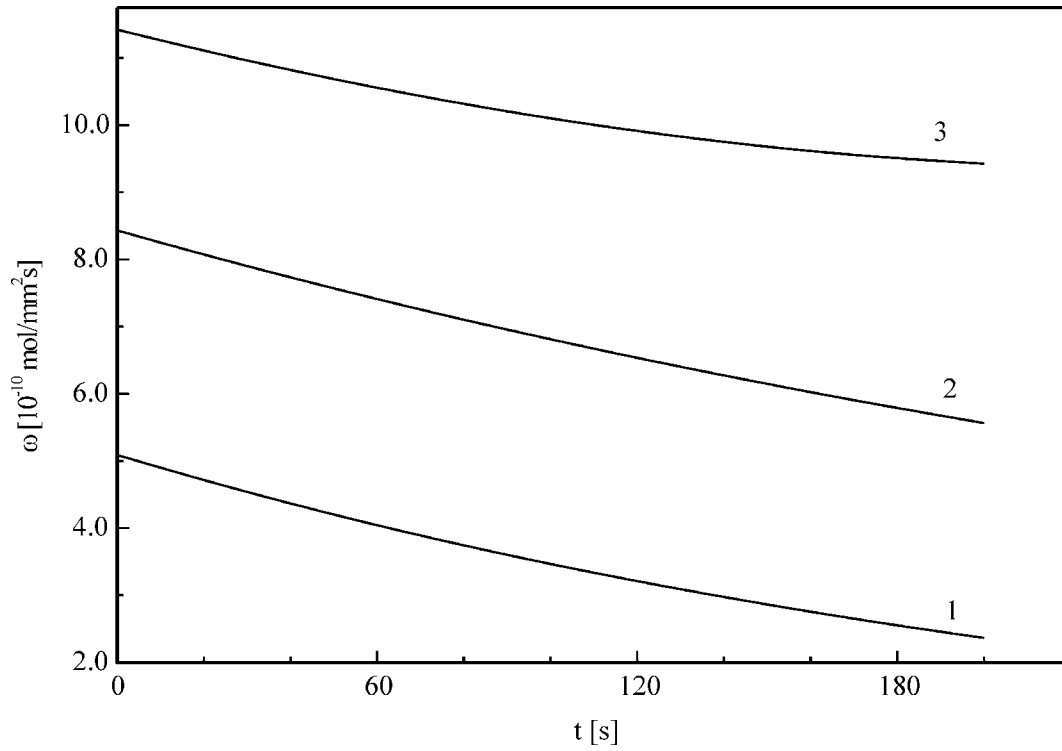
Slika 3.11. Brzine rastvaranja uzorka $x=20$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



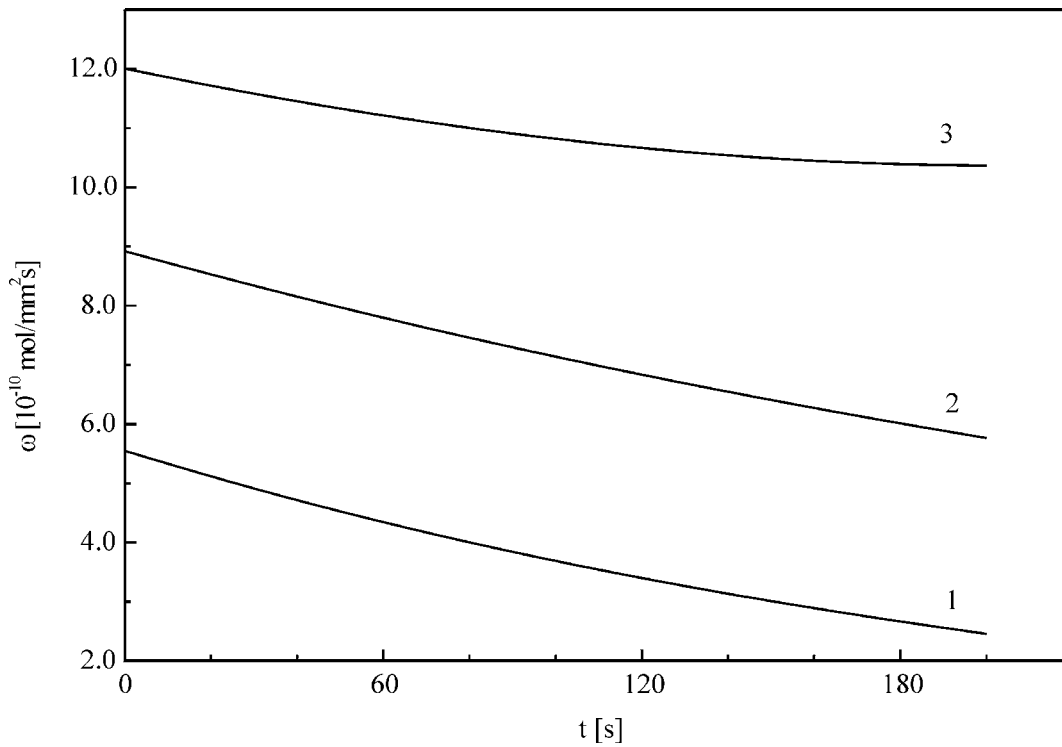
Slika 3.12. Brzine rastvaranja uzorka $x=25$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



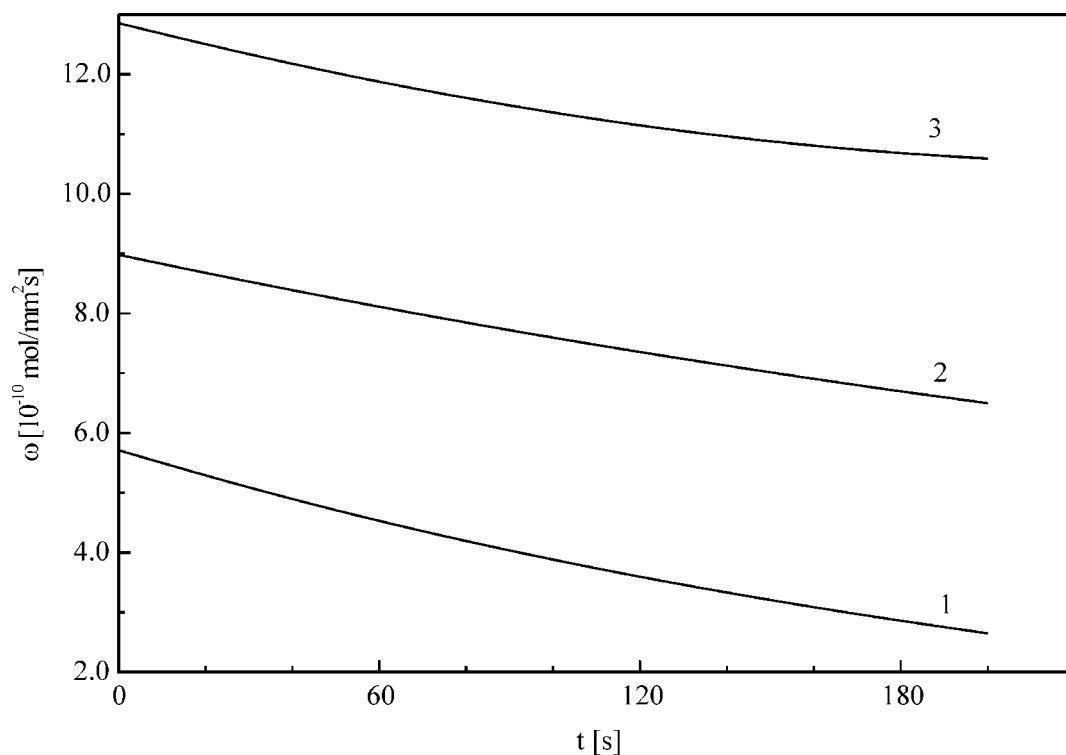
Slika 3.13. Brzine rastvaranja uzorka $x=30$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



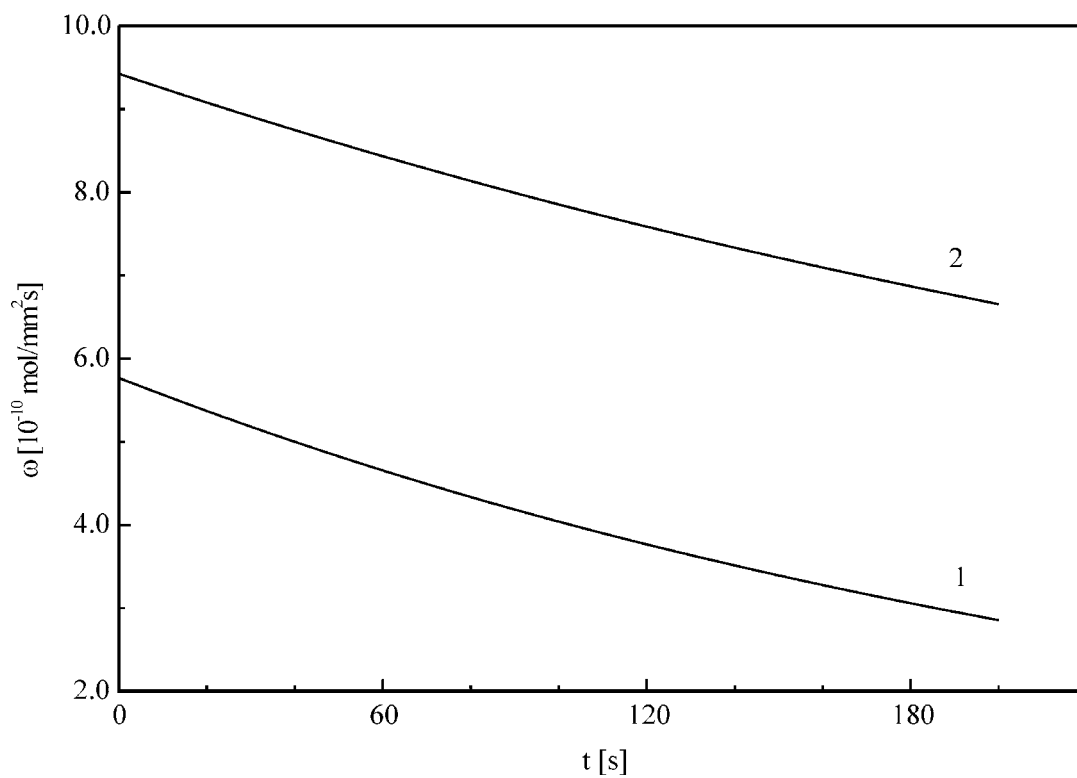
Slika 3.14. Brzine rastvaranja uzorka $x=35$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



Slika 3.15. Brzine rastvaranja uzorka $x=50$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



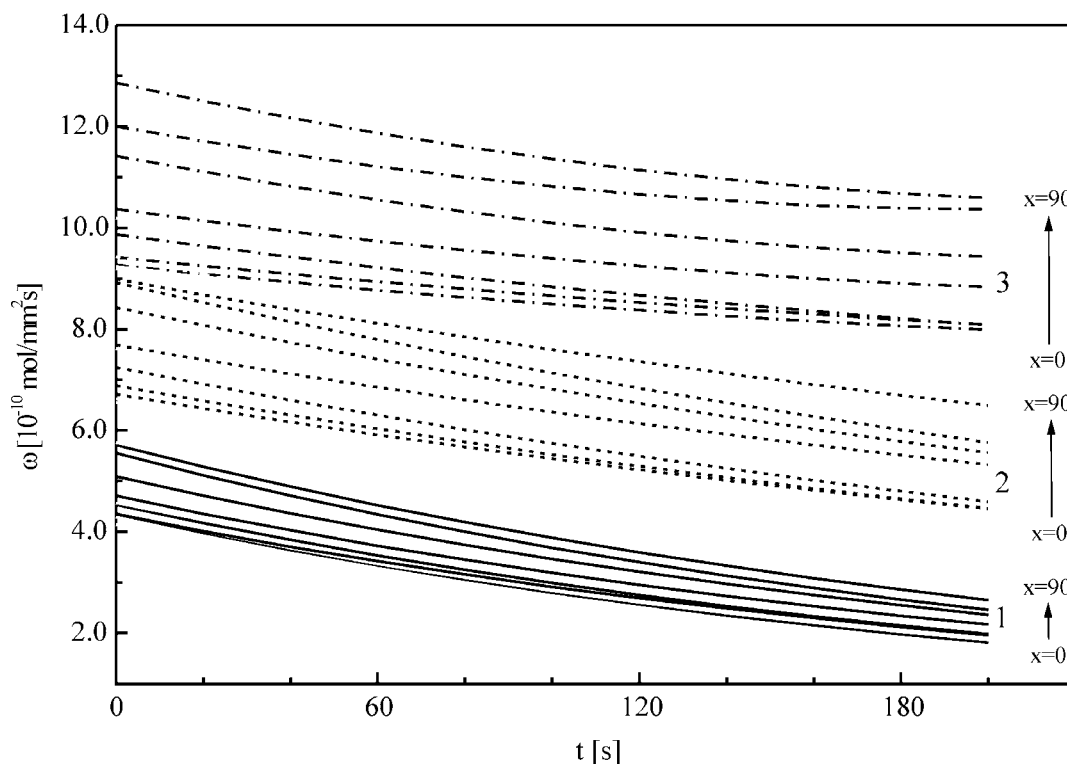
Slika 3.16. Brzine rastvaranja uzorka $x=70$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.



Slika 3.17. Brzine rastvaranja uzorka $x=90$ u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm^3 (1), 2 mol/dm^3 (2) i 5 mol/dm^3 (3) na sobnoj temperaturi.

Dobijeni eksperimentalni rezultati ukazuju da brzina rastvaranja ima najveću vrednost za sastav $(As_2S_3)_{10}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{90}$ i kreće se od 5.76 do $2.85 \cdot 10^{-10}$ mol/mm²s u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm³, odnosno od 9.46 do $6.65 \cdot 10^{-10}$ mol/mm²s u rastvoru KOH koncentracije 2 mol/dm³. Najmanju brzinu rastvaranja ima uzorak za $x=0$, tj. As_2S_3 i ona se u rastvoru KOH koncentracije 1 mol/dm³ kreće od 1.73 do $4.14 \cdot 10^{-10}$ mol/mm²s, u rastvoru KOH koncentracije 2 mol/dm³ od 4.09 do $6.55 \cdot 10^{-10}$ mol/mm²s i u rastvoru KOH koncentracije 5 mol/dm³ od 7.36 do $9.19 \cdot 10^{-10}$ mol/mm²s.

Iz literature [72, 73] je poznato da kod binarnih stakala As_2S_3 i As_2Se_3 koje karakteriše polimerna lančana struktura prva etapa rastvaranja vezana je za kidanje polimernih veza $-S(Se)-As<$ i izdvajanje polimernog molekula strukturnog prstena $-S-As<$ $\begin{matrix} S \\ | \\ S \end{matrix}$ $>As$ koji stupa u hemijsku reakciju sa molekulima baznog rastvora. Atomi As, S, Se su sposobni da formiraju anjone promenljivog sastava $[AsO_3]^{3-}$, $[AsS_3]^{3-}$, $[AsSO_2]^{3-}$, $[AsS_2O]^{3-}$, $[SeO_3]^{3-}$ i drugi [23]. Rastvaranje As_2S_3 u baznom rastvoru KOH se može prikazati sledećom hemijskom reakcijom:



Slika 3.18. Brzine rastvaranja svih uzoraka stakala u rastvoru KOH koncentracija 1 mol/dm³ (1), 2 mol/dm³ (2) i 5 mol/dm³ (3) na sobnoj temperaturi

Izučavanje kinetike rastvaranja As_2S_3 i As_2Se_3 pokazalo je da su oni praktično nerastvorni na sobnoj temperaturi, tj. brzine rastvaranja su im relativno male i iznose od 10^{-7} do 10^{-8} mol/cm²·s za As_2Se_3 i od 10^{-9} do 10^{-10} mol/cm²·s za As_2S_3 u rastvorima NaOH, KOH i drugim baznim rastvorima sa energijom aktivacije oko $E_a \approx 16$ kJ/mol [23, 35]. Njihovo rastvaranje počinje već u baznim rastvorima koncentracije 0.1–0.5 mol/dm³, pri čemu više energije aktivacije odgovaraju sistemima stehiometrijskog sastava. Pri povišenju temperature dolazi do povećanja brzine rastvorljivosti.

Selenidi arsena su stabilniji od sulfida arsena, o čemu svedoče više energije aktivacije kao i koncentracije baznih rastvora pri kojima počinje rastvaranje. Razlog leži u čvršćoj vezi u trodimenzionalnim strukturnim jedinicama $AsSe_{3/2}$ od trigonalno piramidalnih jedinica $AsS_{3/2}$ kao i zbog uvećanja metalizacije kovalentne veze pri prelasku od S ka Se [69, 70].

U ispitivanom sistemu uočava se povećanje brzine rastvorljivosti odnosno povećanje hemijske nestabilnosti sa uvođenjem strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u As_2S_3 . Činjenica da veći sadržaj arsensulfida (As_2S_3) učvršćuje strukturni skelet, odnosno jača međumolekulske sile potvrđena je i dilatometrijskim merenjima. Jače međumolekulske sile, odnosno čvršća unutrašnja povezanost strukturnog skeleta utiču na povećanje aktivacione energije rastvaranja uz istovremeno smanjenje brzine rastvaranja u rastvorima baznog tipa.

3.4. OPTIČKE KARAKTERISTIKE I DISPERZIJA INDEKSA PRELAMANJA

3.4.1. Indeks prelamanja halkogenidnih stakala

Kao što je već napred pomenuto, halkogenidna stakla se odlikuju relativno visokim indeksom prelamanja. Ova karakteristika, kao i njegova frekventna zavisnost su, osim poznavanja oblasti optičke propustljivosti, među najvažnijim parametrima pri oceni aplikativnih mogućnosti HSP kao optičkih sredina.

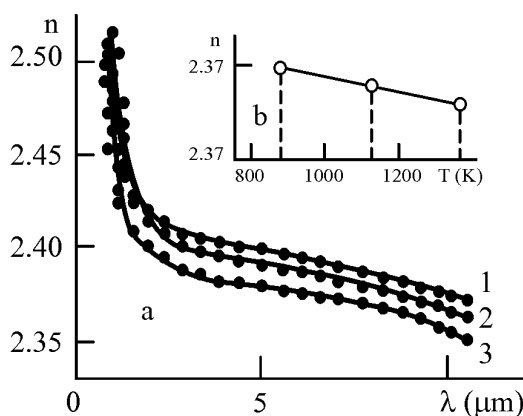
U opštem slučaju, disperzija indeksa prelamanja, tj. zavisnost $n=f(\nu)$ ¹, nelinearna je i nemonotona funkcija. Normalna disperzija se zapaža u oblasti optičke prozračnosti materijala i važi relacija $\frac{dn}{d\nu} > 0$ (odnosno, $\frac{dn}{d\lambda} < 0$), dok za anomalnu disperziju važi relacija $\frac{dn}{d\nu} < 0$. Ovaj tip disperzije se javlja u oblasti frekvencija koje odgovaraju trakama intenzivne apsorpcije svetlosti u datoj sredini [74].

Relacija Ketler-Helmholca [74] opisuje monotonu zavisnost n od λ u oblasti normalne disperzije:

$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (3.7)$$

Ona je bazirana na pretpostavci da elektroni kondenzovanih sredina osciluju frekvencijama u vidljivoj i UV oblasti, kao i da je električna polarizabilnost strukturnih jedinica funkcija od frekvencije polja. Sumiranje u ovoj jednačini je izvršeno po svojstvenim stanjima oscilatora kondenzovanog sistema (gde je λ_i – talasna dužina sopstvenog oscilovanja elektrona; λ – talasna dužina elektromagnetnog zračenja; A_i – empirijski koeficijent proporcionalnosti, nazvan “sila oscilatora”). Na parametre λ_i i A_i bitno utiče struktura materijala, uslovi sinteze, kao i spoljašnji parametri (prvenstveno temperatura). Na primer, sa povećanjem temperature sinteze i brzine hlađenja rastopa kod staklastog As_2S_3 vrednost indeksa prelamanja se smanjuje [50]. Najveću vrednost n na zadatoj talasnoj dužini imaju stakla, dobijena u režimu sinteze realizovanom sa

¹ ν – frekvencija upadnog elektromagnetnog zračenja na materijal.



Slika 3.19. a) disperzija indeksa prelamanja n staklastog As_2S_3 , dobijenog u različitim režimima sinteze (v -brzina hlađenja, T -maksimalna temperatura sinteze, uz $v_1 > v_2 > v_3$, $T_1 > T_2 > T_3$): kriva 1 – v_1, T_1 ; kriva 2 – v_2, T_2 ; kriva 3 – v_3, T_3
 b) zavisnost n od temperature sinteze pri $\lambda = 5 \mu m$.

najvećom brzinom hlađenja i gde je bila najveća maksimalna temperatura sinteze (slika 3.19.).

U oblasti prozračnosti disperzija indeksa prelamanja ima normalni trend, što ukazuje na odsustvo, u tom delu spektra, trake apsorpcije. U oblasti manjih talasnih dužina naglo raste vrednost n , uslovljena pojavom apsorpcionog kraja.

U okviru jednog sistema može se variranjem procentualnog udela nekih od sastavnih komponenti znatno uticati na vrednosti indeksa prelamanja (pri fiksiranoj talasnoj dužini). Tako, na primer, kod stakala tipa $Ge_{20}As_{14}(Se_{0.5}S_{0.5})_{66-x}I_x$ indeks prelamanja se linearno smanjuje od 2.56 do 2.24 (pri $\lambda = 632.8$ nm) pri povećanju atomskog procenta joda od 0 do 18 % [75]. Sa porastom sadržaja sumpora od 0 do 50 at. % vrednost indeksa prelamanja sistema stakala $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ na $\lambda = 5 \mu m$ takođe linearno opadne od 2.32 do 2.1 [76].

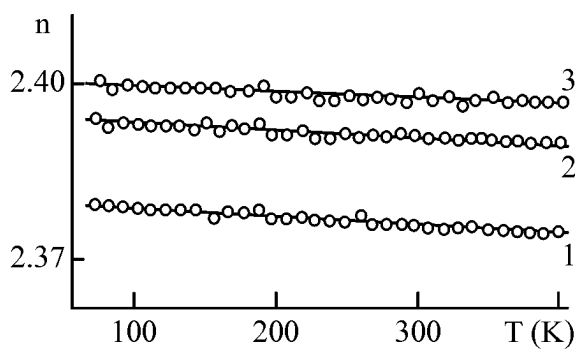
Modelirani analitički izrazi promene indeksa prelamanja u funkciji koncentracije određene sastavne komponente, koji proizilaze iz eksperimentalnih rezultata, omogućuju sintezu novih materijala iz datog sistema sa željenim vrednostima indeksa prelamanja u definisanom intervalu koncentracija.

Temperaturna zavisnost indeksa prelamanja, u opštem slučaju, može biti prikazana kao:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \rho - B \rho \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) T \quad (3.8.)$$

gde je B – koeficijent zapreminskog toplotnog širenja; ρ – gustina.

Prvi član desne strane ove relacije karakteriše uticaj elektronske polarizacije atoma koji ulaze u sastav stakla. Vrednost tog koeficijenta za poluprovodničke materijale je uvek pozitivna. Drugi član doprinosi promeni indeksa prelamanja usled termičkog širenja. Za razliku od oksidnih stakala, kod halkogenidnih stakala postoji mogućnost dobijanja materijala sa pozitivnim, nultim i negativnim vrednostima dn/dT . Kod As_2S_3 , povećanje temperature sinteze i brzine hlađenja dovodi do rasta dn/dT [50].



Slika 3.20. Temperaturna zavisnost n za staklo As_2S_3 pri $\lambda=5\mu m$.

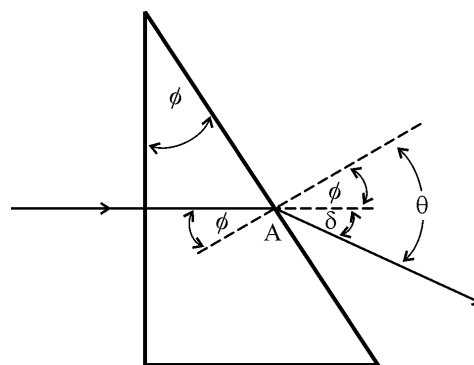
Negativna vrednost dn/dT govori o tome da, saglasno formuli (3.8), sa rastom temperature preovladava efekat promene gustine u odnosu na efekat promene polarizabilnosti. Moguće je da pri porastu temperature sinteze i brzine hlađenja (slika 3.20. kriva 3) raste stepen lančanosti strukture, što je praćeno i povišenjem koeficijenta toplotnog širenja [77].

3.4.2. Indeks refrakcije uzoraka ispitivanog sistema

Disperzija indeksa prelamanja na sobnoj temperaturi uzoraka stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ merena je tzv. direktnom metodom prizme. Indeks prelamanja za odabranu talasnu dužinu određivan je korišćenjem relacije:

$$n = \frac{\sin(\phi + \delta)}{\sin \phi} \quad (3.9.)$$

na osnovu merenja ugla skretanja monohromatskog svetlosnog zraka na prizmi (slika 3.21.). Može se pokazati, da ako svetlost pada normalno na stranicu pravougule prizme važi gornja relacija, gde je n – indeks prelamanja optičke sredine, ϕ – ugao prizme, δ – ugao skretanja zraka, θ – ugao prelamanja zraka.



Slika 3.21. Prelamanje na prizmi

Sa slike je jasno, da maksimalni ugao prelamanja zraka, tj. ugao u odnosu na normalu u tački A pod kojim se zrak ne vraća u prizmu, iznosi $\theta_{\max}=90^\circ$. U tom slučaju, jednačina (3.9.) se transformiše u:

$$n = \frac{\sin \theta_{\max}}{\sin \phi} \leq \frac{1}{\sin \phi} \quad (3.10.)$$

odnosno:

$$\phi \leq \arcsin \frac{1}{n} \quad (3.11.)$$

Prema tome, moguće je unapred definisati vrednost ugla prizme koji će omogućiti da se na osnovu merenja ugla skretanja svetlosnog zraka na prizmi odredi indeks prelamanja materijala od koga je napravljena. Pošto vrednost indeksa prelamanja selenida i sulfida arsena iznosi oko $n \approx 2.58$ [50] (pri $\lambda=630$ nm), maksimalna dozvoljena vrednost ugla prizme je oko 22.8° .

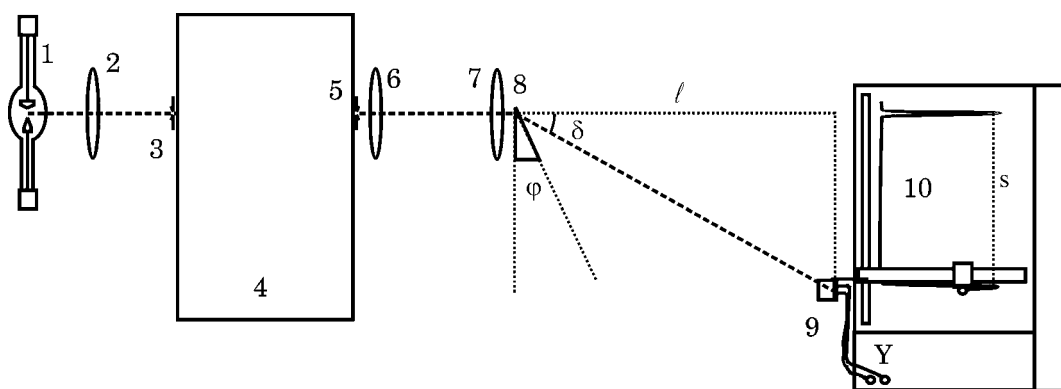
Ovde se zahteva poseban način pripreme ispitivanih uzoraka. Korišćenjem optičkog mikroskopa odabirani su uzorci homogenog sastava i bez unutrašnjih naprslina. Komadi masivnih uzoraka zadovoljavajuće veličine i kvaliteta, mehanički su obrađivani. Za to je korišćen posebno konstruisan cilindrični nosač. Donja baza nosača normalna je na osu držača, a gornja baza sa osom zaklapa ugao oko 16° . Uzorci su smeštani na kosi deo nosača kako bi, brušenjem i poliranjem, ugao pripremljene prizme odgovarao uglu koji kosi deo nosača gradi sa držačem. Mehanička obrada tj. brušenje vršeno je abrazivnim sredstvima različitog stepena granulacije zrna ($260-28 \mu\text{m}$). Završno poliranje do visokog ogledalskog sjaja izvedeno je na svilenoj tkanini pomoću praha Al_2O_3 , veličine zrna $0.3 \mu\text{m}$.

Ugao prizmi meren je pomoću dvokružnog optičkog goniometra (Enraf-Nonius Y-881) sa tačnošću $\pm 0.017^\circ$. U tabeli 3.5. date su vrednosti uglova prizmi za sve uzorke ispitivanog sistema. Vidi se da su uglovi pripremljenih prizmi dovoljno daleko ispod maksimalno dozvoljenih veličina za odabranu metodu i geometriju eksperimenta.

Tabela 3.5. Ugao pripremljenih prizmi od stakala iz sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

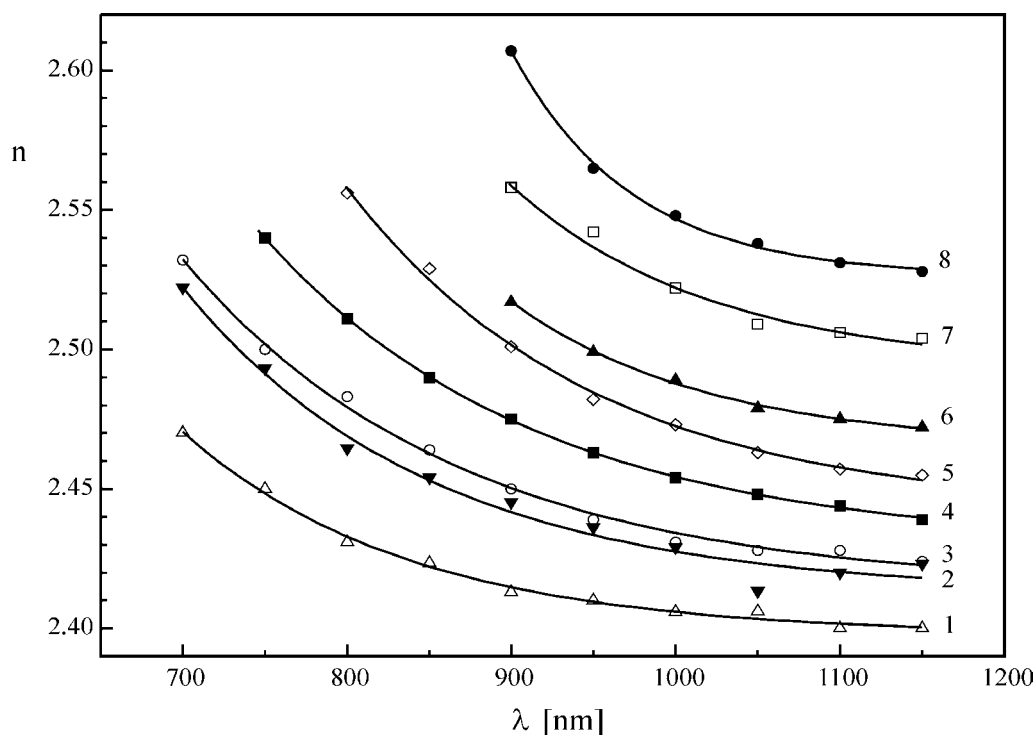
x, mol%	0	5	10	15	20	25	30	35
ϕ [°]	15.78	16.12	15.88	15.56	15.72	16.02	15.18	15.94

Aparatura za određivanje indeksa prelamanja (od 300–1200 nm) prikazana je na slici 3.22. Svetlosni snop od izvora zračenja (ksenonska lampa) usmerava se sabirnim sočivom na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2 (Karl-Zeiss Jena). Kolimisana monohromatska svetlost pada normalno na površinu prizme. Za detekciju prelomljenog snopa koristi se Si-fotodioda FD 80N (IHTM). Telo fotodiode je čvrsto vezano za pokretni deo XY-plotera Philips PM 8120. Ovakva konstrukcija omogućava pomeranje fotodiode duž X-ose plotera pri menjanju električne nule pisača. Signal iz fotodiode se u isto vreme vodi na vertikalni ulaz plotera i obezbeđuje simultano zapisivanje intenziteta fotostruje pri pomeranju diode duž X-ose, koja je normalna u odnosu na upadni zrak. Prizma se nalazi na goniometarskoj glavi i zajedno sa njom je postavljena na pokretno postolje.



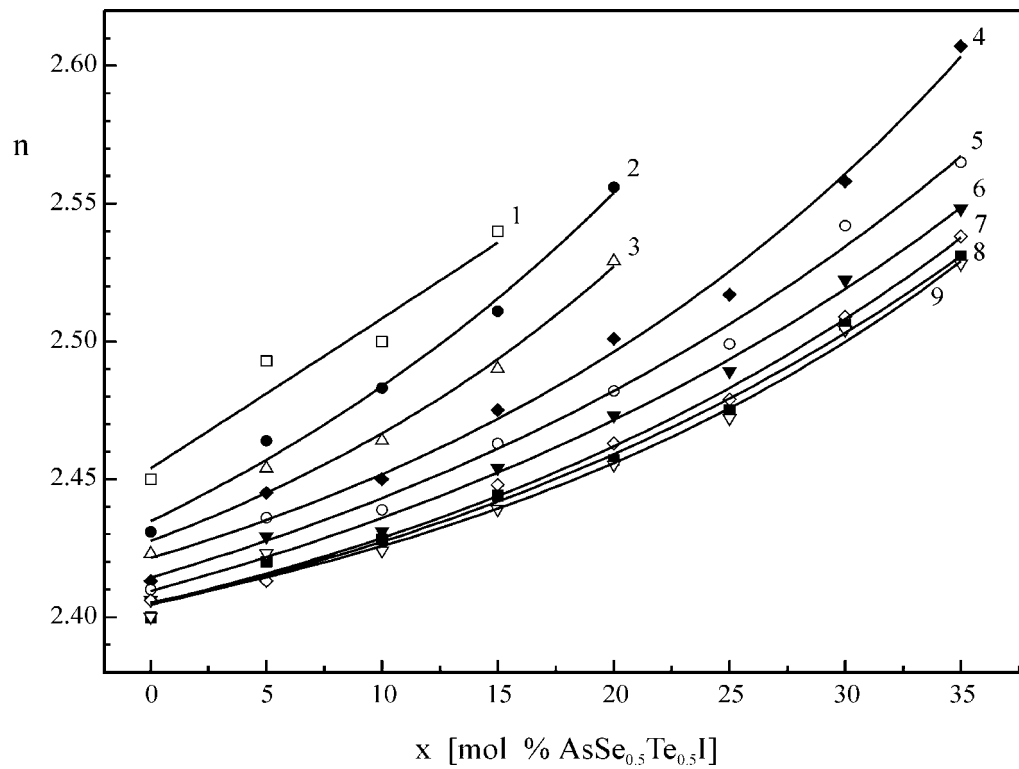
Slika 3.22. Blok-šema aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja. 1 - ksenonska lampa XBO 450 W, 2, 6 i 7 sabirna sočiva, 3, 5 - ulazna i izlazna pukotina, 4 - monohromator (Zeiss SPM2), 8 - uzorak u obliku polirane prizme, 9 - fotodioda i 10 - XY pisač.

Poznavajući ugao prizme, merenje indeksa prelamanja svodi se na merenje ugla skretanja zraka (δ), koji se računa kao:



Slika 3.23. Disperzija indeksa prelamanja stakala tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi:

1) $x=0$; 2) $x=5$; 3) $x=10$; 4) $x=15$; 5) $x=20$; 6) $x=25$; 7) $x=30$; 8) $x=35$



Slika 3.24. Promena indeksa prelamanja na zadatoj talasnoj dužini kao funkcija sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u staklima tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na:

1 – 750 nm; 2 – 800 nm; 3 – 850 nm; 4 – 900 nm; 5 – 950 nm;
6 – 1000 nm; 7 – 1050 nm; 8 – 1100 nm; 9 – 1150 nm.

Evidentno je da prikazana zavisnost može biti (u granicama greške) aproksimirana rastućom eksponencijalnom funkcijom prvog reda [78]. Opšti analitički oblik pomenute funkcije glasi:

$$n = k_1 + k_2 \cdot \exp\left(\frac{x}{k_3}\right) \quad (3.13.)$$

gde je x – sadržaj $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ u mol %. Konstante k_1 , k_2 i k_3 date su u tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Karakteristični koeficijenti u funkcionalnoj zavisnosti indeksa prelamanja od molarnog sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ u staklima tipa $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$, za fiksirane talasne dužine

λ [nm]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
k_1	2.32	2.36	2.35	2.33	2.33	2.34	2.35	2.36
k_2	0.113	0.072	0.067	0.082	0.078	0.061	0.059	0.044
k_3	27.8	22.9	26.6	33.4	34.2	30.2	30.6	26.3

Činjenica da se može ustanoviti korelacija ovog fizičkog parametra i sastava kao monotona funkcija ukazuje da se ova stakla u izabranom preseku ponašaju kao čvrsti rastvori [79].

Značajno je istaći da je određena vrednost indeksa prelamanja na talasnoj dužini CO_2 lasera ($\lambda=1050\text{nm}$) za sintetisani uzorak stakla As_2S_3 od 2.406 u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima ($n=2.402$, [23]). Ovaj podatak je od izuzetne važnosti kao pokazatelj dobro izabranog režima sinteze, jer su, kako je to već više puta naglašeno uslovi dobijanja stakala bitan faktor koji utiče na osobine samog produkta.

3.4.3. Sile i svojstvene frekvencije elektronskih oscilatora

Da bi se modeliralo optičko ponašanje ispitivanih stakala na bazi teorije elektronskih oscilatora, posmatra se idealno staklo. U tom slučaju, vezani i lokalizovani elektroni su isključeni iz procesa. Dominantni valentni elektroni osciluju vrlo bliskim (praktično istim) frekvencijama. Jednačina (3.7.) se, u ovom slučaju, svodi na običnu algebarsku jednačinu [74]:

$$n^2 - 1 = \sum_i A_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_o^2} \quad (3.14.)$$

gde koeficijent A predstavlja ukupnu silu oscilatora elektronskog sistema, a λ_o – talasnu dužinu svojstvene frekvencije oscilatora. Da bi se odredili pomenuti koeficijenti A i λ_o potrebno je izvršiti linearizaciju gornje jednačine, koja sada poprima oblik:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} \lambda^2 - \frac{1}{A} \lambda_o^2 \quad (3.15.)$$

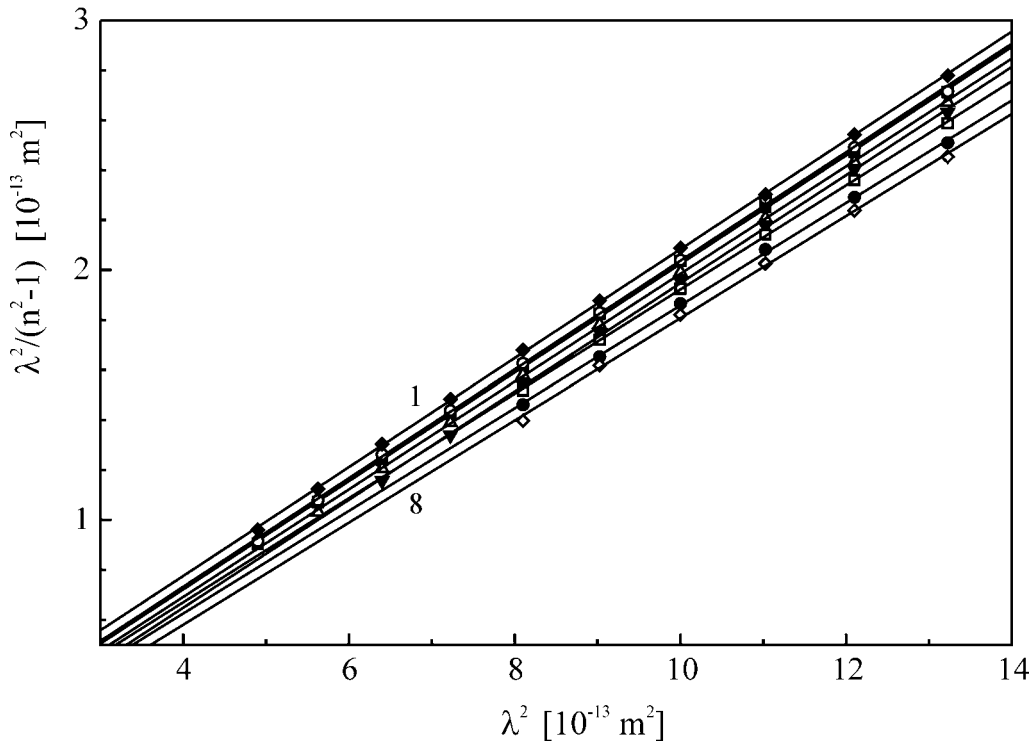
Za ispitivana stakla veličina $\frac{\lambda^2}{n^2 - 1}$ je na slici 3.25. prikazana u funkciji λ^2 .

Zavisnost je linearna za sve sastave sa visokim koeficijentom korelacije između eksperimentalnih rezultata i modela ($0.99935 \leq R \leq 0.9999$). Iz parametara prave (koeficijent pravca i slobodni član) mogu se odrediti veličine A i λ_o (sa greškama 2–6 %). U tabeli 3.8. pored vrednosti ova dva parametra, takođe su date i vrednosti energija oscilatora (E_{osc}) i odgovarajućih svojstvenih frekvencija oscilatora (ν_{osc}) [78].

Tabela 3.8. Vrednosti sile oscilatora (A), talasne dužine svojstvenih frekvencija oscilatora (λ_o), energije oscilatora (E_{osc}) i frekvencije oscilatora (ν_{osc}) za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi

x [mol %]	c [at. % Te]	A	λ_o [nm]	E_{osc} [eV]	ν_{osc} [10^{15} Hz]
0	0	4.59	209.84	5.91	1.43
5	0.83	4.60	251.16	4.93	1.19
10	1.66	4.61	260.22	4.76	1.15
15	2.49	4.64	281.11	4.41	1.06
20	3.32	4.72	317.02	3.91	0.95
25	4.15	4.80	280.07	4.43	1.07
30	4.99	4.87	309.12	4.01	0.97
35	5.83	4.89	341.14	3.95	0.88

Može se primetiti da se vrednosti frekvencija elektronskih oscilatora, odnosno njima pripadajuće talasne dužine nalaze u bliskoj ultraljubičastoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja, što se poklapa i sa teorijskim pretpostavkama [74]. Takođe je zapažena i saglasnost ovih vrednosti sa vrednostima talasnih dužina svojstvenih frekvencija oscilatora kod nekih višekomponentnih halkogenidnih stakala kao što su na primer sistemi $As_xSb_{37-x}S_{48}I_{15}$ ili $Fe_x [(Sb_2S_3)_{0.75} (SbI_3)_{0.25}]_{1-x}$. Kod prvog sistema [80]



Slika 3.25. Linearizacija disperzije indeksa prelamanja stakala tipa

$$(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x: \quad 1 \rightarrow 8) \quad x=0 \rightarrow x=35$$

λ_0 ima vrednosti od 294.2 nm do 314.6 nm dok stakala drugog sistema [81] imaju približno iste vrednosti za λ_0 i srednja vrednost iznosi 330.8nm.

Kod stakala ispitivanog sistema vrednosti λ_0 zavise od sastava materijala. Na slici 3.26. je predstavljena odgovarajuća korelacija koja opisuje tu zavisnost a na slici 3.27. prikazana je zavisnost sile oscilatora od sadržaja telura u ispitivanim staklima. Evidentno je da povećanje sadržaja telura, kroz strukturnu jedinicu $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$, vodi linearnom povećanju ovih parametara.

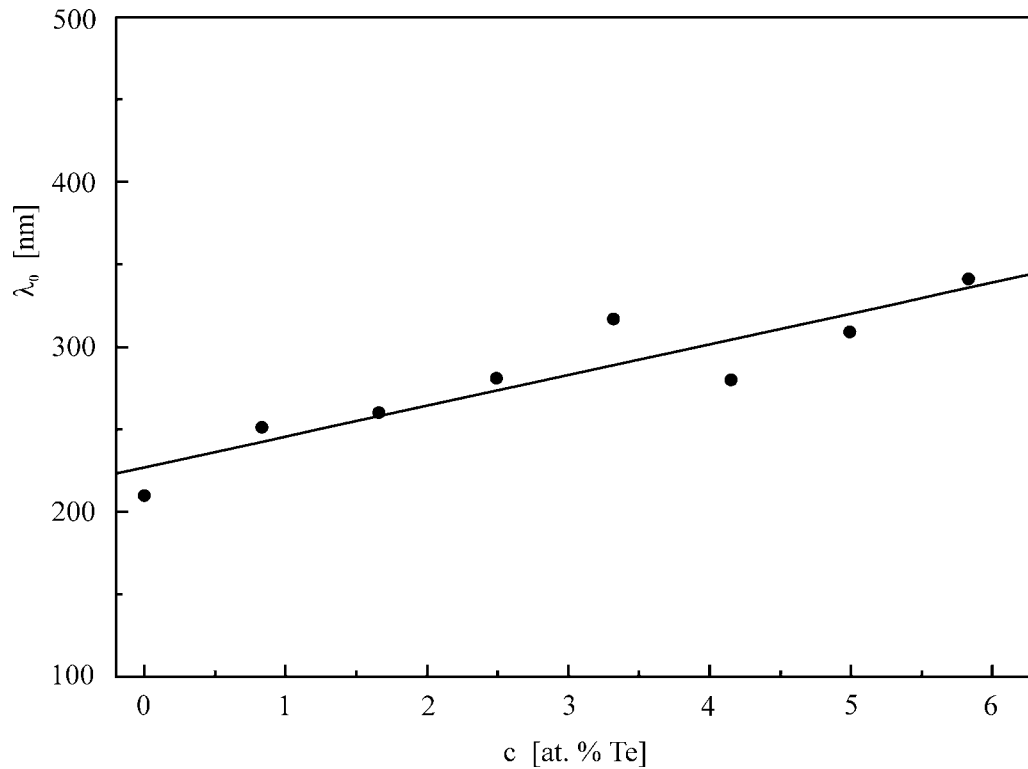
Na osnovu eksperimentalnih podataka i predočenih zavisnosti parametara A i λ_0 , promena indeksa prelamanja kao funkcija sastava materijala i talasne dužine elektromagnetnog zračenja za ispitivana stakla serije $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ (počevši od apsorpcione granice do 1150 nm) može biti data sledećom relacijom:

$$n(x, \lambda) = 1 + A(x) \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.16.)$$

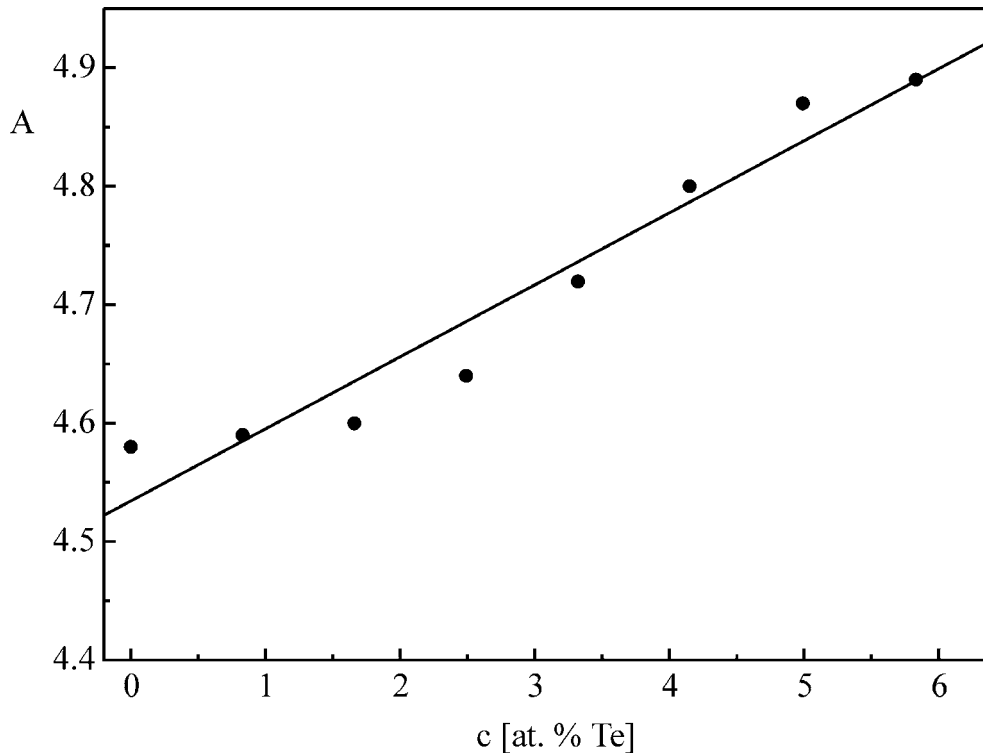
gde su A i λ_0 dati preko relacija:

$$A(x) = 4.53 - 0.061 \cdot c \quad \lambda_0 = 227 + 18.7 \cdot c \quad (3.17.)$$

c – je sadržaj telura u at. %.



Slika 3.26. Koncentracijska odvisnost talasne dolzine svojstvenih frekvencija oscilatorja za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobni temperaturi



Slika 3.27. Koncentracijska odvisnost sile oscilatorja za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobni temperaturi

4. TERMIČKA STABILNOST

4.1. DERIVATOGRAFSKA ANALIZA

Među najznačajnijim termičkim svojstvima stakala spadaju: termičko širenje, toplotni kapacitet, toplotna provodljivost, temperatura ostakljavanja ili omekšavanja (u literaturi često korišćen naziv *glass transition temperature*) T_g i temperaturni interval ostakljavanja (omekšavanja).

Termička stabilnost je svojstvo stakala koja je posledica kako sastava, tako i tehnološkog postupka dobijanja. Veću termičku stabilnost imaju materijali sa višim temperaturama omekšavanja, a samim tim i širim temperaturnim intervalom egzistencije strukturno neuređene faze. Dati sistem je stabilniji ako je tendencija ka kristalizaciji manja, a to je u slučaju veće razlike između temperature omekšavanja i temperature kristalizacije faze koja je karakteristična za dati sistem. U radu [52], Hrubí je uveo parametar K_G koji povezuje temperaturu omekšavanja T_g sa temperaturom kristalizacije T_{kr} i sa temperaturom topljenja odgovarajuće kristalne faze T_m :

$$K_G = \frac{T_{kr} - T_g}{T_m - T_{kr}} \quad (4.1.)$$

Što su međusobno bliže temperature T_m i T_{kr} , a niža temperatura omekšavanja T_g , to su sporiji procesi formiranja kristalnih klica i kristalizacije i takvi sistemi su skloniji staklastom očvršćavanju.

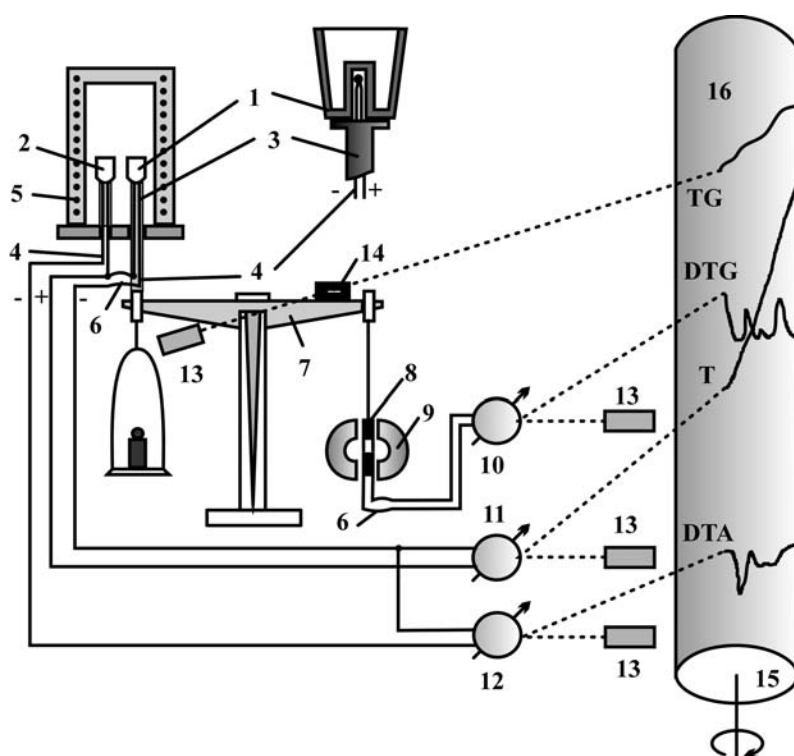
Metodama diferencijalno-termičke analize (DTA), termogravimetrijske (TG) i diferencijalno-termogravimetrijske analize (DTG) mogu se odrediti neke od ovih značajnih osobina za neuređene sisteme, a to su: temperatura omekšavanja T_g , oblast egzistencije neuređene faze, tendencija ka kristalizaciji, a takođe se mogu definisati i procesi vezani za dekompoziciju materijala.

Osnovu DTA analize čini detektovanje toplotnog efekta koji nastaje kao rezultat promena u supstanci prilikom njenog zagrevanja. Kod ove analize parametar koji se

regstruje je razlika temperatura između ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se zagrevaju konstantnom brzinom pri istim uslovima. Zbog odvijanja nekog procesa u ispitivanom materijalu, dolazi do promene entalpije, a to opet uslovljava različitu promenu temperature pri zagrevanju u odnosu na temperaturu referentnog materijala.

Suštnina termogravimetrijske (TG) analize je praćenje promene mase uzorka sa povišenjem temperature i na osnovu toga moguće je utvrditi tačne procentualne odnose komponenti. Uobičajeno je da se TG kriva diferencira, pa tako dobijena DTG kriva svojim ekstremima nedvosmisleno ukazuje na temperature odigravanja procesa koji se detektuju. Svoju punu efikasnost DTA, TG i DTG imaju tek u zajedničkoj paralelnoj primeni.

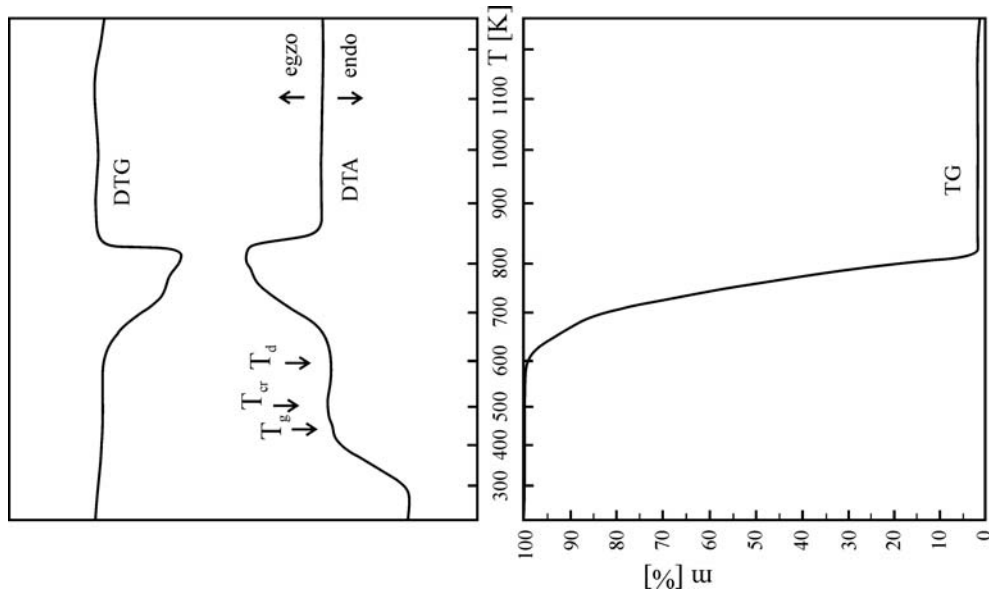
DTA, TG i DTG merenja uzoraka stakala su vršena automatskim derivatografom Paulik-Paulik-Erdey (MOM Budapest) [82]. Šematski prikaz uređaja je dat na slici 4.1.



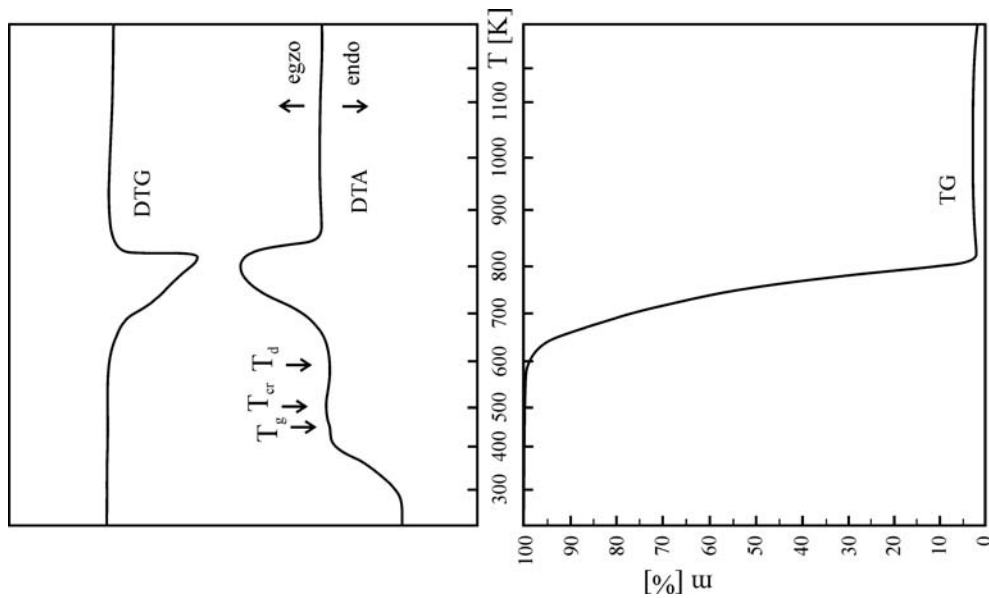
Slika 4.1. Šematski prikaz derivatografa tipa Paulik-Paulik-Erdey (MOM).

1 – tigl sa uzorkom, 2 – tigl za inertnu supstancu, 3 – keramički držač, 4 – termoelementi, 5 – peć, 6 – tanke provodne niti, 7 – analitičke terazije, 8 – kalem za DTG, 9 – stalni magnet, 10, 11, 12 – galvanometri za DTG, T, DTA, 13 – sijalice sa kondenzorskim (sabirnim) sočivom, 14 – pukotina TG optike, 15 – cilindar za fotoregistraciju, 16 – fotopapir

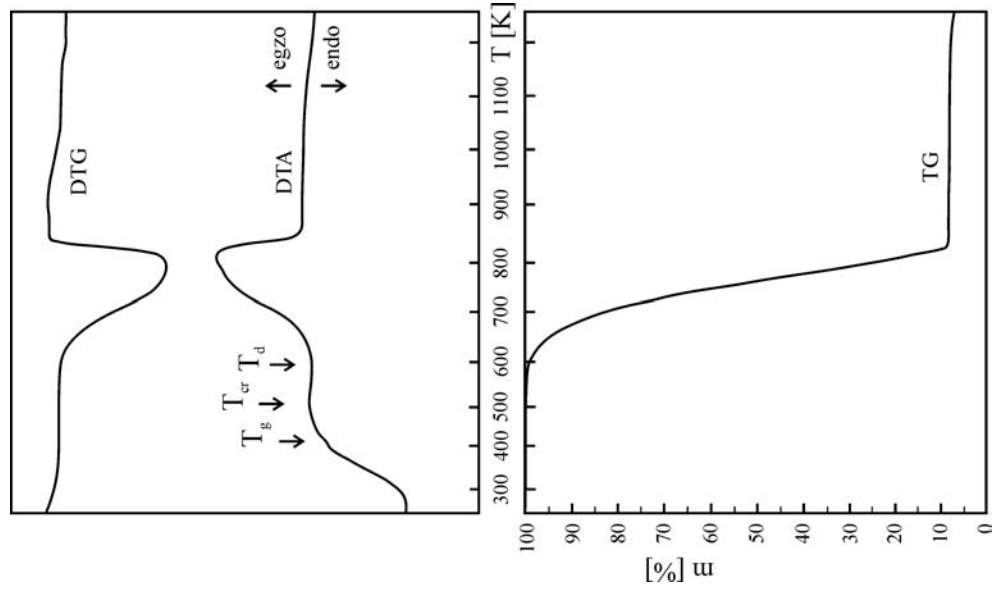
Korišćeni su sprašeni uzorci mase 100 mg, koji su smeštani u keramičke tiglove. Brzina grejanja je bila 10 K/min počevši od sobne temperature do 1250 K. Analiza je rađena u atmosferi vazduha, a kao inertna supstanca je korišćen prah Al_2O_3 . Na slikama 4.2.–4.6. su prikazani rezultati derivatografske analize uzoraka stakala ispitivanog sistema.



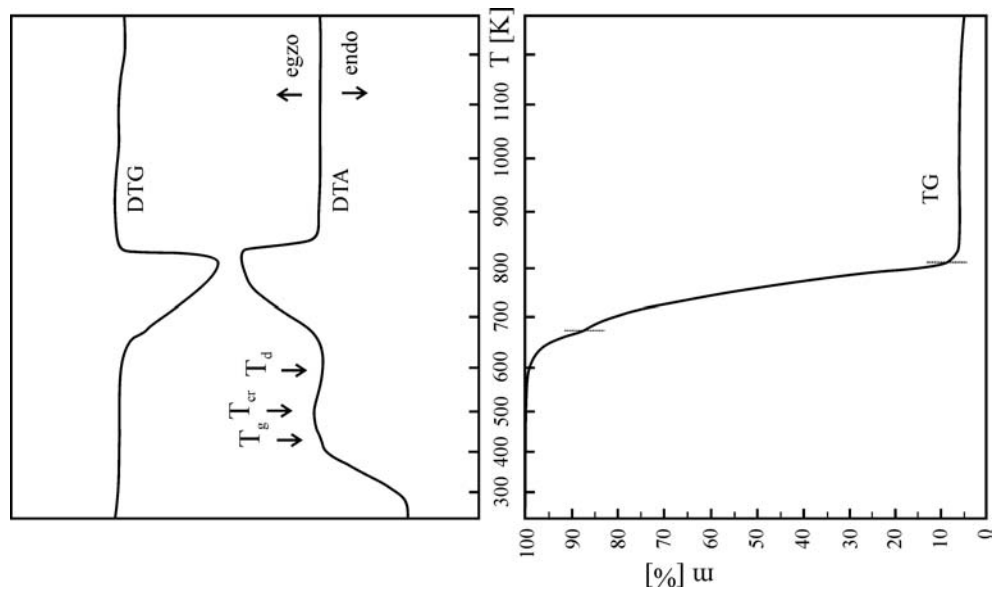
Slika 4.3. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{90}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{10}$



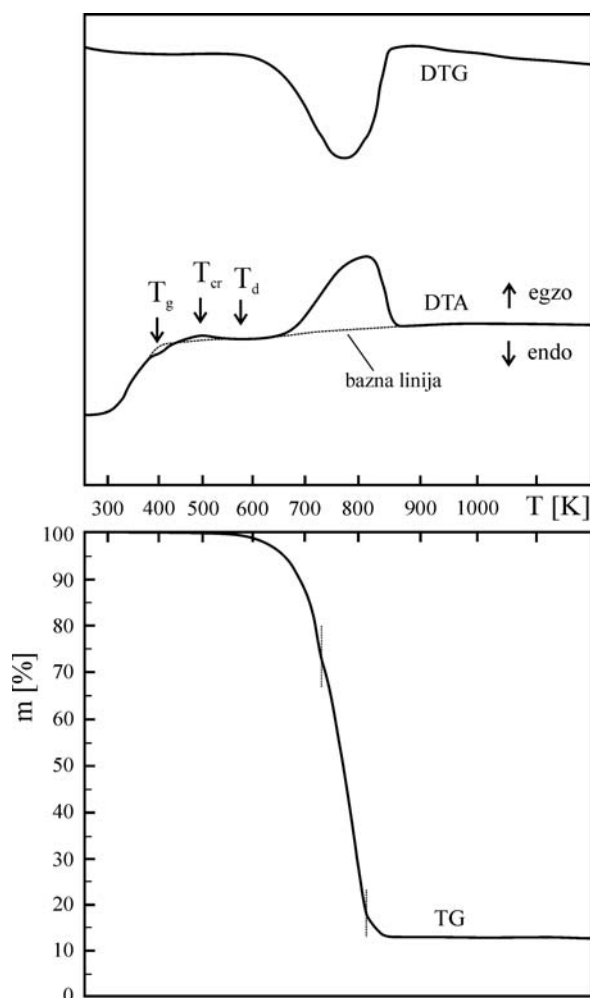
Slika 4.2. Derivatografski snimak uzorka stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_5$



Slika 4.5. Derivatografski snimak uzorka stakla $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$



Slika 4.4. Derivatografski snimak uzorka stakla $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$



Slika 4.6. Derivatografski snimak uzorka stakla
 $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$

Ono što se najpre može zapaziti pri analizi dobijenih krivih na derivatografskim snimcima uzoraka sa $x=5, 10, 15, 20$ i 30 mol % $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$, je egzistencija dva jasno definisana i razdvojena temperaturna intervala. U prvom temperaturnom intervalu ne uočavaju se nikakve promene na krivama TG i DTG. On obuhvata oblast temperatura od sobne do temperature početka dekompozicije i odnosi se na interval omekšavanja stakala. Drugi temperaturni interval koga karakteriše intenzivan egzotermni maksimum na DTA krivama kod svih ispitivanih stakala obuhvata termičku dekompoziciju na šta ukazuju uočene promene na krivama TG i DTG ovih stakala.

Oblast omekšavanja okarakterisana je temperaturom omekšavanja T_g , pri čemu se ovaj parametar određuje na osnovu položaja endoternog minimuma na krivoj DTA. Položaj maksimuma (egzoterman proces) na istoj krivoj opredeljuje temperaturu delimične kristalizacije u staklenoj matrici T_{cr} . Treba napomenuti da ova temperatura,

po pravilu, karakteriše kristalizaciju više komponenti zbog složenog sastava stakla. Na slici 4.6. jasno se uočavaju endo- i egzo- efekat u odnosu na baznu liniju za uzorak $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$, tj. temperature T_g i T_{kr} . Isti efekti se zapažaju i na snimcima ostalih uzoraka. Granica oblasti daljeg omekšavanja još uvek dominantne amorfnе faze određena je temperaturom početka dekompozicije T_d . Ujedno, ovo je granica termičke stabilnosti u smislu očuvanja sastava stakla. U Tabeli 4.1. date su vrednosti navedenih parametara za uzorke ispitivanog sistema, čije su greške reda veličine ± 5 K.

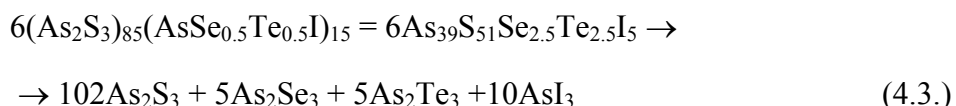
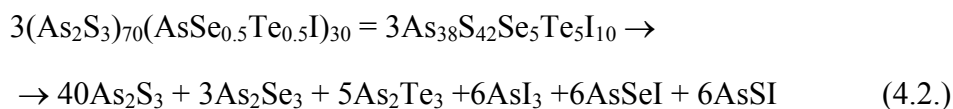
Tabela 4.1. Temperature omekšavanja T_g , temperature kristalizacije T_{kr} i temperature početka dekompozicije T_d stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ kao rezultat derivatografskih ispitivanja

uzorak	T_g [K]	T_{kr} [K]	T_d [K]
$(As_2S_3)_{95}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_5$	453	503	593
$(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$	443	503	593
$(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$	423	493	593
$(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$	413	503	593
$(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$	393	493	573

Uočava se da se sa povećanjem sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ komponente u sastavu odabranog sistema snižava temperatura omekšavanja i to od 453 K za uzorak sastava $(As_2S_3)_{95}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_5$ do 393 K za sastav $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$. Smanjenje T_g sa porastom sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ komponente u sastavu stakla indicira da usložnjavanje sastava, tj. uvođenje joda ali i drugih, halkogenih elemenata (Se i Te) u trisulfid arsena, smanjuje čvrstinu povezanosti neuređene mreže unutrašnje strukture ispitivanog materijala. Naime, slabije veze između oblasti kratkodometnog uređenja impliciraju niže tačke omekšavanja. Ovakav trend je i očekivan s obzirom na poznatu činjenicu da uvođenje halogenih elemenata narušava trodimenzionu neprekidnu mrežu, tj. sistemi u koje ulaze halogeni elementi karakterišu se lančanom strukturom [28]. Temperatura kristalizacije je približno ista za sve uzorke i kreće se od 493 K do 503 K. Takođe se može zaključiti da, bez obzira na procentualni udeo $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$, granica termičke stabilnosti u smislu očuvanja sastava stakla ostaje praktično neizmenjena.

U drugoj temperaturnoj oblasti analizom termogravimetrijske i ekstremnih tačaka DTG krive, definisani su intervali unutar kojih se odvijaju određeni procesi

dekompozicije. Pretpostavljeni molekularni sastavi stakala ¹ $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ i $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$ kojim bi se mogla objasniti termička dekompozicija uzoraka ispitivanog sistema, dati su relacijama (4.2.) i (4.3.):



Na osnovu ovih sastava izračunate su zastupljenosti pojedinih molekula u masenim procentima i date su u Tabelama 4.2. i 4.3. Uporedo su date i eksperimentalno određene vrednosti procentualnog gubitka mase uzoraka u pojedinim fazama zagrevanja do maksimalne temperature od 1250 K.

Kod materijala $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ (Tabela 4.2.) prvi temperaturni interval od 573 K do 733 K se odnosi na eksperimentalni gubitak mase od 28 %, što se može pripisati izdvajanju molekula AsI_3 , $AsSeI$ i $AsSI$. U Tabeli su date i kalkulisane

Tabela 4.2. TG i DTG analiza uzorka stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$

ΔT [K]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]		
		ukupno	izdvojeni fragmenti	
573 – 733	28	29.88	6 As_2I_3	14.03
			6 $AsSI$	7.21
			6 $AsSeI$	8.64
733 – 813	54	56.45	40 As_2S_3	50.5
			3 As_2Se_3	5.95
813 – 843	5	1.38	10 As iz 5 As_2Te_3	3.84
			-30 O u 15 TeO_2 (oksidacija Te)	-2.46
ukupno	87	87.71		
ostatak	13	12.29	15 TeO_2	

¹ Rezultati visokotemperaturske rendgenske analize prikazani u poglavlju 4.2. omogućili su da se pretpostave molekularni sastavi stakala ispitivanog sistema.

vrednosti gubitka mase (ukupno u tom temperaturnom intervalu, i po pojedinim izdvojenim fragmentima). U intervalu od 733 K do 813 K dekompozicija ovog stakla se nastavlja izdvajanjem molekula As_2S_3 i As_2Se_3 . Eksperimentalni gubitak mase iznosi 54 %, a računski 56.45 %. Sledi efekat izdvajanja atoma As iz molekula As_2Te_3 u temperaturnom intervalu od 813 K do 843 K. Eksperimentalni gubitak mase ovde je 5 % a kalkulisani 1.38 %. Naime, preostali atomi Te iz arsenitelurida sa kiseonikom iz atmosfere grade TeO_2 koji se javlja kao ostatak.

Tabela 4.3. TG i DTG analiza uzorka stakla $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$

ΔT [°C]	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
		ukupno	izdvojeni fragmenti
593 – 673	13	13.3	10 As_2I_3 13.3
673 – 813	79	78.92	102 As_2S_3 73.27 5 As_2Se_3 5.65
813 – 833	2	0.78	10 As iz 5 As_2Te_3 2.18 –30 O u 15 TeO_2 –1.40 (oksidacija Te)
ukupno	94	93	
ostatak	6	7	15 TeO_2

Kod uzorka $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$ (Tabela 4.3.) prvi temperaturni interval od temperature početka dekompozicije, tj. od 593 K do 673 K odnosi se na eksperimentalni gubitak mase od 13 % što predstavlja efekat izdvajanja molekula AsI_3 . U narednom intervalu od 673 K do 813 K zapaža se eksperimentalni gubitak mase od 79 %, što se može objasniti izdvajanjem selenida i sulfida arsena, As_2S_3 i As_2Se_3 . Poslednji temperaturni interval predstavlja, kao i u prethodnom primeru, efekat izdvajanja As iz As_2Te_3 i oksidaciju Te. Kao i kod uzorka $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ i u ovom slučaju imamo u svim temperaturnim intervalima relativno dobro slaganje eksperimentalnih i kalkuliranih vrednosti gubitka mase.

Kod svih derivatografskih snimaka, kao što se da primetiti na prikazanim slikama, krive TG, DTG i DTA imaju vrlo sličan oblik i delimično se razlikuju po veličini entalpijskih procesa i neznatno po položaju granice između temperaturnih oblasti omekšavanja i dekompozicije (Tabela 4.1.). Proces termičke razgradnje svih

ispitivanih uzoraka se završava između 833 K i 853 K uz formiranje oksida telura (TeO_2).

Na osnovu izloženog sledi zaključak da je vrlo verovatna pretpostavljena šema razgradnje stakala, koja predviđa veću i raznovrsniju zastupljenost molekula sa jodom u svom sastavu kod materijala sa većim sadržajem $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$, što će se kasnije i videti iz rezultata visokotemperaturne rendgenske analize (poglavlje 4.2).

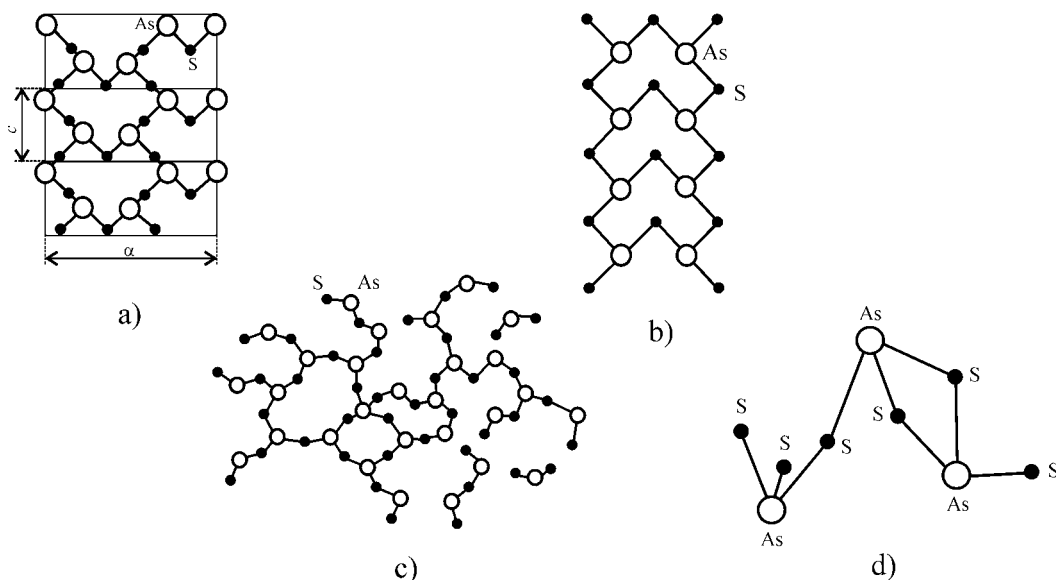
4.2. VISOKOTEMPERATURNA RENDGENSKA ANALIZA

Rendgenska istraživanja se najčešće vrše sa ciljem da se reši struktura nekog materijala. Kod uređenih sistema (kristala) odrediti strukturu znači odrediti raspored i položaj atoma ili jona u kristalnoj rešetki, dati odgovor na pitanje kako su atomi ili joni međusobno povezani, koliki su uglovi između pojedinih veza. Osnovni motiv kristalne rešetke je reproducibilan, odnosno periodično se ponavlja u sva tri pravca Dekartovog prostora. Kao što je već u uvodnom delu pominjano, kod amorfni sistema postoji uređenje na malom rastojanju, odnosno karakterišu se oblastima kratkodometnog uređenja. Te oblasti često odgovaraju strukturnim poliedrima kristalnih supstanci. U tom smislu, visoko-temperaturna rendgenska analiza omogućava praćenje kristalizacije koja se u strukturnoj mreži stakla javlja na temperaturama iznad tačke omekšavanja (T_g), određivanje o kakvim se tipovima oblasti kratkodometnog uređenja radi, praćenje faznih promena u materijalu, a takođe omogućava i da se proceni tendencija ka kristalizaciji ispitivane supstance.

Poznato je da strukturni skelet amorfni halkogenida grade makromolekularni lanci različitog stepena polimerizacije. Atomi su kovalentno povezani, a međulančane veze su Van der Valsovog tipa. Postoje mnogobrojne modifikacije halkogenih lanaca s obzirom na mogućnosti deformacije valentnog ugla, a u literaturi se spominju i prstenasti molekuli gde broj članova nije ograničen [23, 83]. Uvođenje arsena u amorfne halkogene uzrokuje dalju polimerizaciju makromolekularnih lanaca i prstenova. Povećanjem procentualnog udela arsena polimerni prstenovi kod sumpora i makromolekularni lanci kod selena zamenjuju se lančano-slojevitim $\text{AsS}_{3/2}$, odnosno trigonalno-piramidalnim $\text{AsSe}_{3/2}$ strukturnim jedinicama, koje su dominantne za stehiometrijske sastave As_2S_3 i As_2Se_3 [50, 84].

Naime, rešetka kristalnog As_2S_3 (auripigmenta) sastoji se iz slojeva, koji slabo interaguju među sobom. Ovi slojevi predstavljaju najgušće pakovanje atoma S povezanih međusobno atomima As. Molekuli slojeva kao da su naborani i formiraju cik-cak lance. Struktura As_2S_3 može biti opisana preko piramida tipa $AsS_3/2$ [50]. Atomi As su na vrhu piramide čiju osnovu čini tri atoma S. Šest takvih piramida su objedinjene u prstenove i međusobno povezane atomima S (na slici 4.7.a data je projekcija sloja kristalnog As_2S_3 na površinu (010)).

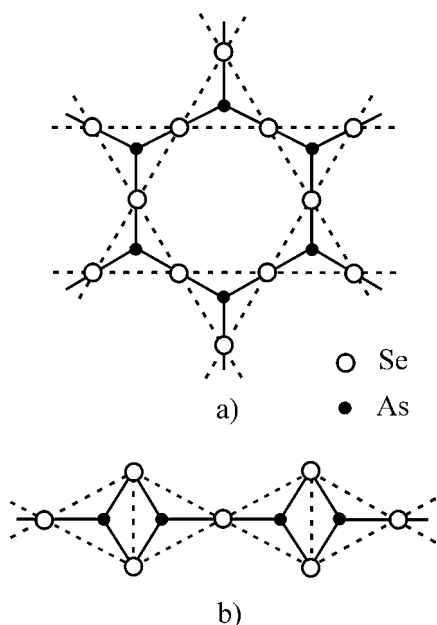
Na osnovu poređenja krivih funkcije radijalne raspodele staklastog As_2S_3 i njegovog kristalnog analoga, autori [85, 86] su došli do zaključka da je građa staklastog arsentrisulfida slična strukturi kristala auripigmenta tj. najbliži poredak pri prelazu kristal – staklo se ne menja. Istraživanja koja su sprovedena od strane autora [87, 88] svedoče o tome da se strukture ovog stakla i kristala nešto razlikuju. Naime, u kristalu lanci atoma se sjedinjuju u slojeve, a u staklastom stanju oni se sjedinjuju još i u trake. Stakla se razlikuju od kristala i po međuslojnim rastojanjima, što dobro objašnjava umanjenje gustine pri prelazu kristal – staklo. Saglasno tim proračunima na slici 4.7.b dat je model strukture sloja (trake) stakla As_2S_3 . Za objašnjenje optičkih spektara staklastog As_2S_3 bili su predloženi i drugi strukturni modeli: model površinski-neuređene mreže (slika 4.7.c) i molekularni model Lukovskog – Martina [89] (slika 4.7.d). Ovaj poslednji model je najuniverzalniji i po njemu su strukturne jedinice kod As_2S_3 piramidalni molekuli AsS_3 koji su sjedinjeni mostovnim atomima sumpora.



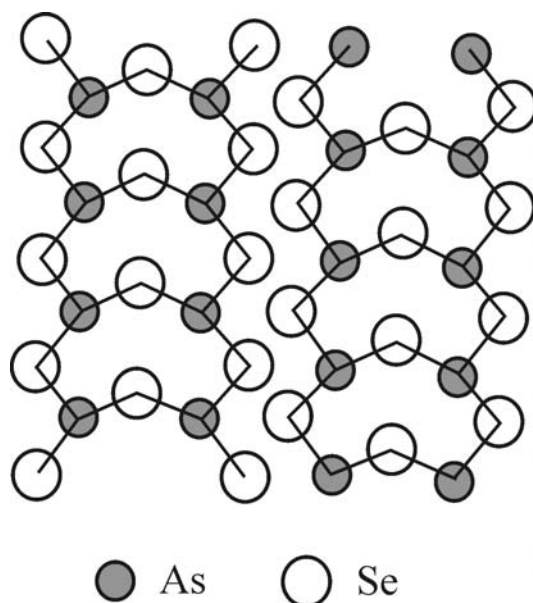
Slika 4.7. a) projekcija sloja kristalnog As_2S_3 na ravan (010);
 b) model strukture sloja (trake) staklastog As_2S_3 ;
 c) model površinski neuređene mreže staklastog As_2S_3 ;
 d) molekularni model Lukovskog-Martina.

Struktura kristalnog selenida arsena se sastoji iz slojeva As_2Se_3 . Slojevi se sastoje od uvijenih lanaca sjedinjenih međusobno atomima Se. Najbliži susedi su atomi različitih vrsta, pri čemu je atom As kovalentno povezan sa tri atoma Se, a ovaj sa dva atoma As. Umanjenje valentnih uglova dovodi do toga, da atomi u As_2Se_3 obrazuju slojeve više uvrnute, nego kod As_2S_3 . Veze su ovde manje kovalentne nego kod As_2S_3 . Strukturni motiv As_2Se_3 je piramida $\text{AsSe}_{3/2}$, analogna As_2S_3 . U svakoj piramidi atom arsena vezan je sa tri atoma selen, tri selenova atoma formiraju osnovu ili bazu, pri čemu je As atom na vrhu piramide. Kod As_2Se_3 imamo piramide dve vrste kod kojih su rastojanja do najbližih suseda i valentni uglovi Se-As-Se različiti [87], što je uslovljeno neekvivalentnim položajem atoma As u slojevima triselenida arsena.

Rendgenostrukturalna istraživanja staklastog As_2Se_3 su pokazala da je on izostrukturan arsentrisulfidu. Poltavcev [87] je modelirao strukturu staklastog As_2Se_3 . Za strukturnu osnovu uzeo je raspored atoma u strukturi auripigmenta (slika 4.7.b). Karakteristika ovog modela je slojevit raspored atoma. Svaki sloj se sastoji



Slika 4.9. Moguća struktura As_2Se_3 :
a) slojeva
b) lanaca



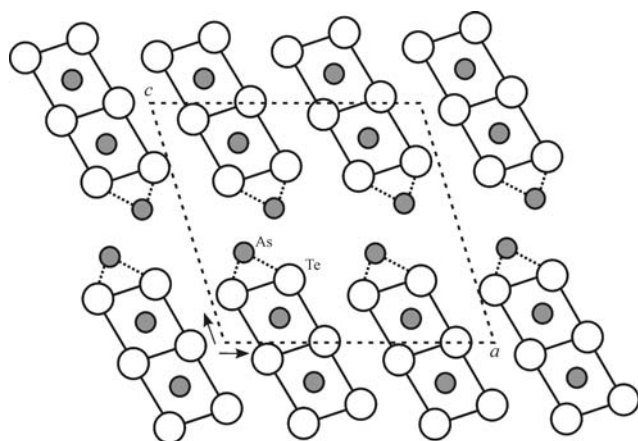
Slika 4.8. Model strukture staklastog As_2Se_3

od traka, a svaka traka od pet redova atoma. Konfiguracija atoma u sloju staklastog As_2Se_3 pokazana je na slici 4.8.

Po autoru [90] As_2Se_3 ima slojevitu ili lančanu strukturu, sastoji se od AsSe_3 ravnih trouglastih piramida. U svakoj piramidi As – atom je vezan sa tri Se atoma, a tri Se atoma formiraju osnovu (bazu), a As – atom je na vrhu piramide. Svaki Se – atom je deo dve piramidalne baze tako da su zasićene sve

kovalentne veze arsena i selen. $AsSe_3$ piramide se vezuju u slojeve ili lance; slojevi se vezuju Van der Valsovim silama, a lanci se formiraju tako da dozvoljavaju dvema piramidama $AsSe_3$ da dele zajedničku ivicu kao na slici 4.9.

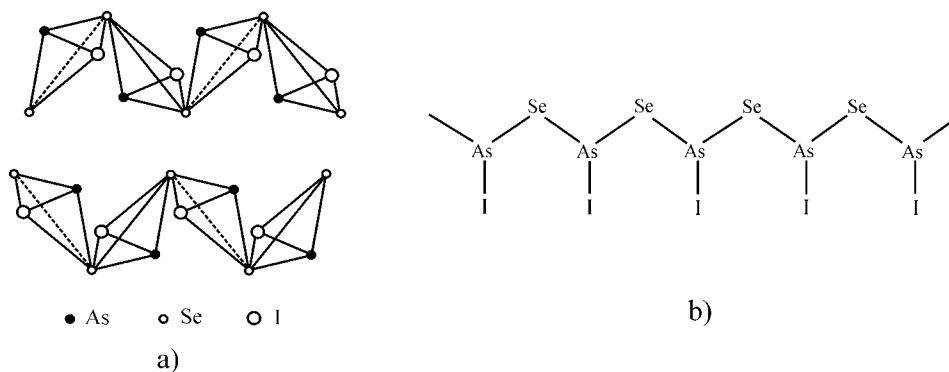
Jedinjenje As_2Te_3 sastoji se od atomskih kolona u kojima su po šest beskonačnih nizova atoma Te i četiri atoma As. Jedna polovina atoma arsena nalazi se sa spoljne strane kolone i svaki od njih povezan je sa tri atoma telura. Druga polovina atoma arsena nalazi se unutar kolone i svaki iz ove grupe atoma As se nalazi u gotovo pravilnom oktaedarskom okruženju od strane 6 atoma telura. U slojevitoj strukturi As_2Te_3 postoje dva neekvivalentna položaja za atome arsena i tri za atome telura, a to znači da



Slika 4.10. Struktura kristalnog As_2Te_3

se najbliže okruženje As suštinski razlikuje od njegovog okruženja u trisulfidu i triselenidu. Na ovaj način se objašnjava velika sklonost tritelurida arsena ka kristalizaciji jer su međuatomske veze u ovom jedinjenju metalizovane (npr. rastojanje između atoma As i Te bliže je sumi njihovih jonskih, a ne kovalentnih radijusa kao u drugim jedinjenjima arsena [88]. Na slici 4.10. prikazana je projekcija strukture As_2Te_3 na površini (010).

Uvođenjem joda u jedinjenja arsena sa halkogenima dobijamo strukturne jedinice čiji su strukturni oblici: lančasti – AsX_2I ($AsXI$), gde je X atom halkogena, i



Slika 4.11. a) Model strukture $AsSeI$

b) Šema izgradnje lanca $AsSe_2I$ u strukturi $AsSeI$

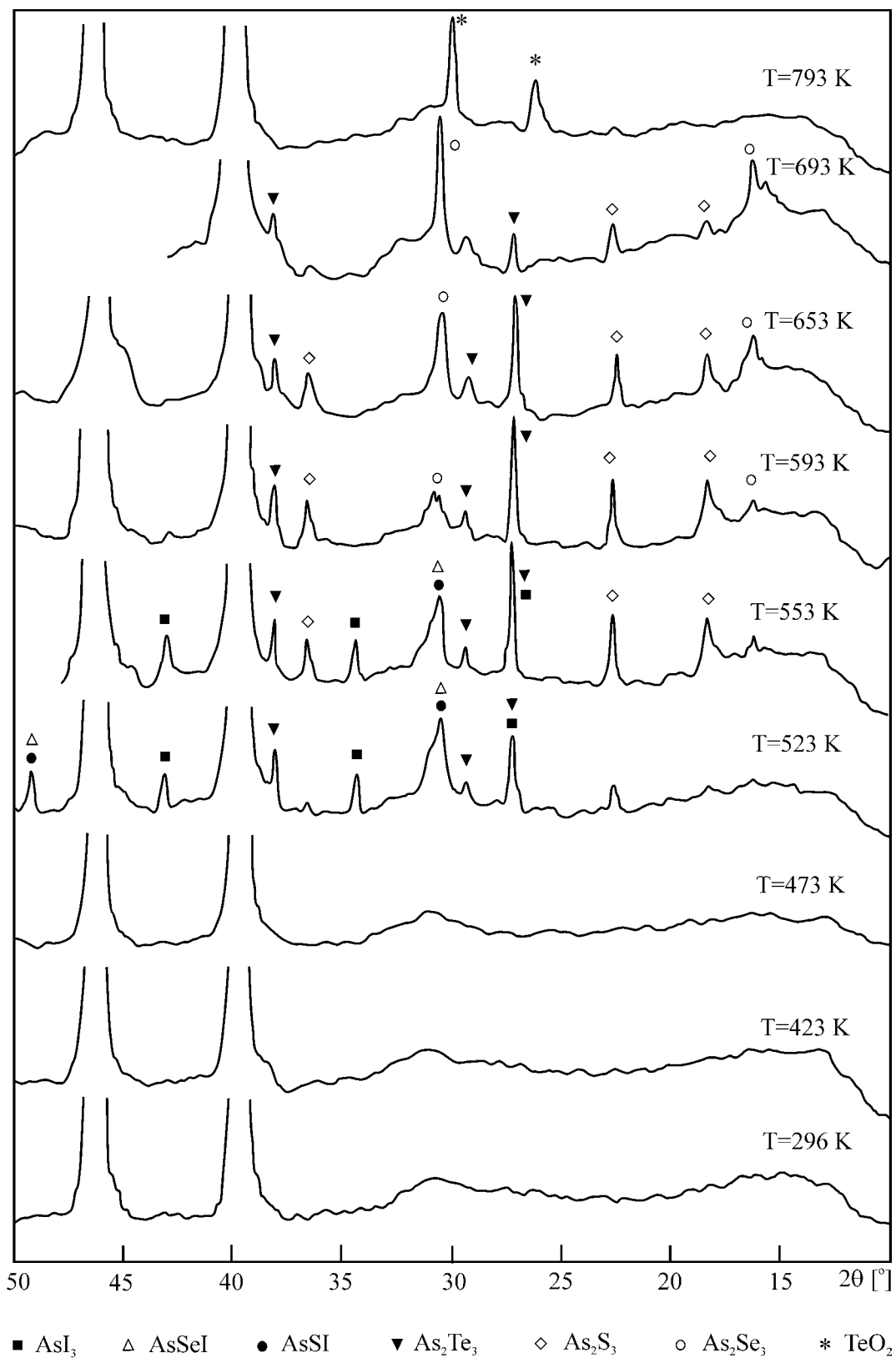
diskretni – AsI_3 . Ove strukturne jedinice, pored već gore pomenutih čiji je strukturni oblik tetraedarski, tj. $\text{As}_2\text{XX}_{4/2}$ (As_2X_3), učestvuju u formiranju stakala ispitivanog sistema [84]. Na slici 4.11. je dat šematski prikaz lanaca koji se sastoje od piramida (AsSe_2I) u strukturi AsSeI [91].

U cilju potpunijeg razumevanja veze osobina – sastav ispitivanih materijala, visokotemperaturnom rendgenskom analizom pokušao se utvrditi tip dominantnih strukturnih formi u ovako složenom sistemu. Ova eksperimentalna tehnika istovremeno omogućava utvrđivanje prisustva eventualnih kristalnih faza, njihovo nastajanje, topljenje, kao i krajnji produkt termičke dekompozicije. Rendgenski spektri su snimani na temperaturama na kojima su, na bazi rezultata derivatografske analize, očekivane određene fazne transformacije.

U slučaju uzorka $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$, koji je ovde uzet kao reprezent ovog sistema, snimljeni su spektri na temperaturama 423 K; 473 K; 523 K; 553 K; 593 K; 653 K; 693 K i 793 K. Zbog toga je klasična postavka difraktometra kojom je vršena kontrola amorfности sintetisanih uzoraka na sobnoj temperaturi dopunjena specijalnim visokotemperaturnim adapterom HTK-10, Anton PAAR, sa automatskim kontrolorom za grejanje HTK-HC (PAAR). Brzina grejanja uzorka iznosila je 10 K/min, sa greškom merenja temperature od ± 0.1 K. Kao nosač uzorka i istovremeno element za grejanje, korišćena je platinska šina. Na slici 4.12. prikazani su difraktogrami uzorka $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$ na već pomenutim temperaturama.

Uočava se da do temperature od 473 K nema efekata kristalizacije, što je u saglasnosti sa snimcima diferencijalne termičke analize na kojima se kristalizacija zapaža u intervalu od 493 do 503 K. Na temperaturi od 523 K pojavljuju se kristalne forme strukturnih jedinica sa jodom AsI_3 (■), AsSeI (Δ) i AsSI (●) kao i arsentelurida As_2Te_3 (▼). Intenzivni pikovi na $2\theta=39.6^\circ$ i $2\theta=46.4^\circ$ koji se javljaju na svim difraktogramima posledica su refleksije sa platinskog grejača.

Na temperaturi od 553 K kristališu strukturne forme tipa As_2S_3 (◇), pri čemu difrakcioni maksimumi koji odgovaraju As_2Te_3 postaju izraženiji i veći. Difrakcioni maksimumi strukturnih elemenata sa jodom ostaju nepromenjeni.



Slika 4.12. Difraktogrami uzorka $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$

Na temperaturi od 593 K zapaža se izostanak strukturnih formi sa jodom, što odgovara rezultatu sa krivih DTA, na kojima dekompozicija počinje na oko 573–593 K upravo izdvajanjem molekula koji sadrže jod. Istovremeno, difrakcioni maksimumi, koji potiču od strukturnih komponenti telurida i sulfida arsena, ostaju približno isti po intenzitetu. Takođe se uočava kristalizacija arsen selenida As_2Se_3 (○).

Prisustvo selenida, telurida i sulfida arsena detektovano je sve do temperature 693 K. Ova činjenica je u saglasnosti sa derivatografskom analizom, prema kojoj tek u intervalu temperatura od 673–733 K započinje dekompozicija i izdvajanje pomenutih arsenovih halkogenida.

I konačno, na 793 K uočavaju se difrakcioni maksimumi koji odgovaraju telurovom oksidu TeO_2 (*) (koji se i u derivatografskim ispitivanjima javlja kao ostatak).

Bez obzira što je nastajanje pojedinih strukturnih jedinica vezano za karakterističan interval temperatura, izvesno je, da se u ovakvom heterogenom sistemu, gube oštre granice, te se neke jedinice zadržavaju duže nego što bi se očekivalo.

4.3. DILATOMETRIJSKA SVOJSTVA

4.3.1. Temperatura ostakljavanja i toplotno širenje halkogenidnih stakala

Temperatura ostakljavanja T_g i temperatura početka deformacije amornog materijala usled sopstvene težine T_w su veoma važni parametri za karakterizaciju staklastog stanja. Proučavanje tendencije ka formiranju stakla i određivanje tačne ili aproksimativne vrednosti temperature ostakljavanja ima, sa stanovišta aplikativnih potencijala, vrlo konkretan značaj, posebno ako se odnosi na optimalizaciju procesa dobijanja stakla [92].

Važan parametar koji karakteriše termičke osobine kondenzovanih sistema, pa u tom smislu i stakala, je i koeficijent toplotnog širenja. On je povezan sa tačkom omekšavanja i značajno zavisi od jačine i vrste hemijskih veza u strukturnim elementima, a i veza između samih strukturnih elemenata. Vrednost koeficijenta termičkog širenja α i njegova karakteristična promena u oblasti transformacije mogu pomoći u razumevanju unutrašnje povezanosti strukturnog skeleta stakala, kao i uticaja pojedinih sastavnih komponenti na njegovu stabilnost.

U halkogenidnim staklima između atoma u oblastima kratkodometne uređenosti, tj. između atoma u postojećim strukturnim elementima prevladava kovalentni tip veze. Prilikom zagrevanja stakala dolazi do promene rastojanja između atoma (odnosno do promene dužine hemijskih veza). Poznato je da se energija ove jake veze menja sa promenom njene dužine. Potencijalna energija koju atom poseduje u polju dejstva elastičnih sila drugih atoma ima oblik [1]:

$$U(x) = bx^2 - cx^3 \quad (4.4)$$

gde je x – međuatomsko rastojanje.

Termički koeficijent linearnog širenja se može izraziti kao funkcija viših (drugog i trećeg) izvoda ove energije [93]:

$$\alpha \approx \frac{k \cdot U'''}{2 \cdot x_0 \cdot (U'')^2} = \frac{\text{const.}}{(U'')^2} \quad (4.5)$$

gde je x_0 rastojanje između atoma koje odgovara minimumu potencijalne energije, a k je Bolcmanova konstanta.

Velike promene veličine $U(x)$, tj. energije veze pri malim promenama međuatomskog rastojanja x (tj. dužine veza) koje su karakteristične za jake homeopolarne veze (kakva je kovalentna), uzrokuju visoke vrednosti drugog izvoda potencijalne energije, $U''(x)$.

Iz prethodne relacije je jasno da komponenta koeficijenta termičkog širenja α koja karakteriše širenje samih oblasti kratkodometnog uređenja ima malu vrednost. Promena rastojanja između atoma unutar samih strukturnih jedinica, tj. oblasti kratkodometnog uređenja ima mali udeo u veličini α . Sa druge strane, energija slabih međumolekulskih (Van der Valsovih) sila koje deluju između strukturnih jedinica se malo menja sa promenom rastojanja (kao $\frac{1}{r^6}$) [94] i to uslovljava male vrednosti $U''(x)$. Malo $U''(x)$ znače velike vrednosti α i posledica svega toga je da se termičko širenje stakala dešava, uglavnom, zbog promene dužina međumolekulskih veza.

Najniže vrednosti koeficijenta linearnog termičkog širenja imaju stakla sa najjače povezanom trodimenzionalnom strukturnom mrežom atoma. Iza njih slede materijali u kojima se oblasti kratkodometne uređenosti sjedinjavaju u dvo-dimenzionalne, slojevite strukture, dok najveću vrednost koeficijenta α imaju stakla kod kojih se atomi ili molekuli povezuju u lance i prstenove.

Stakla, koja sadrže još i modifikatore imaju povećan broj prekinutih veza u strukturnom skeletu što dodatno povećava koeficijent termičkog širenja.

Pored linearnog, definiše se i termički koeficijent zapreminskog širenja kao $\beta \approx 3\alpha$ [33, 95]. Ovo je moguće zbog izotropnosti fizičkih svojstava koja je karakteristika neuređenih struktura. Termički koeficijenti se određuju merenjem efekata relativne promene linearnih dimenzija (ili zapremine) pri povećanju temperature za interval ΔT . Naime, linearni koeficijent izduženja α neke supstance, pa i stakala daje relativnu promenu izduženja pri povišenju temperature za 1K.

$$\alpha = \frac{1}{l_1} \cdot \left(\frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} \right) = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad [\text{K}^{-1}] \quad (4.6.a.)$$

gde je l_1 dužina na temperaturi T_1 , l_2 dužina na višoj temperaturi T_2 .

Analogno se definiše i termički koeficijent zapreminskog širenja kao:

$$\beta = \frac{1}{V_1} \cdot \left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \right) = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad [K^{-1}] \quad (4.6.b.)$$

gde je V_1 zapremina na temperaturi T_1 , V_2 zapremina na višoj temperaturi T_2 .

Pri omekšavanju stakla njegova strukturna mreža u celini se očuvava. Na svoj način, pri očuvanju koordinacionog broja i srednjih međuatomskih rastojanja [96, 97] dinamika toplotnog kretanja u staklu i njegovom rastopu u principu mora biti približno jednaka. Iznad temperature omekšavanja T_g pojavljuju se efekti, koji dovode do skoka koeficijenta toplotnog širenja i toplotnog kapaciteta. Oni mogu biti na određen način povezani sa pokretljivošću mreže stakla, npr. sa “odmrzavanjem” njenih konfiguracionih stepeni slobode [96]. Zato se koeficijent toplotnog širenja rastopa stakla α_ℓ u prvoj aproksimaciji sastoji od koeficijenta toplotnog širenja stakla i njegove promene $\Delta\alpha$ na temperaturi T_g .

$$\alpha_\ell = \alpha_g + \Delta\alpha \quad (4.7.)$$

Saglasno teoriji slobodne zapremine [40] (ili fluktuacione slobodne zapremine pod kojom se podrazumeva ona zapremina unutar koje se težišta čestica tela pomeraju iz svojih ravnotežnih položaja usled toplotnog kretanja), prilikom zagrevanja, na temperaturi T_g dolazi do odmrzavanja fluktuacionih lokalnih deformacija mreže stakla (promene u valentnim uglovima i dužinama mostovnih veza). To znači da dolazi do odmrzavanja procesa formiranja i migracije fluktuacionih mikropraznina. Zato se $\Delta\alpha$ izjednačava sa termičkim koeficijentom širenja slobodne zapremine pri čemu se pretpostavlja da se formiranje i popunjavanje mikropraznina dešava na račun lokalnih širenja i sažimanja mreže stakla [44].

Vezano za koeficijent širenja, od značaja je i utvrditi odnos ovog parametra u čvrstoj i viskozno-plastičnoj fazi. Posle male transformacije, izraz (4.7.) se može predstaviti u obliku:

$$\alpha_\ell = \alpha_g \cdot \left(1 + \frac{\Delta\alpha \cdot T_g}{\alpha_g \cdot T_g} \right) \quad (4.8.)$$

gde su proizvodi $\Delta\alpha \cdot T_g$ i $\alpha_g \cdot T_g$ funkcije samo Poasonovog koeficijenta μ [98]:

$$\Delta\alpha \cdot T_g = a_1 \cdot \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + a_2 \quad (4.9.)$$

$$\alpha_g \cdot T_g = b_1 \cdot \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + b_2 \quad (4.10.)$$

Iz toga proizilazi da odnos α_ℓ / α_g mora biti funkcija samo μ .

$$\frac{\alpha_\ell}{\alpha_g} = \varphi(\mu) \quad (4.11.)$$

Poznato je da se kod neorganskih stakala vrednost Poasonovog koeficijenta menja u relativno malim granicama ($\mu = 0.2-0.3$) [99]. Zato za stakla jedne klase kod kojih je $\mu = \text{const.}$, treba očekivati linearnu korelaciju među koeficijentima toplotnog širenja stakala i njihovih rastopa $\alpha_\ell \sim \alpha_g$. Na taj način koeficijent Poasona μ i samim tim i odnos α_ℓ / α_g određuje se uglavnom tipom strukture stakla i prirodom modifikatora.

Po analogiji sa topljenjem kristala [100], može se pretpostaviti da se linearna korelacija između α_ℓ i α_g može očekivati kod stakala, kod kojih “polazna mreža“ u rastopu ima istu strukturu kao i realna mreža stakla do razmekšavanja.

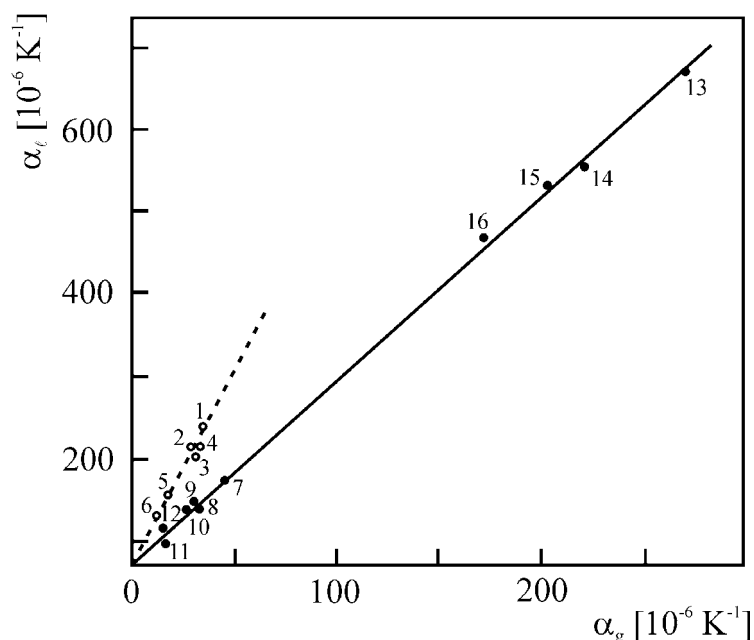
Na slici 4.13. [101] je za niz neorganskih i organskih stakala predstavljena zavisnost α_ℓ od α_g , koje se odnose na oblasti ostakljavanja. Ta zavisnost je linearna pri čemu se stakla dele na dve grupe. U prvu grupu spadaju stakla koja se karakterišu prostornom mrežnom strukturom (1–6), a u drugu spadaju amorfni materijali (organski polimeri, alkalno-boratna i tehnička stakla) koji imaju lančanu strukturu (7–16).

Temperatura ostakljavanja T_g (ili tačnije bi bilo reći temperatura omekšavanja jer je uobičajeno da se eksperimentalno određuje u procesu zagrevanja materijala) nalazi se u preseku ekstrapoliranih pravih delova zavisnosti $V=f(T)$. Njoj odgovara vrednost koeficijenta dinamičke viskoznosti od $\eta \approx 10^{12}$ Pa·s [1, 33, 102].

Naime, poznata temperaturna zavisnost viskoznosti normalnih tečnosti izražena je preko Areniusove jednačine:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{k_B T} \right) \quad (4.12.)$$

gde je η_0 – konstanta, koja iznosi 10^0 – 10^5 Pa·s, E – aktivaciona energija neophodna za pokretanje molekula [103, 104]. Ako se tečnost dovede u oblast pothlađenja izbegavši kristalizaciju, Braunovo kretanje atoma je značajno otežano, a slobodna zapremina



Slika 4.13. Korelacija između koeficijenata α_l i α_g za neorganska (1-12) i organska (13-16) stakla

opada. Kao rezultat toga imamo drastično povećanje viskoznosti. Empirijski je poznato da kada je vrednost koeficijenta dinamičke viskoznosti $\eta \approx 10^{13}$ Pa·s, što može odgovarati vremenu strukturne relaksacije kretanja atoma, dešava se ostakljavanje [103–107]. Pretpostavka je da se na temperaturi T_g Van der Valsove sile unutar strukturnih jedinica zamrzavaju.

Zbog velikog značaja temperature ostakljavanja T_g za razumevanje prirode staklastog prelaza (ostakljavanja) i uopšte staklastog stanja materije, učinjeni su mnogobrojni napor da se T_g poveže sa drugim fizičkim i hemijskim osobinama stakala. Jedna od najopštijih i najpoznatijih relacija je poznato empirijsko pravilo Kauzmana, tzv. pravilo “2/3” [106]:

$$T_g \approx \frac{2}{3} \cdot T_m \quad (4.13.)$$

gde je T_m – temperatura topljenja odgovarajuće kristalne faze. Ono je rezultat mnogobrojnih eksperimenata i primenljivo je na mnogobrojne sisteme stakala i u širokom intervalu temperatura (100–2000 K).

Za mnoga poluprovodnička stakla temperatura ostakljavanja T_g je proporcionalna sa širinom zabranjene zone E_g iz razloga što obe veličine zavise od jačine kovalentne veze (o ovome će biti više reči u poglavlju 5.) [108].

Tanaka [108] je predložio empirijsku relaciju između T_g i srednjeg koordinacionog broja. Ova empirijska relacija u velikoj meri zadovoljava oksidna, halkogenidna i organska stakla i ima sledeći oblik:

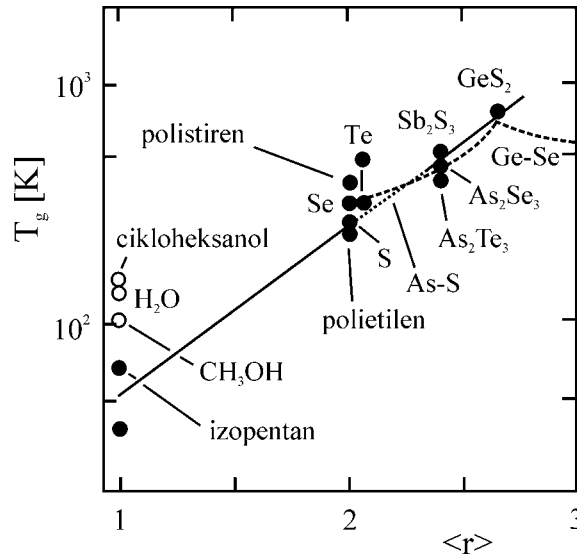
$$\ln T_g \approx 1.6 \cdot \langle r \rangle + 2.3 \quad (4.14.)$$

gde $\langle r \rangle$ predstavlja srednji koordinacioni broj stakala koga čine kovalentni molekuli međusobno vezani Van der Valsovim silama.

Uobičajeno je da se prave različite klasifikacije kondenzovanih sistema. Kad je reč o amorfnim materijalima, pored već pomenute podele na balk forme i filmove vrlo često se baš stakla dele na različite tipove prema načinu vezivanja njihovih konstituenata građe [103, 105]. Tako nailazimo na “metalna”, “jonska” i “kovalentna” stakla. Većina kovalentnih stakala, kao što je npr. staklasti selen, pripada grupi molekulskih stakala s obzirom da se sastoji od kovalentnih molekula ili strukturnih elemenata koji su međusobno povezani intermolekularnim silama ovog karaktera. Molekularna stakla mogu biti okarakterisana brojem $\langle r \rangle$ [105], koji predstavlja srednji koordinacioni broj kovalentnih veza po atomu, i tako karakteriše strukturu. Tako, npr. $\langle r \rangle = 2$ za staklasti selen, ukazuje na strukturu koja se sastoji od dvostruko vezanih atoma koji formiraju molekulski lanac, a $\langle r \rangle = 2.4$ za staklasti As_2Se_3 i za njega se pretpostavlja da je građen od iskrivljenih (uvijenih) molekula [109]. Stakla sa $\langle r \rangle = 2$ i $\langle r \rangle = 3$ su načinjena od jedno- i dvodimenzionalnih molekula, respektivno, koji su povezani slabim međumolekularnim silama Van der Valsovog tipa.

Na slici 4.14. je prikazana zavisnost T_g od srednjeg koordinacionog broja za razne tipove molekulskih stakala uključujući halkogenide i organske polimere [108].

Rezultati ukazuju na jednostavnu korelaciju između T_g i $\langle r \rangle$ (slika 4.14.) koja važi za stakla gde je $1 \leq \langle r \rangle \leq 2.7$. Većina podataka uzetih iz literature za halkogenidna stakla zadovoljava distribuciju oko prave linije kao na slici 4.14.



Slika 4.14. Zavisnost temperature T_g za različite materijale od srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$

Važnost termodinamičkih faktora pri formiranju stakla je diskutovana i od strane Adama i Gibsa [110] i Gibsa i DiMarcia koji sugeriraju da se ostakljavanje manifestuje kao fazni prelaz drugog reda gde i Gibsova energija i njen izvod ostaju neprekidni. Na temperaturi topljenja kad tečnost kristališe izvod Gibsove energije trpi prekid, a Gibsova energija ne. Primenjujući ovu teoriju na tečnosti čiji molekuli grade lančanu strukturu, autori su pronašli relaciju između temperature prelaza i gustine vezujućih elemenata (supstanci) ubačenih u sistem. Kasnije je ova relacija prilagođena za halkogenidna stakla i data je kao Gibbs-DiMarciov zakon [111, 112]:

$$T_g = \frac{T_0}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)} \quad (4.15.)$$

gde je T_0 – temperatura ostakljavanja elemenata lančane strukture (na primer, T_0 za staklasti selen je 316 K), β - je parametar koji zavisi od sistema, a $\langle r \rangle$ - srednji koordinacioni broj. Za sistem koji se sastoji od M različitih atoma čije su valentnosti m_i parametar β je dat relacijom:

$$\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^{M-k} (m_i - 2) \ln \left[\frac{m_i}{2} \right] \quad (4.16.)$$

gde je k – ukupan broj onih atoma koji samostalno grade lančanu strukturu, i čiji je koordinacioni broj $m_k=2$ ¹.

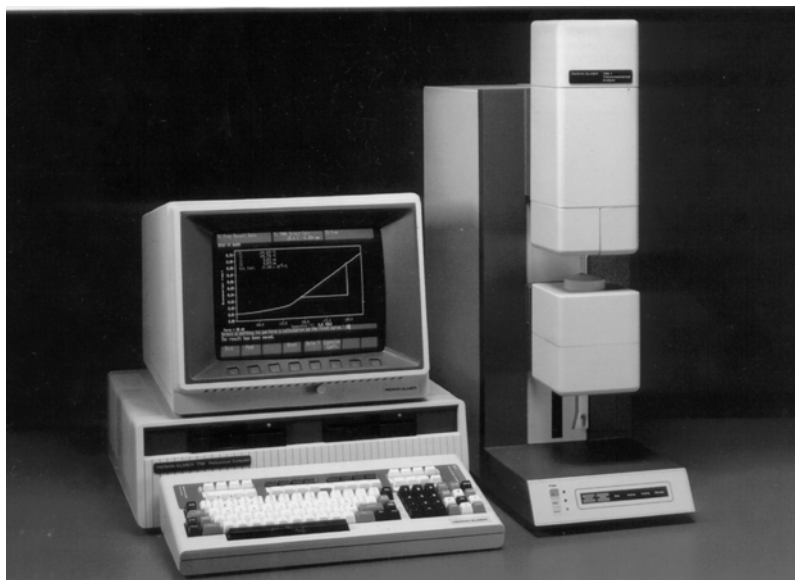
¹ Drugim rečima, sumiranje u gornjem izrazu vrši se samo za one atome koji ne grade lančanu strukturu, odnosno čiji je koordinacioni broj različit od 2.

Kada se izračuna parametar β za dati sistem, može se dati korelacija između temperature ostakljavanja T_g i srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$. Zapažena je dobra saglasnost Gibbs-DiMarzio zakona sa eksperimentalnim podacima za brojne sisteme koji obrazuju stakla. Ali, treba napomenuti da Gibbs-DiMarzio zakon veoma dobro opisuje zavisnost T_g od $\langle r \rangle$ samo u slučajevima kada je $\langle r \rangle \leq 2.7$.

4.3.2. Aparatura i eksperimentalni uslovi

Dilatometrijska merenja na amorfim uzorcima tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ izvršena su u intervalu temperatura od sobne do početka deformacije usled sopstvene težine na termomehaničkom analizatoru Perkin-Elmer TMA-7 (slika 4.15.) [113].

Uzorci stakala za merenja su pripremani pomoću posebnog nosača korišćenjem abrazivnih prahova različite krupnoće zrna tako da imaju po dve međusobno paralelne površine. Visina pripremljenih uzoraka bila je od 0.8 mm do 4.4 mm za stakla sa $x = 0$ do $x = 90$ respektivno. Promene u linearnim dimenzijama su merene sa tačnošću $\pm 10^{-4}$ mm. Brzina grejanja je iznosila 2 K/min, a primenjena sila na uzorak je bila 10 mN. Ovako mala vrednost sile je izabrana zbog što tačnijeg praćenja ekspanzije materijala u području omekšavanja.



Slika 4.15. Termomehanički analizator Perkin-Elmer TMA 7

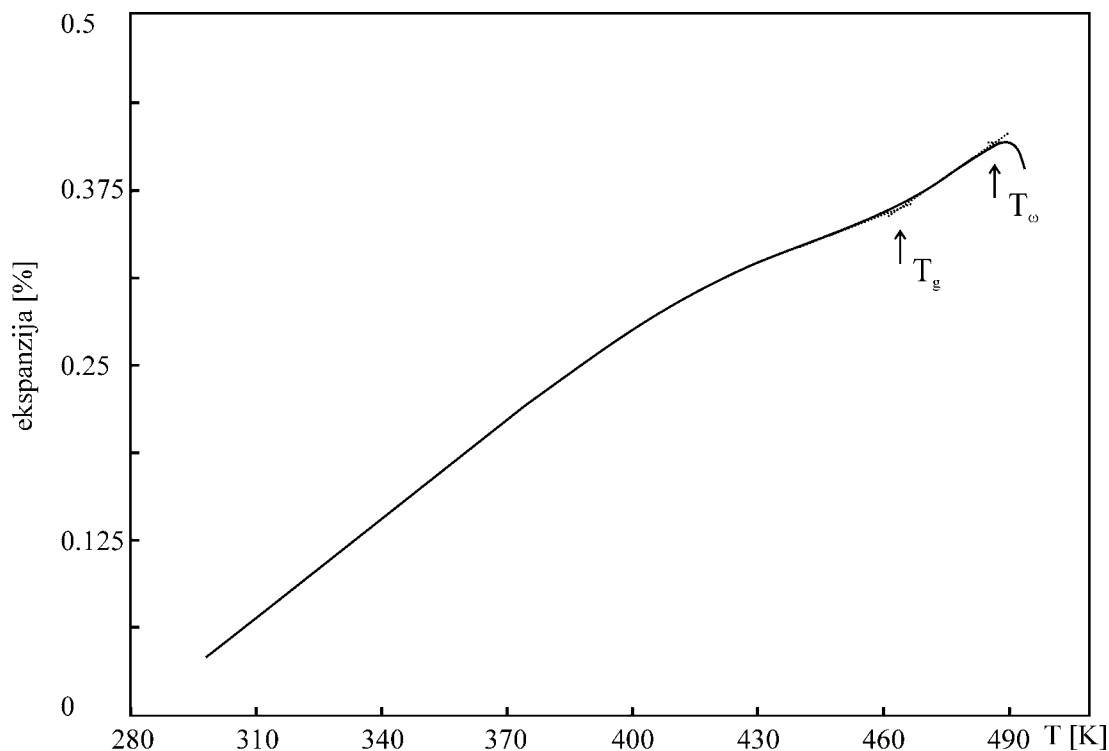
Uzorci su svojom jednom ravnom površinom postavljeni na nosač izrađen od kvarenog stakla, a zajedno s njim u peć sa automatskom kontrolom temperature. Kao rashladno sredstvo, korišćena je protočna voda. Na drugu ravnu površinu uzorka

postavlja se kvarcna merna sonda sa ravnim vrhom, čije vertikalno pomeranje sa promenom dimenzija ispitivanog uzorka beleži sistem za registraciju (PC računar). Osetljivost detekcije pomeranja sonde je velika i iznosi 3 nm, dok je tačnost definisanja temperature unutar intervala ± 1 K. Na svakom od uzoraka ispitivanog sistema merenja su vršena više puta, a dobijene vrednosti termičkih koeficijenata linearnog širenja pre (α_g) i nakon temperature ostakljavanja (α_l), kao i temperature T_g i T_∞ su statističkim putem usrednjene.

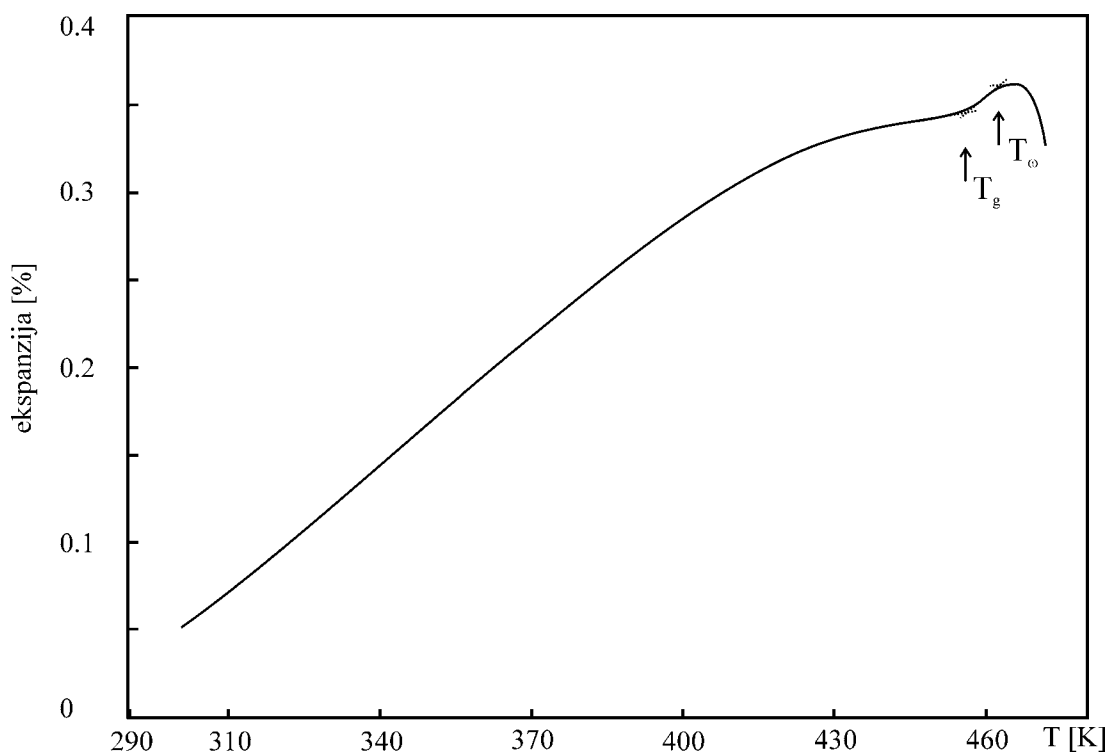
4.3.3. Rezultati dilatometrijskih ispitivanja uzoraka sistema



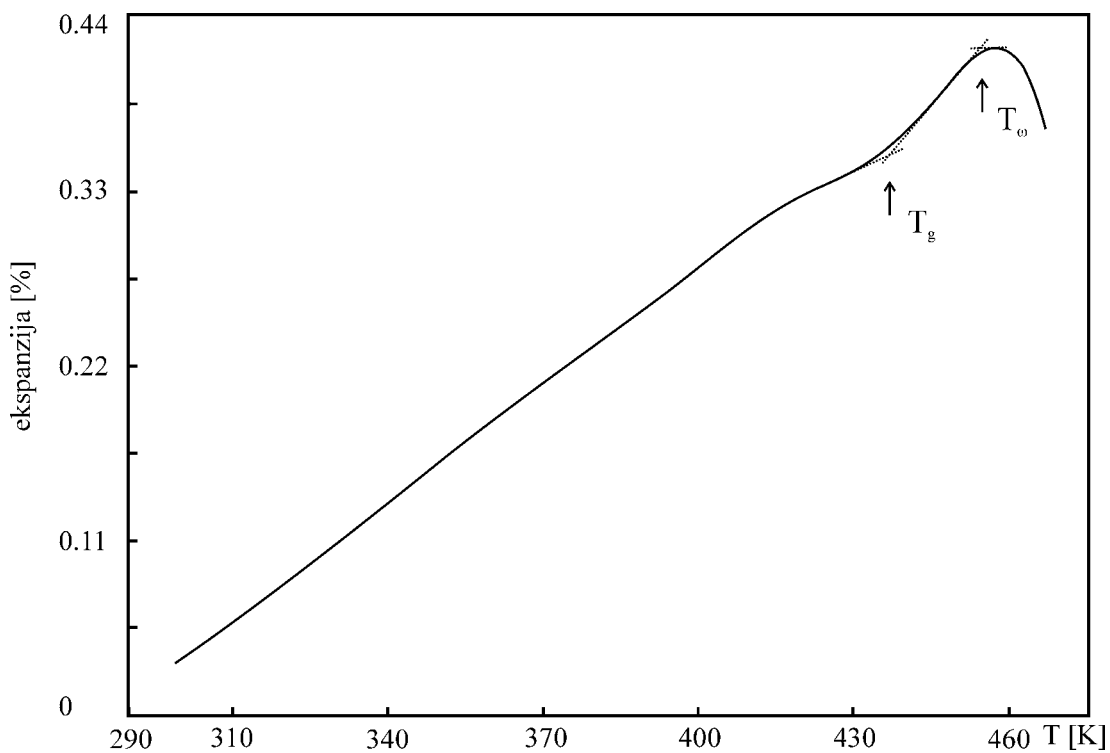
Na osnovu krivih relativne promene dimenzija u funkciji temperature određeni su termički koeficijenti linearnog širenja čvrste faze α_g , viskozno-plastične faze α_l i karakteristične temperature u oblasti fazne transformacije: temperature omekšavanja T_g i temperature početka deformacije usled sopstvene težine T_∞ za sve uzorke ispitivanog sistema. Na slikama 4.16.-4.26. su prikazani rezultati merenja ekspanzije datih stakala pri zagrevanju.



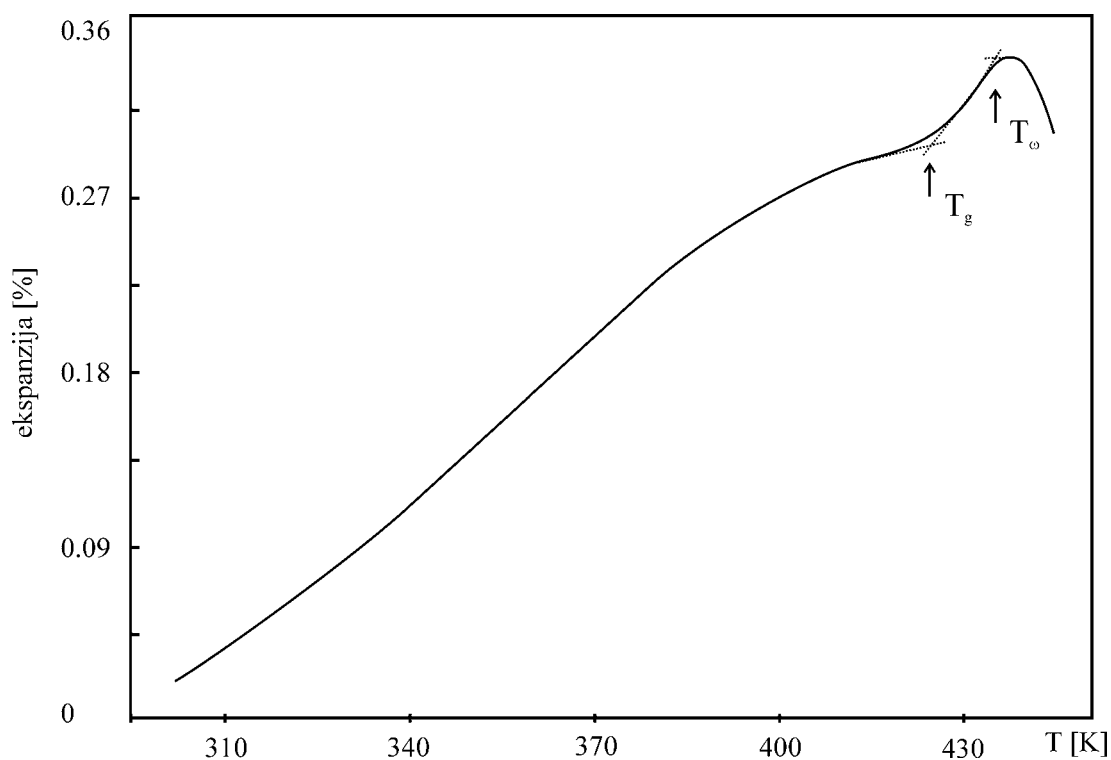
Slika 4.16. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla As_2S_3 pri zagrevanju



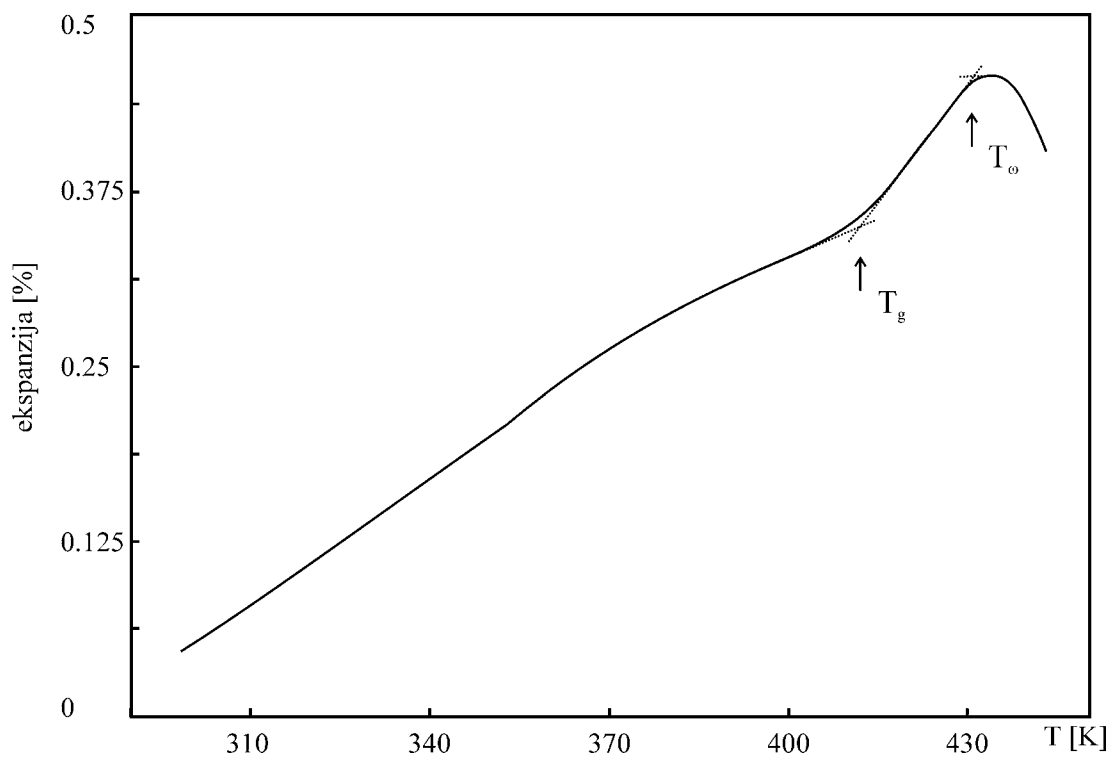
Slika 4.17. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{95}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_5$ pri zagrevanju



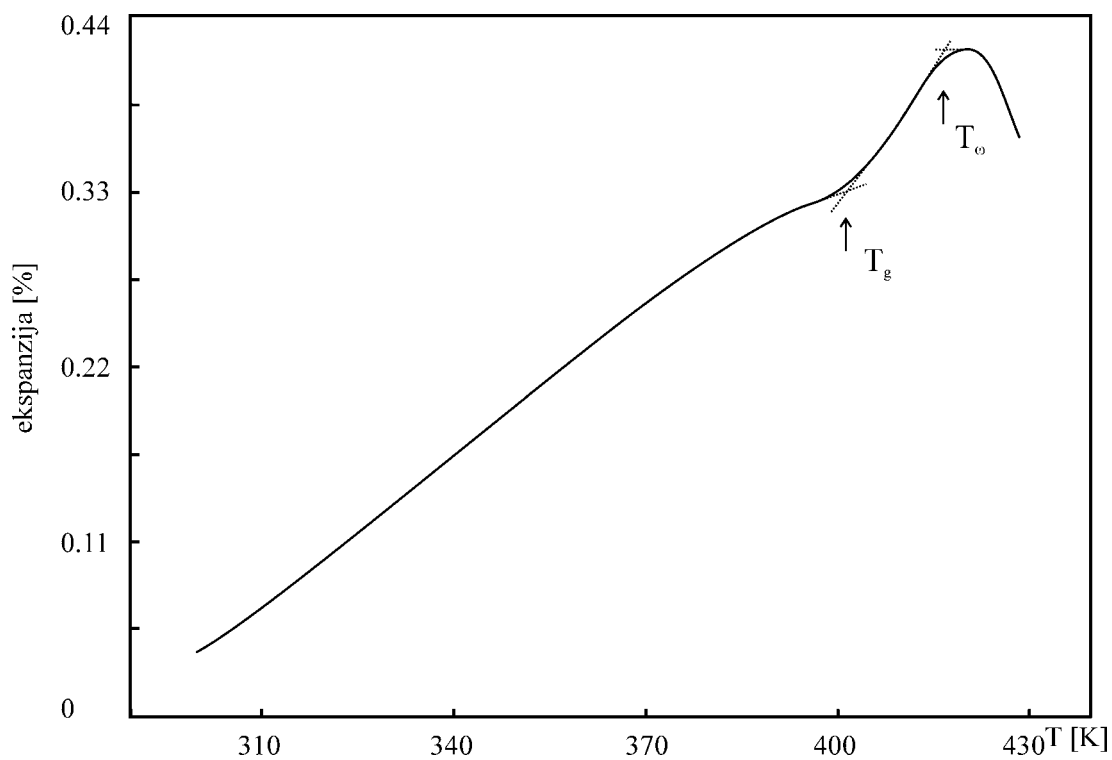
Slika 4.18. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ pri zagrevanju



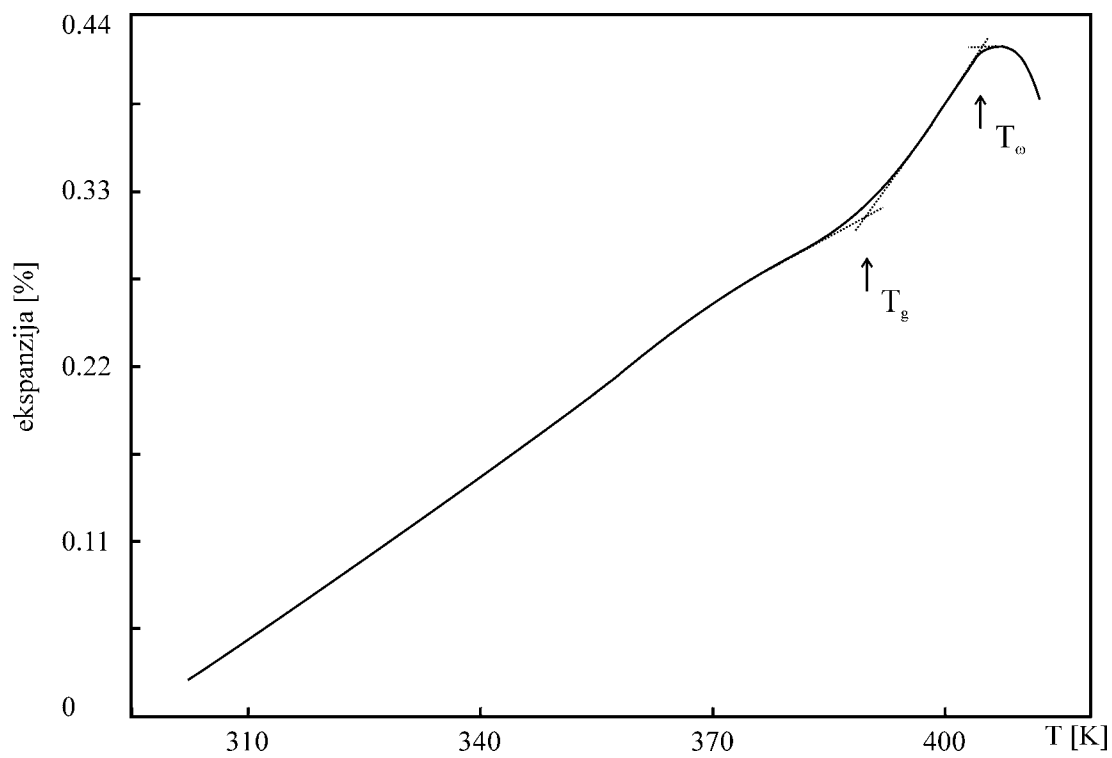
Slika 4.19. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$ pri zagrevanju



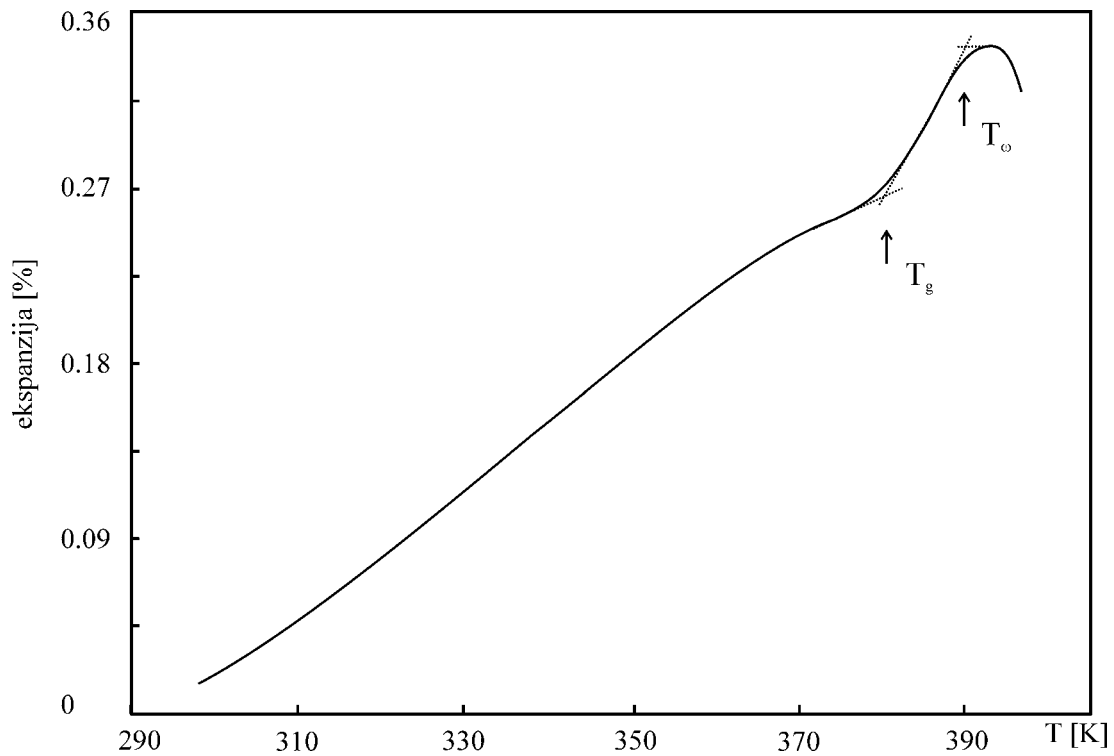
Slika 4.20. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$ pri zagrevanju



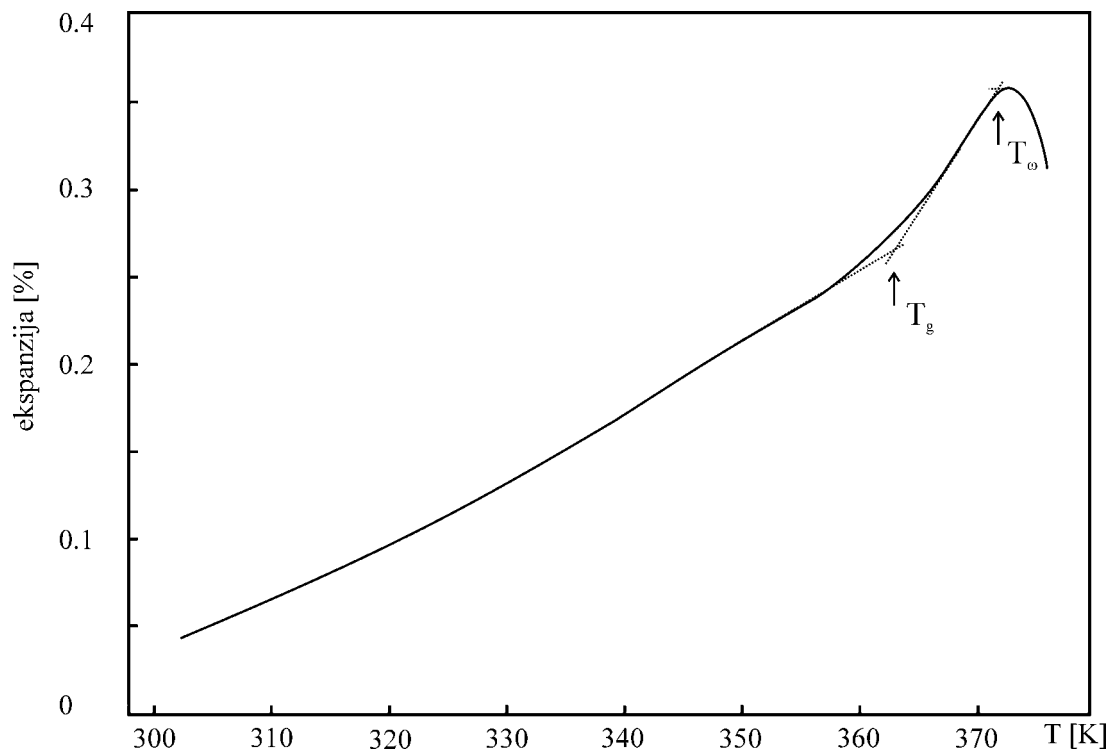
Slika 4.21. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{75}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{25}$ pri zagrevanju



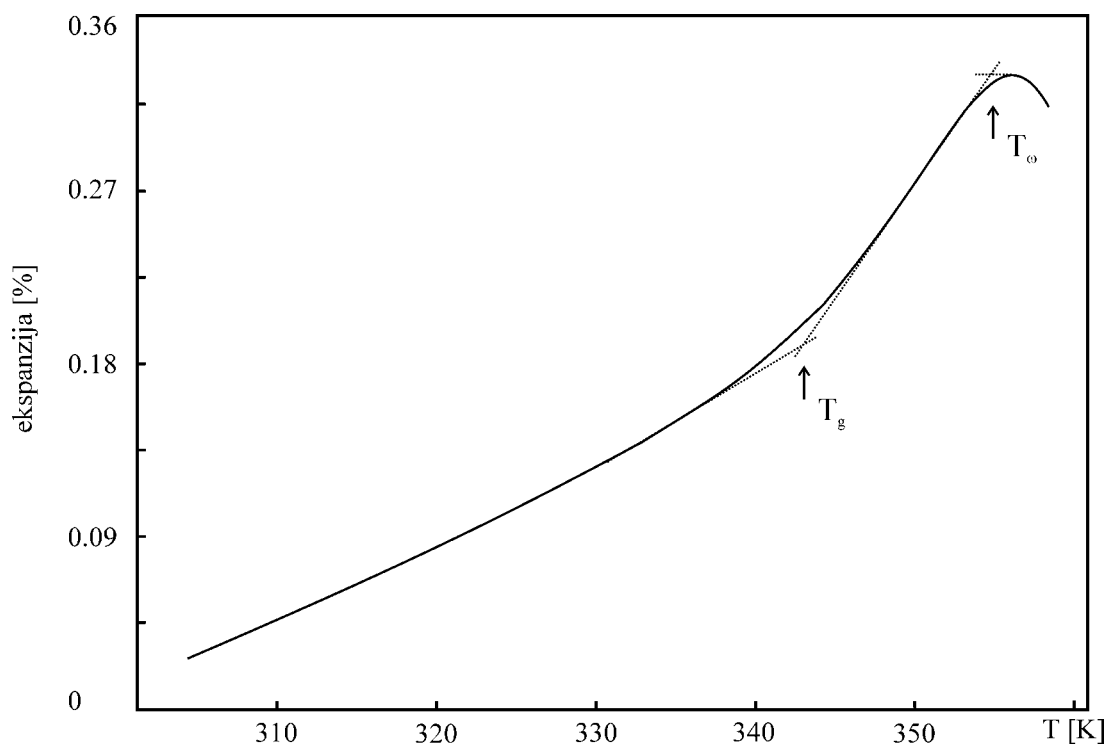
Slika 4.22. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ pri zagrevanju



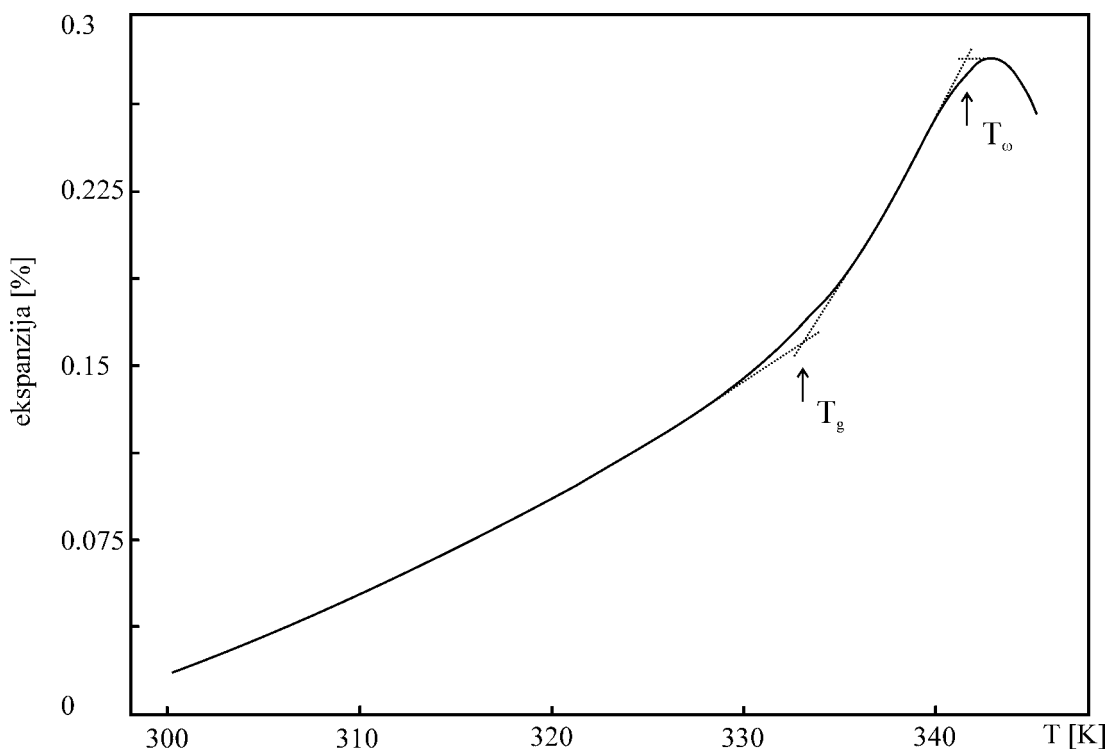
Slika 4.23. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{65}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{35}$ pri zagrevanju



Slika 4.24. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{50}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{50}$ pri zagrevanju



Slika 4.25. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{30}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{70}$ pri zagrevanju



Slika 4.26. Relativna promena linearne dimenzije uzorka stakla $(As_2S_3)_{10}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{90}$ pri zagrevanju

Greške pojedinačnog određivanja α_g nisu prelazile 2 %, a α_ℓ – 5 %. U tabeli 4.4. su prikazane srednje vrednosti α_g , α_ℓ , T_g i T_∞ za stakla ispitivanog sistema sa odgovarajućom greškom (standardnom devijacijom).

Tabela 4.4. Rezultati dilatometrijske analize stakala tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

x [mol % $AsS_{0.5}Te_{0.5}I$]	α_g [$10^{-6} K^{-1}$]	α_ℓ [$10^{-6} K^{-1}$]	T_g [K]	T_∞ [K]
0	23.5 ± 0.3	20 ± 8	464.0 ± 2.0	487.0 ± 1.1
5	24.5 ± 0.3	24 ± 3	455.2 ± 0.5	463.6 ± 1.1
10	26.2 ± 0.3	35 ± 5	437.3 ± 0.4	455.4 ± 0.8
15	28.3 ± 0.3	46 ± 6	423.7 ± 1.0	435.2 ± 0.8
20	30.0 ± 0.3	53 ± 2	412.7 ± 1.1	430.6 ± 0.6
25	32.8 ± 0.3	64 ± 5	400.9 ± 0.3	416.7 ± 0.8
30	34.0 ± 0.6	73 ± 5	389.3 ± 1.8	404.3 ± 0.5
35	36.6 ± 0.3	80 ± 6	380.7 ± 2.0	389.9 ± 1.4
50	38.5 ± 0.1	106 ± 5	363.0 ± 4.0	372.0 ± 2.0
70	42.0 ± 2.0	127 ± 5	343.0 ± 2.0	355.0 ± 2.0
90	44.0 ± 2.0	143 ± 8	333.0 ± 2.0	341.0 ± 1.0

Poredeći vrednosti koeficijenata termičkog širenja ispitivanog sistema sa rezultatima koji su dobijeni za neke druge, dobro proučene sisteme halkogenidnih stakala kao što su npr. sistemi: Cu–As–Se–I, $AsSe_yI_z$, Sb–As–Se–S–I [114–116] a takođe i sa vrednostima iz literature [1] može se zaključiti da su one u okvirima vrednosti koje su karakteristične za halkogenidna stakla.

Najveći doprinos ovim veličinama uslovljen je promenama u dužini veza između postojećih strukturnih elemenata do kojih dolazi pri zagrevanju. Naime, hemijske veze unutar strukturnih elemenata tipa As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , $AsSI$, $AsSeI$, AsI_3 , ... čije je prisustvo detektovano u ovom sistemu, pretežno su kovalantnog karaktera, jake, i usled toga malo utiču na ukupne efekte širenja. Za razliku od njih, međumolekulske veze su znatno slabije, trpe daleko veće dilatacione promene pri porastu temperature i zato uzimaju najveće učešće u vrednostima koeficijenata termičkog širenja. To ima za posledicu i relativno velike vrednosti pomenutog parametra.

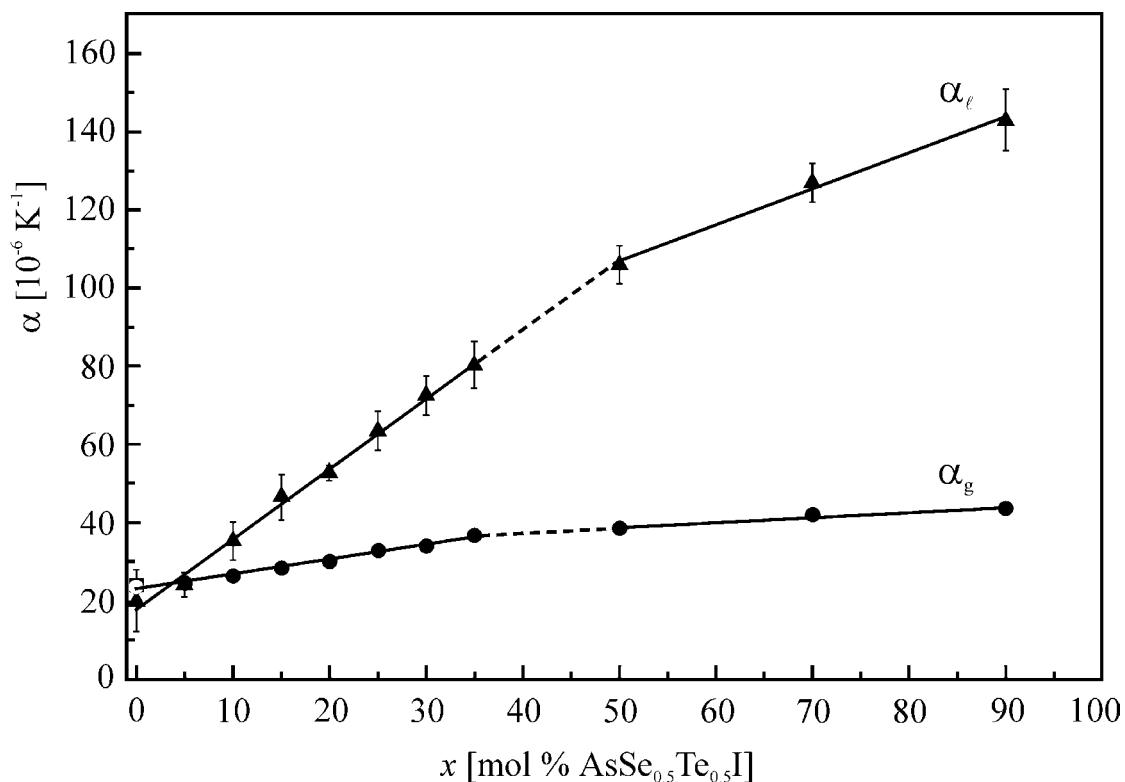
Vrednosti za α_g i T_g , eksperimentalno određene u ovom radu za uzorak sa $x = 0$, tj. za As_2S_3 su u dobroj saglasnosti sa vrednostima iz literature [1], koje iznose $\alpha_g = (23.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ i $T_g = 463 \pm 5 K$.

Na slikama 4.27. i 4.28. prikazane su korelacije između veličina α_g i α_ℓ i T_g i T_ω respektivno sa jedne strane, i sadržaja strukturnog elementa $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ sa druge strane.

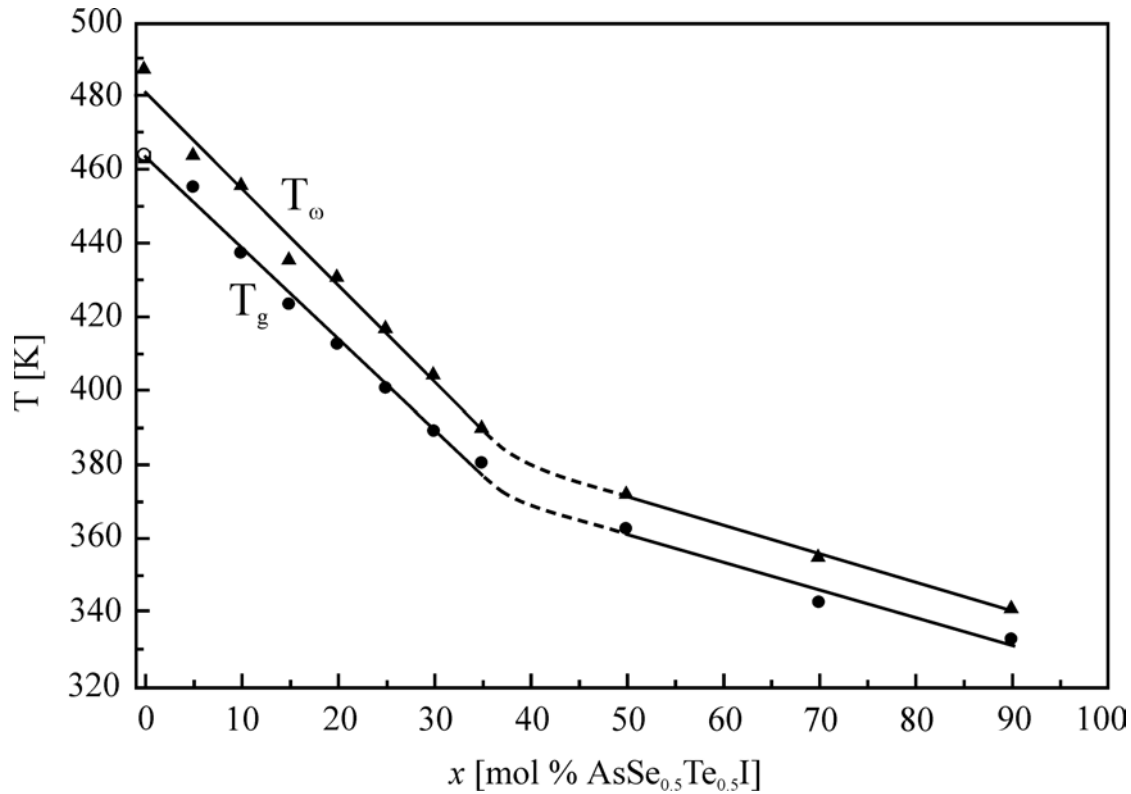
Sa slike 4.27., kao i iz Tabele 4.4. se vidi da se termički koeficijenti linearanog širenja menjaju sa porastom koncentracije $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$. Pri tome zapažena je znatno veća promena koeficijenta α_ℓ , što je i uobičajeno za ovakve sisteme [114–116]. Naime, u intervalu koncentracija od $x = 0$ do $x = 90$, α_g poraste od $23.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ do $44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dok koeficijent viskozno-plastične faze α_ℓ poraste od $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ do $143 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [117].

Uočeno je da je trend porasta koeficijenta α_g sa povećanjem sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ u staklu očuvan i iznad temperature omekšavanja T_g , tj važi i za koeficijent viskozno-plastične faze α_ℓ .

Temperature T_g i T_ω opadaju u ovom intervalu koncentracija od 464 K do 333 K i od 487 K do 341 K respektivno (slika 4.28.).



Slika 4.27. Zavisnost linearnih koeficijenata termičkog širenja α_g i α_ℓ od molarne sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ za stakla tipa $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$



Slika 4.28. Zavisnost temperatura T_g i T_ω od molarnog sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

Porast koeficijenta toplotnog širenja α_g i α_ℓ i opadanje T_g i T_ω sa porastom koncentracije $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u sastavu materijala, ukazuje na to da uvođenje ovog strukturnog elementa u As_2S_3 slabi strukturni skelet stakla i dovodi do smanjenja njegove termičke stabilnosti [117].

Ovi parametri veoma zavise od koncentracije uvedenog strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$. Pokazalo se da se korelacija između sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ i linearnog koeficijenta termičkog širenja, odnosno temperatura T_g i T_ω može aproksimirati linearnom zavisnošću, ali ne na isti način u celom intervalu koncentracija (slika 4.27. i 4.28.). Stoga su analitički izrazi promene ovih parametara u funkciji sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ modelirani samo za intervale koncentracija u kojima su sintetisani uzorci. U ovoj fazi naših istraživanja zavisnost ovih relevantnih parametara nije definisana za interval $35 \leq x \leq 50$ mol % $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$.

U intervalu koncentracija strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ od 0 do 35 % modelirani analitički izraz ima oblik:

$$\alpha_g = 22.8 + 0.38x \quad [10^{-6} K^{-1}] \quad (4.17.)$$

a u intervalu koncentracija od 50 % do 90 % $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$

$$\alpha_g = 32.6 + 0.12 x \quad [10^{-6} \text{ K}^{-1}] \quad (4.18.)$$

Faktori korelacije ovih zavisnosti iznose 0.974 i 0.995, respektivno.

Modelirani analitički izrazi za termički koeficijent linearne ekspanzije viskozno-plastične faze α_ℓ ispitivanih stakala su:

$$\alpha_\ell = 17.9 + 1.80 x \quad [10^{-6} \text{ K}^{-1}] \quad (4.19.)$$

za interval koncentracija od 0 do 35% $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$, a za interval koncentracija od 50 do 90 % $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$,

$$\alpha_\ell = 60.6 + 0.93 x \quad [10^{-6} \text{ K}^{-1}] \quad (4.20.)$$

sa odgovarajućim faktorima korelacije od 0.997 za oba izraza.

Metodom najmanjih kvadrata se došlo do sličnih relacija i za karakteristične temperature u oblasti fazne transformacije omekšavanja. Za temperaturu omekšavanja T_g dobijeni su sledeće koncentracione zavisnosti:

$$T_g = 464 - 2.46 x \quad [\text{K}] \quad \text{za } 0 \leq x \leq 35 \quad (4.21.)$$

$$T_g = 399 - 0.75 x \quad [\text{K}] \quad \text{za } 50 \leq x \leq 90 \quad (4.22.)$$

a za temperaturu početka deformisanja materijala usled sopstvene težine T_o :

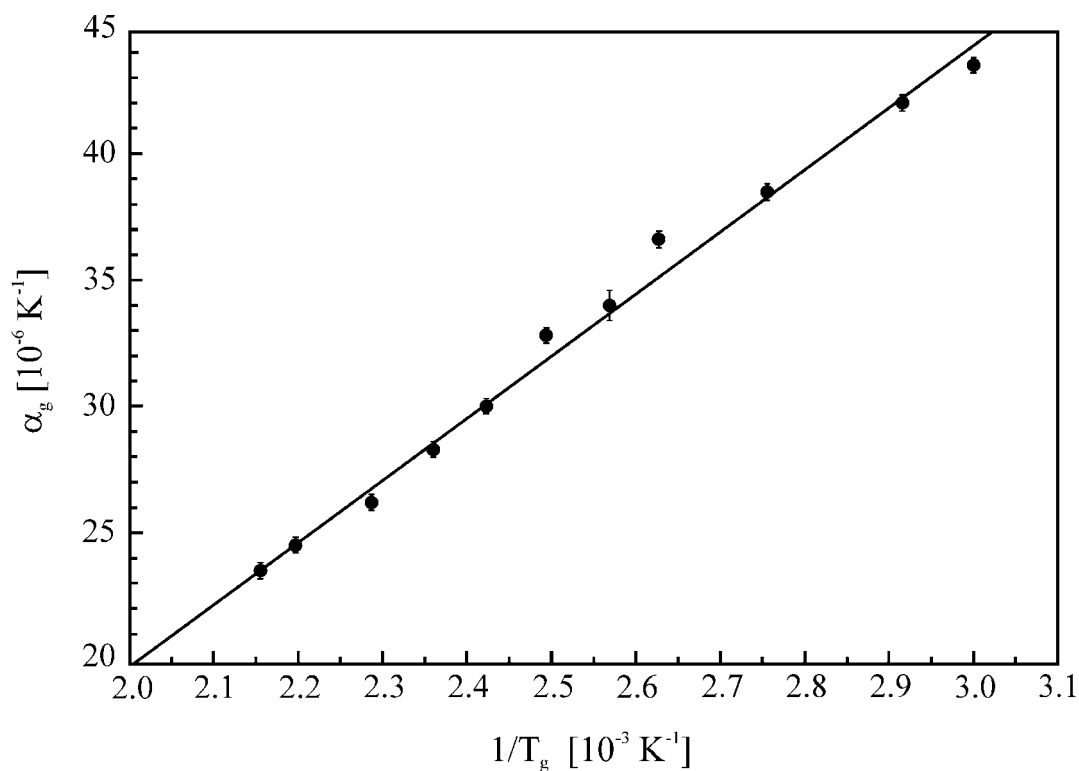
$$T_o = 481 - 2.61 x \quad [\text{K}] \quad \text{za } 0 \leq x \leq 35 \quad (4.23.)$$

$$T_o = 410 - 0.78 x \quad [\text{K}] \quad \text{za } 50 \leq x \leq 90 \quad (4.24.)$$

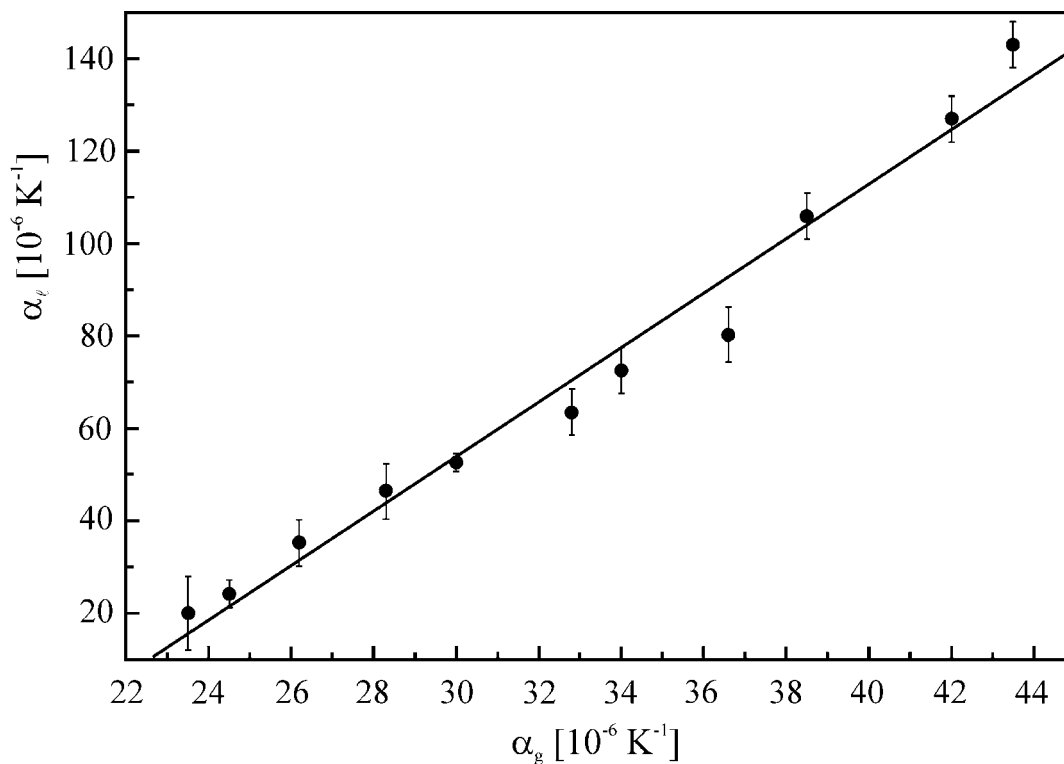
Odgovarajući faktori korelacije kreću se u intervalu od 0.993 do 0.998.

Ovi izrazi omogućavaju uspešnu procenu očekivanih vrednosti ovih značajnih veličina pri sintezi novih materijala unutar definisanog intervala koncentracija.

Na slici 4.29. prikazana je veza između koeficijenata linearnog širenja α_g i temperature omekšavanja T_g za stakla u ispitivanom sistemu. Dobijena zavisnost jasno ukazuje na linearnost između koeficijenta termičkog širenja α_g i recipročne vrednosti temperature T_g . Ovo je u saglasnosti sa poznatom empirijskom zavisnošću: $\alpha_g \cdot T_g = \text{const.}$ [1].



Slika 4.29. Korrelacija između koeficijenta linearnog širenja α_g i temperature omekšavanja T_g za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$



Slika 4.30. Korrelacija između koeficijenta linearnog širenja viskozno-plastične faze α_v i staklaste faze α_g za stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

Na slici 4.30.prikazana je zavisnost između koeficijenata α_ℓ i α_g . Linearnost ove funkcije $\alpha_\ell = f(\alpha_g)$ koja je zapažena kod mnogih organskih i neorganskih stakala [101], se takođe ispoljava i kod stakala ovog sistema. Ovo je potvrda relacije 4.11., tj. da je odnos koeficijenata termičkog širenja u čvrstoj i viskoznoplastičnoj fazi α_ℓ/α_g jedino funkcija Poasonovog koeficijenta μ [99] koji je približno konstantan za stakla istog sistema, tj. iste strukturne kompozicije.

Za ispitivana halkogenidna stakla, izračunati su srednji koordinacioni brojevi, koeficijent β (prema relaciji 4.16.) i vrednosti temperatura omekšavanja koristeći relacije (4.14.) i (4.15.). U Tabeli 4.5. su uporedo prikazane i eksperimentalno određene vrednosti temperatura T_g metodom dilatometrijske analize.

Tabela 4.5. Vrednosti za temperature ostakljavanja $T_{gexp.}$, T_g^* (po relaciji 4.14.) i

T_g^{**} (po relaciji 4.15.) i srednji koordinacioni brojevi za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

x [mol % $AsS_{0.5}Te_{0.5}I$]	$\langle r \rangle$	$T_{gexp.}$ [K]	T_g^* [K]	T_g^{**} [K]
0	2.40	464.0 ± 2.0	464.0	461.7
5	2.38	455.2 ± 0.5	449.4	449.0
10	2.36	437.3 ± 0.4	435.3	436.8
15	2.34	423.7 ± 1.0	421.2	424.9
20	2.32	412.7 ± 1.1	408.3	414.4
25	2.3	400.9 ± 0.3	394.8	403.5
30	2.28	389.3 ± 1.8	383.0	394.1
35	2.26	380.7 ± 2.0	370.9	384.7

Napomena:

T_g^* je temperatura ostakljavanja određena koristeći empirijsku relaciju (4.14.) koju je predložio Tanaka [108].

T_g^{**} je temperatura ostakljavanja određena iz relacije (4.15.) koja predstavlja Gibbs-di Marzio zakon [111,112].

Koeficijent β je karakteristika sistema i u ovom slučaju iznosi $\beta = 0.910$. Naime, ispitivani sistem sastoji se od pet polaznih elemenata a to su: As, S, Se, Te i I. Kao što je već ranije spomenuto, sumiranje u izrazu 4.16. se vrši samo za one atome koji ne grade lančanu strukturu odnosno čiji je koordinacioni broj različit od 2. Pošto su koordinacioni brojevi tj. valence atoma S, Se i Te upravo jednake 2, sumiranje je u ovom slučaju vršeno samo za atome As i I (čiji su koordinacioni brojevi 3 i 1 respektivno). Koeficijent β će za ispitivani sistem biti :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} \cdot \ln \left[\frac{3}{2} \right] + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot \ln \left[-\frac{1}{2} \right] = 0.910 \quad (4.25.)$$

Kao što se iz tabele 4.5. vidi srednji koordinacioni brojevi uzoraka sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ su ispod vrednosti 2.7 koja se javlja kao granična u izrazima (4.14) i (4.15.). Dakle, moglo se pristupiti izračunavanju temperature omekšavanja T_g po izrazima koje su dali Tanaka i Gibbs-diMarzio. Eksperimentalno određene vrednosti T_g -a metodom dilatometrijske analize za niz uzoraka su u relativno dobroj saglasnosti (razlikuju se za nekoliko K) sa vrednostima koje proizilaze iz gore pomenutih empirijskih relacija sa halkogenidna stakla. Ovo može biti jedna od potvrda uspešne sinteze ovih materijala.

Srednji kordinacioni broj je veličina koja karakteriše strukturu stakla. Naime, kao što je to već u uvodnom delu napomenuto, $\langle r \rangle$ zavisi od vrste atoma u sastavu stakla (tj. njihovih kovalentnih koordinacionih brojeva) i udela pojedinih komponenti u jednom složenom sistemu. Između T_g i $\langle r \rangle$ je uspostavljena empirijska korelacija. Sa porastom srednjeg koordinacionog broja raste i temperatura omekšavanja, tj. i jedna i druga veličina odražavaju čvrstinu povezanosti strukturne matrice stakla.

Ova korelacija zapažena je i u ispitivanom sistemu. Naime, sa povećanjem procentualnog udela strukturnog elementa $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ dolazi do smanjenja i $\langle r \rangle$ i temperature omekšavanja, tj. kao što je već rečeno, dolazi do opadanja termičke stabilnosti stakala odnosno smanjenja čvrstine povezanosti strukturnih motiva u ovom složenom halkogenidnom staklu.

5. SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE

5.1. TRANSPARENCIJA U OBLASTI KRATKOTALASNE GRANICE

Amorfni halkogenidni materijali poseduju, po pravilu, značajnu transparentiju u vidljivom i IC spektralnom regionu. Tako, na primer, za stakla na bazi arsen-sulfida pokazano je da oblast relativno visoke propustljivosti obuhvata interval od 0.5 do 12 μm , na bazi arsen-selenida od 0.7 do 14 μm , a na bazi arsen-telurida od 1.2 do 25 μm [34].

Kao i kod drugih osobina, i ovde je veoma važan takozvani efekat strukturno-tehnološke modifikacije [11]. Naime, radi se o tome da se variranjem sastava ili uslova sinteze kod HSP pri istoj kombinaciji polaznih komponenti mogu dobiti materijali željenih optičkih osobina (apsorpcionog koeficijenta α , koeficijenta transparentije T, koeficijenta refleksije R, indeksa refrakcije n). To daje nove mogućnosti u oblasti praktične primene ovih materijala.

Sušinska razlika u strukturi amorfnih i kristalnih čvrstih tela dovodi do njihovog različitog apsorpcionog spektra. Transparentija u oblasti većih talasnih dužina kod stakala se smanjuje usled višefononske apsorpcije. Apsorpcioni višefononski spektar je izraženiji nego kod kristala jer se zbog neuređenosti skidaju neke zabrane u izbornim pravilima. Transparentija u oblasti manjih talasnih dužina ograničena je apsorpcijom usled elektronskih prelaza iz valentne zone u provodnu zonu. Ta tzv. kratkotalasna granica transparentije naziva se apsorpciona granica i odgovara širini optički zabranjene zone [1].

Prostiranje elektromagnetnog zračenja kroz neku sredinu, u opštem slučaju, zavisi kako od sastava i strukture same sredine, tako i od spoljašnjih parametara. Osnovne relacije za proračun nekih optičkih konstanti u kristalnim materijalima, mogu se uz eventualne korekcije, primenjivati i u amorfim sistemima.

U aproksimaciji normalnog upadnog snopa elektromagnetnog zračenja za slučaj višestruke refleksije na uzorku konačne debljine (d), refleksija R , transparentija T i apsorpcija A se definišu [1]:

$$R = \frac{I_R}{I_o} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.1)$$

$$T = \frac{I_T}{I_o} = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.2)$$

$$A = \frac{I_A}{I_o} = (1-r) \frac{1-e^{-\alpha d}}{1-r e^{-\alpha d}} \quad (5.3)$$

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.4)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi n k}{\lambda_o} \quad (5.5)$$

gde je α – koeficijent apsorpcije; r – koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji; n – indeks prelamanja; k – indeks apsorpcije; λ_o – talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji ν ; I_A , I_R , I_T su apsorbovani, reflektovani i propušteni deo, respektivno, upadnog elektromagnetnog zračenja I . Veličina k praktično ne utiče na veličinu r , ako je ispunjeno da je $k \leq 0.1$, tj. $\alpha \lambda \leq 1$.

Za veoma male vrednosti α ($\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$), može se smatrati da je apsorpcija jednaka nuli ($A=0$), pa će izrazi za refleksiju i transparentiju imati oblik:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1} \quad T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (5.6)$$

Ako je $\alpha d > 1$, tada se iz jednačine (5.1) dobija da je $R=r$, odnosno da nestaje udeo vezan za višestruku refleksiju zbog jake apsorpcije u uzorku, te je :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5.7)$$

Iz prethodnog izraza, a na osnovu eksperimentalnih podataka o transparentnosti T i refleksiji $R=r$, može se izračunati α .

Ukoliko je vrednost indeksa prelamanja n poznata veličina (veličina k se može zanemariti pri $\lambda < 10 \mu\text{m}$ i $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$), na osnovu relacije (5.6) apsorpcioni koeficijent se može izraziti u obliku:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4 T^2 R^2}}{2 T} \quad (5.8)$$

U literaturi se daleko češće koriste približni izrazi za transparentnost [118], odnosno za koeficijent apsorpcije, s obzirom da je $e^{-2\alpha d} \ll e^{-\alpha d}$, pa se dobija:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (5.9)$$

Ukoliko se radi o materijalima sa malim koeficijentom refleksije i velike transparentnosti, može se iskoristiti i sledeća aproksimativna relacija [1]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (5.10)$$

Na ovaj način se, samo eksperimentalnim merenjem transparentnosti na uzorcima o obliku planparalelnih pločica dovoljno male debljine, mogu dobiti veličine apsorpcionih koeficijenata ispitivanog materijala.

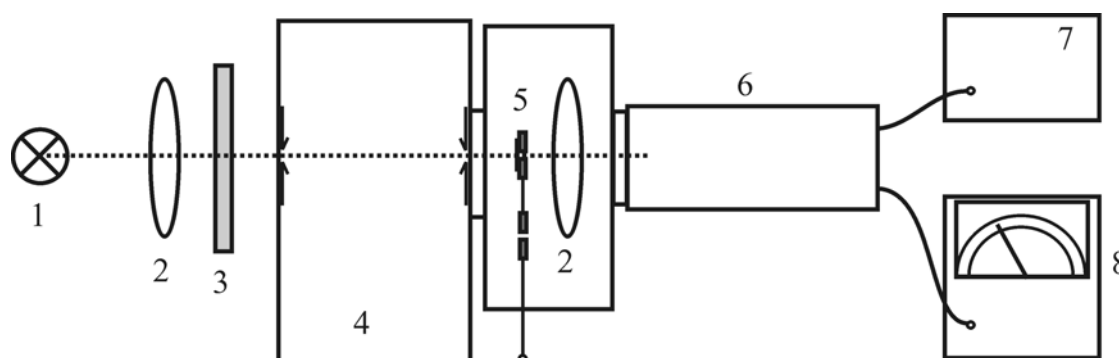
Polazeći od toga, od sintetisanih stakala pripremljene su visokopolirane planparalelne pločice kako bi poslužile kao objekat u eksperimentima za određivanje transparentnih karakteristika uzoraka iz ispitivane serije. Komadi masivnih uzoraka (koji su prethodno prošli kontrolu optičkim mikroskopom zbog eventualnih nehomogenosti i defekata) mehanički su obrađivani abrazivnim prahovima (karborundum) različite krupnoće zrna (od 260 do 28 μm). Odgovarajuća forma uzoraka je dobijena uz pomoć specijalnog držača u čijoj se osnovi nalazi metalni cilindar koji služi kao nosač uzorka. Završno poliranje do visokog ogledalskog sjaja izvedeno je pomoću praha Al_2O_3 , veličine zrna 0.3 μm na svilenj tkanini. Debljine na ovaj način pripremljenih pločica date su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Debljine planparalelnih pločica za merenja spektara
transparencije na staklima sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

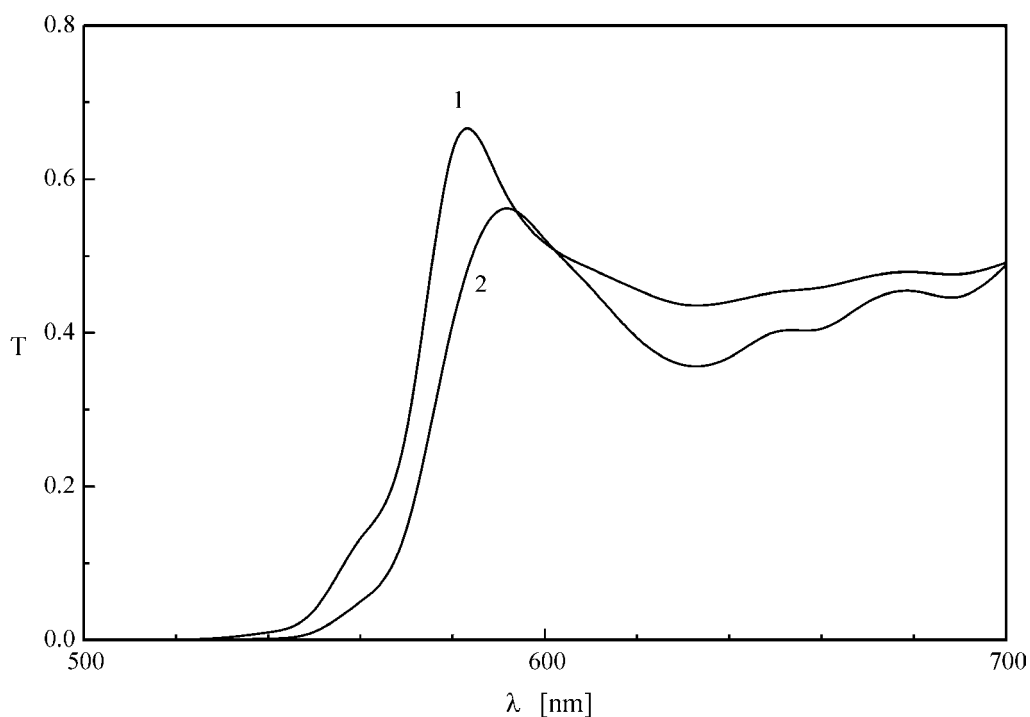
	debljine pločica za stakla $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ [mm]							
	x=0	x=5	x=10	x=15	x=20	x=25	x=30	x=35
d_1 [mm]	0.35	0.53	0.46	0.37	0.29	0.59	0.24	0.24
d_2 [mm]	0.14	0.47	0.32	0.14	0.21	0.41	0.22	0.13
d_3 [mm]		0.19	0.25	0.10	0.145	0.31	0.13	
d_4 [mm]			0.18			0.16		

Za merenje spektra transparencije uzoraka u opsegu od 400÷1000 nm korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 5.1. Kao izvor svetlosti korišćena je sijalica sa volframovin vlaknom, monohromator je bio SPM2 (Carl Zeiss Jena) sa optičkom rešetkom (650 zarezova po mm), u oblasti talasnih dužina od 400–600 nm apsorpcioni filter je bio VG5, dok je za oblast 600–1000 nm korišćen filter OG5. Fotomultiplikator EMI 9684B (fotokatoda S-20) je bio priključen na izvor visokog napona, dok je fotostruja merena odgovarajućim DC multimetrom PHILIPS RM 2436/06.

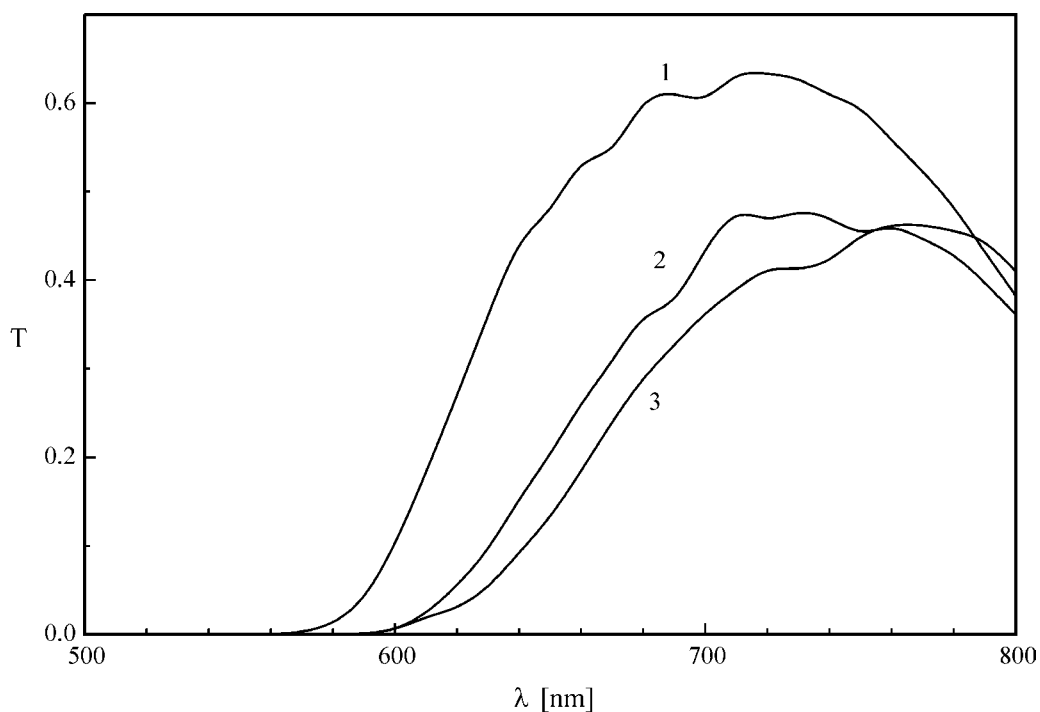
Na slikama 5.2.–5.9. prikazani su spektri transparencije stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u blizini apsorpcione granice.



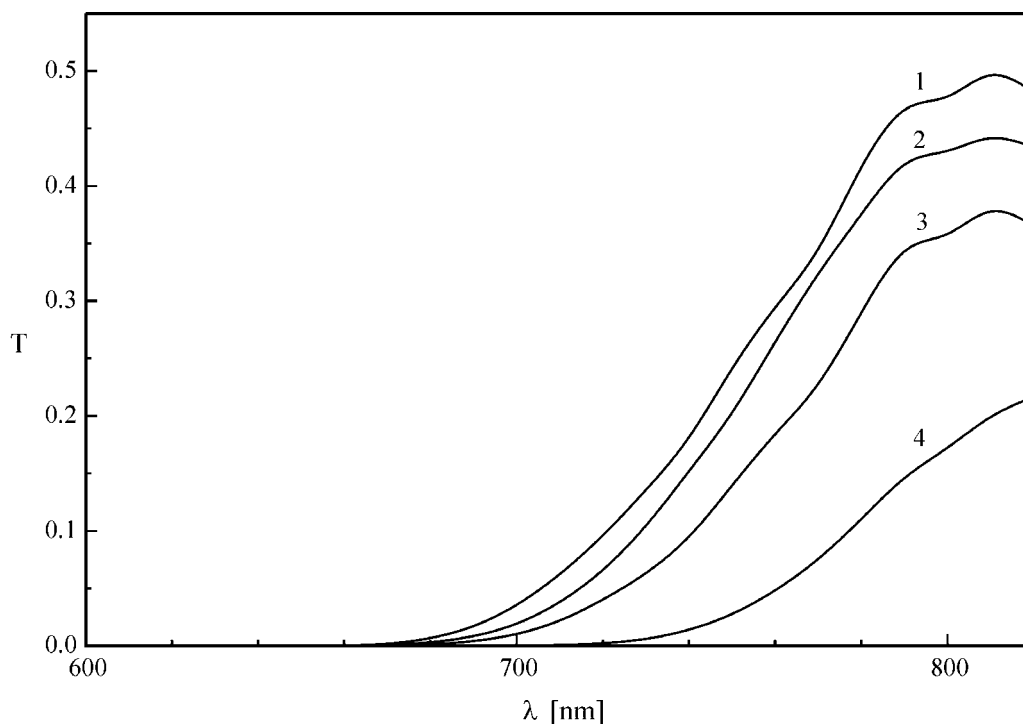
Slika 5.1. Aparatura za merenje spektara transparencije u intervalu $\lambda=400-1000$ nm
1 – izvor zračenja; 2 – kondenzorska sočiva; 3 – filter;
4 – monohromator; 5 – držač uzoraka; 6 – fotomultiplikator;
7 – izvor visokog napona; 8 – merač fotostruje.



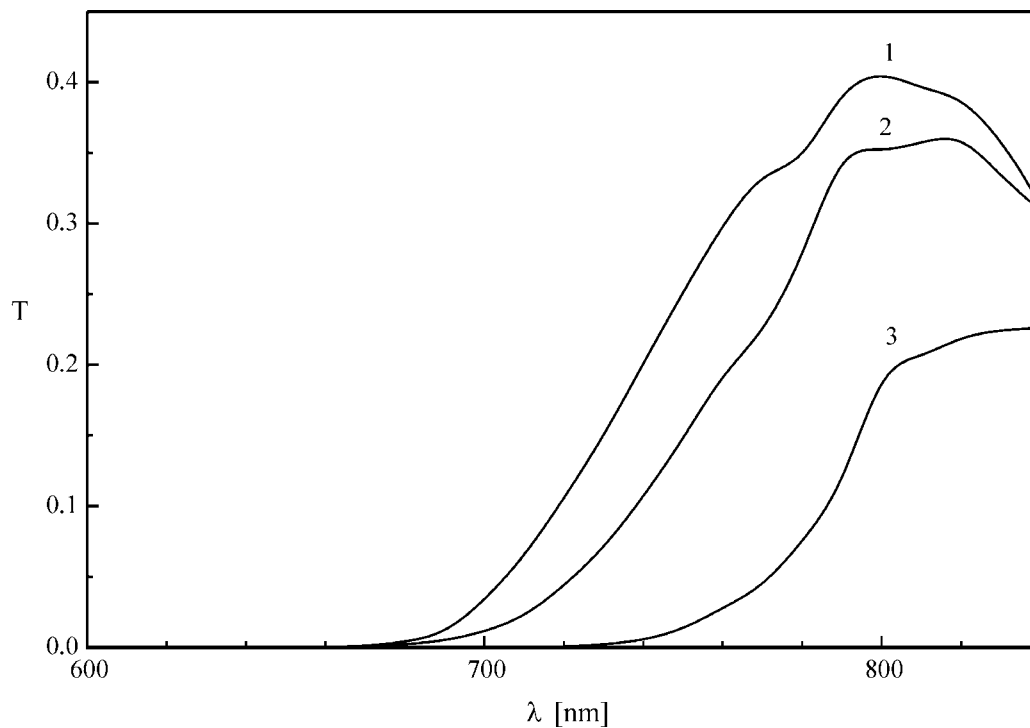
Slika 5.2. Spektar transparentnosti za staklo As_2S_3 u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.14$ mm; 2 – $d=0.35$ mm.



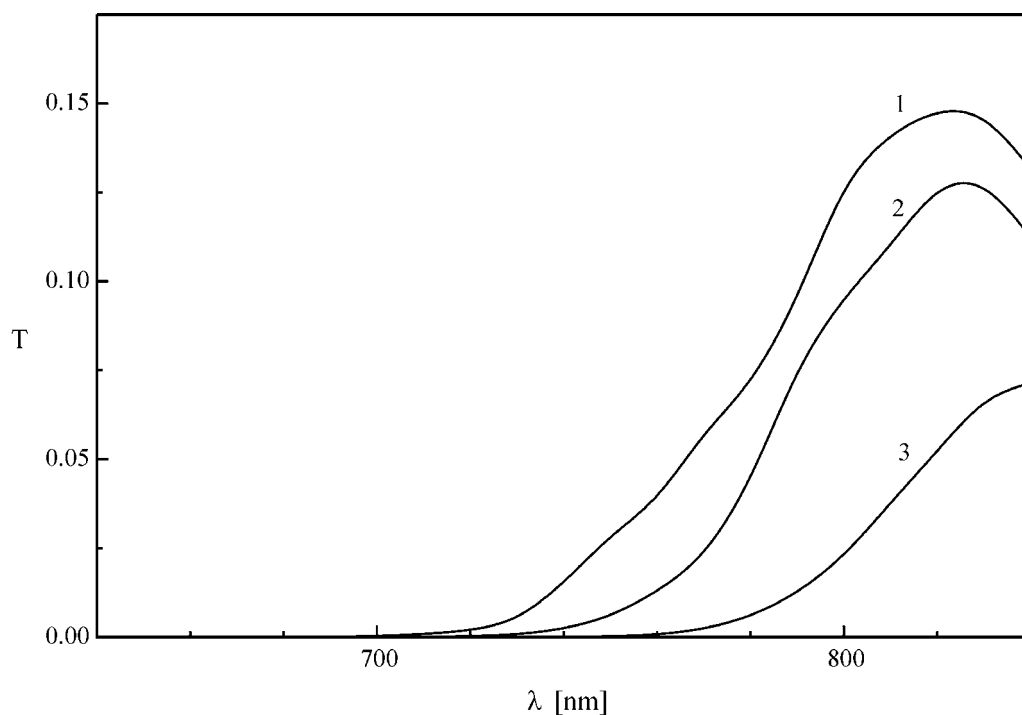
Slika 5.3. Spektar transparentnosti za staklo $(As_2S_3)_{95}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_5$ u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.19$ mm; 2 – $d=0.47$ mm; 3 – $d=0.53$ mm.



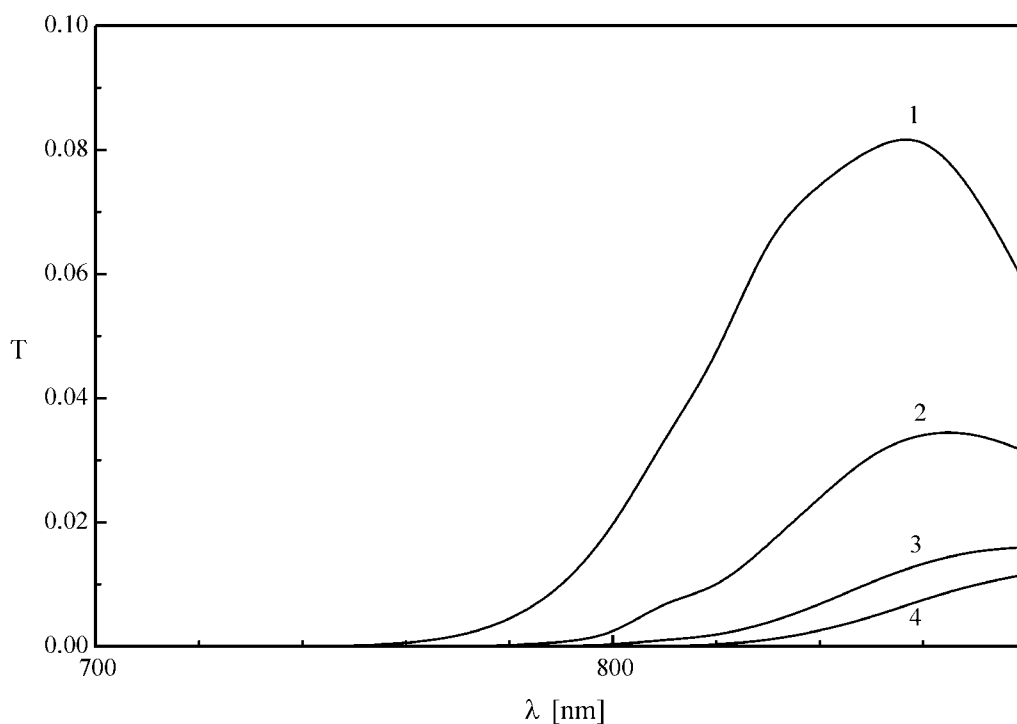
Slika 5.4. Spektar transparentnosti za staklo $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ u vidljivom delu spektra
 1 – $d=0.18$ mm; 2 – $d=0.25$ mm; 3 – $d=0.32$ mm; 4 – $d=46$ mm.



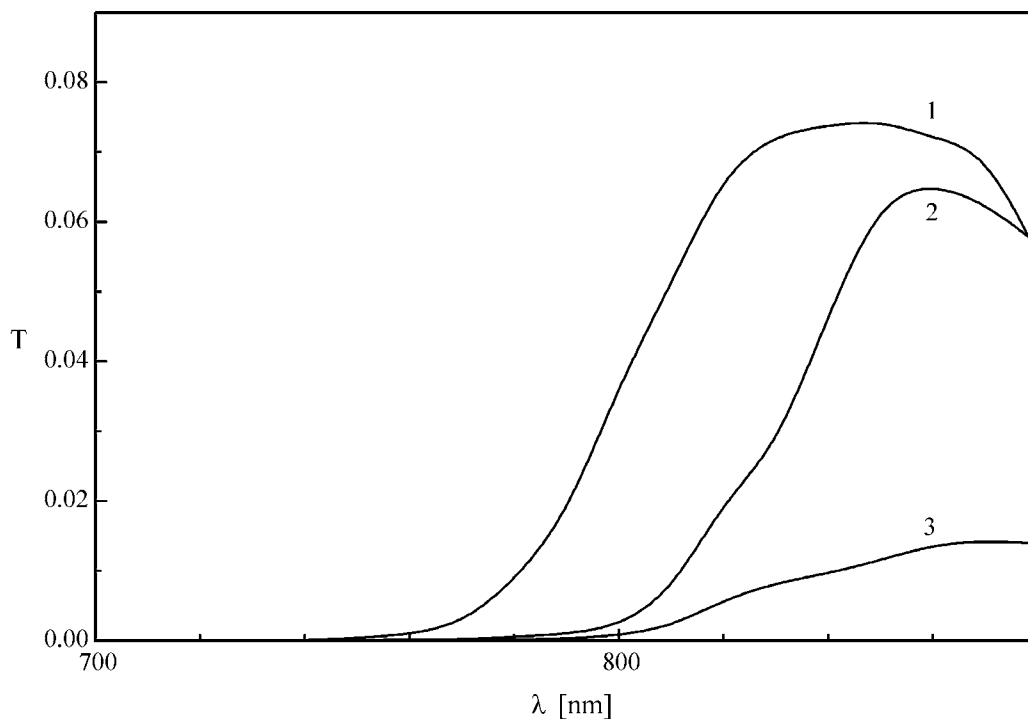
Slika 5.5. Spektar transparentnosti za staklo $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$ u vidljivom delu spektra
 1 – $d=0.10$ mm; 2 – $d=0.14$ mm; 3 – $d=0.37$ mm.



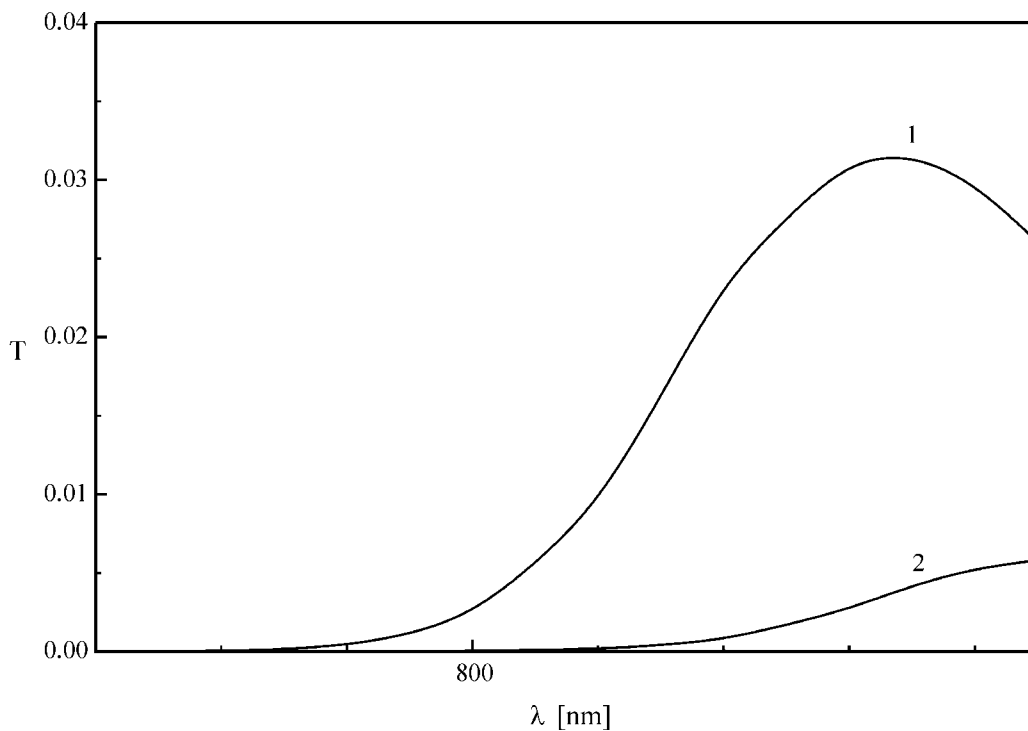
Slika 5.6. Spektar transparenćije za staklo $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$ u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.145$ mm; 2 – $d=0.21$ mm; 3 – $d=0.29$ mm.



Slika 5.7. Spektar transparenćije za staklo $(As_2S_3)_{75}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{25}$ u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.1$ mm; 2 – $d=0.14$ mm; 3 – $d=0.37$ mm.



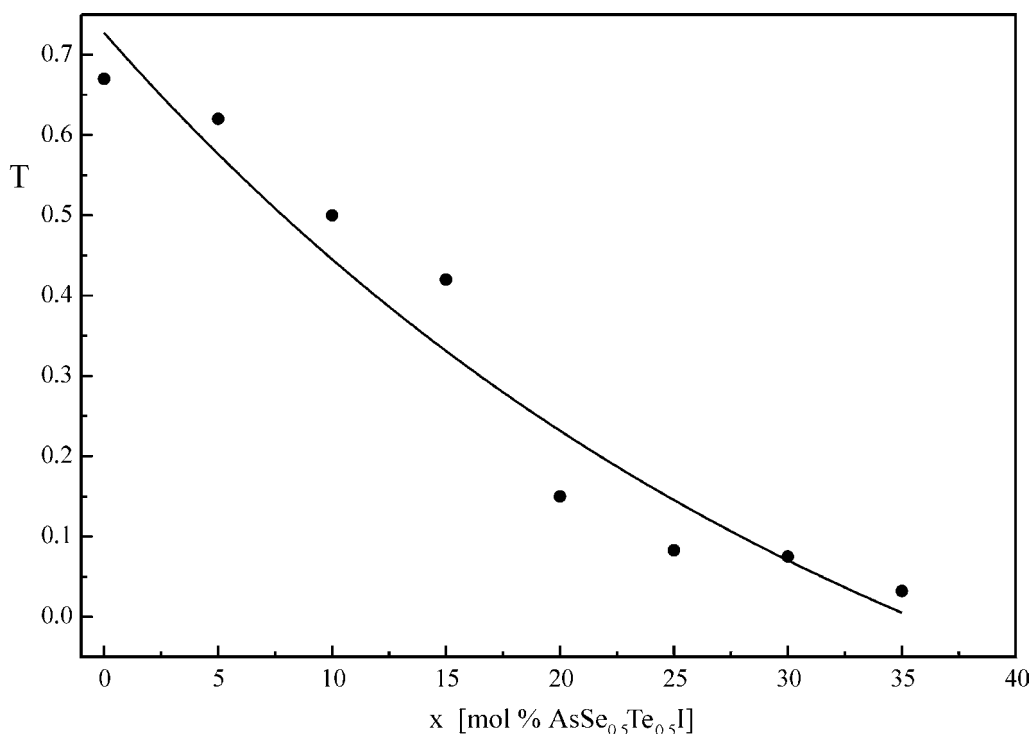
Slika 5.8. Spektar transparentnosti za staklo $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.13$ mm; 2 – $d=0.22$ mm; 3 – $d=0.24$ mm.



Slika 5.9. Spektar transparentnosti za staklo $(As_2S_3)_{65}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{35}$ u vidljivom delu spektra
1 – $d=0.13$ mm; 2 – $d=0.24$ mm.

Već i površna analiza dobijenih spektara ukazuje da se transparentnija jasno menja sa sastavom stakala. Uočava se smanjenje transparentnije uzoraka ovog sistema u ispitivanoj koncentraciji dopirane komponente (od 0 do 35 mol %) sa povećanjem sadržaja strukturnog elementa sa telurom u svom sastavu.

Naime, za najmanje debljine pločica uzoraka ispitivanog sistema (koje su iznosile od 0.10 mm do 0.19 mm), maksimalna transparentnija se menja i intervalu od 3.2 % za uzorak sa $x=35$ mol % ($\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$) do 67 % za uzorak sa $x=0$ mol % ($\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$), tj. As_2S_3 što je i prikazano na slici 5.10.



Slika 5.10. Koncentraciona zavisnost transparentnije u vidljivom delu spektra stakala sistema $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$ (za najmanje debljine uzoraka)

5.2. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE

Kod većine amorfni sredina spektri optičke apsorpcije izmereni u oblasti granice transparentije karakterišu se pojavom izduženog eksponencijalnog repa. Temperaturna zavisnost položaja ove granice potčinjava se tzv. “staklastom” ili modifikovanom pravilu Urbaha [119, 120]. U saglasnosti sa datim pravilom nagib kraja optičke apsorpcije stakala, za razliku od kristala, sa rastom temperature se ne menja i postoji njegov paralelni pomak u oblasti nižih energija [120].

Danas je opšteprihvaćeno [119–122] da je formiranje Urbahovog praga kod kristalnih i nekristalnih materijala povezano sa opštom strukturnom neuređenošću prisutnom u sistemu. Smatra se da “modifikovano Urbahovo pravilo” ukazuje na dominantnu ulogu statičke razuređenosti u amorfnoj matrici. Međutim, pojava temperaturnog pomeranja apsorpcionog kraja ukazuje na određen uticaj toplotne (dinamičke) neuređenosti u staklima [123]. U radu [124], uz korišćenje pretpostavke o ekvivalentnosti statičkog i dinamičkog tipa neuređenosti u atomskoj rešetki, bilo je pokazano da su “kristalna” i “staklasta” modifikacija Urbahovog pravila granični slučajevi opšte eksponencijalne zavisnosti koeficijenta apsorpcije u oblasti UV kraja. Pomenuta zavisnost je data sledećim izrazom [124, 125]:

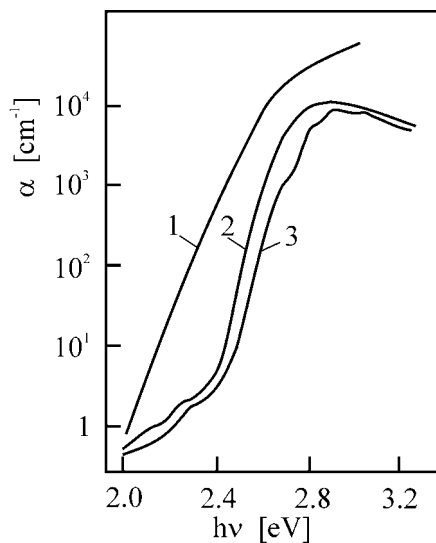
$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(T)}{E_0(T, x)}\right) \quad \alpha_0 = \text{const.} \quad (5.11.)$$

gde je $h\nu$ - energija fotona, a $E_g(T)$ – širina zabranjene zone koja je funkcija temperature. Funkcija $E_0(T, x)$ je mera postojeće neuređenosti u sistemu. U opštem slučaju ona odražava udeo dinamičke (toplotni fononi) i statičke (“zamrznuti” fononi) neuređenosti zbog pomeranja u atoma iz njihovog ravnotežnog položaja [126]:

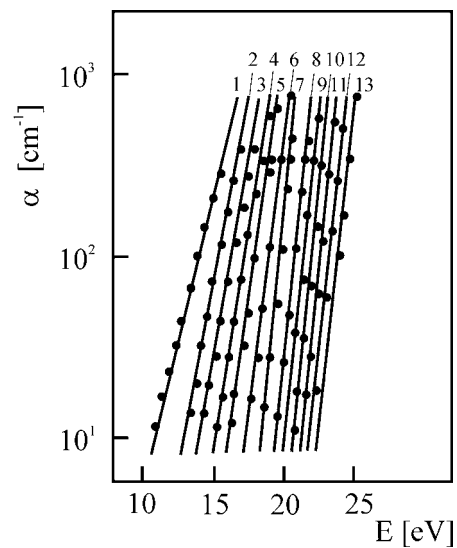
$$E_0(T, x) = k(u_T^2 + u_x^2) \quad (5.12)$$

x – geometrijski parametar materijala, koji se koristi za karakterizaciju statičke neuređenosti; $\langle u^2 \rangle_T$ – srednja vrednost kvadrata pomeranja atoma prouzrokovanog toplotnim efektima; $\langle u^2 \rangle_x$ – srednja vrednost kvadrata pomeranja atoma prouzrokovanih “zamrznutim” fononima; k – konstanta deformacionog potencijala drugog reda.

Na slici 5.11. je prikazan kraj optičke apsorpcije staklastog i kristalnog As_2S_3 , a na slici 5.12. temperaturna zavisnost kraja optičke apsorpcije amorfno As_2S_3 . Zavisnost koeficijenta apsorpcije α od energije fotona $\hbar\omega$, kako u kondenzovanom tako i u tečnom stanju, za vrednosti $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$, opisuje se eksponencijalnim zakonom i može biti izražena ranije pomenutim Urbahovim pravilom.

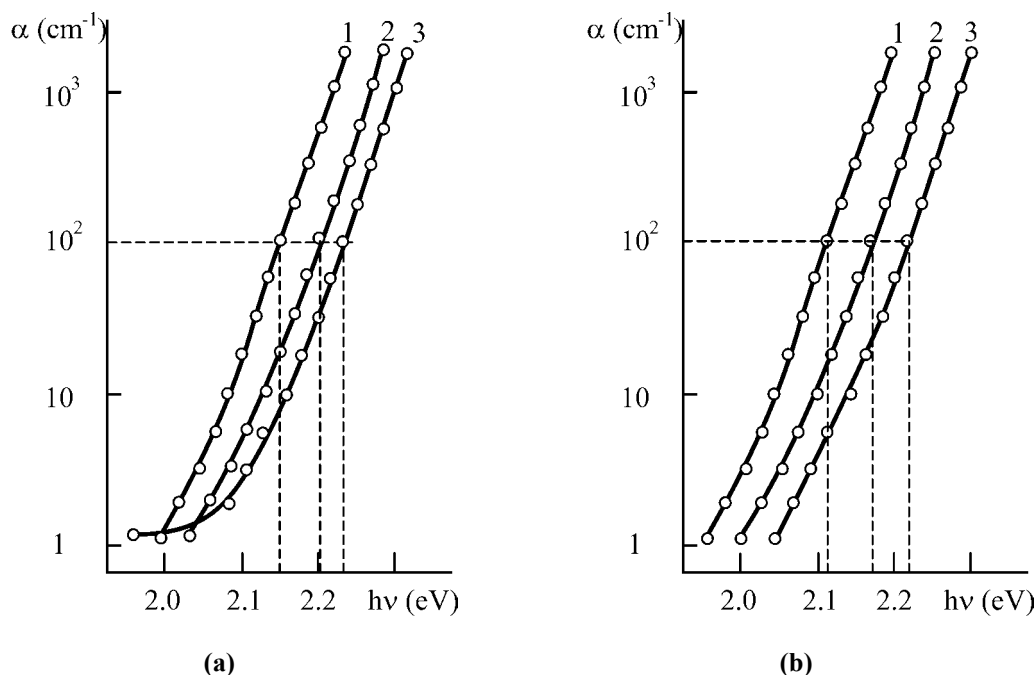


Slika 5.11. Kraj optičke apsorpcije staklastog (1) i kristalnog As_2S_3 (2 - $E \parallel c$; 3 - $E \perp c$).



Slika 5.12. Temperaturne zavisnosti kraja optičke apsorpcije As_2S_3 . Krive 1→13 odgovaraju temperaturama od 863 K→77 K.

Suštinske izmene su primećene kod optičkih parametara staklastog As_2S_3 pri varijaciji uslova njegove sinteze. Kao ilustracija mogu poslužiti rezultati dati na slici 5.13. [50]. Prikaz pod a) ilustruje promenu ponašanja koeficijenta apsorpcije za stakla istog sastava ali dobijena u procesima koji su izvođeni do identične maksimalne temperature sinteze, ali je hlađenje ostvareno različitim maksimalnim brzinama, dok grafik pod b) ilustruje rezultate na staklastom As_2S_3 dobijenom u tri procesa koja su imala različite maksimalne temperature, ali je brzina hlađenja bila ista. Jasno se zapaža da se kraj sopstvene apsorpcije staklastog As_2S_3 pomera u oblast većih vrednosti energije pri povećanju kako maksimalne temperature rastopa (T_s), tako i brzine njegovog hlađenja (v).



Slika 5.13. Kraj optičke apsorpcije staklastog As_2S_3 .

(a) $T_s=1120$ K: 1 – $v=0.01$ K/s; 2 – $v=1.5$ K/s; 3 – $v=150$ K/s.

(b) $v=0.01$ K/s: 1 – $T_s=870$ K; 2 – $T_s=1120$ K; 3 – $T_s=1370$ K.

Širina zabranjene zone ili gep (E_g) je jedan od fundamentalnih parametara svakog poluprovodnika. Nasuprot kristalnim poluprovodnicima, gep kod amorfni poluprovodnika nije precizno definisan [127]. Naime, elektronski energijski spektar neuređenih sistema sastoji se iz pojaseva delokalizovanih i lokalizovanih stanja koja se po analogiji sa energijskim spektrom kristala nazivaju dozvoljena i zabranjena (pseudozabranjena) zona. Osnovna karakteristika svih modela zonske strukture je pojava repova na krajevima provodne i valentne zone u kojima su energijska stanja lokalizovana [128, 129], o čemu će biti više reči u poglavlju o električnim osobinama. Uobičajeno je da se granica između lokalizovanih i delokalizovanih elektronskih stanja označava kao E_V i E_C . Razlika između E_C i E_V je zona koja približno odgovara dvostrukoj vrednosti energije aktivacije elektroprovodljivosti.

Granicu intervala transparentije neuređenih sistema u oblasti kratkih talasa predstavlja apsorpcija do koje dolazi usled prelaza elektrona iz valentne zone u provodnu zonu. Pošto se radi o optičkom pobuđivanju nosilaca, ova kratkotalasna granica odgovara širini optički zabranjene zone - E_g^{opt} .

Zabranjena zona po pokretljivosti¹ kod mnogih amorfnih poluprovodnika odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent optičke apsorpcije ima vrednost oko 10^4 cm^{-1} odnosno 10^3 cm^{-1} ako se unese popravka za izmenu gepa elektropokretljivosti sa temperaturom. Ova vrednost se uzima kao karakteristična za određivanje E_g^{opt} prema tzv. metodu Štukea [130].

Širina optički zabranjene zone kod As_2S_3 iznosi od 2.1 do 2.2 eV [1]. Razlika u širini zabranjene zone za kristalni i amorfni As_2S_3 je relativno mala (približno 0.2 eV). To svedoči o bliskosti njihovih struktura i slabom uticaju neuređenosti na energijska stanja u krajevima zona.

Kad je reč o amorfnom As_2Se_3 , širina optički zabranjene zone je veća od širine zone određene iz električnih merenja. Koeficijent apsorpcije za staklasti As_2Se_3 pri $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ se eksponencijalno menja sa energijom fotona. Širina optički zabranjene zone pri sobnoj temperaturi dobijena ekstrapolacijom kraja sopstvene apsorpcije iznosi 1.76 eV [50]. U staklastom stanju koeficijent apsorpcije se potčinjava pravilu Urbaha i pri povećanju temperature zavisnost $\log \alpha$ od energije se paralelno pomera u oblast manjih energija.

U sistemu $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ autori [131] za zavisnost $E_g^\alpha(T)$ izdvajaju dve temperaturne oblasti. Prva je oblast $T < 260 \text{ K}$ u kojoj odsustvuju oštre izmene širine zabranjene zone sa izmenom temperature. U drugoj oblasti ($T > 260 \text{ K}$), postoje oštre promene u pomenutoj zavisnosti, koje se povezuju sa pomeranjem granice lokalizovana-delokalizovana stanja u “repu” lokalizovanih stanja u valentnoj zoni. U staklima $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ u niskotemperaturnoj oblasti, širina zabranjene zone se znatnije menja sa izmenom temperature pri povećanju sadržaja arsena. Moguće objašnjenje je da se raspodela i koncentracija lokalizovanih stanja u valentnoj zoni kod tih stakala određuje koncentracijom atoma As.

Kraj sopstvene apsorpcije za stakla sistema $\text{As}_x\text{Te}_{1-x}$ pomeren je u region manjih energija u poređenju sa njegovim položajem kod sulfidnih i selenidnih sistema. Širina optički zabranjene zone se uvećava sa povećanjem sadržaja arsena. Za sve sastave

¹ Nasuprot kristalnim poluprovodnicima, optički gep kod amorfnih poluprovodnika nije precizno definisan. Osnovna karakteristika svih modela zonske strukture je pojava repova na krajevima provodne i valentne zone u kojima su energijska stanja lokalizovana, o čemu će biti više reči u poglavlju o električnim osobinama. Uobičajeno je da se granica između lokalizovanih i delokalizovanih elektronskih stanja označava kao E_V i E_C . Kada energija nosilaca prolazi kroz graničnu vrednost dolazi do skokovite izmene pokretljivosti μ , a procep te veličine se određuje kao razlika $E_C - E_V$. Prema tome, energijski interval $E_C - E_V$ između valentne i provodne zone kod neuređenih sistema odgovara zabranjenoj zoni po pokretljivosti

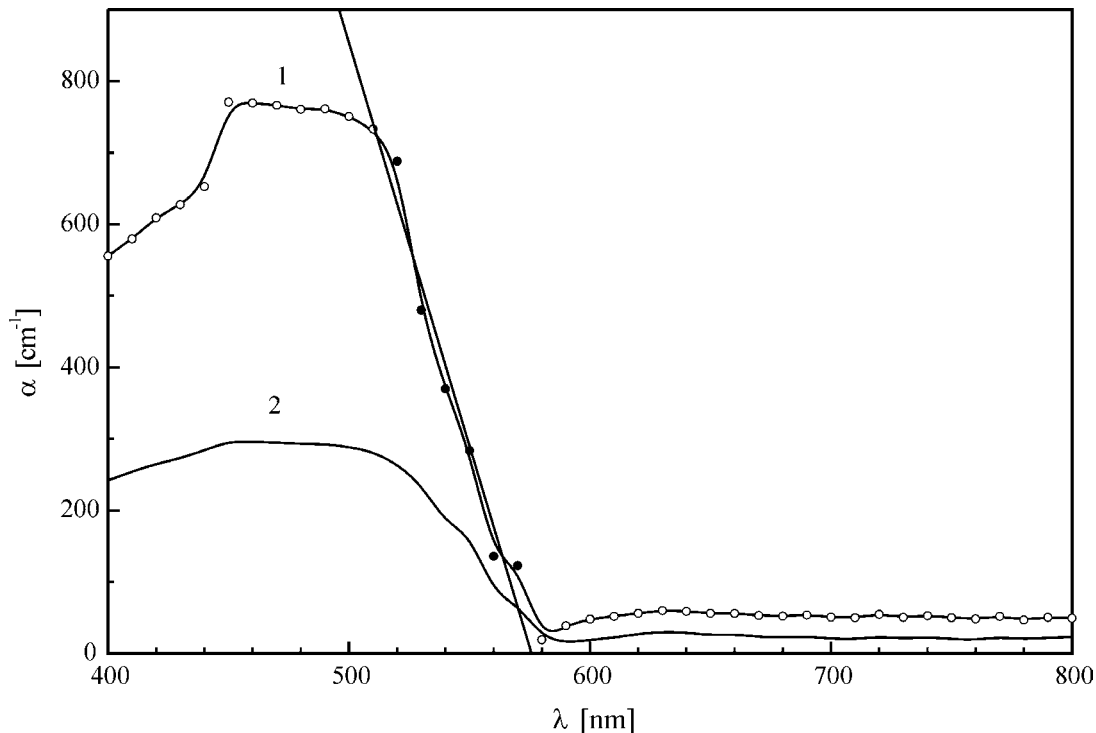
As_xTe_{1-x} , $E_g^\sigma < E_g^\alpha$, pri čemu ova razlika $E_g^\alpha - E_g^\sigma$ ne zavisi od odnosa arsena i telura u sastavu stakla i iznosi (0.27 ± 0.02) eV. To je povezano sa pomeranjem Fermi-nivoa u odnosu na sredinu zabranjene zone ka vrhu valentne zone [50].

Jedan od načina za određivanje širine optički zabranjene zone, koji je korišćen i u ovom radu, zasniva se na ekstrapolaciji linearnog dela apsorpcione krive u oblasti Urbahovog pravila. Presek ekstrapolisane zavisnosti sa apscisnom osom određuje kratkotalasnu granicu λ_g , na osnovu koje se korišćenjem relacije:

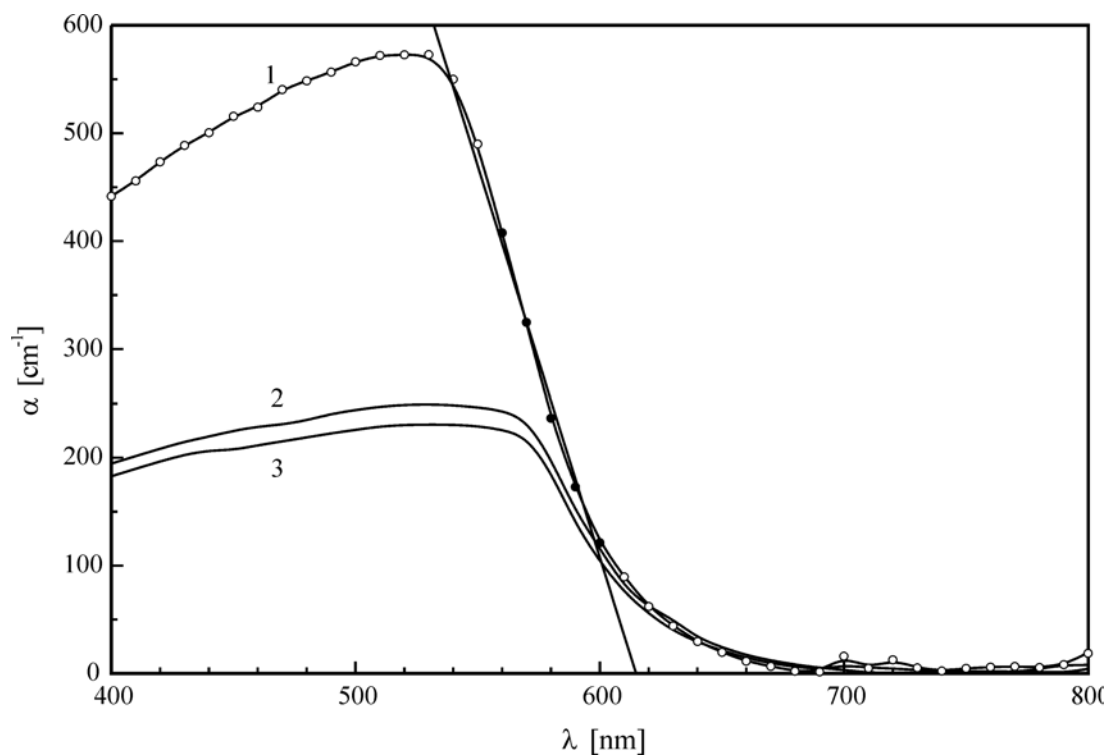
$$E_g^{opt} = h \cdot \frac{c}{\lambda_g} \quad (5.13.)$$

izračunava širina optički zabranjene zone.

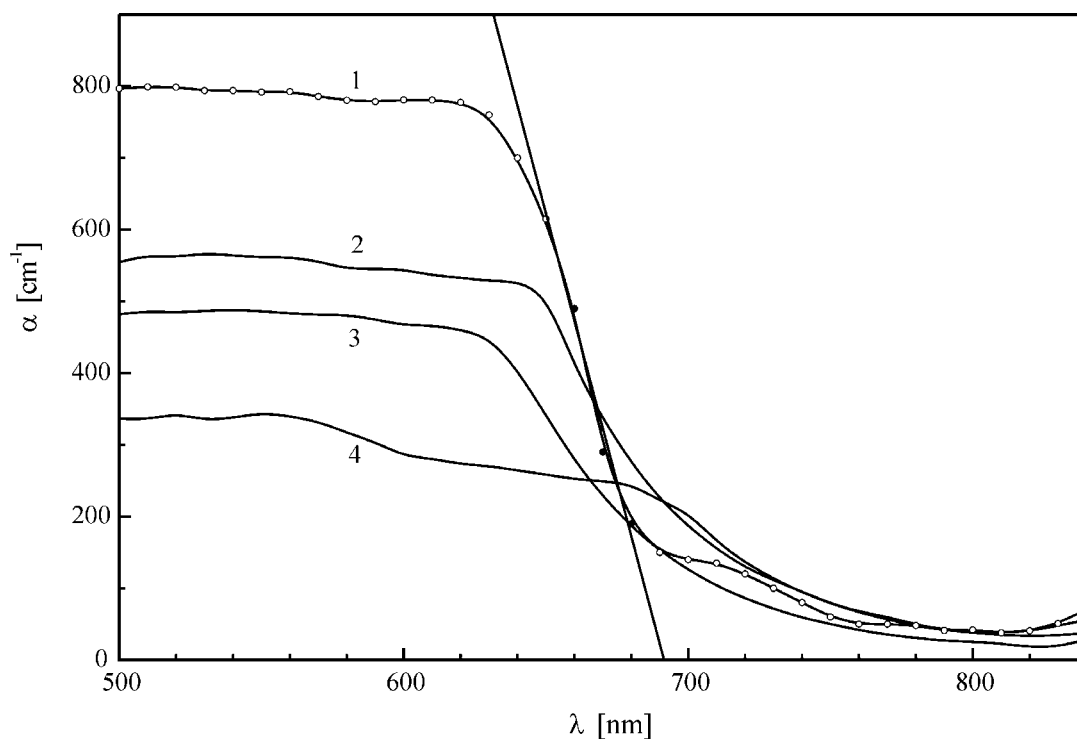
Na slikama 5.14–5.21. prikazana je zavisnost koeficijenta apsorpcije uzoraka ispitivanog sistema od talasne dužine u oblasti Urbahovog kraja. Koeficijent apsorpcije je računat na osnovu relacije (5.10).



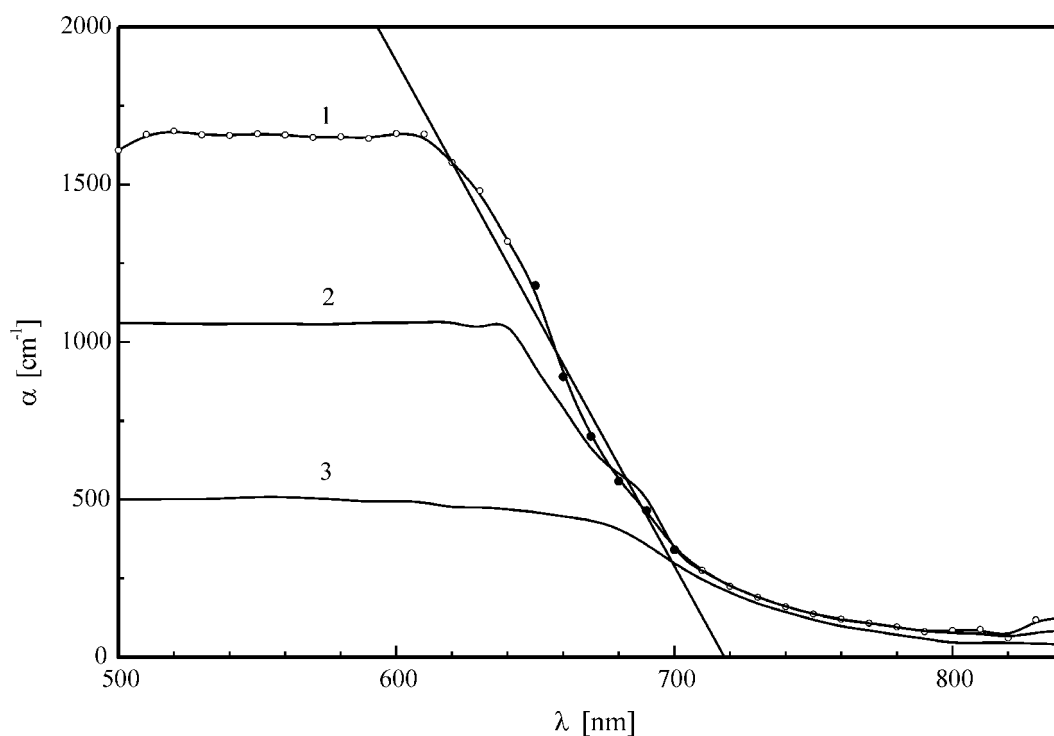
Slika 5.14. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo As_2S_3
1 – $d=0.14$ mm; 2 – $d=0.35$ mm.



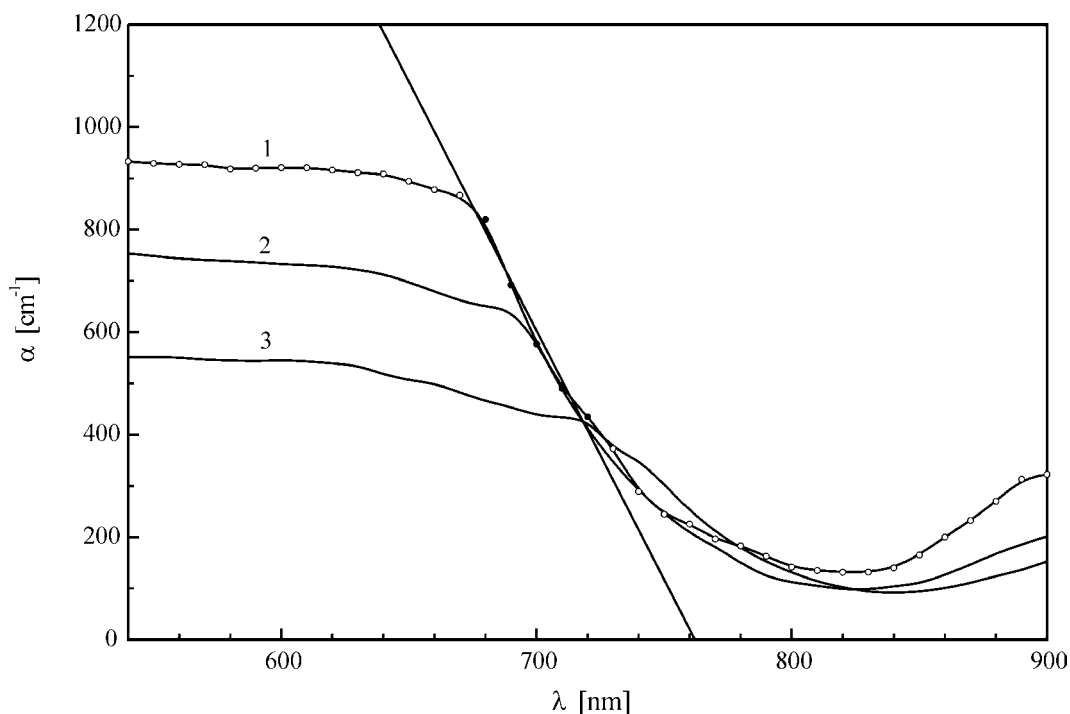
Slika 5.15. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_5$
1 – $d=0.19$ mm; 2 – $d=0.47$ mm; 3 – $d=0.53$ mm.



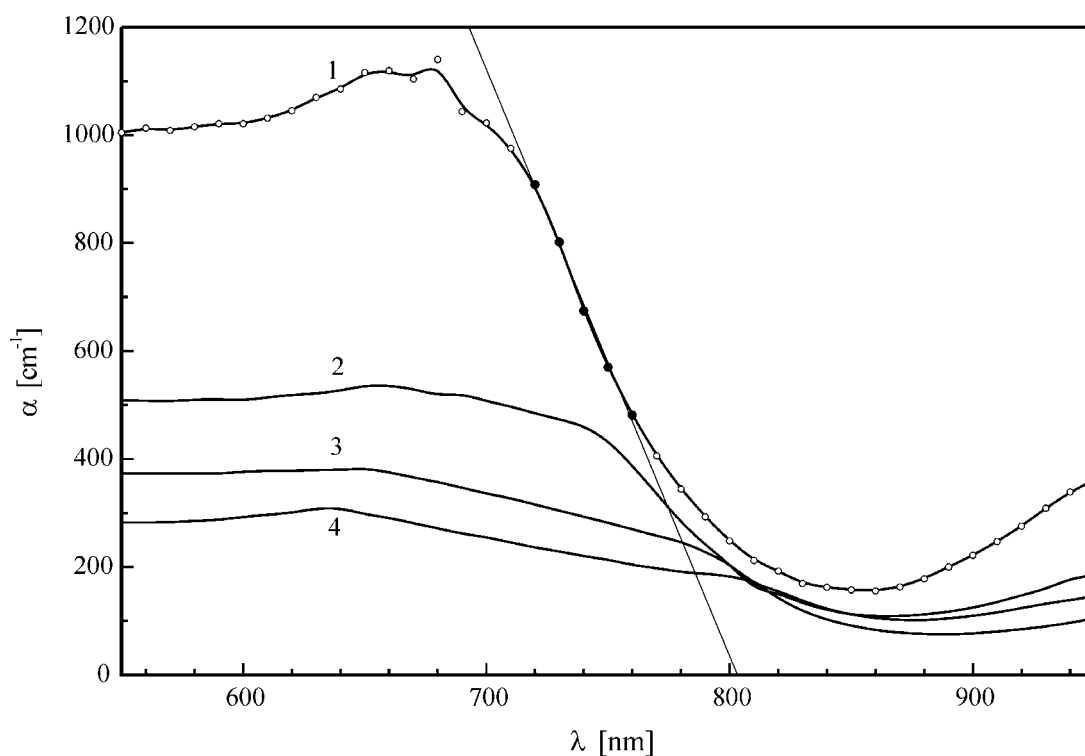
Slika 5.16. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{90}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{10}$
1 – $d=0.18$ mm; 2 – $d=0.25$ mm; 3 – $d=0.32$ mm; 4 – $d=0.46$ mm.



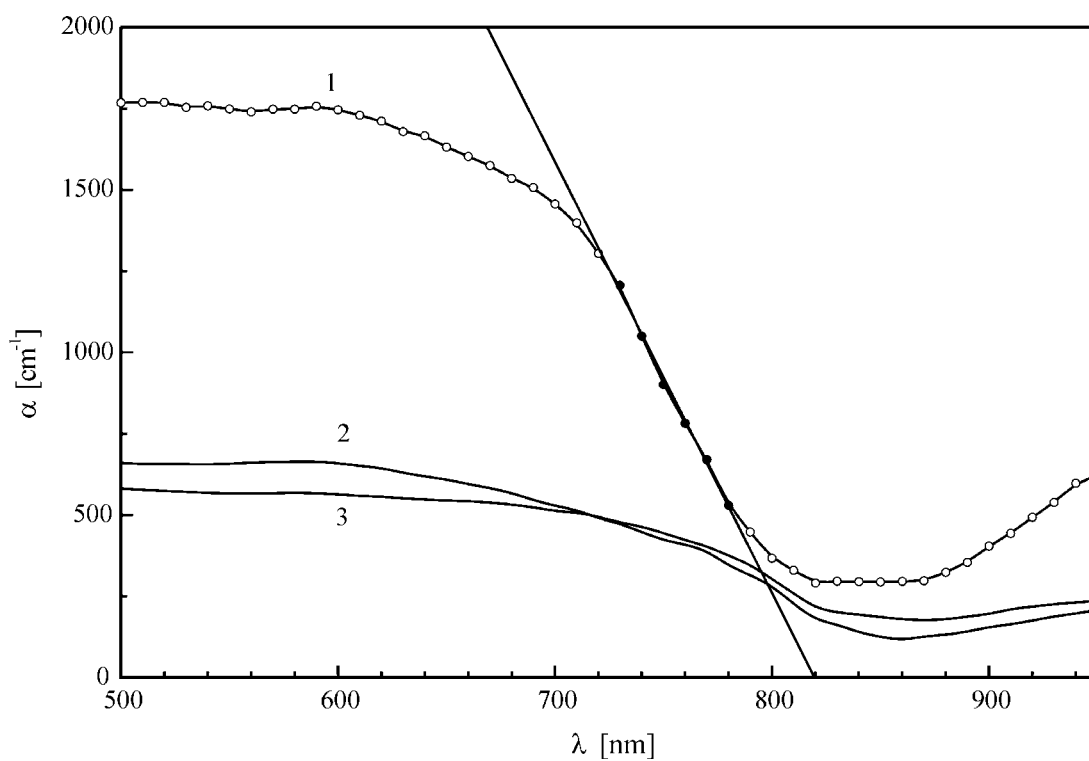
Slika 5.17. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(As_2S_3)_{85}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{15}$
 1 – $d=0.1$ mm; 2 – $d=0.14$ mm; 3 – $d=0.37$ mm.



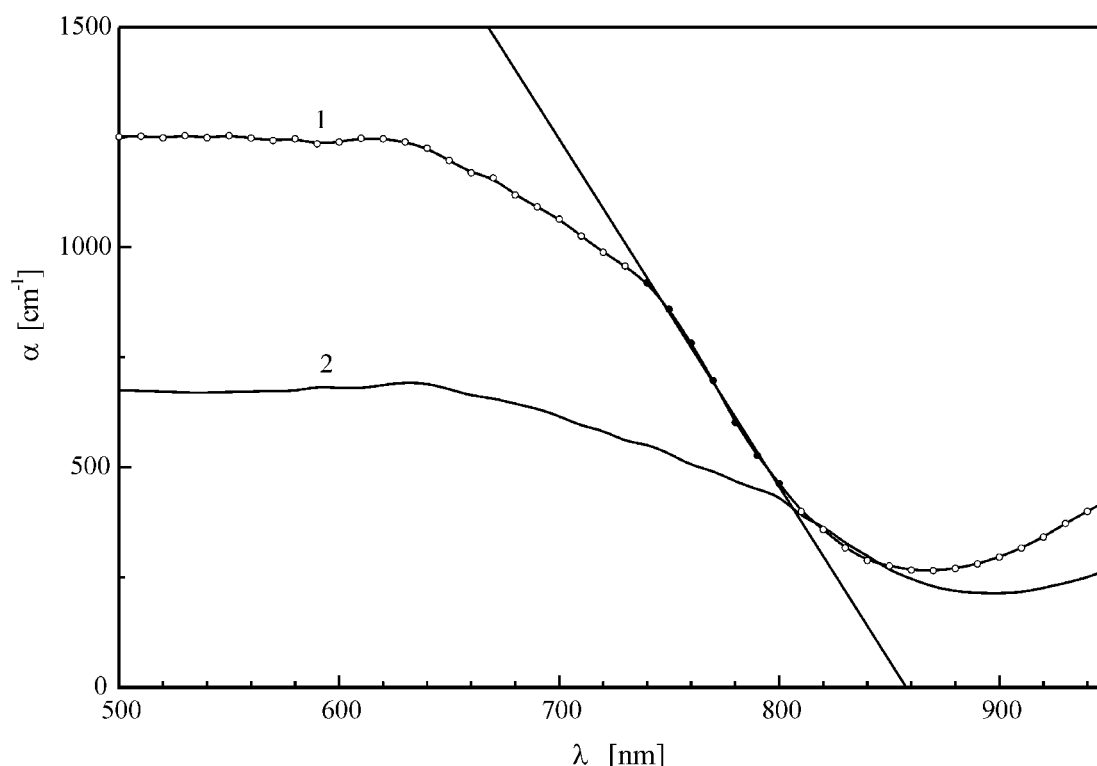
Slika 5.18. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$
 1 – $d=0.145$ mm; 2 – $d=0.21$ mm; 3 – $d=0.29$ mm.



Slika 5.19. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{75}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{25}$
1 – $d=0.16$ mm; 2 – $d=0.31$ mm; 3 – $d=0.41$ mm; 4 – $d=0.59$ mm.



Slika 5.20. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$
1 – $d=0.13$ mm; 2 – $d=0.22$ mm; 3 – $d=0.24$ mm.



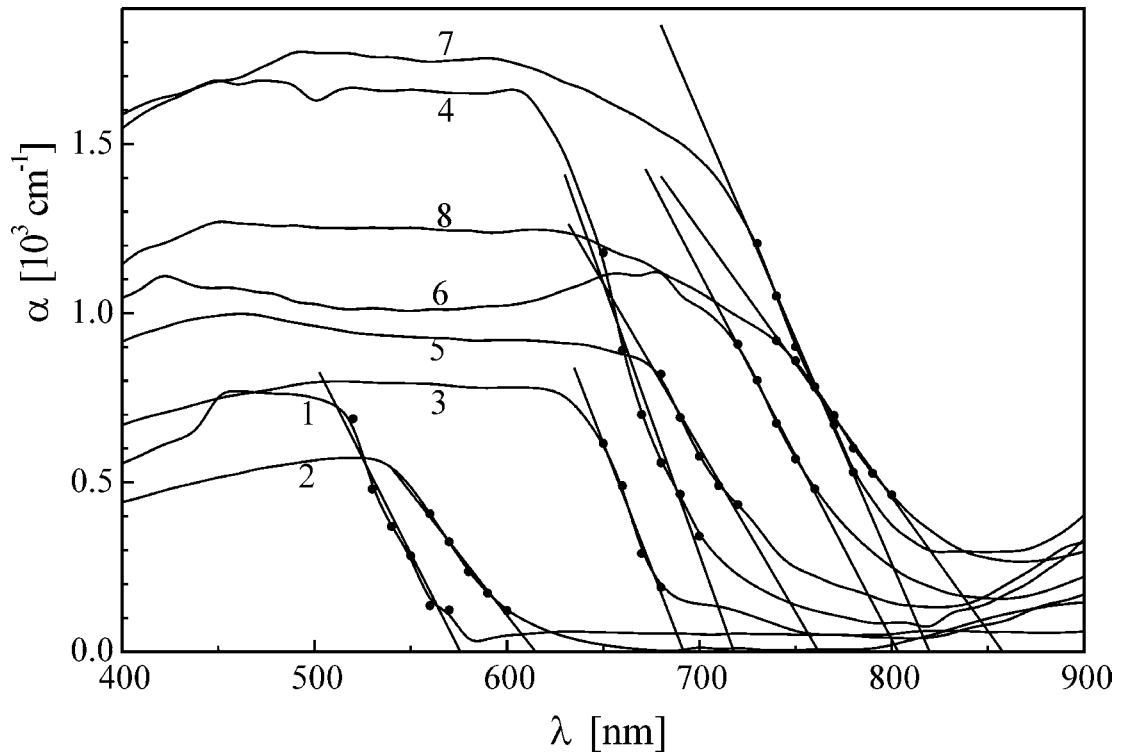
Slika 5.21. Disperzija koeficijenta apsorpcije za staklo $(As_2S_3)_{65}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{35}$
1 – $d=0.13$ mm; 2 – $d=0.24$ mm.

Na slici 5.22. prikazane su disperzije koeficijenata apsorpcije svih uzoraka, za najmanju vrednost debljine datog uzorka. Jasno se uočava da sa povećanjem sadržaja strukturne jedinice sa telurom, tj. sa povećanjem molarnog udela $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u sastavu stakala, vrednosti kratkotalasnih granica λ_g se pomeraju u oblast većih talasnih dužina [78, 132, 133]. Kratkotalasne granice λ_g koje su dobijene ekstrapolacijom linearnih delova zavisnosti $\alpha=f(\lambda)$ do preseka sa apscisnom osom, date su u tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Kratkotalasne granice stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$

Pošto je, kao što je već detaljno objašnjeno u poglavlju 3., određena disperzija indeksa prelamanja, moglo se pristupiti određivanju koeficijenta α koristeći izraz koji uzima u obzir korekciju koeficijenta apsorpcije na veličinu n . Eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja su izmerene u intervalu talasnih dužina od 700 nm do 1150 nm sa korakom od 50 nm. Da bi korigovana vred-

x [mol %]	λ_g [nm]	λ_g^{kor} [nm]
0	578.0	576.2
5	615.0	610.6
10	691.5	692.6
15	718.1	708.6
20	762.0	742.8
25	803.1	782.5
30	819.6	813.0
35	857.7	848.2



Slika 5.22. Disperzija koeficijenta apsorpcije stakala tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$
 1 – $x=35$; 2 – $x=30$; 3 – $x=25$; 4 – $x=20$; 5 – $x=15$; 6 – $x=10$; 7 – $x=5$; 8 – $x=0$.

nost koeficijenta α bila prikazana na isti način (u istom intervalu i sa istim korakom talasnih dužina), kao i njegove eksperimentalne vrednosti (slika 5.22.) pošlo se od relacije koja povezuje indeks prelamanja i talasnu dužinu elektromagnetnog zračenja:

$$n = \sqrt{A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + 1} \quad (5.14.)$$

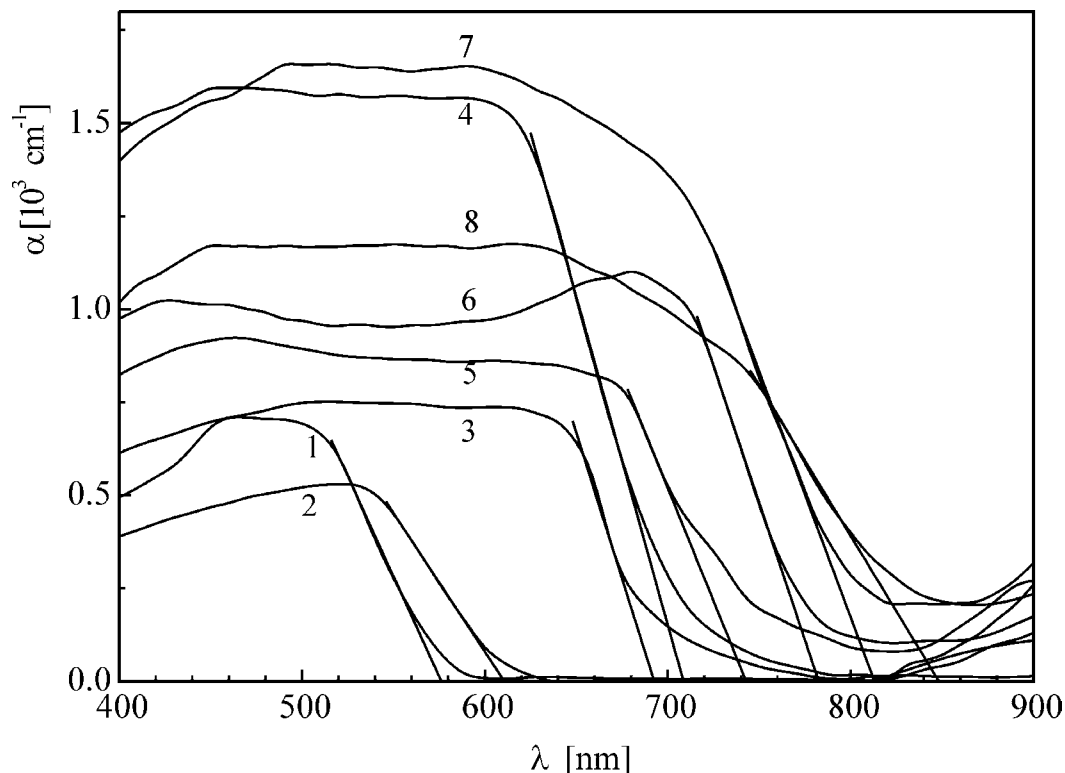
gde je λ – talasna dužina¹, A – ukupna sila oscilatora elektronskog sistema; λ_0 – talasna dužina svojstvenih energija oscilatora. Veličine A i λ_0 su određene za svaki uzorak (poglavlje

Tabela 5.3. Širine optički zabranjene zone stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

x [mol %]	E_g^{opt} [eV]	$E_g^{opt-kor}$ [eV]
0	2.140 ± 0.04	2.152 ± 0.07
5	2.010 ± 0.04	2.031 ± 0.06
10	1.800 ± 0.04	1.790 ± 0.09
15	1.730 ± 0.03	1.750 ± 0.05
20	1.629 ± 0.03	1.669 ± 0.06
25	1.543 ± 0.03	1.584 ± 0.06
30	1.513 ± 0.03	1.525 ± 0.07
35	1.445 ± 0.03	1.462 ± 0.05

¹ Talasna dužina uzima vrednosti u intervalu eksperimentalnih merenja, tj. od 400–1000 nm (sa korakom od 10 nm).

3.4.3.). Vrednosti tako izračunatih indeksa prelamanja (izraz 5.14.) su ubačene u izraz (5.6.) da bi se konačno iskoristio izraz (5.8.) za korigovani koeficijent apsorpcije α . Na slici 5.23. je prikazana disperzija koeficijenata apsorpcije, koji su dobijeni uzimajući u obzir korekciju za regularnu refleksiju, odnosno indeks prelamanja.



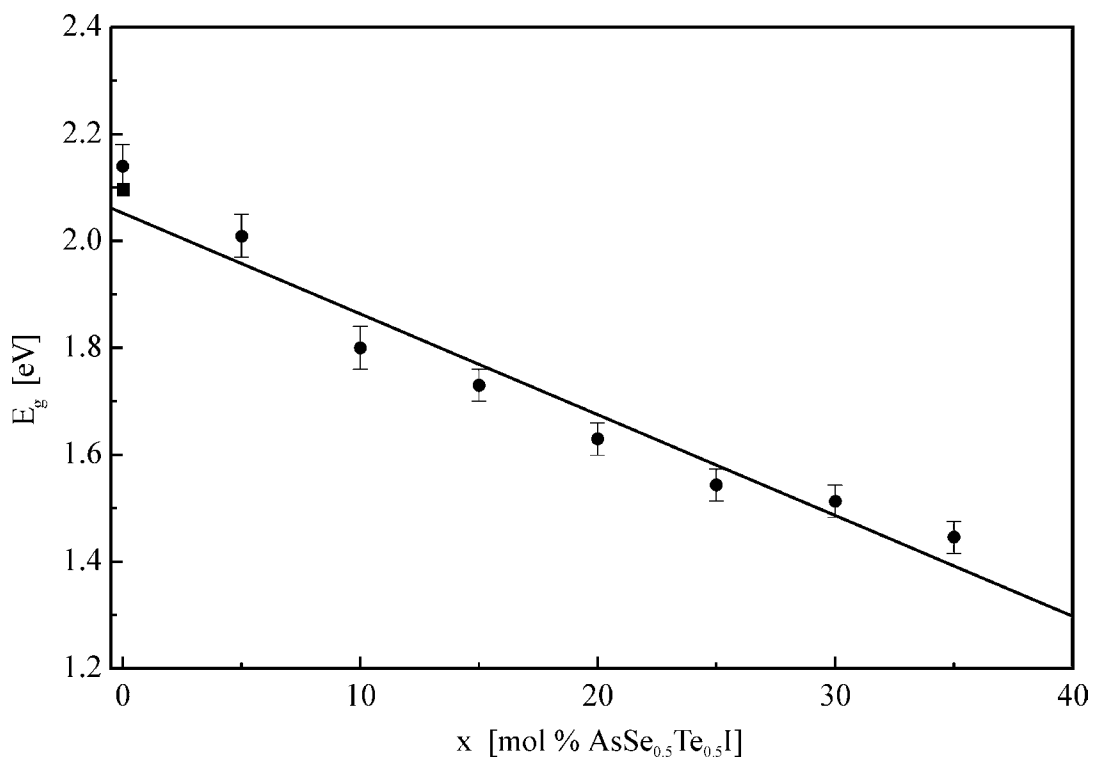
Slika 5.23. Disperzija korigovanih koeficijenata apsorpcije stakala sistema $(As_2S_3)_{100x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

1 – $x=35$; 2 – $x=30$; 3 – $x=25$; 4 – $x=20$; 5 – $x=15$; 6 – $x=10$; 7 – $x=5$; 8 – $x=0$.

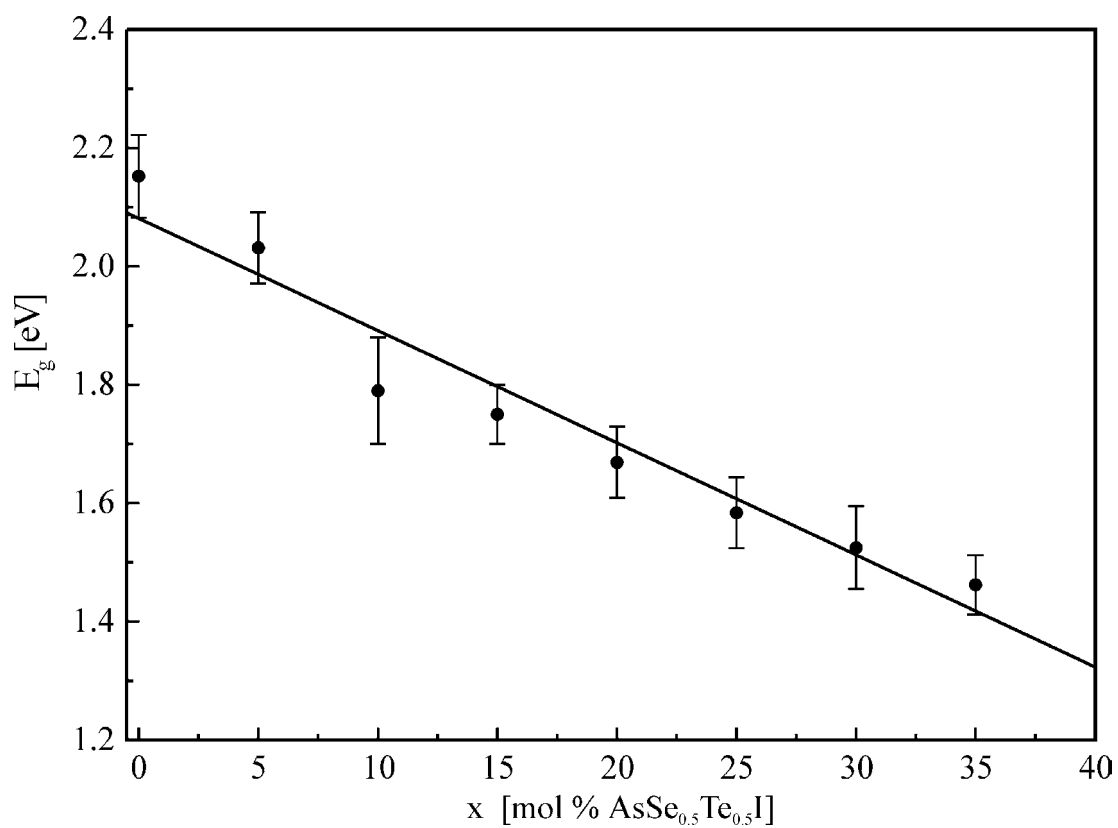
Vrednosti kratkotalasnih granica λ_g^{kor} dobijene ekstrapolacijom linearnih delova zavisnosti korigovanih koeficijenata α su takođe date u Tabeli 5.2. [78, 132, 133].

U Tabeli 5.3. navedene su izračunate vrednosti za E_g^{opt} (korišćenjem relacije za α (5.10)) i $E_g^{opt-kor}$ (korišćenjem relacije za α (5.8.)). Vrednosti $E_g^{opt-kor}$ se neznatno razlikuju od E_g^{opt} tako da se može zaključiti da se sa zadovoljavajućom tačnošću za proračun može koristiti i aproksimativan izraz za α dat relacijom (5.10).

Korelacije između širine optički zabranjene zone E_g^{opt} i $E_g^{opt-kor}$ i sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u staklima prikazane su na slikama 5.24. i 5.25. [78]. Na slici 5.24. za uzorak sa $x=0$ tj. As_2S_3 prikazana je i literaturna vrednost [1] širine optički zabranjene zone, koja iznosi 2.10 eV i označena je na grafiku oznakom ■.



Slika 5.24. Zavisnost širine optički zabranjene zone E_g^{opt} od sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$



Slika 5.25. Zavisnost korigovanih vrednosti širine optički zabranjene zone $E_g^{opt-kor}$ od sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$

Obe zavisnosti se mogu aproksimirati linearnim funkcijama u ispitivanom opsegu koncentracija sa faktorima korelacije $R_1=0.971$ i $R_2=0.976$. Modelirani analitički izrazi ovih zavisnosti su:

$$E_g^{opt} = 2.05 - 0.019x \quad [eV] \quad 0 \leq x \leq 35 \quad (5.15.)$$

$$E_g^{opt-kor} = 2.08 - 0.019x \quad [eV] \quad 0 \leq x \leq 35 \quad (5.16.)$$

gde je x – sadržaj $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ (u mol %).

Materijali iz ove serije sintetisanih poluprovodničkih stakala, sa sadržajem strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ preko 35 mol %, su veoma tamni, imaju male vrednosti transparentije i zbog njihove krтости se pri mehaničkoj obradi ne može postići dovoljno mala debljina da bi se u ovim eksperimentalnim uslovima izmerila transparentija u oblasti kratkotalasne granice. Iz tog razloga bi se moralo pribeći pravljenju tankih filmova od ovih materijala radi snimanja transparentije istih.

Zapaža se da vrednosti širine optički zabranjene zone opadaju linearno sa povećanjem udela strukturne jedinice koja sadrži telur u sastavu ispitivanih stakala. Analitički izraz zavisnosti E_g od koncentracije datog strukturnog elementa omogućuje da se pri sintezi materijala unapred projektuju željene vrednosti širine zabranjene zone. Vrednosti širine optički zabranjene zone od 1.445 eV do 2.15 eV, dobijene za uzorke ispitivanog sistema u datom intervalu koncentracija su vrednosti širine zone koje su karakteristične za poluprovodničke materijale.

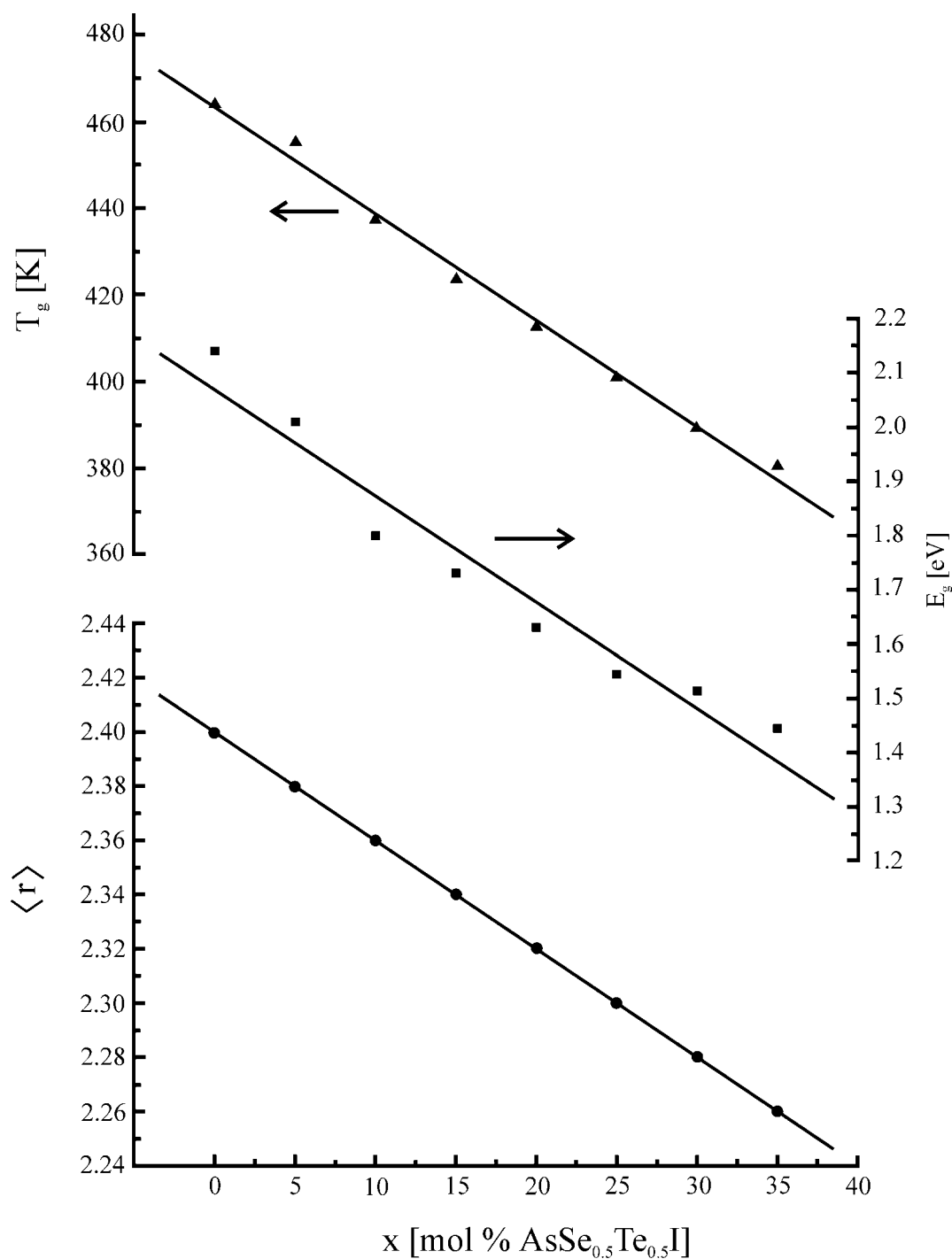
Uvođenje strukturne jedinice $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u amorfni As_2S_3 menja strukturu osnovne matrice. Uočena monotonost relevantnih promena jasno ukazuje da se radi o čvrstim rastvorima. Ovo je karakteristika ispitivanog sistema do 35 mol % dopirane komponente. To je praćeno pomeranjem delokalizovanih i lokalizovanih energijskih stanja, koje dovodi do sužavanja energijskog gepa i reflektuje se na optičke karakteristike u oblasti apsorpcione granice.

Treba još napomenuti da postoji tesna korelacija između širine optički zabranjene zone i drugih značajnih parametara staklastih materijala kao što su npr. hemijski sastav (čija se veza sa E_g definiše preko srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$) i temperatura omekšavanja T_g . Širina optički zabranjene zone E_g zavisi od jačine veza.

Jačine veza (heteronuklearnih i homeonuklearnih) u amorfnim sistemima su statističke prirode i otuda se koriste prosečne vrednosti. Prosečne jačine hemijskih veza se razmatraju preko kohezione energije u datim sastavima.

Empirijski je ustanovljena korelacija između temperature omekšavanja, širine zabranjene zone i srednjeg koordinacionog broja tj. korelacija tipa $T_g - E_g - \langle r \rangle$. Temperatura omekšavanja stakala raste sa porastom širine optički zabranjene zone i srednjeg koordinacionog broja, što je posledica toga da su sve tri veličine definisane čvrstinom povezanosti strukturne mreže stakala [134].

I u staklima ispitivanog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, se zapaža paralelan trend opadanja vrednosti temperature omekšavanja, širine optički zabranjene zone i srednjeg koordinacionog broja sa porastom sadržaja strukturnog elementa $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ u sastavu ispitivanih stakala, što je ilustrovano na slici 5.26.



Slika 5.26. Zavisnost koordinacionog broja $\langle r \rangle$, širine optički zabranjene zone E_g i temperature omekšavanja T_g od sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u staklima sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$.

5.3. INFRACRVENI I RAMANOVI SPEKTRI

IC i Ramanova spektroskopija predstavljaju efikasne metode za izučavanje oscilatornih nivoa i strukture materijala. Analize oscilatornih spektara (spektara IC apsorpcije, IC refleksije i kombinacionog rasejanja tj. Ramanovih spektara) nekog materijala daju informacije o tipovima veza i veoma su korisne za istraživanje lokalne atomske strukture.

Poreklo ovih spektara je različito. Za apsorpciju svetlosti u IC oblasti odgovorni su prelazi između oscilatornih nivoa molekula, što je povezano sa izmenom dipolnog momenta. Naime, energijski vibracioni nivoi molekula dati su relacijom:

$$E_v = hv_o \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)$$
 gde je v_o – frekvencija oscilovanja molekula, a v – vibracioni kvantni

broj i može imati vrednosti $v=0, 1, 2, 3, \dots$. Prelaz sa stanja $v=1$, ima odgovarajuću frekvenciju apsorpcione energije koja se naziva osnovnom vibracijom. Prelazi koji odgovaraju apsorpciji između osnovnih stanja i stanja za veće vrednosti vibracionog kvantnog broja, imaju i višestruko veće vrednosti frekvencije i nazivaju se viši harmonici. Dešava se da dolazi do slaganja harmonika i tako nastaju kombinacione trake. Treba istaći da su intenziteti spektralnih linija koje odgovaraju višim harmonicima i kombinacionim trakama manjeg intenziteta od intenziteta linija koje su posledica energijskih prelaza sa osnovnih vibracija [135].

U bliskoj IC oblasti, od 0.78 do 2 μm , apsorpcija je relativno slaba jer potiče od viših harmonika i kombinacionih traka.

U dalekoj IC oblasti, preko 40 μm , nalaze se osnovne vibracije u kojima učestvuju teži atomi. Realizacija merenja vezana za daleku IC oblast povezana je sa velikim teškoćama. One proizilaze pre svega iz problema vezanih za precizno merenje intenziteta niskih energija (radi se o oblasti talasnih brojeva sa vrednostima manjim od 250 cm^{-1}). Istovremeno veoma je složen zadatak eliminisanje relativno značajnog fona kojeg unose toplotne vibracije [135].

Eliminisanje ovih problema u značajnom stepenu omogućuje drugi pristup detektovanja i merenja efekata vezanih za niskoenergijske vibracije. Naime u spektru

rasejanog zračenja mogu se zapaziti komponente vezane i za veće i za manje talasne dužine. Ova pojava se naziva kombinaciono rasejanje, ili češće Ramanov efekat.

Poreklo Ramanovih spektara leži u elektronskoj polarizaciji, koja je prouzrokovana upotrebljenim vidljivim ili UV zračenjem. Naime, uslov za nastajanje Ramanskog efekta je da dato oscilovanje molekula proizvodi promenu njegove polarizabilnosti, a to se odnosi i na potpuno simetrične vibracije koje su pak u IC spektroskopiji neaktivne. Zato se ove dve metode nadopunjuju. Ukoliko je molekul osvetljen monohromatskom svetlošću frekvencije ν , tada osim emisije svetlosti iste frekvencije ν , zbog indukovane elektronske polarizacije dolazi i do emisije svetlosti frekvencije $\nu \pm \nu_i$ (Ramanovo rasejanje). Frekvencija ν_i predstavlja frekvenciju oscilatornih prelaza rasejavajućeg molekula. Intenzitet linije Ramanovog spektra je veoma slab, a odnosi intenziteta antistoksovih ($\nu + \nu_i$) i stoksovih ($\nu - \nu_i$) linija je određen odnosom naseljenosti pobuđenog oscilatornog i osnovnog nivoa. Pri nižim temperaturama intenzitet stoksove linije je mnogo veći od intenziteta antistoksove. Pri uvećanju temperature naseljenost pobuđenih nivoa raste, a samim tim i intenzitet antistoksovih linija [136].

IC i kombinaciona aktivnost oscilatornih modova u kristalnom materijalu određuje se pravilima izbora na osnovu teorije grupa, što rezultira da samo mali broj dugotalasnih ili centralnih modova daju doprinos u vidu diskretnih linija u spektrima. Nasuprot tome, svi oscilatorni modovi amorfnih tela mogu postati optički aktivni usled narušenja pravila izbora uslovljenog neuređenošću materijala. Uopšte govoreći, u amorfnoj fazi odsustvuje struktura spektra karakteristična za kristalne materijale [136].

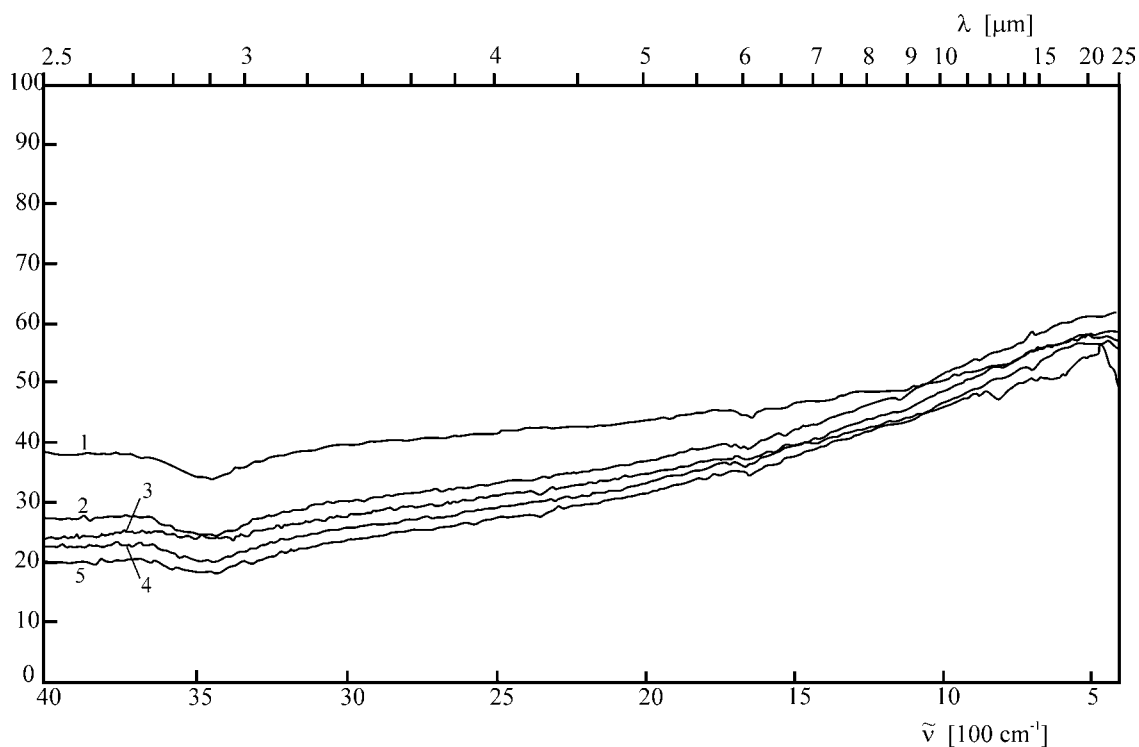
Oscilacije se mogu razložiti na razne tipove modova: niskofrekventni akustički modovi, srednjefrekventni modovi uslovljeni deformacijom veza, visokofrekventni modovi uslovljeni izduživanjem veza [136].

Za interpretaciju rezultata IC i kombinacione spektroskopije koristi se niz modela koji se mogu podeliti u četiri kategorije [137, 138]:

- modeli zasnovani na upoređivanju oscilatornih spektara kristalnih i amorfnih tela istog sastava;
 - proračuni zasnovani na velikim klasterima koji sadrže stotine atoma;
 - proračuni zasnovani na manjim klasterima;
 - proračuni zasnovani na lokalnim molekularnim klasterima.
-

Da bi se rešila struktura ispitivanih materijala, potvrdilo postojanje odgovarajućih sastavnih strukturnih elemenata (o kojima je bilo reči u poglavlju o termičkim karakteristikama), ukazalo na dominantnost određenih veza u datim strukturnim jedinicama, snimani su spektri datih uzoraka u srednjoj IC oblasti, dalekoj IC oblasti, kao i Ramanovi spektri.

Spektri uzoraka ispitivanog sistema u srednjoj IC oblasti, od 2500÷25000 nm (oblast osnovnih vibracija) snimljeni su pomoću PERKIN-ELMER Infracord spektrometra. Za potrebe ovih merenja uzorci su sprášeni i ugrađeni u čvrstu osnovu KBr. Na slici 5.27. prikazani su spektri transparentije u IC oblasti za uzorke sa $x=5, 15, 25, 35$ i 100 mol % ($\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$) u sastavu stakala $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$. Na njima se zapaža široka oblast relativno visoke transparentije. Konstatovani maksimumi



Slika 5.27. Spektri transparentije u srednjoj IC oblasti za stakla sastava $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$:
1) $x=5$; 2) $x=15$; 3) $x=25$; 4) $x=35$; 5) $x=100$.

apsorpcije na oko 3450 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} posledica su eksperimentalne tehnike, a ne strukture samih stakala. Naime, oba maksimuma su uzrokovana prisustvom vode u KBr (prvi je posledica apsorpcije od strane H—O—H veze, a drugi ukazuje na postojanje OH grupa) [137]. Za ovaj energijski interval je sasvim očekivan ovakav spektar

transparencije, s obzirom da se vibracione energije koje odgovaraju mogućim vezama komponenti materijala nalaze u dalekom IC području [1].

Spektri uzoraka stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ u dalekoj IC oblasti snimljeni su u refleksiji, na uređaju BOMEM DA 8, na sobnoj temperaturi. Za potrebe ovih snimanja uzorci su pripremljeni u obliku planparalelnih pločica debljine reda veličine od 1 do 1.5 mm. Ramanovi spektri su snimljeni pomoću spektrofotometra SPEX (Model 1401, Ind. Inc., Meteuchen, New Jersey), pri čemu je kao izvor elektromagnetnog zračenja korišćen Ar-jon laser (model CR-3 supergraphite, Coherent Radiation Lab., PaloAlto, CA). Za ekscitaciju Ramanovog pomeranja korišćene su dve talasne dužine—plava linija 488 nm i zelena od 514.5 nm. Realizovana geometrija odnosa inicijalnog zračenja i detektora je bila pod 90°.

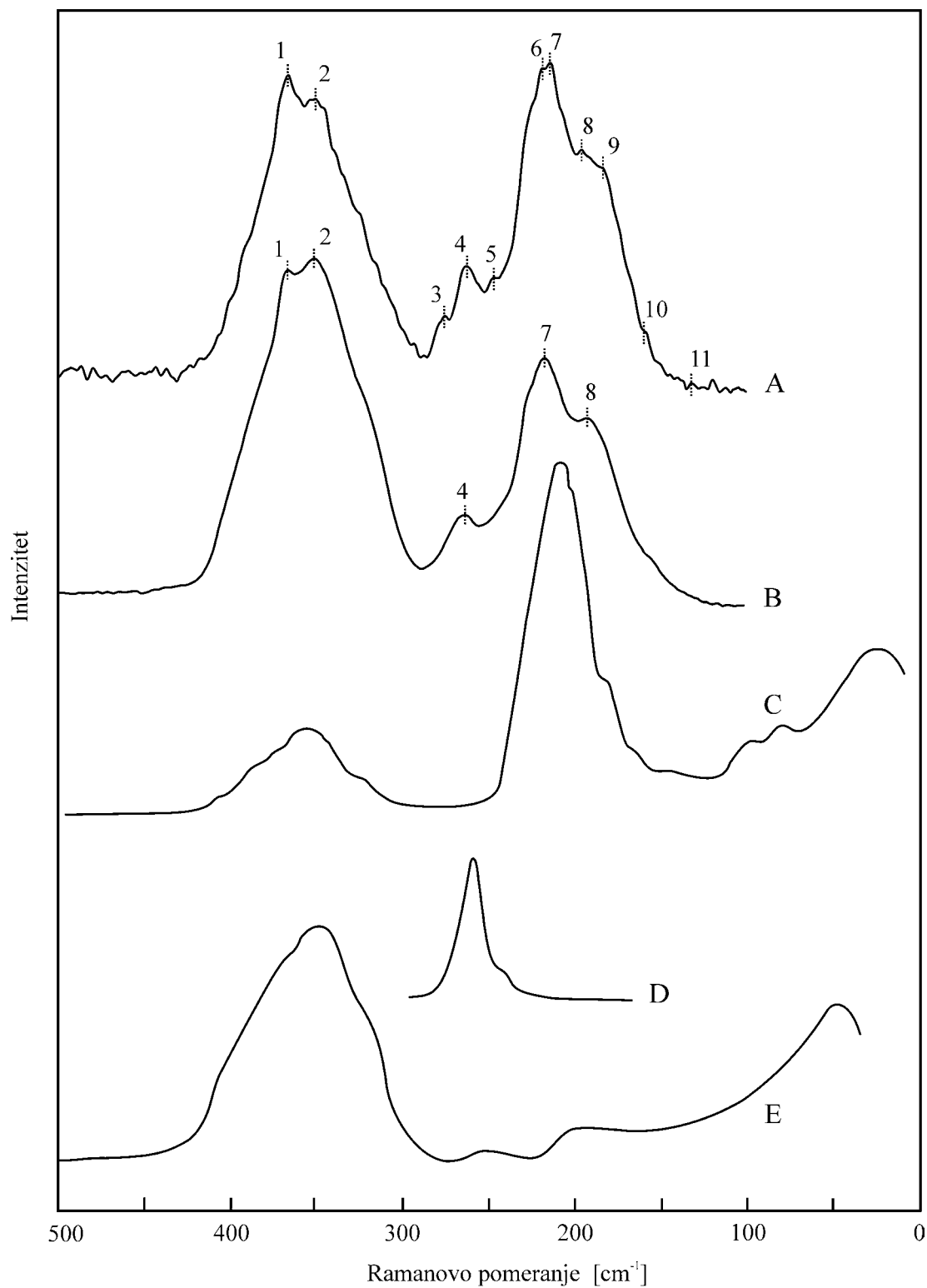
Na osnovu Ramanovih spektara i spektara u dalekoj IC oblasti, u intervalu od 100 do 500 cm^{-1} , direktno ili indirektno, potvrđena je mogućnost egzistencije strukturnih jedinica čije je prisustvo pretpostavljeno u interpretaciji mehanizma termičke dekompozicije (glava 4., jednačine 4.2 i 4.3). To se odnosi na strukturne jedinice As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , AsI_3 , $AsSI$ i $AsSeI$.

Pored toga, Ramanovi spektri su ukazali i na prisustvo atoma sumpora, odnosno selena u višku, koji su vezani u lance.

Na slici 5.28. su dati relativni intenziteti u funkciji Ramanovog pomeranja (*Raman shift*) za dva uzorka koji reprezentuju ispitivanu seriju stakala (krive A i B). Paralelno sa ovim rezultatima, dati su i već poznati spektri amorfno $AsSI$ (kriva C) [139], staklastog Se (kriva D) [176] i As_2S_3 (kriva E) [139].

Izraženi maksimumi na oko 365 cm^{-1} (pikovi 1 na slici 5.28.) ukazuju na oscilacije veza $As-S$ koje postoje u strukturnoj jedinici $AsSI$, dok maksimum na oko 350 cm^{-1} (pik 2 na slici 5.28.) potiče od simetričnih valentnih oscilacija veze $As-S$ u trigonalnim piramidama AsS_3 koje čine strukturne jedinice As_2S_3 [139].

Jasno definisana traka u području 260–275 cm^{-1} (pikovi 3 i 4) najverovatnije je posledica oscilacija veza u amorfno Se koji bi mogao da se javi kao delimično slobodan u matrici stakla [89, 141, 142]. Ovo se po pravilu javlja u spektrima koji se detektuju kod amorfno As_2Se_3 i većine složenih stakala u kojima se očekuje prisustvo strukturnih jedinica ovog tipa.



Slika 5.28. Ramanovi spektri: A) stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$
B) stakla $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$
C) stakla $AsSI$ [139]
D) staklastog Se [140]
E) stakla As_2S_3 [139]

Relativno slabo definisan pik na oko 248 cm^{-1} (pik 5) ukazuje na oscilacije veza As–S u bipiramidama $AsS_{3/2}$, a intenzivan pik na 220 cm^{-1} (pik 6) je posledica asimetričnih oscilacija moda ν_3 u piramidama $AsSe_{3/2}$. Traka na 215 cm^{-1} , odnosno 218 cm^{-1} (pikovi 7) je posledica pomeranja međusobno vezanih atoma As i I u strukturnim jedinicama AsI_3 [143]. Ovako visok intenzitet je verovatno posledica činjenice da se veza As–I realizuje ne samo u pomenutom jedinjenju, nego i u $AsSeI$.

Interakcija između atoma As i Te u ovim spektrima se može prepoznati na frekvenciji od oko 195 cm^{-1} (pik 8) koja je karakteristična za oscilacije veze As–Te realizovane u jedinjenju As_2Te_3 . Relativno visok intenzitet ovog maksimuma najverovatnije ukazuje i na oscilacije veze S–S. Treba napomenuti da ukoliko su u spektru identifikovani maksimumi koji su posledica veze S–S ili Se–Se, kao što je ovde slučaj, pretpostavlja se da postoje oscilacije dvoatomnih mostova –S–S–, odnosno –Se–Se–, preko kojih su vezane piramidalne strukturne jedinice $AsS_{3/2}$ (ili $AsSe_{3/2}$) u mreži stakla [143].

Pik na oko 182 cm^{-1} (pik 9) karakteriše deformacione oscilacije veze As–Se–As iz jedinjenja As_2Se_3 , a pik na 160 cm^{-1} (pik 10) deformacione oscilacije molekula As_4S_4 .

Maksimum vrlo malog intenziteta na oko 130 cm^{-1} (pik 11) bi se mogao pripisati oscilacijama atoma Se vezanog u lance Se_n (karakteristika oscilatornog moda E).

Radi bolje preglednosti ovih rezultata, u Tabeli 5.4. su za označene pikove u spektrima stakala za $x=30$ i $x=20$ date tačne vrednosti frekvencija.

Smanjenje intenziteta maksimuma označenog rednim brojem 1, u odnosu na pik 2, pri prelasku sa $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ na $(As_2S_3)_{80}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{20}$, prati smanjenje prisustva joda, odnosno odgovarajućih strukturnih jedinica $AsSI$ i $AsSeI$.

Poredeći eksperimentalne rezultate Ramanovih pomeranja za ispitivana stakla (krive A i B) sa rezultatima iz literature zapaža se sledeće: pik na eksperimentalnim krivama (4) koji odgovara oscilacijama veze Se–Se (kriva D iz literature) izraženiji je kod stakla sa $x=30$ (kriva A), što je i logično, jer zbog veće zastupljenosti strukturne jedinice $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ ima i više ovih veza nego kod stakla sa $x=20$ (kriva B).

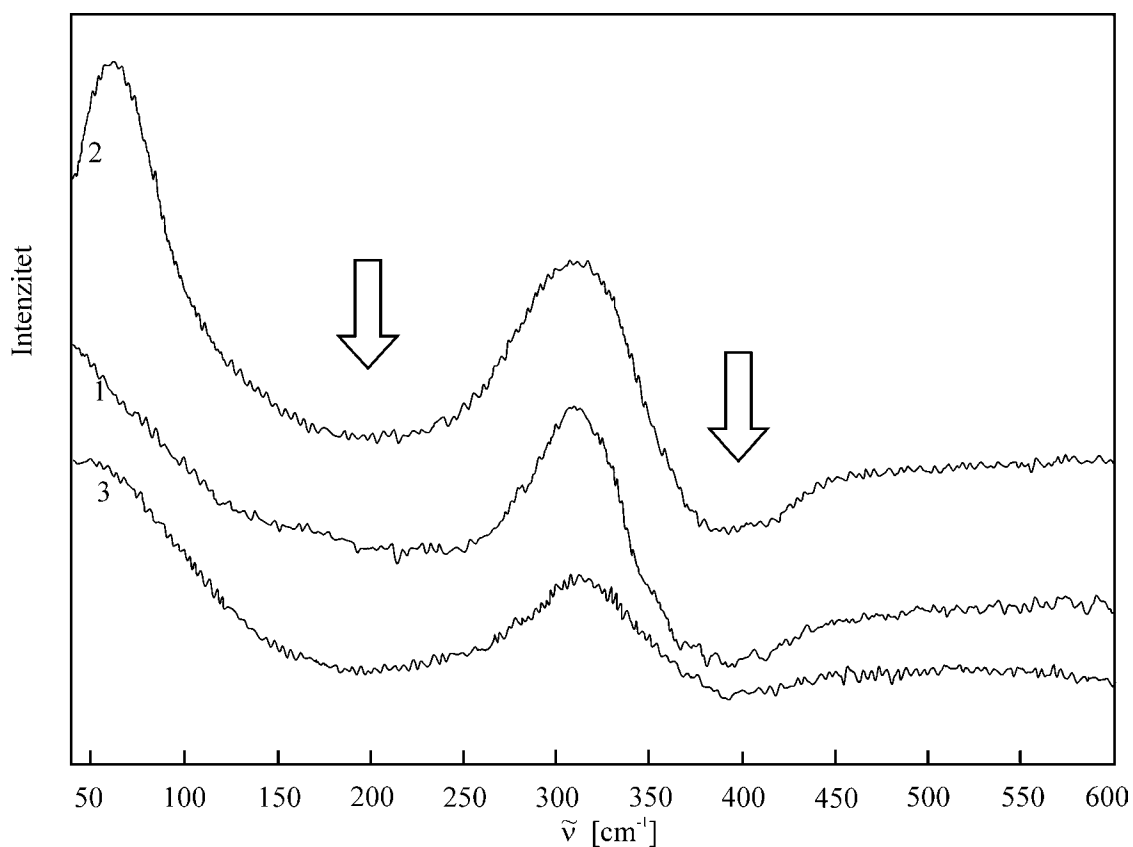
Tabela 5.4. Rezultati snimanja Ramanovih spektara na staklima tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

redni br. maksimuma	položaj maksimuma [cm ⁻¹]		oscilacija veze
	x=30	x=20	
1	365.5	367.5	oscilacije veza As—S u AsSI
2	350.0	352.0	simetrične valentne oscilacije veza As—S u trigonalnim piramidama AsS ₃
3	277.0		} oscilacije veza Se—Se
4	262.5	263.5	
5	248.0		oscilacije veza As—S u bipiramidama AsS _{3/2}
6	220.0		asimetrične oscilacije moda v ₃ u piramidama AsSe _{3/2}
7	215.0	218.0	pomeranje međusobno vezanih atoma As i I u strukturnoj jedinici AsI ₃
8	195.0	193.0	oscilacije veza As—Te u As ₂ Te ₃ i veza S—S
9	182.5		deformacione oscilacije veza As—Se—As u As ₂ Se ₃
10	160.0		deformacione oscilacije molekula As ₄ S ₄
11	132.0		oscilacije atoma Se u lancima Se _n

Takođe je kod stakla sa x=30 (kriva A) izraženiji i eksperimentalni pik (7) koji odgovara oscilacijama veza sa jodom (kriva C iz literature). Ovo je u skladu sa rezultatima derivatografske analize da je raznovrsnija zastupljenost molekula sa jodom, tj. strukturnih elemenata čiji su strukturni oblici lančani (AsSI, AsSeI) ili diskretni (AsI₃), kod materijala sa većim sadržajem AsSe_{0.5}Te_{0.5}I.

Pik na eksperimentalnim krivama (2) koji odgovara oscilaciji veze As—S u trigonalnim piramidama koje čine prostorno slojevitou strukturu strukturnog elementa As₂S₃ (kriva E iz literature) izraženiji je kod stakla sa x=20 (kriva B), što je i očekivano s obzirom na veće učešće ove strukturne jedinice u sastavu stakla (As₂S₃)₈₀(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)₂₀.

Infracrveni spektri u dalekoj IC oblasti snimljeni na sobnoj temperaturi (slika 5.29.) ukazuju na dve široke apsorpcione trake. Prva, od 160 do 250 cm^{-1} odgovara pikovima iz Ramanovog spektra 7–9 tj. pomeranjima veza As–I u jedinjenjima AsI_3 , $AsSI$ i $AsSeI$, oscilacijama veza As–Te, S–S i As–Se–As. Druga široka apsorpciona traka od 320 do 410 cm^{-1} odgovara pikovima 1 i 2 iz Ramanovog spektra tj. oscilacijama veza As–S u $AsSI$ i trigonalnim piramidama AsS_3 .



Slika 5.29. Spektri refleksije u dalekoj IC oblasti za stakla sastava $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$: 1) $x=5$; 2) $x=10$; 3) $x=20$.

6. ELEKTRIČNE I DIELEKTRIČNE OSOBINE

6.1. ELEKTRONSKA STRUKTURA NEKRISTALNIH POLUPROVODNIKA

Opisivanje elektronskih stanja u kristalnim čvrstim telima u okvirima zonskog modela objašnjava postojanje kvazislobodnih elektrona u metalima i postojanje zabranjene zone između valentne i provodne zone u izolatorima i poluprovodnicima. Obrazovanje delokalizovanih elektronskih stanja saglasno datoj teoriji povezano je sa translacionom invarijantnošću rešetke, tj. sa periodičnim rasporedom elementarnih ćelija i, samim tim, postojanjem daljeg poretka. Sa uračunavanjem simetrije kristalne rešetke i osobina simetrije atomskih funkcija iz spektra diskretnih energijskih nivoa atoma, dobija se elektronska struktura u obliku dozvoljenih i zabranjenih zona. Kompletirajući ovu sliku, uvodi se pojam Brillouinovih zona koje opisuju realno energijsko stanje, a zonska struktura nastaje iz uslova Bragovskog rasejanja elektronskih Blohovskih talasa na familijama kristalografskih ravni [144].

U neuređenim materijalima usled odsustva kristalografske periodičnosti ne postoji skup paralelnih atomskih ravni karakterističnih za kristale i stoga se može postaviti pitanje da li treba koristiti koncepciju zonskog modela kao osnovu za interpretaciju elektronskih stanja u neuređenim materijalima. Međutim, eksperimenti svedoče o bliskosti niza svojstava amorfniha tela i stakala i njihovih kristalnih analoga. Stakla su, kao što je već pomenuto, optički prozračna u širokom intervalu talasnih dužina, halkogenidna stakla manifestuju poluprovodnička svojstva a kod amorfniha metala se čak i u odsustvu daljeg uređenja očuvava metalna provodnost. Stoga treba dati vezu između raspodele energije i strukture sistema, sa jedne strane, i neperiodične građe, sa druge strane. Neosporno je da visok stepen razuređenja u amorfniha materijalima i staklima dovodi do značajne koncentracije lokalizovanih elektronskih stanja. U vezi sa tim javlja se pitanje kriterijuma lokalizacije elektrona i na koji način je moguće opisati prelaz iz delokalizovanih u lokalizovana elektronska stanja. Da bi data teorija bila primenljiva za interpretaciju strukture i svojstava nekristalnih materijala, zonski model mora pretrpeti određene modifikacije.

Može se reći da se neki elementi zonalne teorije mogu sačuvati i kod amorfni materijala. To se pre svega odnosi na postojanje pojma gustine stanja i mogućnosti njenog izračunavanja. Zahvaljujući tome može se reći da je i kod amorfni materijala dozvoljena zona – ona oblast energija u kojoj je gustina stanja različita od nule i neprekidna; zabranjena zona – ona oblast energije u kojoj je gustina stanja ili jednaka nuli ili različita od nule samo u pojedinim tačkama koje predstavljaju diskretne energetska nivoe, tj. lokalizovana elektronska stanja [145]. Ovako definisana zabranjena zona naziva se zabranjenom zonom pokretljivosti. Međutim, treba istaći da bez obzira na zadržavanje pojma zona, ne zadržava se pojam Brillouinove zone zbog odsustva prostorne periodičnosti potencijalne energije nosioca naelektrisanja [146].

U drugoj polovini 20. veka pojavio se veći broj teorijskih modela koji su pokušali da na najbolji način povežu detektovane specifičnosti amorfni poluprovodničkih sistema sa elementima energijske strukture koja proizilazi iz njihove prostorne neuređenosti.

Jedna od prvih fundamentalnih koncepcija u fizici neuređenih sistema je ideja A. F. Iofea o odlučujućoj ulozi bliskog uređenja pri formiranju elektronskih energijskih zona. Ta ideja je potvrđena eksperimentalno na primeru mnogih nekristalnih i tečnih poluprovodnika [147].

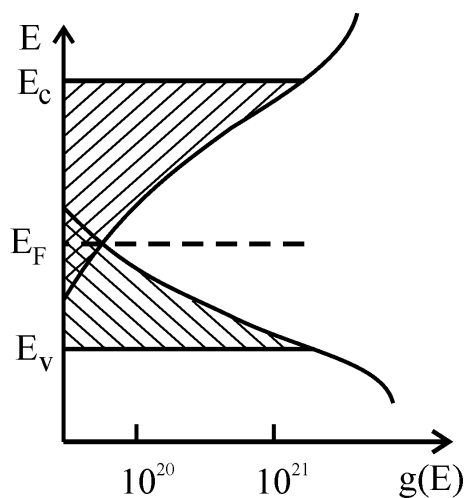
Po mišljenju Mota i Koena [148], u uslovima koji vladaju u amorfni telima mogu se takođe javiti energijske zone. Za sve predložene modele zonske strukture je karakteristična pojava "repova" na krajevima provodne i valentne zone. Naime, to su oblasti u energijskom spektru stanja nosilaca naelektrisanja u kojima gustina tih stanja postepeno opada idući sve dublje u energijski procep i u kojima su ta stanja lokalizovana.

Koen, Fricše i Ovšinski u [128] su formulisali model (model CFO), saglasno kojemu su repovi gustine lokalizovanih stanja veoma izraženi i prekrivaju se u sredini zabranjene zone (slika 6.1.). Taj model je odigrao značajnu ulogu u razvoju fizike HSP, međutim, u današnje vreme se smatra da prostiranje repova gustine lokalizovanih stanja nije tako veliko i da oni zauzimaju samo mali deo zabranjene zone u blizini krajeva zona E_c i E_v . U dubini zabranjene zone je moguće pojavljivanje pikova gustine lokalizovanih stanja uslovljenih tačkastim defektima [128].

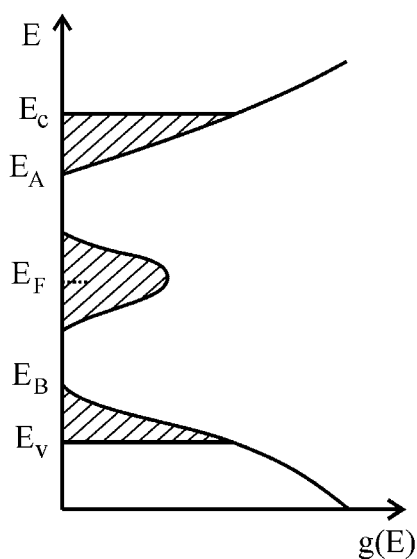
Uzimajući u obzir eksperimente koji su svedočili o “fiksiranosti” Fermi-nivoa (E_F) na sredini zabranjene zone, Dejvis i Mot [129] su dali model po kome se pik lokalizovanih stanja nalazi u sredini zabranjene zone (slika 6.2.).

U razmatranim modelima nije se računavala elektron-elektron interakcija. Međuelektronska interakcija je uzeta u obzir u modelu Maršala, Ovena [149] i Mota [150]. Gustina stanja, prema ovom mode-

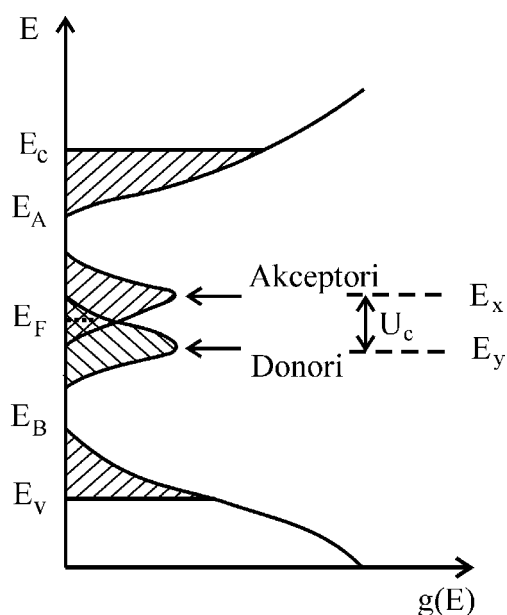
lu, data je na slici 6.3. Model ukazuje na to da se energija elektronskog stanja, koja odgovara tačkastom defektu tipa prekinute veze (E_y), nalazi približno u sredini zabranjene zone. Pošto se na tom nivou nalazi jedan elektron koji se može aktivirati u provodnu zonu, to stanje, E_y , se ponaša kao donori. Zahvat drugog elektrona (čiji energetska nivo E_x , sa uzimanjem u obzir kulonovskog odbijanja U_C , leži na energijskom dijagramu iznad E_y za veličinu U_C) ekvivalentan je emisiji šupljine sa akceptorskog nivoa koji se nalazi na rastojanju $E_x = E_y + U_C$ od vrha valentne zone.



Slika 6.1. Šematski prikaz repova gustine lokalizovanih stanja u modelu KFO
 E_C , E_V – krajevi zona po pokretljivosti



Slika 6.2. Model Dejvisa-Mota sa pikom lokalizovanih stanja

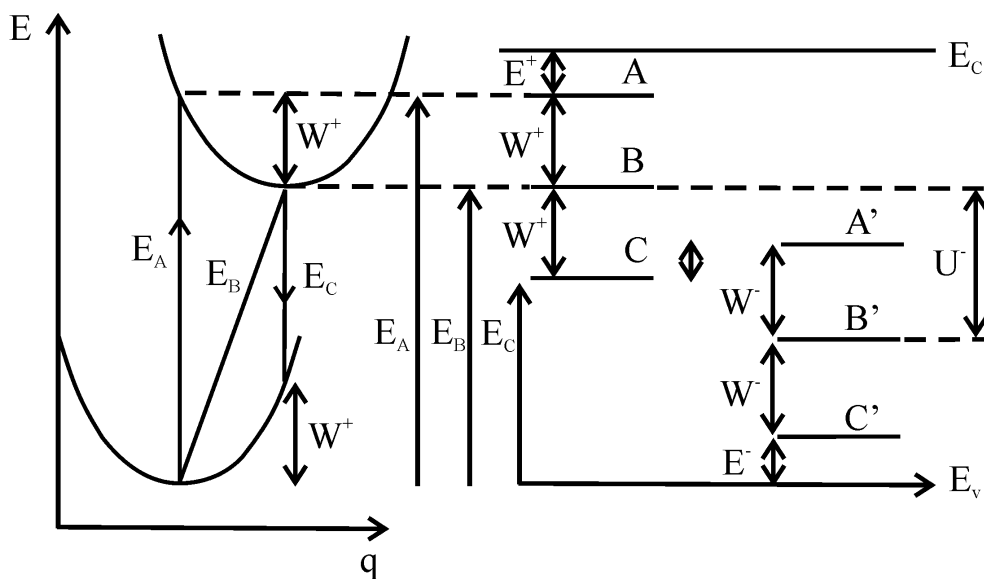


Slika 6.3. Gustina stanja u modelu Maršala i Ovena i Mota

Na značaj elektron-fononske interakcije kod HSP ukazao je Anderson [151]. On je pretpostavio postojanje defekata u ovim materijalima koji imaju negativnu korelacionu energiju (tzv. U^- -centri). Strit i Mot [152] su konkretizovali tu hipotezu na primeru amornog selena. Oni su uveli dopunsku energiju koja se izdvaja pri formiranju tačkastih defekata sa koordinacionim brojem $z=3$, tj. za jedan veći u poređenju sa osnovnim atomima matrice. Smatrali su, takođe, da se pri formiranju “suviše” veze koriste LP-elektroni (*Lone Pair*), tj. p-elektroni nesporeni u kovalentne veze.

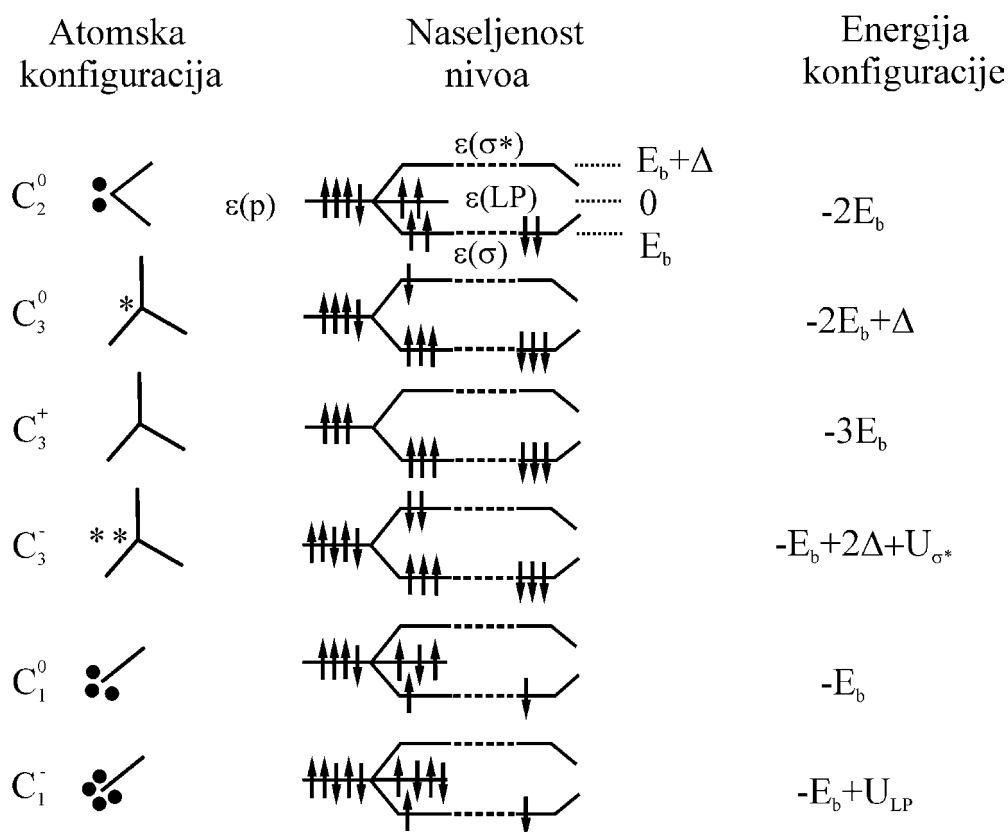
Na slici 6.4. dat je poznat konfiguracioni energijski dijagram optičkih i toplotnih prelaza predložen u radu [152]. Na dijagramu E_A je energija optičkog prelaza elektrona iz valentne zone na U^- -centar. Pri tome U^- -centar prelazi iz osnovnog naelektrisanog stanja D^+ u pobuđeno stanje D^0 . Stanje D^0 je analog donora. Zato se nivo sa energijom E^+ nalazi nedaleko od dna provodne zone E_c (nivo A). Na račun jake elektron-fononske interakcije U^- -centar u stanju D^0 zauzima novi položaj ravnoteže (gornja parabola), odajući rešetki pri takvom strukturnom preuređenju toplotnu energiju W^+ . Zato prelaz E_B i nivo B odgovaraju prelazu elektrona na U^- -centar. Kao rezultat optičkog emisionog prelaza E_C (luminiscencija), centar ponovo prelazi u stanje D^+ i odajući energiju W^+ (nivo C) zauzima ravnotežni položaj karakterističan za to naelektrisano stanje (donja parabola).

Simetričan sistem nivoa A' , B' , C' za opisivanje prelaza U^- -centra iz naelektrisanog stanja D^- u D^0 i obratno pri zahvatu i oslobađanju šupljine takođe je dat na slici 6.4.



Slika 6.4. Energijski dijagram modela Strita i Mota

Nivo A' nalazi se iznad nivoa C za veličinu kulonovske energije odbijanja U_C dva elektrona na centru, slično kao što je prikazano na slici 6.3. u slučaju donora (E_y) i akceptora (E_x). Međutim, termički nivo B' nalazi se ispod termičkog nivoa B , što odgovara efektivnom privlačenju dva elektrona na centru ili negativnoj efektivnoj korelacionoj energiji $U^- = 2W^+ - U_C < 0$. Upravo zahvaljujući negativnom znaku U^- postaju energijski pogodnija stanja D^- sa dva elektrona i D^+ sa dve šupljine (osnovna stanja U^- -centra), i nepogodnija neutralna stanja D^0 sa jednim elektronom ili šupljinom. Stanja D^0 se zato cepaju na stanja D^+ i D^- saglasno egzotermnoj reakciji:



Slika 6.5. Atomska struktura i energije različitih konfiguracija u amorfnom Se

Ideje Andersona dalje se razrađuju u radovima Kastnera, Adlera i Fricšea. Oni su na primeru amornog Se razmotrili moguće atomske konfiguracije defekata, njihovu naseljenost i energije (slika 6.5.) [153]. U ovom radu, umesto oznaka D^0 , D^+ i D^- , uvedene su C_n^0 , C_n^+ i C_n^- pošto se tačkasti defekti tipa U^- -centara u amorfnom Se lokalizuju na atomima halkogena (*chalcogenide*). Gornji indeksi označavaju

naelektrisano stanje defekta, a donji broj najbližih suseda. Uporedo sa defektima, na slici 6.5. prikazana je osnovna strukturna jedinica amorfno seleno – C_2^0 . Punim linijama u atomskim konfiguracijama nacrtane su valentne veze atoma Se sa najbližim susedima, a par crnih kružića – dva LP elektrona. U radu [153] je uračunata asimetrija u cepanju energije elektrona $\varepsilon(p)$ u izolovanom atomu, koji učestvuje u formiranju valentne veze. Tako zahvaljujući neortogonalnosti talasnih funkcija valentnih elektrona, koji obrazuju vezu, energija $\varepsilon(\sigma^*)$ je pomerenjena od $\varepsilon(p)$ više (za veličinu Δ), nego energija $\varepsilon(\sigma)$, koja je jednaka E_B (za početak računanja je uzeta energija $\varepsilon(LP) = \varepsilon(p)$). C_3^0 označava defekat, koji predstavlja atom Se sa tri najbliža suseda (tri valentne veze u atomskoj konfiguraciji). Taj atom se koristi za izgradnju suvišne veze jednog od dva LP-elektrona, dok drugi LP-elektron označen zvezdicom, upada u nevezujuće stanje koje se obrazuje $\varepsilon(\sigma^*)$ ¹.

Razmatrani model ima kvalitativni karakter. Sa kvantitativne tačke gledišta model je sa jedne strane relativno grub pošto ne razlikuje (po energiji) veze formirane uz učešće LP-elektrona i veze osnovnih elektrona matrice. Sa druge strane, uzima u obzir da je elektron sa energijom $\varepsilon(\sigma^*)$ defekta C_3^0 analogan elektronu na nivou A (slika 6.5.). Naelektrisana stanja C_3^+ i C_3^- dobijaju se udaljavanjem tog elektrona ili približavanjem suvišnog elektrona, respektivno. Pri tome se, u poslednjem slučaju, za obeležavanje energije kulonovskog odbijanja elektrona u nevezujućem stanju umesto U_C koristi U_{σ^*} . Za konfiguraciju tipa prekinute veze C_1^- kulonovsko odbijanje nastaje između elektrona koji se nalaze u LP-stanju i odgovarajuća energija se označava kao U_{LP} .

Uračunavanje veličine Δ u [153] je bilo potrebno za opisivanje činjenice da se amorfni Se sastoji od osnovnih jedinica tipa C_2^0 , a ne C_3^0 . Istovremeno, pošto je $\Delta \ll E_B$, neutralni defekti C_3^0 su najniži po energiji. Zato su autori ukazivali na neophodnost izjednačavanja energije naelektrisanog para defekata ($C_3^+ C_1^-$), ili u oznakama datim u radu [152] para ($D^+ D^-$), sa energijom para $2 C_3^0$, a ne sa $2 C_1^0$ (ili sa $2 D^0$).

¹ $\varepsilon(p)$, $\varepsilon(\sigma)$ i $\varepsilon(\sigma^*)$ su energije p-, σ -vezujuće i σ -nevezujuće orbitale.

6.2. ELEKTROPROVODNOST NEKRISTALNIH POLUPROVODNIKA

Proces električnog transporta u nekrystalnim materijalima, gde je makroskopska provodljivost uslovljena termičkim pobuđenjima u supstanci, uopšte govoreći, razmatra se pomoću tri mehanizma:

- Prenos nosilaca između delokalizovanih stanja u provodnoj zoni ($E > E_C$) i valentnoj zoni ($E < E_V$). Postojanje takvih stanja uslovljeno je bliskim poretkom.
- Premeštanje nosilaca u repovima zona; postojanje repova širine ΔE_{lok} . povezano je sa topološkim razuređenjem.
- Skokovi nosilaca između lokalizovanih stanja koja se nalaze u zonama u blizini E_F (Fermijevo nivoa); ta stanja su uslovljena sopstvenim defektima i stranim primesama.

Uračunavajući sva tri mehanizma provođenja, specifična električna provodnost amorfni materijala predstavlja superpoziciju nekoliko eksponencijalnih članova, oblika:

$$\sigma = \sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) \quad (6.2.)$$

gde su A_i –temperaturski slabo promenljive veličine, a W_i – energije aktivacije nosilaca, k –Bolcmanova konstanta, T –apsolutna temperatura. Ovaj izraz ima sličnu formu kao i kod primesnog kristalnog poluprovodnika, i posledica je uglavnom promene koncentracije nosilaca sa temperaturom usled različitih mehanizama aktivacije nosilaca [154].

Kod halkogenidnih stakala, u relativno širokom intervalu temperatura zapaža se linearna zavisnost $\ln\sigma$ od $1/T$. Pošto je mogućnost merenja elektroprovodnosti pri niskim temperaturama ograničena visokim otporom karakterističnim za stakla ($\sigma \sim 10^0 - 10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), to su za takva merenja najpogodnija stakla koja sadrže telur i koja su relativno niskog otpora. Gornja temperaturna granica merenja elektroprovodljivosti je obično ograničena temperaturom omekšavanja T_g . Pokretljivost nosilaca naelektrisanja

kod HSP je veoma mala i iznosi ispod $0.1 \text{ cm}^2/V \cdot s$. Za različite sisteme stakala, energija aktivacije provodljivosti se uvećava pri uvećanju sadržaja komponente sa manjom atomskom masom. Na sličan način se menja i širina optički zabranjene zone i veličina procepa pokretljivosti.

Najmanja provodljivost i samim tim najveće energije aktivacije karakterišu stakla binarnih sistema Ge–S, As–S, Ge–Se, P–Se, As–Se. Po nekim parametrima staklima tih sistema pre mogu biti pripisana dielektrična svojstva nego poluprovodnička. Značajno povećanje provodljivosti (za 6-10 redova veličine) se dostiže uvođenjem treće komponente – metala, kao što su Cu, Ag, Tl, Sn, Pb i dr. Povećanju provodljivosti i sniženju energije aktivacije, u najvećem stepenu, doprinosi uvođenje bakra i talijuma. Od halkogena, kao što je već napomenuto, uvođenje telura doprinosi najvećem povećanju elektroprovodljivosti. Teluridna stakla imaju specifičnu provodljivost od 10^{-8} – $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Maksimalna elektroprovodnost se zapaža kod stakala sistema Tl–Ge–Te i Tl–Ga–Te. Kako u binarnim, tako i u trojnim halkogenidnim staklastim sistemima porast delokalizacije hemijskih veza u nizu P→As→Sb→Bi, S→Se→Te, Ge→Sn→Pb uslovljava povećanje provodnosti pri odgovarajućem snižavanju energije aktivacije elektroprovodnosti [155].

Iz niza radova [155, 156] se može zaključiti da je provodljivost kod halkogenidnih stakala sopstvena, a Fermi nivo se nalazi u blizini sredine procepa pokretljivosti. Sopstvena provodljivost u slučaju kristalnih poluprovodnika znači da u odgovarajućoj temperaturnoj oblasti primese i defekti rešetke ne daju udela u elektroprovodljivost, pri čemu nezavisnost položaja Fermi nivoa od temperature odgovara uslovu $n=p$ i približnoj jednakosti efektivnih masa elektrona i šupljina. Kod nekristalnih poluprovodnika nezavisnost Fermi-energije od temperature nastaje kao posledica posebne prirode defektnih centara, koji obezbeđuju sa obe strane Fermijevog nivoa veliku gustinu donorskih i akceptorskih stanja.

Na taj način sopstvena provodnost nekristalnih poluprovodnika, uslovljena je pobuđenjem elektrona iz stanja u blizini vrha valentne zone u lokalizovana stanja u blizini Fermijevog nivoa ili iz stanja u blizini Fermijevog nivoa u provodnu zonu. U zavisnosti od preovladavajućeg procesa može se govoriti o šupljinskoj ili elektronskoj provodnosti.

Kod HSP je Fermijev nivo malo pomeren od sredine procepa pokretljivosti ka valentnoj zoni. Sa tim se povezuje eksperimentalno primećena dominacija šupljinske provodnosti u takvim materijalima [1].

6.2.1. Temperaturna zavisnost elektroprovodljivosti pri jednosmernoj struji

Saglasno Motu, kod HSP postoje tri mehanizma prenosa naelektrisanja u zavisnosti od njihovog sastava i intervala temperatura u kojem se ostvaruje provodljivost pri jednosmernoj struji:

- A.** Prenos putem nosilaca naelektrisanja pobuđenih iza ivice pokretljivosti u delokalizovana stanja na ili iznad E_c (ili ispod E_v). U tom slučaju elektroprovodljivost (za elektrone) ima oblik:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right] \quad (6.3.)$$

gde je σ_{\min} – minimalna metalna provodljivost, definisana za sistem na temperaturi $T=0$ K (kada su elektronska stanja zauzeta sve do E_F) i koja, u zavisnosti od sastava stakla, iznosi $(1-6) \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Razlika $E_c - E_F$ se obično menja linearno u funkciji temperature i grafik zavisnosti $\ln\sigma=f(1/T)$ je prava. Tada je:

$$E_c - E_F = E(0) - \gamma T \quad (6.4.)$$

gde je $E(0)$ – širina zabranjene zone na $T=0$ K, a γ – temperaturni koeficijent.

- B.** Prenos nosilaca naelektrisanja pobuđenih u lokalizovana stanja na krajevima zona (repovi zona), tj. u blizini E_A ili E_B (slike 6.2. i 6.3.) ima skokoviti karakter. Pri provodljivosti koja se ostvaruje putem elektrona, važi:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left[-\frac{E_A - E_F + W_1}{kT}\right] \quad (6.5.)$$

gde je W_1 – energija aktivacije skoka. Energija W_1 se mora smanjivati sa smanjenjem temperature, pošto provodljivost ima skokoviti karakter sa promenljivom dužinom skoka. Međutim, ovde treba očekivati i linearnu zavisnost $\ln\sigma=f(1/T)$ pošto osnovni doprinos temperaturnoj zavisnosti provodnosti ima faktor koji određuje aktivaciju nosilaca. Veličina provodnosti koja se ostvaruje preko ovog mehanizma je manja od σ_{\min} za

nekoliko redova veličine usled znatno manje gustine stanja u blizini energije E_A u poređenju sa energijom E_c , a takođe i zbog manje pokretljivosti nosilaca naelektrisanja.

- C. Treći mehanizam prenosa naelektrisanja vezan je za postojanje lokalizovanih stanja unutar energijskog gepa u svakom realnom staklu. Polazeći od pretpostavke da gustina stanja na Fermi-nivou ima konačnu vrednost, nosioci naelektrisanja se mogu kretati putem skoka stimulisani fononima. Drugim rečima, glavni doprinos provodljivosti ovde daju nosioci u blizini E_F . Ti nosioci mogu vršiti skokove između lokalizovanih stanja analogno procesu primesne provodljivosti kod jako legiranih (dopiranih) kristalnih poluprovodnika. Ovaj doprinos provodljivosti se može izraziti kao:

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left[-\frac{W_2}{kT}\right] \quad (6.6)$$

gde je $\sigma_2 \leq \sigma_1$, a W_2 – je energija aktivacije skoka. Pri dovoljno niskim temperaturama može se očekivati da će biti realizovana provodljivost sa promenljivom dužinom skoka:

$$\sigma = \sigma'_2 \exp\left[-\frac{B}{T^4}\right] \quad (6.7)$$

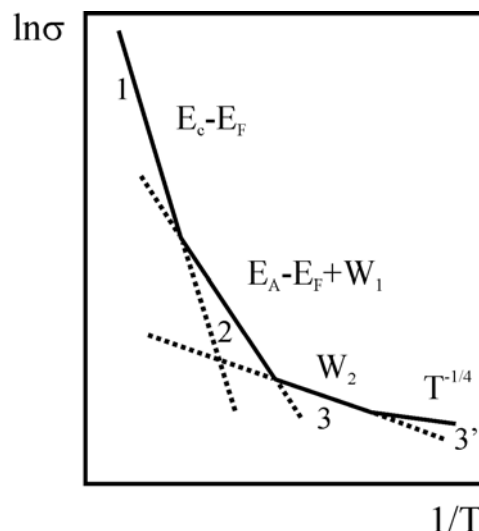
gde je $B = 2\left(\frac{\alpha^3}{kN(E)}\right)^{\frac{1}{4}}$, α – dimenzija lokalizovanih stanja, a $N(E)$ – gustina stanja, konstantna u intervalu $\sim kT$.

Ukupna električna provodnost na račun svih nabrojanih procesa jednaka je integralu po svim mogućim energijskim stanjima (slika 6.6.). Oblast 1 odgovara prenosu po nelokalizovanim stanjima, 2 – po stanjima u repovima zona, 3 i 3' – po lokalizovanim stanjima u blizini Fermijeveg nivoa. Pri tome je na delu 3' ispunjen tzv. zakon Mota (ili izraz 6.7). Ako je gustina stanja, vezana sa defektima, velika, treba očekivati da neće postojati interval temperatura sa dominantnim procesom 2. U tom slučaju, deo 3 naglo prelazi u deo 1, što znači da čak do sobnih temperatura može dominirati mehanizam prenosa naelektrisanja putem skoka [155].

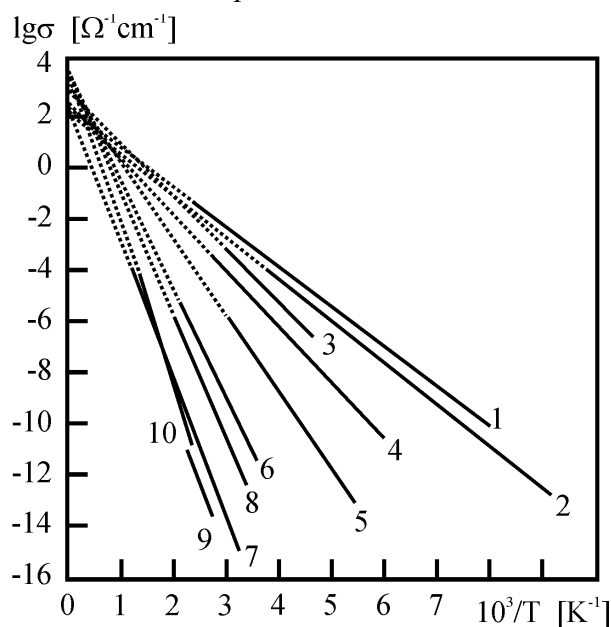
Za većinu halkogenidnih staklastih poluprovodnika predeksponencijalni množitelj ima vrednost približno 10^3 . Ta veličina odgovara mehanizmu provodljivosti koji je uslovljen prenosom nosilaca po delokalizovanim stanjima u blizini krajeva pokretljivosti sa energijama E_c ili E_v . Na taj način, HSP imaju provodljivost aktivacionog karaktera sa energijom aktivacije koja je bliska polovini širine zabranjene zone.

Mnogi eksperimenti na halkogenidnim staklima potvrđuju gore izloženu teoriju provodljivosti i za većinu pomenutih stakala elektroprovodljivost može biti dobro opisana izrazom (6.8.). Kao ilustracija izloženog, na slici 6.7. je prikazana temperaturna zavisnost provodnosti nekih nekristalnih halkogenidnih poluprovodnika [155].

Provodnost staklastih poluprovodnika sistema As-B^{VI} menja se u značajnim granicama (od 10^{-18} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ za stakla koja sadrže selen do 10^{-3} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ za stakla koja sadrže telur). Ovi materijali poseduju *p*-tip provodnosti, koja se eksponencijalno povećava sa temperaturom. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja ima veoma male vrednosti. U slučaju da se u sistem As-B^{VI} uvide male količine elementa sa 4 (ili više) spoljašnjih elektrona (Ge, Si, i dr.) veličina i tip



Slika 6.6. Zavisnost elektroprovodnosti nekristalnih poluprovodnika od temperature



Slika 6.7. Zavisnost elektroprovodnosti nekih nekristalnih poluprovodnika od temperature
1) GeTe, 2) Tl₂Se, 3) As₂Te₃, 4) As₂Se₃·As₂Te₃,
5) Tl₂Se·As₂Se₃, 6) 3As₂Se₃·2Sb₂Se₃, 7) As₂Se₃,
8) Ge₂Se₃, 9) As₂S₃, 10) Se

provodnosti se malo menjaju. Međutim, ako se u sastav stakala sistema $As-B^{VI}$ uvode elementi sa ukupnim brojem s i p elektrona manjim od 4, postoji mogućnost značajne promene provodnosti. Tako, uvođenje Cu, Ag, Au, Ni, Fe i dr. u sastav As_2S_3 ili As_2Se_3 dovodi do uvećanja njihove provodnosti za 4 do 6 redova veličine [156, 157].

Stakla sistema $As-S$ su visokoomna (specifična provodljivost se menja od 10^{-18} do $10^{-16} \Omega^{-1}cm^{-1}$), pa su po električnim svojstvima bliski dielektricima. Provodljivost stakala ovog sistema u značajnoj meri zavisi ne samo od odnosa komponenti, već i od uslova dobijanja stakala. U koncentracionalnoj zavisnosti elektroprovodnosti u oblasti bliskoj sastavu As_2S_3 zapaža se maksimum i ti sastavi poseduju minimalnu energiju aktivacije elektroprovodnosti. Temperaturna istraživanja provodljivosti staklastog As_2S_3 su pokazala da predeksponencijalni množitelj σ_0 u relaciji (6.8) ima znatno manju vrednost (manje od $10 \Omega^{-1}cm^{-1}$) nego što sledi iz teorije (10^3 do $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$) [50].

Pri merenjima provodljivosti As_2S_3 pri jednosmernoj struji u oblasti sobnih temperatura zapažena je jaka zavisnost σ od T sa energijom aktivacije približno 0.3–0.4 eV [158]. To je uslovljeno šupljinskim karakterom provodljivosti po lokalizovanim stanjima, koja se nalaze u blizini kraja valentne zone na dubini od oko 0.4 eV. Zato se u ovom radu mehanizam provodljivosti u staklastom As_2S_3 objašnjava sa pozicije mehanizma prenosa naelektrisanja putem skoka po lokalizovanim stanjima u blizini Fermijeveg nivoa i kraja valentne zone. U jednosmernom režimu su preovlađujući preskoci u blizini valentne zone.

Stakla sistema $As-Se$ imaju visok otpor, njihova specifična provodnost je manja od $10^{-10} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Maksimalna vrednost provodnosti je za sastave $As_{40}Se_{60}$ i $As_{50}Se_{50}$. [50]. Koncentracionalna zavisnost provodnosti i energija aktivacije stakala ovog sistema mogu se objasniti osobenostima njihovog hemijskog sastava. Naime, pri uvećanju koncentracije arsena od 0 do 12 % razrušava se dinamička ravnoteža među lančanom i prstenastom formom Se u korist poslednje, a osim toga As uvezuje lance selena u duže lance. Smanjenje elektroprovodnosti u toj oblasti sastava uslovljeno je umanjnjem količine lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni [50]. Zato za stakla iz te oblasti sastava provodnost i energija aktivacije suštinski zavise od temperature sinteze. Pri daljem povećanju sadržaja arsena u sastavu stakla dolazi do uređenja njihove strukture i za staklasti As_2Se_3 su promene provodnosti u zavisnosti od uslova sinteze minimalne.

Elektroprovodnost sistema As_xTe_{1-x} zavisi od sastava i pri sobnoj temperaturi se menja od $4 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}cm^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Energija aktivacije elektroprovodnosti pri tome se povećava od 0.4 do 0.49 eV. Koncentracionalne zavisnosti elektroprovodnosti i

energije aktivacije se objašnjavaju povećanjem koncentracije nosilaca naelektrisanja pri rastu sadržaja telura u staklima. Stakla ovog sistema se odlikuju p tipom provodnosti [159].

Kod nekih halkogenidnih stakala detektovana je i jonska provodnost. Naime, termički aktivirana strukturna preuređenja mogu biti posledica povećanja stepena neuređenosti i odgovarajućeg uvećanja koncentracije vakancija i drugih defekata u složenim sistemima. Uobičajeno je da se jonska provodnost stakala (za jednosmernu struju) razmatra kao rezultat premeštanja katjona po vakancijama koje su haotično raspoređene u strukturi stakla. Pretpostavlja se da joni izlaze iz svojih položaja u čvorovima rešetke i postaju slobodni joni istovremeno oslobađajući svoja mesta, te tako pružaju pogodne uslove za provodnost po vakancijama [46]. Pri tome, čak i neznatni dodaci jednostruko naelektrisanih katjona u praktično neprovodnim staklima znatno snižavaju njihov otpor. Tako se dodavanjem oksida ili halkogenida alkalnih metala u halkogenidnim staklima postiže jonski tip provodnosti.

Takođe, uvođenjem srebra u halkogenidna stakla dobijaju se poluprovodnici sa dominantnim jonskim mehanizmom provodnosti. Kod teluridnih, sulfidnih i selenidnih sistema stakala sa srebrom, tj. sistema As–S–Ag, As–Se–Ag i As–Te–Ag, prevlađuje jonska provodnost, koja se ostvaruje katjonima srebra.

6.2.2. Provođenje jednosmerne struje u staklima sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

Određivanje elektroprovodnosti pri jednosmernoj struji kod stakala iz serije $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ je izvršeno direktnom primenom Omovog zakona. Specifična provodljivost je računata prema klasičnom izrazu za Omov zakon, koji glasi:

$$\sigma = \frac{I \cdot \ell}{U \cdot S} \quad (6.9.)$$

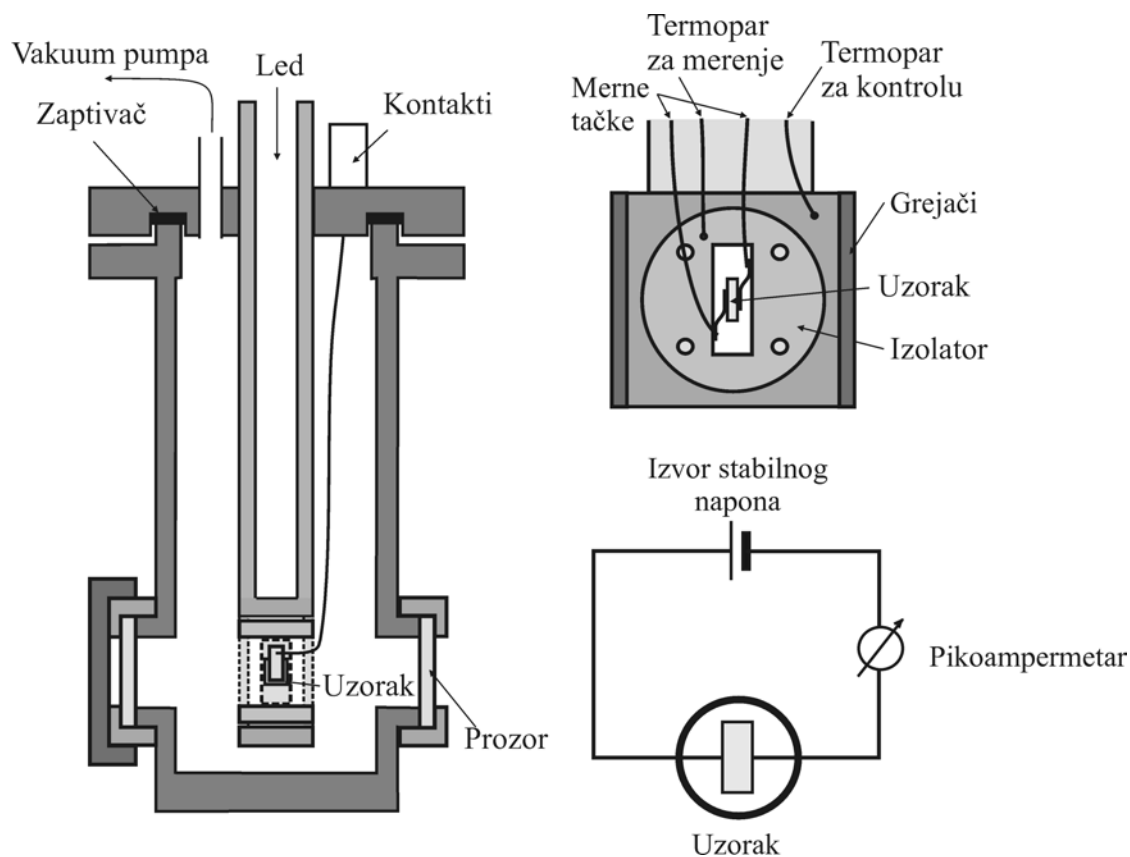
gde je ℓ – dužina uzorka koji provodi, a S – njegova površina poprečnog preseka, U – primenjeni jednosmerni napon, I – jačina struje.

Uzorci koji su korišćeni za merenje provodnosti jednosmerne struje pravljani su u obliku kvadra dimenzija 4mm×3mm×2mm pomoću specijalnog držača, brušenjem

prahom karborunduma, kao što je već opisano u prethodnim poglavljima. Merenja DC provodnosti izvršena su na nekonvencionalnoj laboratorijskoj opremi. Konstrukciona i električna šema uređaja prikazana je na slici 6.8.

Uzorci su bili sa mernom sondom električno vezani kontaktima od grafitne paste i postavljani u specijalni držač sa paralelnim elektrodama, koje direktno naležu na grafitne kontakte uzorka. Sve je ovo smeštano u mernu ćeliju (RIIK variable temperature cell VLT 2). Uz pomoć vakuum pumpe eliminisan je vazduh u prostoru oko uzorka ($p \approx 10$ Pa). Ovo je bilo potrebno radi smanjivanja toplotnih gubitaka i ravnomernije raspodele toplote, kao i sporije promene temperature na samom nosaču. Grejači, koji su smešteni oko držača uzorka bili su vezani na temperaturni kontroler BECKMAN CTC 250, EURO THERM, što je omogućavalo kontinualno i kontrolisano zagrevanje uzoraka do viših temperatura.

Prilikom merenja temperaturene zavisnosti elektroprovodnosti uzorci su bili zagrevani od sobne do temperature nešto ispod (~ 10 K) temperature omekšavanja datog



Slika 6.8. Konstrukciona i električna šema uređaja za merenje elektroprovodnosti uzoraka pri jednosmernoj struji na različitim temperaturama

stakla. Za potrebe merenja elektroprovodnosti na temperaturama nižim od sobne, u cilindar držača uzorka je sipan led.

Kao izvor stabilnog jednosmernog napona korišćene su baterije napona između 8 V i 16 V. Struja u kolu je merena pomoću nanoampermetra PHILIPS RM 2436/06 i registrovana pomoću X-Y pisača PHILIPS PM 8120 (Y-osa: struja; X-osa: temperatura). Temperatura je kontrolisana ispod grejača, a merena u držaču pomoću termoelementa (Pt-PtRh), sa tačnošću ± 1 K.

Uzorci su pre svakog merenja, na zadatoj temperaturi, termostatirani oko 15 minuta. Merenja su vršena kako u režimu grejanja tako i u režimu hlađenja. Kako se rezultati provodnosti kod hlađenja poklapaju u granicama greške merenja sa rezultatima u režimu grejanja, na grafiku temperaturene zavisnosti su prikazane pravolinijske zavisnosti $\ln\sigma$ samo za postupak grejanja materijala. Greške merenja specifične provodnosti σ su iznosile do 5%.

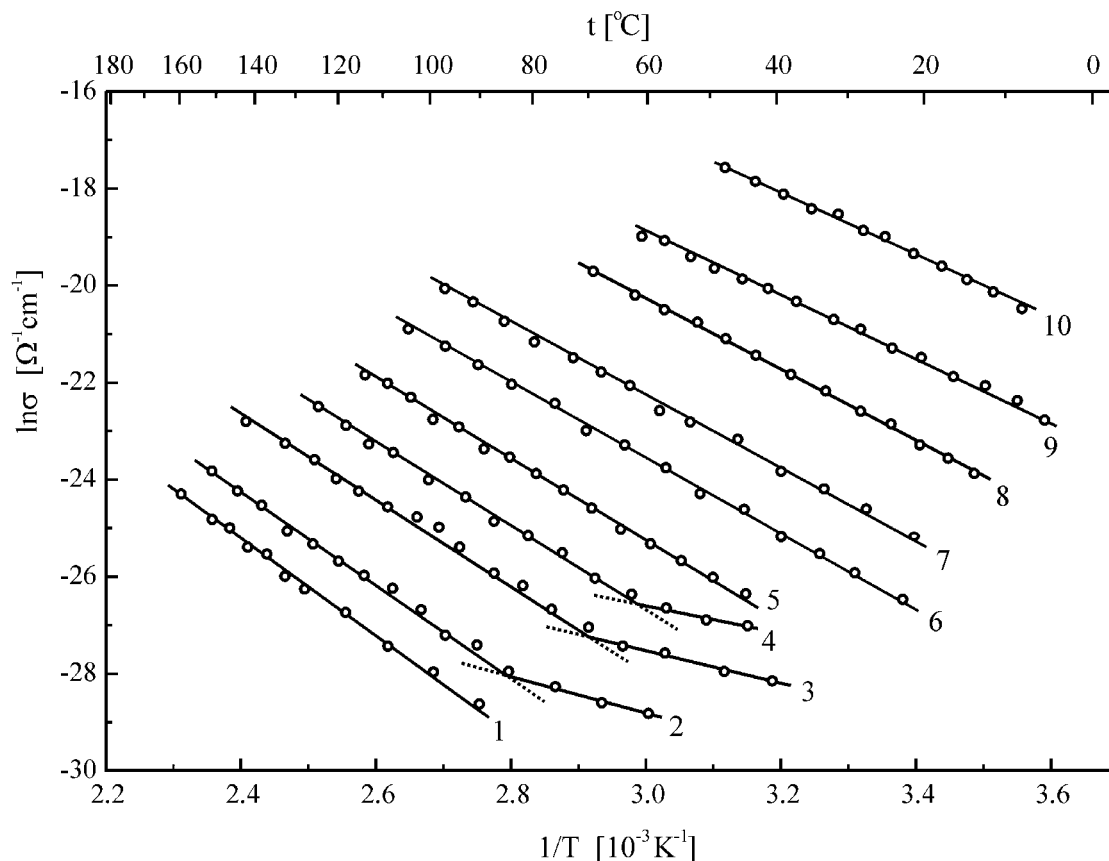
Izraz (6.8.) može se u linearizovanom obliku zapisati kao:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{kT} \quad (6.10.)$$

gde je E_σ –energija aktivacije elektroprovodnosti jednosmerne struje, a σ_0 – specifična provodnost za uslov kada $T \rightarrow \infty$, T – temperatura, a k – Bolcmanova konstanta. Eksperimentalna zavisnost $\ln\sigma = f(1/T)$ predstavlja pravu liniju. Kao što se iz izraza (6.10.) može zaključiti, energija aktivacije elektroprovodnosti se računa iz nagiba datih linearnih zavisnosti, kao $E_\sigma = \text{koef. pravca} \cdot k$, dok $\ln\sigma_0$ predstavlja slobodan član tj. presek sa ordinatom date funkcije.

Na slici 6.9. su prikazane temperaturene zavisnosti specifične provodnosti jednosmerne struje za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$. Kod uzorka sa $x=5$, na nižim temperaturama, zbog visoke otpornosti uzorka ovakva eksperimentalna postavka i merni uređaj nisu dozvolili merenja specifične provodnosti. Kod uzoraka sa $x=10, 15$ i 20 , zapažaju se dva mehanizma provođenja. Kod ovih uzoraka iznad temperatura od oko 330 K do 360 K preovladava mehanizam opisan relacijom 6.5. (slika 6.6.), tj. prenos nosilaca naelektrisanja pobuđenih u lokalizovana stanja na krajevima zona (repovi zona). Pomoću ovog mehanizma opisuje se i provođenje jednosmerne struje kod ostalih uzoraka u celom ispitivanom temperaturnom intervalu.

Ispod temperatura 330–360 K kod uzoraka sa $x=10, 15$ i 20 , prevladava mehanizam opisan relacijom 6.6. (slika 6.6.), tj. prenos putem skokova nosilaca naelektrisanja između lokalizovanih stanja u blizini Fermijeveg nivoa, sa energijama aktivacije E'_0 i predeksponencijalnim množiteljima σ'_0 .



Slika 6.9. Temperaturna zavisnost električne provodljivosti u režimu stacionarnog električnog polja za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$:

- 1) $x=5$; 2) $x=10$; 3) $x=15$; 4) $x=20$; 5) $x=25$;
6) $x=30$; 7) $x=35$; 8) $x=50$; 9) $x=70$; 10) $x=90$.

Iz parametara ovih pravih određene su energije aktivacije i veličine predeksponencijalnog množitelja σ_0 , a na osnovu fitovanih pravolinijskih zavisnosti određene su veličine električne provodnosti na sobnoj temperaturi. U Tabeli 6.1. su date vrednosti specifične provodnosti na sobnoj temperaturi i vrednosti parametara σ_0 i σ'_0 .

Vrednosti σ_0 kod halkogenidnih stakala u intervalu od 10^3 – $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ po Motu i Devisu [148] indiciraju da se provodljivost ostvaruje najvećim delom po delokalizovanim stanjima. Pri mehanizmu provođenja po lokalizovanim stanjima u repovima zona vrednost σ_0 je za dva do tri reda veličine manja nego za provođenje po

Tabela 6.1. Vrednosti električne provodljivosti σ u jednosmernom režimu za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi i parametri σ_0 i σ'_0

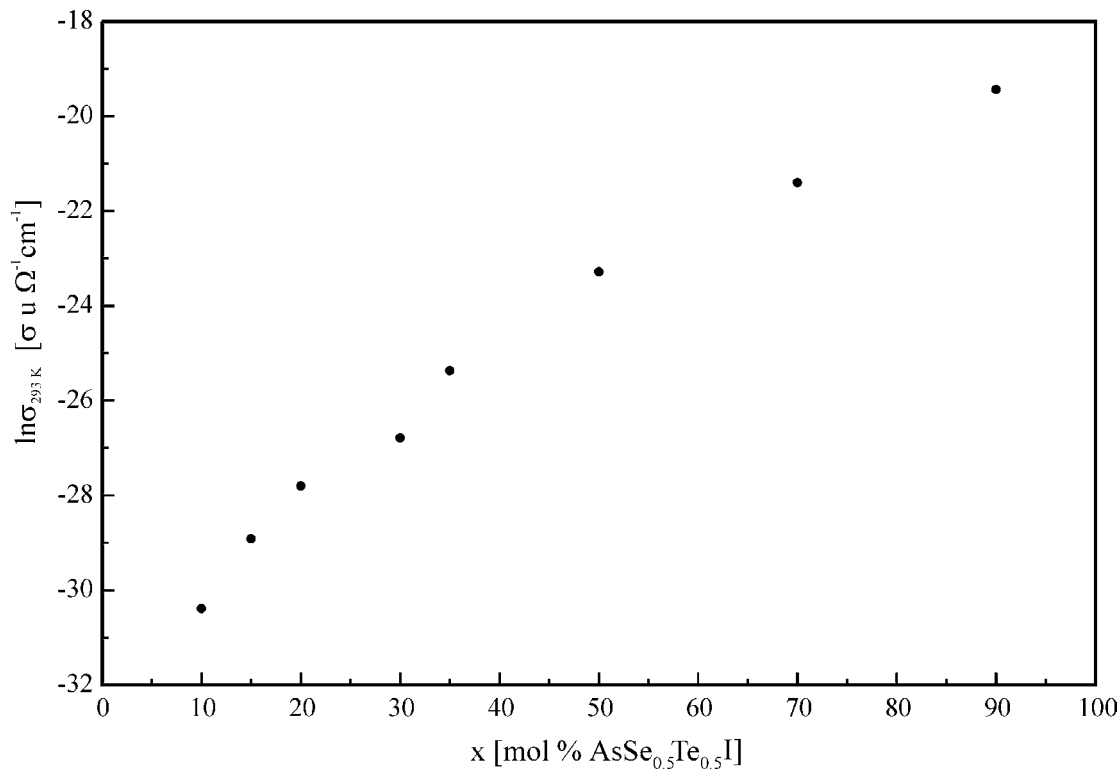
x [mol %]	c [at.%Te]	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	σ_0 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	σ'_0 [$10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
5	0.83	—	0.43	—
10	1.66	$6.36 \cdot 10^{-14}$	0.31	2.7
15	2.49	$2.77 \cdot 10^{-13}$	0.31	2.6
20	3.32	$8.49 \cdot 10^{-13}$	0.50	1.79
25	4.15	—	1.02	—
30	4.99	$2.33 \cdot 10^{-12}$	0.98	—
35	5.83	$9.58 \cdot 10^{-12}$	1.62	—
50	8.3	$7.75 \cdot 10^{-11}$	5.35	—
70	11.62	$5.05 \cdot 10^{-10}$	3.52	—
90	14.94	$3.62 \cdot 10^{-9}$	9.75	—

delokalizovanim stanjima i postaje još manja pri provođenju koje se ostvaruje po lokalizovanim stanjima u blizini Fermi nivoa [160]. Vrednosti predekonencijalnog množitelja σ_0 uzoraka ispitivanog sistema imaju vrednosti od 0.31 do 9.75 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ i stoga se može zaključiti da se ovde provođenje najverovatnije ostvaruje po lokalizovanim stanjima u repovima zona. Veličine σ'_0 određene za uzorke $x=10, 15$ i 20, ukazuju da se u datom temperaturnom intervalu provođenje ostvaruje po lokalizovanim stanjima u blizini Fermijevog nivoa.

Na slici 6.10. je prikazana koncentraciona zavisnost specifične provodnosti na sobnoj temperaturi. Sa grafika se zapaža porast veličine specifične provodnosti sa porastom koncentracije Te preko strukturne jedinice $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ u sastavu datog stakla, što je i bilo očekivano. Vrednosti specifične provodnosti na sobnoj temperaturi se kreću od $6.36 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ za uzorak sa $x=10$, do $3.62 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ za uzorak sa $x=90$ mol % $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$, odnosno porast koncentracije telura od 1.66 do 14.94 at. % vodi povećanju provodnosti čak za pet redova veličine.

U Tabeli 6.2. su dati podaci iz literature [148, 161, 162] za vrednosti specifične provodnosti σ na sobnoj temperaturi, kao i za energiju aktivacije E_σ , kod strukturnih elemenata čije je prisustvo potvrđeno u staklima ispitivanog sistema. Iz ovih podataka se može izvući zaključak da je potvrđena činjenica proizišla iz eksperimentalnih

merjenja, da se uvođenjem strukturne jedinice $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ i povećanjem njenog procentualnog udela u visokoomno staklo As_2S_3 , značajno povećava njegova specifična provodnost.



Slika 6.10. Koncentraciona zavisnost specifične provodljivosti u režimu jednosmerne struje za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$

Tabela 6.2. Vrednosti specifične provodnosti na sobnoj temperaturi i energije aktivacije za neka halkogenidna stakla.

Staklo	$\sigma_{300K} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	$E_{\sigma} [eV]$
As_2S_3	$\sim 10^{-17}$	1.14
As_2Se_3	$\sim 10^{-12}$	0.91
As_2Te_3	$\sim 10^{-4}$	0.42
$AsSI$	$\sim 10^{-11}$	1.06
$AsSeI$	$\sim 10^{-8}$	0.82
$As-Te$	$\sim 10^{-6} - 10^{-4}$	0.5–0.7
$AsSe_{0.5}Te_{0.5}$	$\sim 10^{-7}$	0.63

U Tabeli 6.3. su date vrednosti energija aktivacije elektroprovodnosti jednosmerne struje E_{σ} , određene iz nagiba pravolinijskih zavisnosti $\ln\sigma=f(1/T)$ za uzorke stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$. Vrednosti energija aktivacije E'_{σ} , određene za materijale sa 10, 15 i 20 mol % $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$, koje odgovaraju mehanizmu provođenja po lokalizovanim stanjima u blizini Fermijevog nivoa su takođe date u ovoj tabeli. Greške određivanja energije aktivacije su iznosile od 2 do 4%.

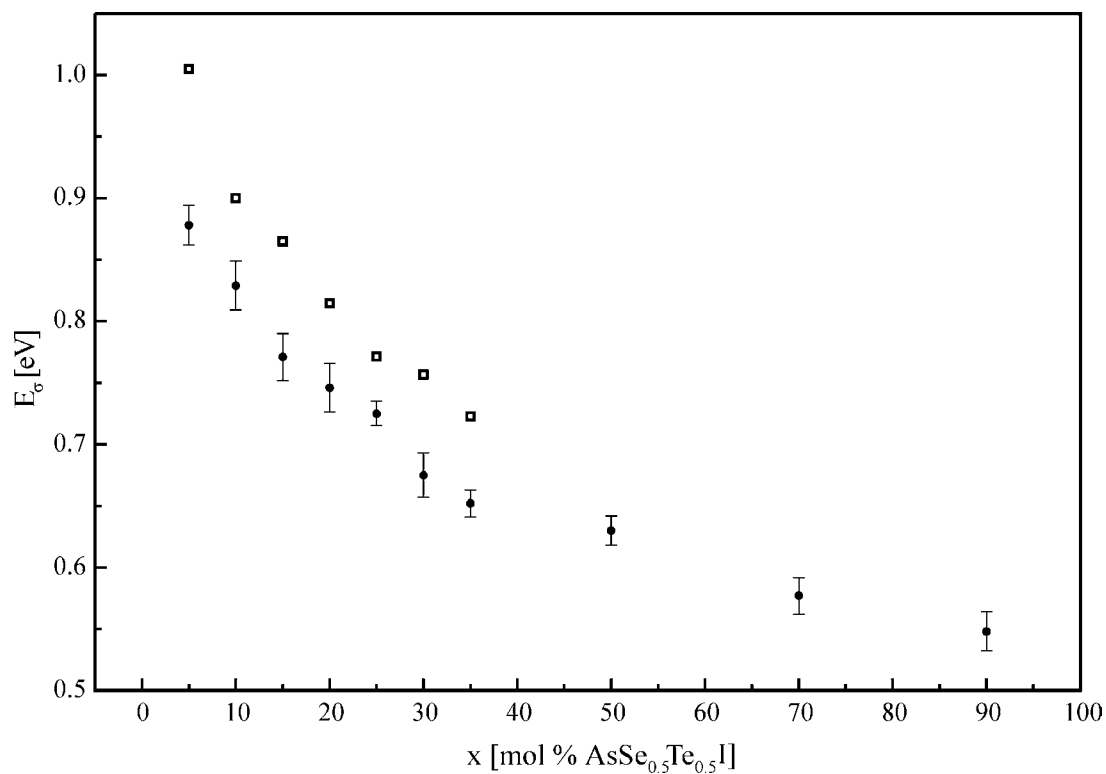
U Tabeli 6.3. su takođe date i vrednosti polovina širina optički zabranjenih zona. Zapaža se da su energije aktivacija E_{σ} za 0.05 do 0.13 eV manje od odgovarajuće $E_g^{opt}/2$. Ovo ukazuje da je u interpretaciji dobro odabran mehanizam prenosa naelektrisanja (prenos iz repova zona).

Tabela 6.3. Vrednosti polovine širine optički zabranjene zone i energije aktivacija električne provodnosti u jednosmernom režimu za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

x [mol %]	c [at.%Te]	$E_g^{opt}/2$ [eV]	$E_{\sigma} \pm \Delta E_{\sigma}$ [eV]	$E'_{\sigma} \pm \Delta E_{\sigma}$ [eV]
5	0.83	1.00	0.88 ± 0.02	—
10	1.66	0.90	0.83 ± 0.02	0.33 ± 0.01
15	2.49	0.86	0.77 ± 0.02	0.29 ± 0.01
20	3.32	0.82	0.75 ± 0.02	0.25 ± 0.01
25	4.15	0.77	0.72 ± 0.01	—
30	4.99	0.76	0.68 ± 0.02	—
35	5.83	0.72	0.65 ± 0.01	—
50	8.30	—	0.63 ± 0.01	—
70	11.62	—	0.58 ± 0.02	—
90	14.94	—	0.55 ± 0.02	—

Energije aktivacije E_{σ} i odgovarajuće $E_g^{opt}/2$ u funkciji sadržaja strukturnog elementa $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ su prikazane na slici 6.11. Sa grafika je evidentno smanjenje energije aktivacije sa porastom sadržaja strukturnog elementa $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ u sastavu stakala. Ovo je i u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima (Tabela 6.2.).

Energija aktivacije elektroprovodnosti jednosmerne struje se smanjuje od 0.878 eV do 0.548 eV sa povećanjem sadržaja strukturnog elementa $(AsSe_{0.5}Te_{0.5})$ od 5 do 90 mol %, odnosno sa povećanjem sadržaja telura od 0.83 at. % do 14.94 at. %.



Slika 6.11. Vrednosti energije aktivacije E_{σ} i poluširine optički zabranjene zone za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$

● – E_{σ} □ – $E_g^{opt} / 2$

6.2.3. Dinamička (AC) provodnost halkogenidnih stakala

Ako se prenos nosilaca naelektrisanja ostvaruje po delokalizovanim stanjima iznad E_c , ili ispod E_v , provodnost ne zavisi od frekvencije barem do vrednosti $\sim 10^8$ Hz. U slučaju prenosa nosilaca naelektrisanja na račun skokova između lokalizovanih stanja u repovima zona ili u blizini Fermijevog nivoa, manifestuju se procesi relaksacije, koji se mogu zapaziti već pri učestanostima $\sim 10^3$ Hz [155].

Za mehanizam provodnosti koji se ostvaruje putem skoka po stanjima u blizini Fermi-nivoa Ostin i Mot su dobili izraz [163]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k T [N(E_F)]^2 c^{-5} \omega \left[\ln \frac{v_{ph}}{\omega} \right]^4 \quad (6.11.)$$

gde je $N(E_F)$ – gustina stanja u blizini Fermijevog nivoa, c – opisuje opadanje talasne funkcije po dužini skoka, a v_{ph} – je fononska učestanost koja iznosi $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Iz izraza (6.11.) se vidi da $\sigma(\omega)$ mora linearno da raste sa porastom temperature, a nagib krive $\ln\sigma(\omega)$ od $\ln\omega$ malo se smanjuje sa povećanjem učestanosti struje.

Jednačina (6.13.) se može predstaviti u obliku:

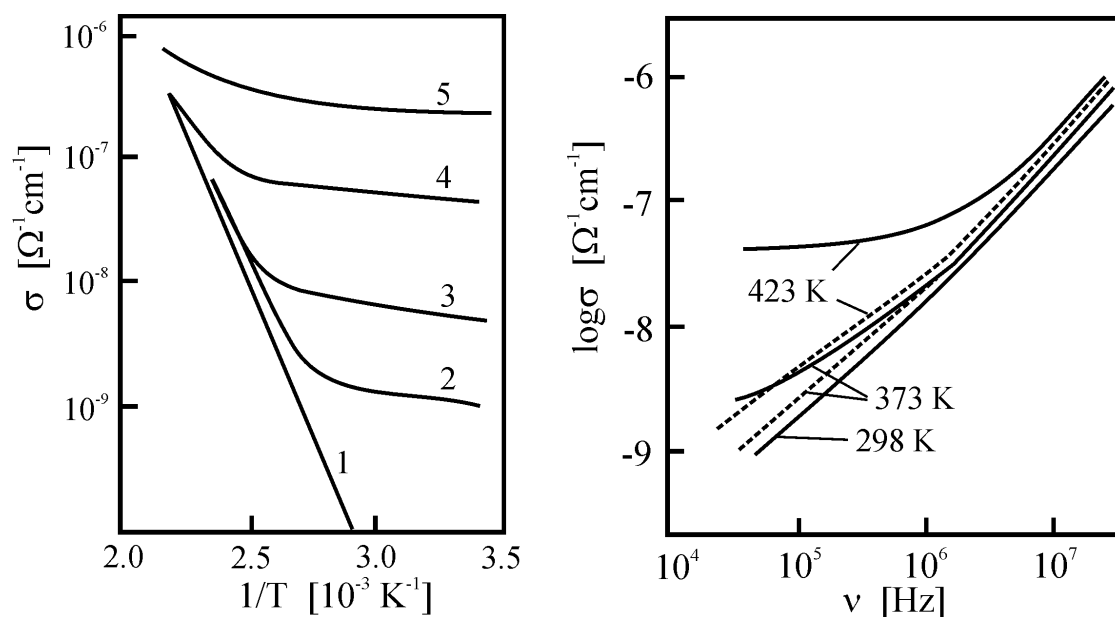
$$\sigma(\omega) = \text{const.} \cdot \omega^s \approx \text{const.} \cdot \omega^{0.8} \quad (6.12.)$$

gde se eksponent s određuje kao $d(\ln\sigma)/d(\ln\omega)$.

Slučaj prenosa naelektrisanja u repovima zona takođe odgovara termički aktiviranim skokovima nosilaca po lokalizovanim stanjima i, prema tome, može se očekivati frekventna zavisnost oblika $\omega[\ln(v_{ph}/\omega)]^4$. Pri tome temperaturna zavisnost provodnosti, kao i kod provodnosti u jednosmernom režimu, ima aktivacioni karakter [1]:

$$\sigma(\omega, T) \sim k T \exp \left[-\frac{\Delta E_1}{k T} \right] \quad (6.13.)$$

Konkretni mehanizam provodnosti u datom materijalu zavisi kako od temperature, tako i od frekvencije. Eksperimentalni podaci za amorfni Si i Ge se dobro opisuju jednačinom (6.11.), pri čemu se na taj način dobijena gustina stanja od $10^{19} - 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ dobro poklapa sa veličinom određenom iz temperaturne zavisnosti provodnosti u oblasti u kojoj važi zakon Mota $T^{-1/4}$ [164, 165].



Slika 6.12. Temperaturna i frekventna zavisnost provodnosti stakla As_2Se_3
 1) statička provodnost, 2) $5 \cdot 10^4$ Hz, 3) $3 \cdot 10^5$ Hz,
 4) $3 \cdot 10^6$ Hz, 5) $1.4 \cdot 10^7$ Hz

U radu [166] su analizirani odgovarajući eksperimentalni podaci vezani za halkogenidna stakla. Tako npr. za stakla As_2Se_3 , $As_2S_3-As_2Te_3$, As_2Te_3 , $AsSeTe_2$, $As_{32}Si_{10}Ge_5Te_{53}$ kao i mnoga druga halkogenidna stakla, provodnost se opisuje jednačinom (6.14.) pri čemu eksponent uzima vrednosti od 0.7 do 1.

Sa slike 6.12. [1], gde su predstavljene tipične ekperimentalne zavisnosti, vidi se da se u dinamičkom režimu pojavljuje i provodnost koja odgovara provodnosti kod jednosmernog režima, čiji je doprinos utoliko veći što je viša temperatura a niža frekvencija. Pri tome, u oblasti niskih temperatura dinamička komponenta slabo zavisi od temperature.

Temperaturna i frekventna zavisnost dinamičke provodnosti za halkogenidna stakla se može objasniti preko modela specifičnih defekata – parova sa promenljivom valencom. Pri tome se razmatraju zajednički skokovi dva elektrona takvih parova kroz potencijalnu barijeru. Na dinamičku provodnost jako utiču blisko raspoređeni pozitivni i negativni defekti.

6.2.4. Provođenje naizmenične struje u staklima sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

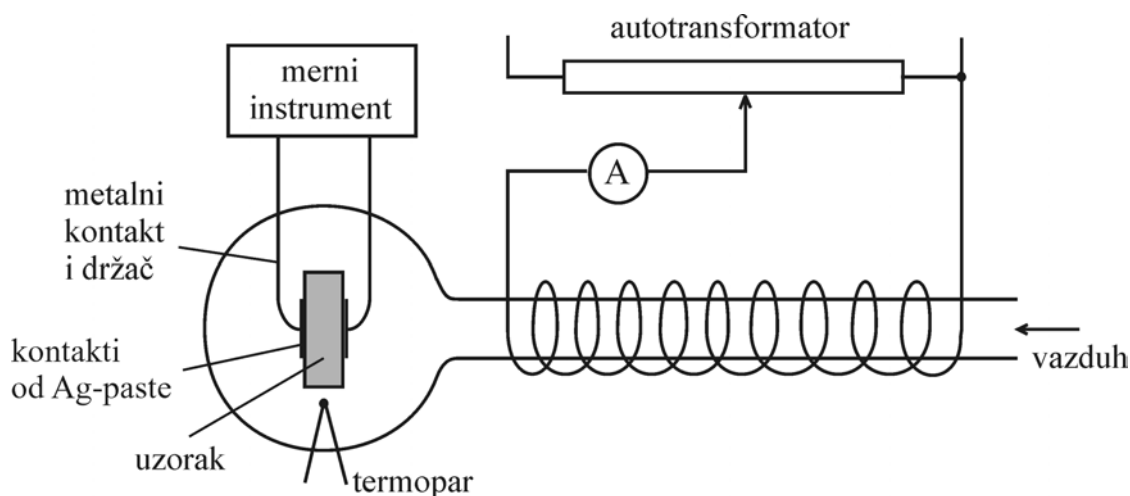
Merenje kompleksne propustljivosti ili admitanse Y i dielektričnih gubitaka je vršeno na uređaju HP 4284 A PRECISION LCR METER u intervalu frekvencija od 20 Hz do 1 MHz. Admitansa je data izrazom [167]:

$$Y = G + iB = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (6.14.)$$

U eksperimentu su na osnovu izmerenih veličina G i B (u nS) računane sve ostale relevantne veličine. Na slici 6.13. je dat šematski prikaz termoregulisane merne ćelije za merenje provodnosti i dielektričnih gubitaka naizmenične struje.

Uzorci stakala su preparirani u obliku planparalelnih ploča čije su debljine iznosile od 1.35 mm do 1.55 mm. Na uzorke su mehanički nanešeni kontakti od Ag-paste (elektrode) u vidu paralelnih kružnih pločica. Ovako pripremljeni uzorci su postavljeni u mernu ćeliju i elastičnim metalnim provodnicima povezani sa mernim instrumentom. U mernu ćeliju je uduvavan vazduh koji se na svom putu zagreva pomoću grejača čija se snaga reguliše pomoću autotransformatora. Temperatura termostatiranih uzoraka je određivana pomoću bakar-konstantan termopara.

Na osnovu merenja realnog dela admitanse G kod uzoraka stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ za $x = 5, 10, 20, 30$ i 35 izračunate su termogene otpornosti i



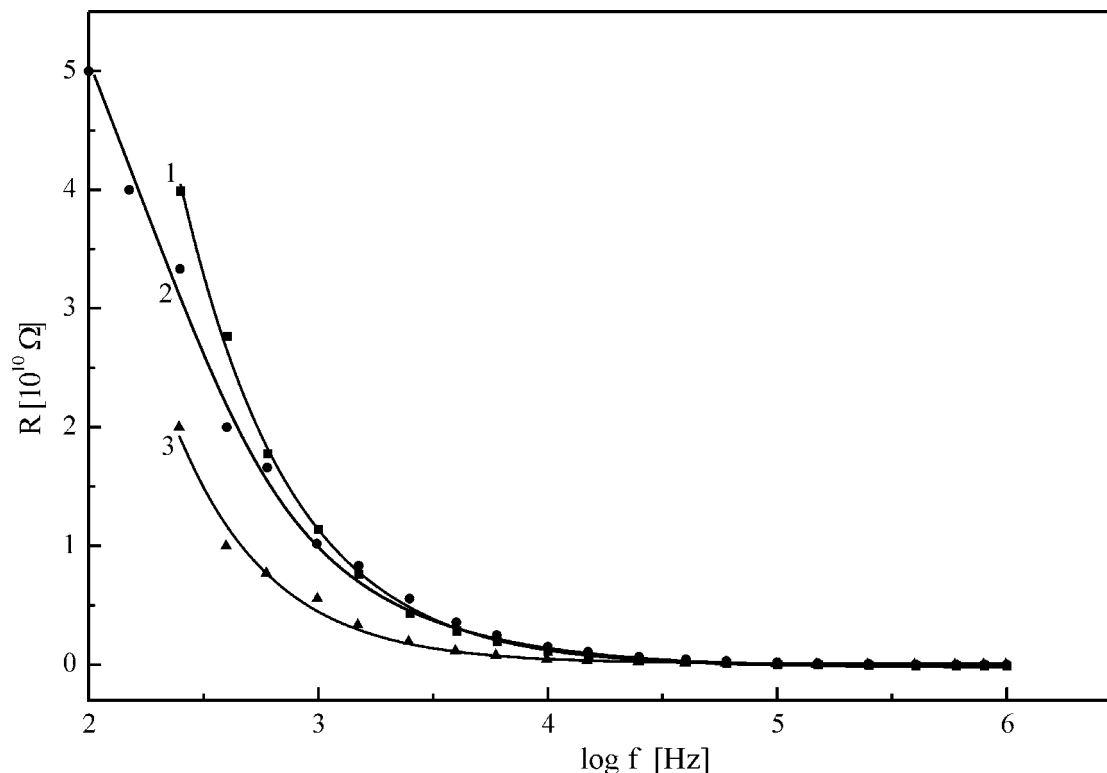
Slika 6.13. Šematski prikaz termoregulisane merne ćelije za merenje provodnosti i dielektričnih gubitaka naizmenične struje

specifične provodnosti. Termogena otpornost, R , je računata kao $1/G$ (u Ω), a specifična provodnost, σ , kao proizvod $G\ell S$, gde su ℓ – debljine uzoraka, a S – površine poprečnih preseka elektroda koje su iznosile od 59 do 72 mm². Merenja su vršena na različitim frekvencijama naizmeničnog napona. Kao reprezentivi stakala ispitivanog sistema izabrani su uzorci sa $x=10$ i 30 kod kojih su pored frekventnih ispitane i temperaturne zavisnosti ovih veličina. Temperature su se kretale od sobne do nešto ispod temperature omekšavanja datog stakla.

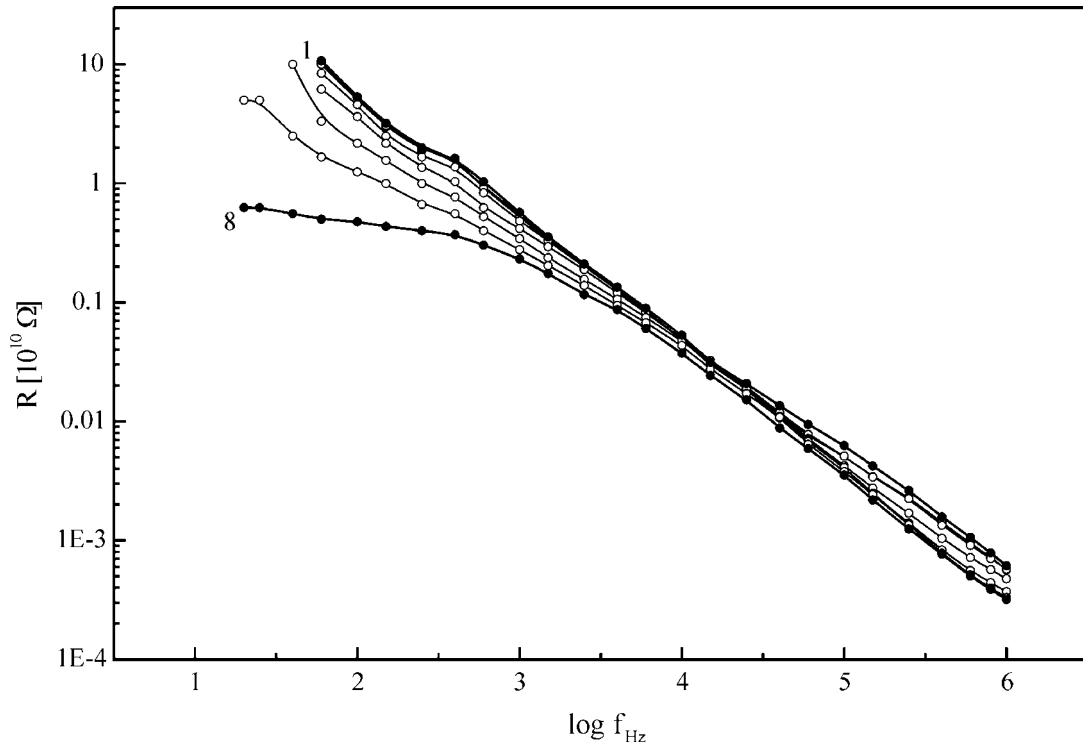
Na slikama 6.14–6.16. prikazana je zavisnost termogene otpornosti od primenjene frekvencije električnog polja. Frekventne zavisnosti specifične provodnosti uzoraka za $x = 5, 10$ i 35 (na sobnoj temperaturi) i za $x=10$ i 30 na temperaturama od sobne do T_g , prikazane su na slikama 6.17.–6.19.

Frekventna zavisnost električne provodnosti pri AC režimu se opisuje, kao što je već rečeno, jednačinom (6.12.) ili u linearizovanom obliku preko:

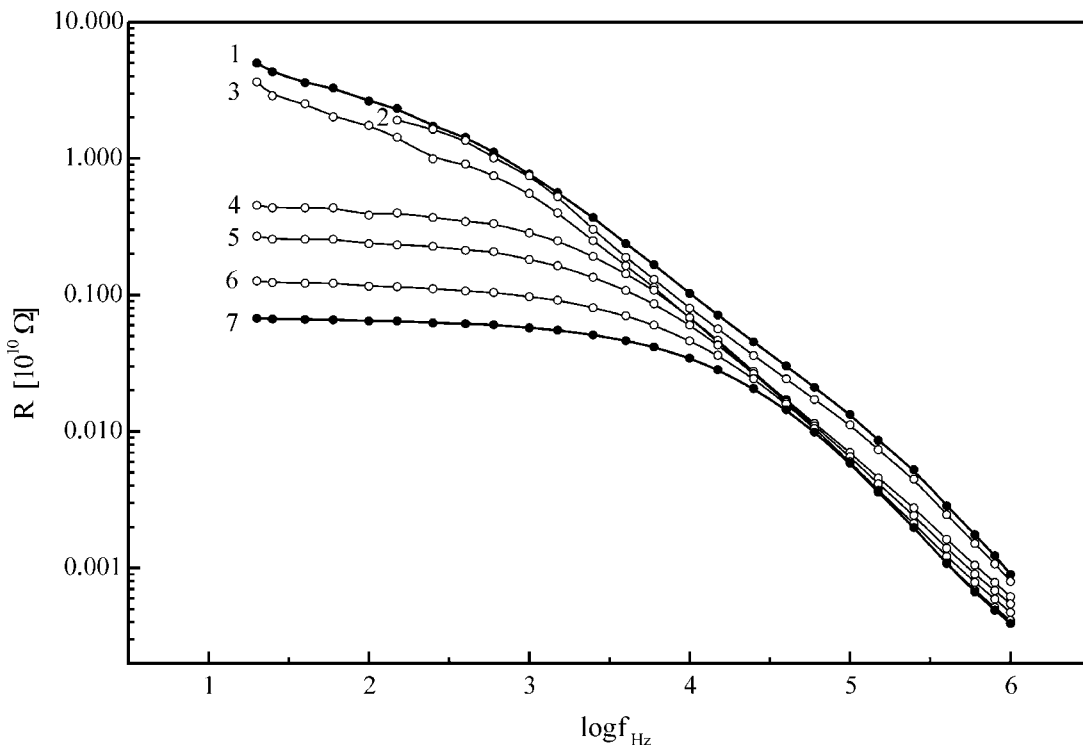
$$\ln \sigma = \text{const.} + \frac{s}{\log e} \log \omega \quad (6.15.)$$



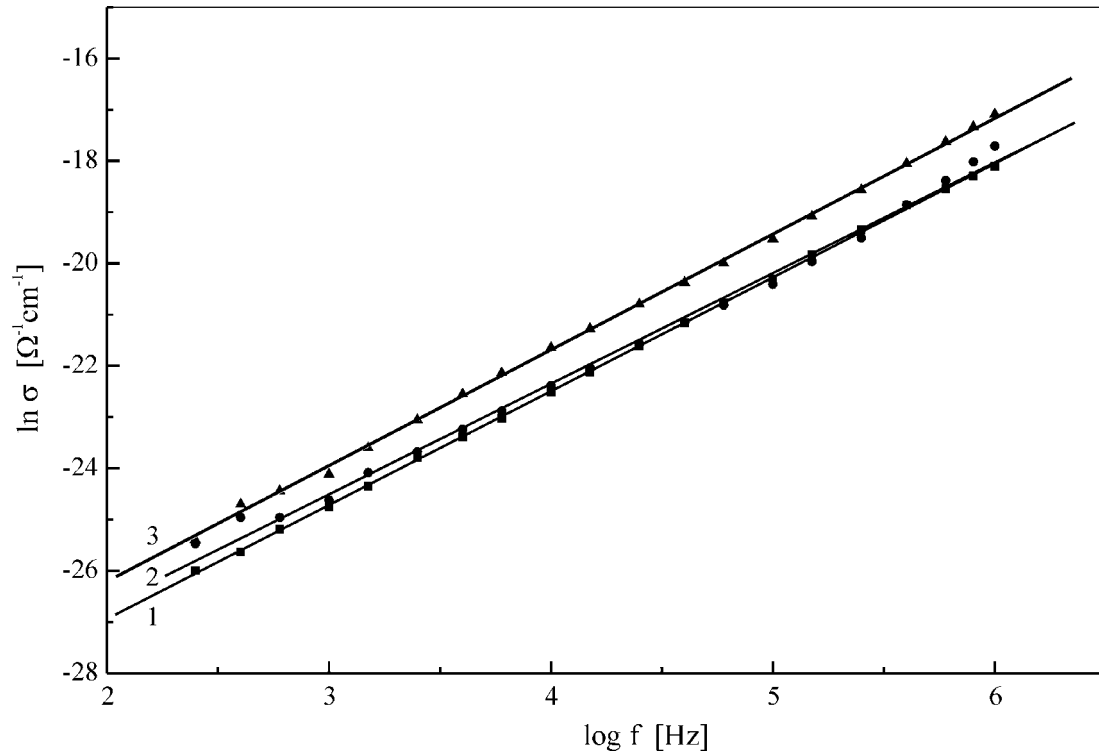
Slika 6.14. Zavisnost termogene otpornosti stakala $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ od frekvencije na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=20$, 3) $x=35$.



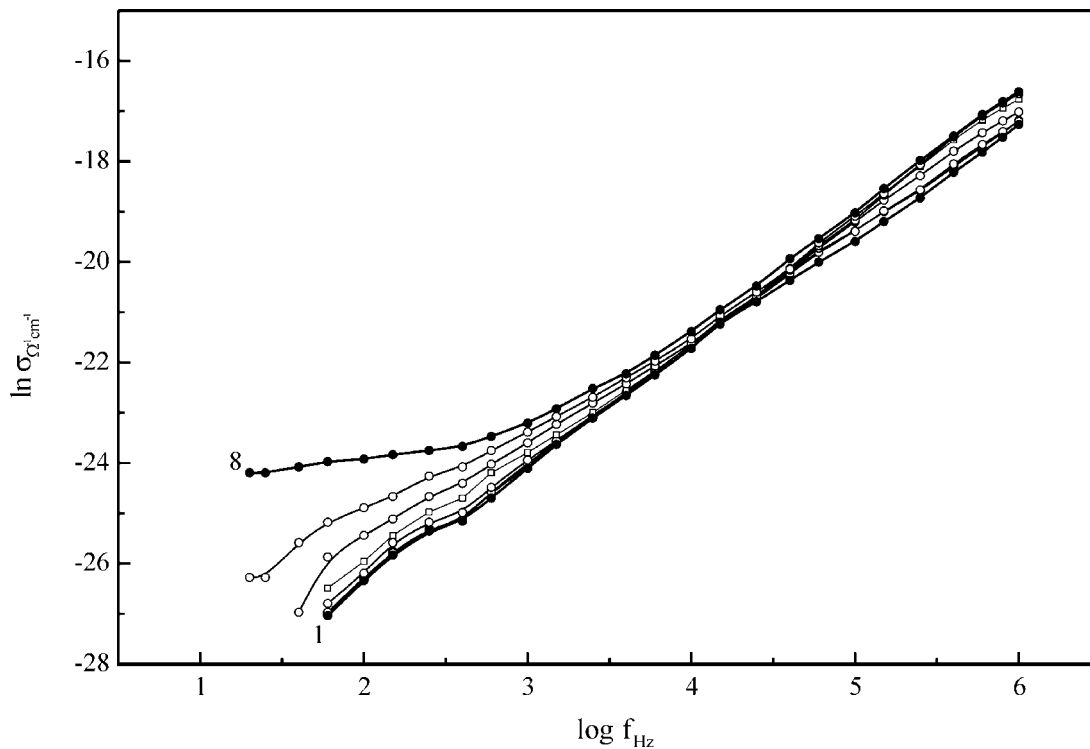
Slika 6.15. Zavisnost termogene otpornosti stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ od frekvencije na: 1) 293 K; 2) 309 K; 3) 324 K; 4) 341 K; 5) 361 K; 6) 380 K; 7) 398 K; 8) 426 K.



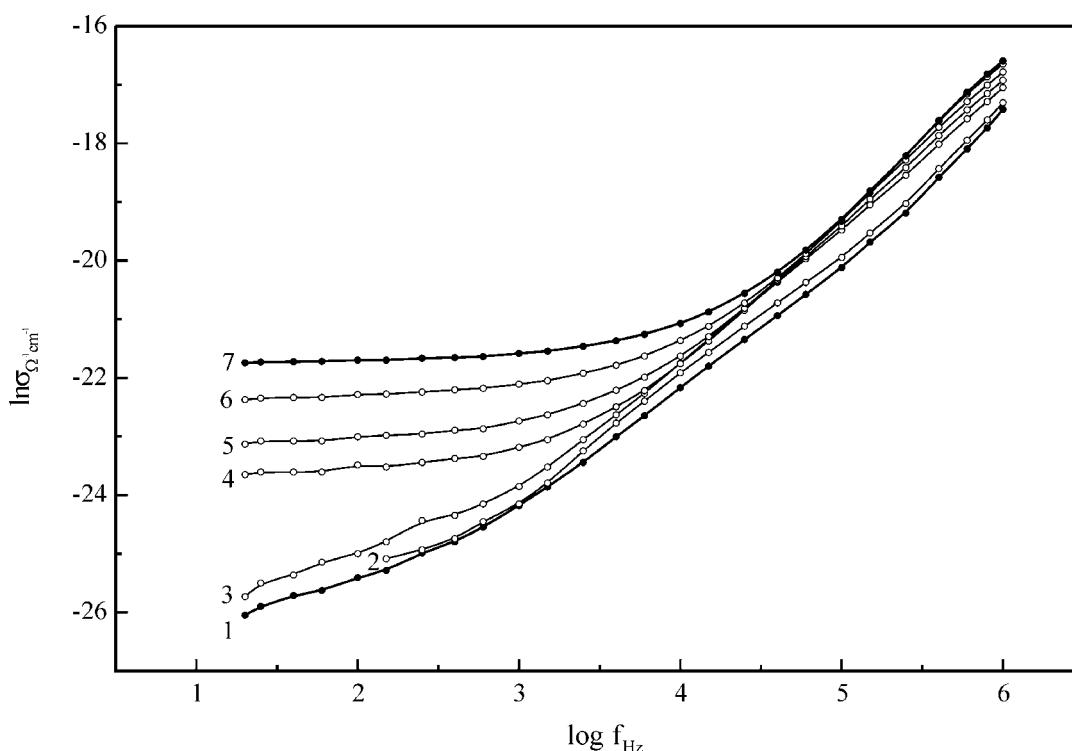
Slika 6.16. Zavisnost termogene otpornosti stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ od frekvencije na: 1) 294 K; 2) 306 K; 3) 329 K; 4) 346 K; 5) 354 K; 6) 365 K; 7) 375 K.



Slika 6.17. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ od frekvencije na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=20$, 3) $x=35$.



Slika 6.18. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ od frekvencije na: 1) 293 K; 2) 309 K; 3) 324 K; 4) 341 K; 5) 361 K; 6) 380 K; 7) 398 K; 8) 426 K.



Slika 6.19. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ od frekvencije na: 1) 294 K; 2) 306 K; 3) 329 K; 4) 346 K; 5) 354 K; 6) 365 K; 7) 375 K.

Može se primetiti da tangente na predstavljene krive (znači, vrednosti s na datoj frekvenciji), strogo govoreći, zavise od učestanosti polja. Međutim, ova promena je mala, tako da je linearna korelacija prihvatljiva. Iz koeficijenata pravaca datih linearnih zavisnosti (koef.pravca = $s/\log e$) računati su koeficijenti s i dati u Tabeli 6.4. Parametri s stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ su u okvirima vrednosti karakterističnih za halkogenidna stakla ($0.7 < s < 1$).

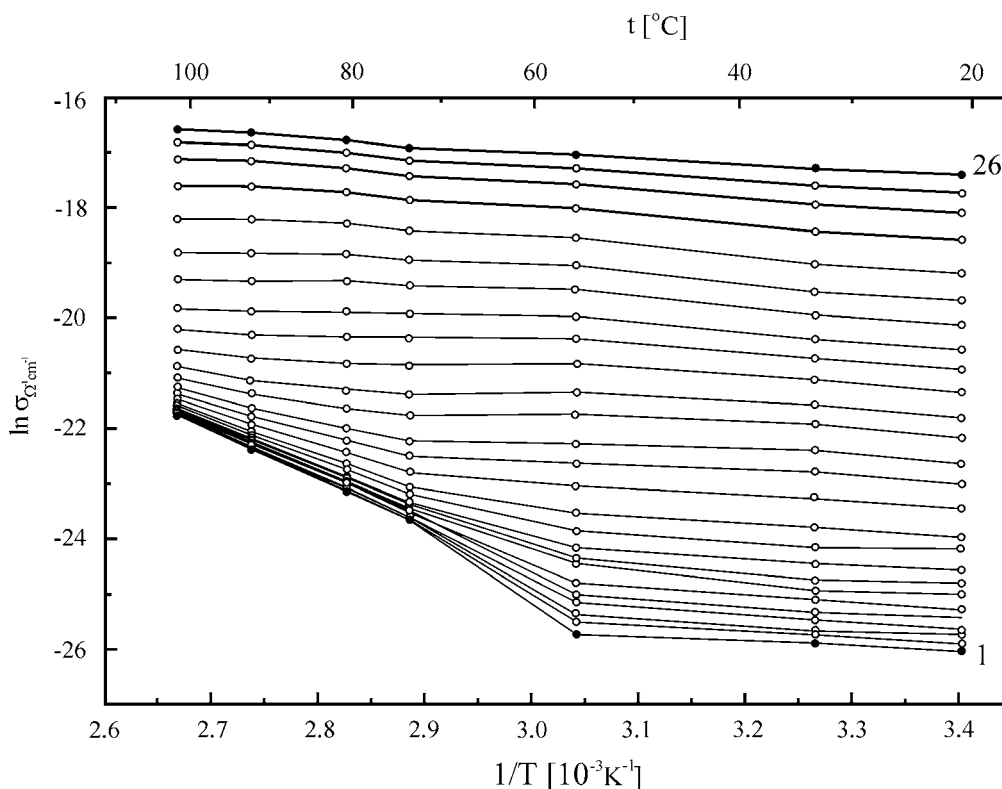
Tabela 6.4. Koeficijenti s iz izraza (6.17.) za stakla sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi

x (mol %)	linearni fit	s
5	$\ln \sigma = -31.39 + 2.23 \log f$	0.966
10	$\ln \sigma = -30.00 + 2.00 \log f$	0.964
20	$\ln \sigma = -31.08 + 2.16 \log f$	0.938
30	$\ln \sigma = -30.86 + 2.22 \log f$	0.985
35	$\ln \sigma = -30.77 + 2.27 \log f$	0.985

Merena je i specifična provodnost uzoraka (sa $x=10$ i $x=30$) u funkciji temperature za odabranu frekvenciju naizmjenične struje (od 20 Hz do 1 MHz).

S obzirom da temperaturna zavisnost specifične provodnosti u opsegu od sobne do temperature omekšavanja prati, po pravilu, neki od mehanizama opisanih u poglavlju 6.2. i ima eksponencijalni karakter opadanja sa povećanjem recipročne vrednosti temperature, specifična provodnost se prikazuje u vidu $\ln\sigma(\omega)=f(1/T)$ za fiksiranu frekvenciju električnog polja.

Na slici 6.20. je prikazana temperaturna zavisnost elektroprovodnosti uzorka za $x=30$ na svim primenjenim frekvencijama električnog polja, a na slikama koje slede (6.21. i 6.22.) su posebno izdvojene oblasti slabe i izražene zavisnosti $\ln\sigma$ od $1/T$, respektivno. Radi bolje preglednosti, u tabeli 6.5. date su primenjene frekvencije električnog polja.



Slika 6.20. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ od temperature pri frekvencijama polja od 20 Hz (kriva 1) do 1 MHz (kriva 26)

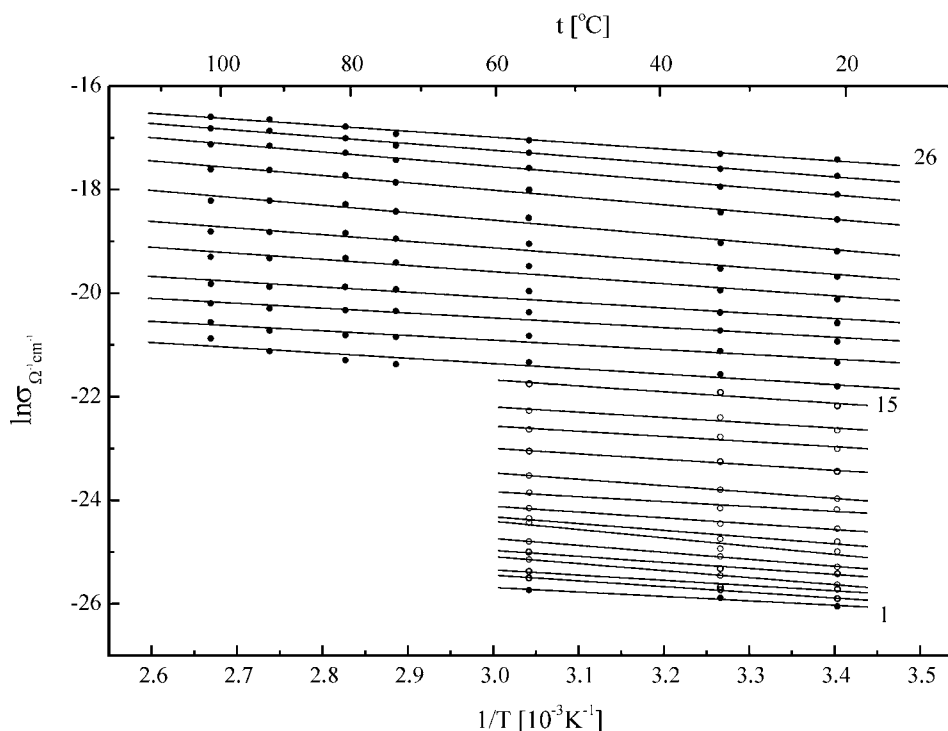
Tabela 6.5. Frekvencije primenjenog električnog polja za eksperimentalne krive na slikama 6.20.–6.22.

Broj krive	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
f [Hz]	20	25	40	60	100	150	250	400	600	1k

Broj krive	11	12	13	14	15	16	17	18
f [Hz]	1.5k	2.5k	4k	6k	10k	15k	25k	40k

Broj krive	19	20	21	22	23	24	25	26
f [Hz]	60k	100k	150k	250k	400k	600k	800k	1M

Na slici 6.21. se zapaža da iznad frekvencije 10 kHz (kriva 15) i u celom ispitivanom temperaturnom opsegu, elektroprovodnost pri naizmeničnoj struji pokazuje veoma slabu temperaturnu zavisnost. Identično ponašanje je uočeno i pri nižim frekvencijama ali u oblasti nižih temperatura.



Slika 6.21. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$ od temperature pri frekvencijama polja od 20 Hz (kriva 1) do 1 MHz (kriva 26) (izdvojen niskotemperaturni i visokofrekventni deo)

Dobijene su familije međusobno paralelnih pravih za različite frekvencije električnog polja. Ove prave imaju skoro iste vrednosti koeficijenata pravaca. Iz njihovih nagiba su računane energije aktivacije. Naime, specifična provodnost se može prikazati formulom:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (6.16.)$$

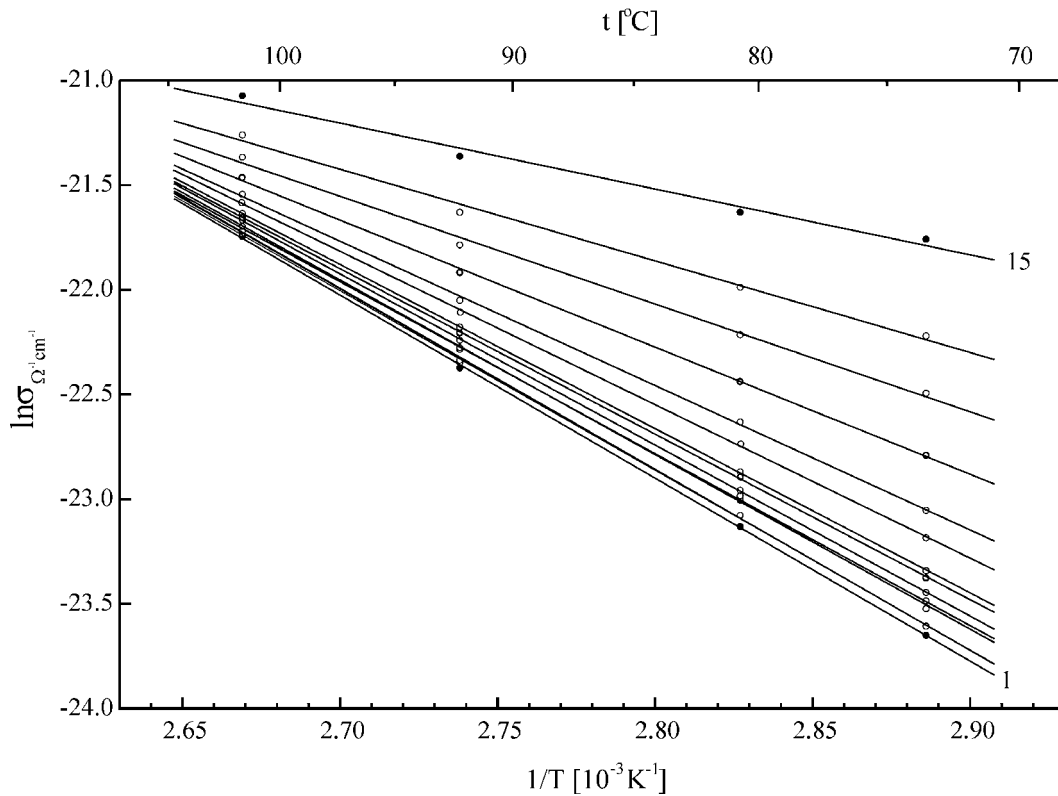
ili u linearizovanom obliku:

$$\ln \sigma(\omega) = \ln \sigma_0(\omega) - \frac{E_\sigma}{kT} \quad (6.17.)$$

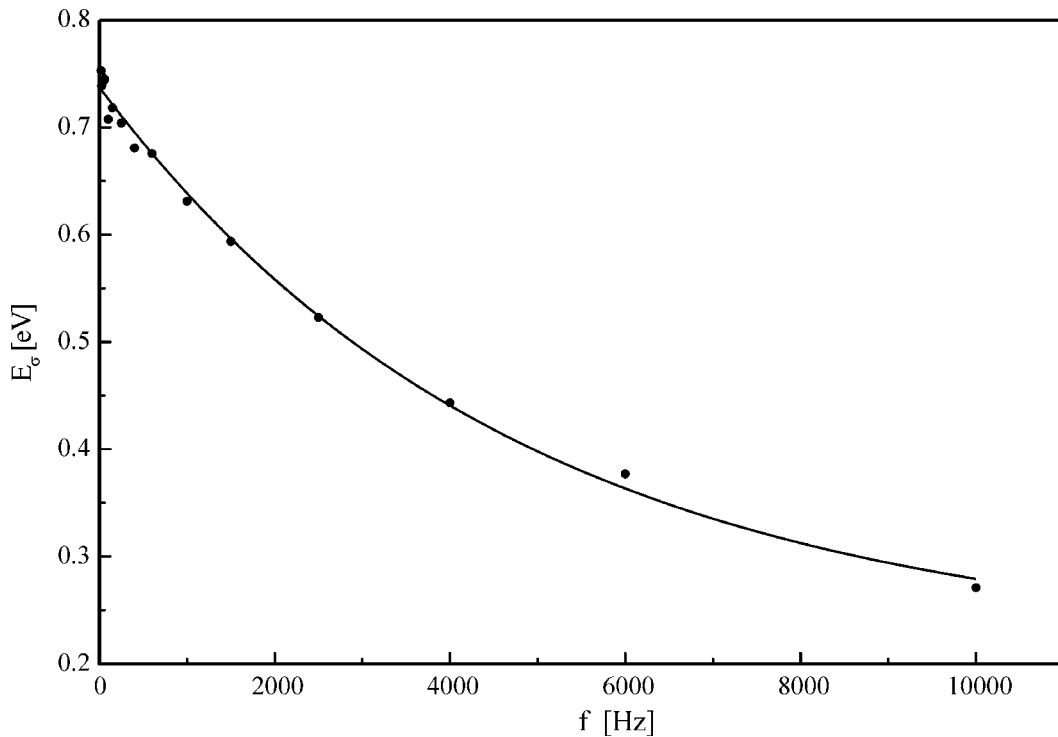
gde je $\ln \sigma_0(\omega)$ – ekstrapolirana vrednost za slučaj kada $T \rightarrow \infty$, dok je koeficijent pravca proporcionalan aktivacionoj energiji elektroprovodnosti ($E_\sigma = k \cdot \text{koef. pravca}$). Iz ovih koeficijenata pravaca su izračunate aktivacione energije za različite frekvencije primenjenog električnog polja i one se nalaze u intervalu $0.07 \text{ eV} < E_\sigma < 0.12 \text{ eV}$. Srednja vrednost aktivacione energije iznosi $\bar{E}_\sigma = (0.10 \pm 0.01) \text{ eV}$.

Energija aktivacije elektroprovodnosti je izuzetno niska i malo se menja sa promenom frekvencije. Ovako mala vrednost aktivacione energije pokazuje da se elektroprovodnost kod ovih materijala odvija preskokom nosilaca naelektrisanja između bliskih defektnih nivoa u blizini Fermijevog nivoa. Naime, prenos naelektrisanja se vrši bipolaronima između defektnih nivoa D^- i D^+ , dok je učešće u provođenju neutralnih D^0 centara zanemarljivo u ispitivanom temperaturnom intervalu. Dobijene vrednosti se slažu sa teorijski očekivanim energijama aktivacije (10^{-2} – 10^{-1} eV) [1] i odgovaraju, po redu veličine, energijama aktivacije dobijenim iz odgovarajućih mehanizama u jednosmernom režimu ($E'_\sigma = 0.25$ – 0.33 eV , Tabela 6.3.)

Na slici 6.22. izdvojen je deo sa slike 6.20. i ona prikazuje zavisnost $\ln \sigma$ od temperature pri niskim frekvencijama (do 10 kHz) i višim temperaturama. U ovom regionu se zapaža značajna temperaturna promena veličine provodnosti, što je u saglasnosti sa ranije opisanim ponašanjem ove fizičke veličine [164]. Iz nagiba ovih pravih fitovanjem su određene energije aktivacije i prikazane u funkciji frekvencije (slika 6.23.).



Slika 6.22. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$ od temperature pri frekvencijama polja od 20 Hz (kriva 1) do 10 kHz (kriva 15) (izdvojen visokotemperaturni i niskofrekventni deo)



Slika 6.23. Energije aktivacije elektroprovodnosti za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_{30}$ u funkciji frekvencije

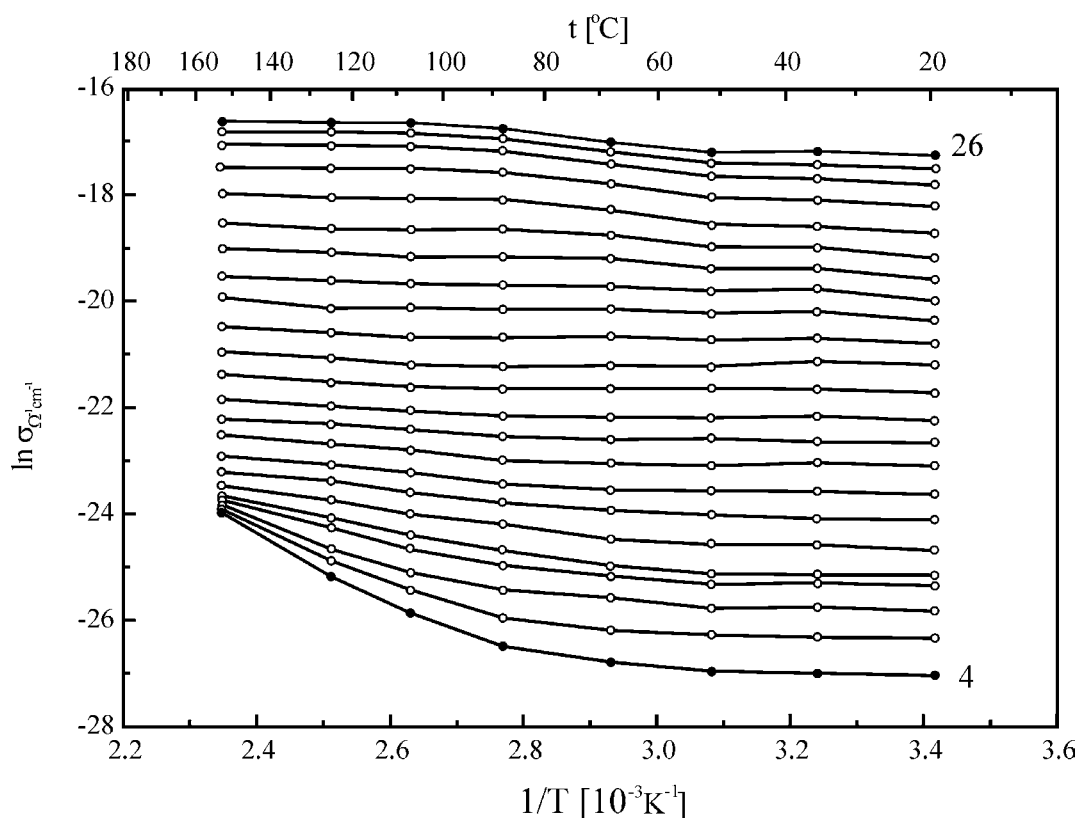
Analitički izraz ove zavisnosti glasi:

$$E_{\sigma} = 0.21 + 0.52 \exp\left(-\frac{f}{4763}\right) \quad (6.18.)$$

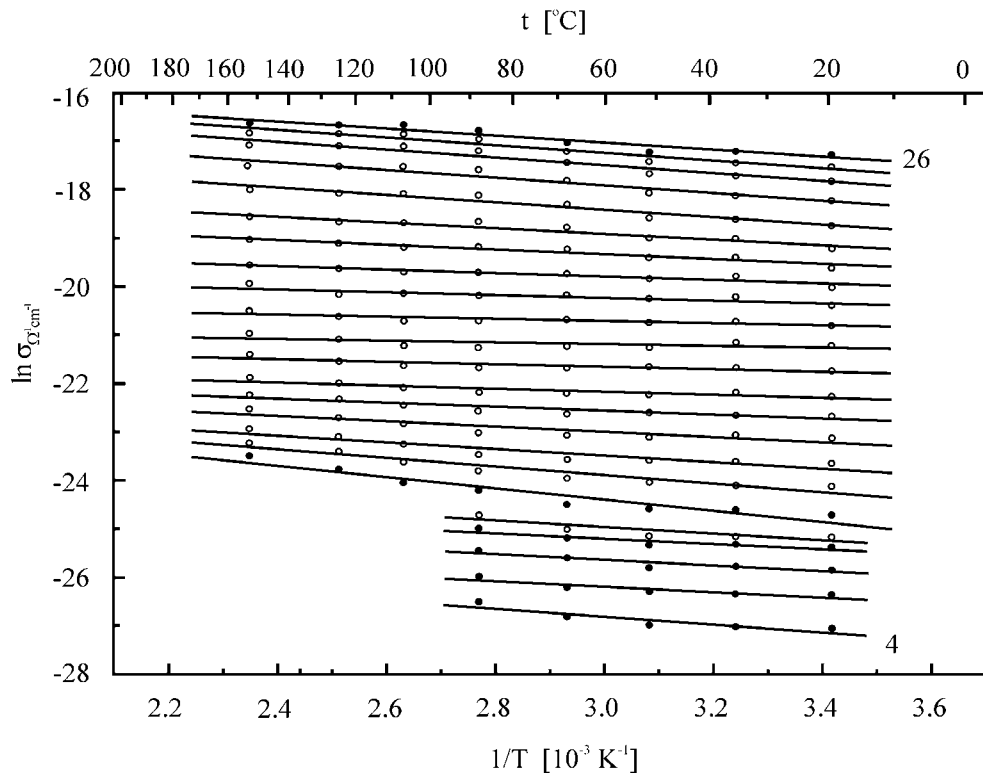
Ubacivanjem u ovaj izraz $f = 0$, dobija se aproksimativna vrednost energije aktivacije elektroprovodnosti pri jednosmernoj struji $E_{\sigma} = 0.73$ eV. Eksperimenti u DC režimu su za ovu veličinu dali vrednost 0.68 eV).

Kvalitativno identični rezultati su dobijeni i za materijal sa $x=10$ mol %, tj. za $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$, čije su temperaturne zavisnosti provodnosti, sa posebno prikazanim oblastima njene slabe i značajne temperaturne promene, prikazane na slikama 6.24.–6.26. Primenjene frekvencije električnog polja odgovaraju vrednostima datim u Tabeli 6.5.

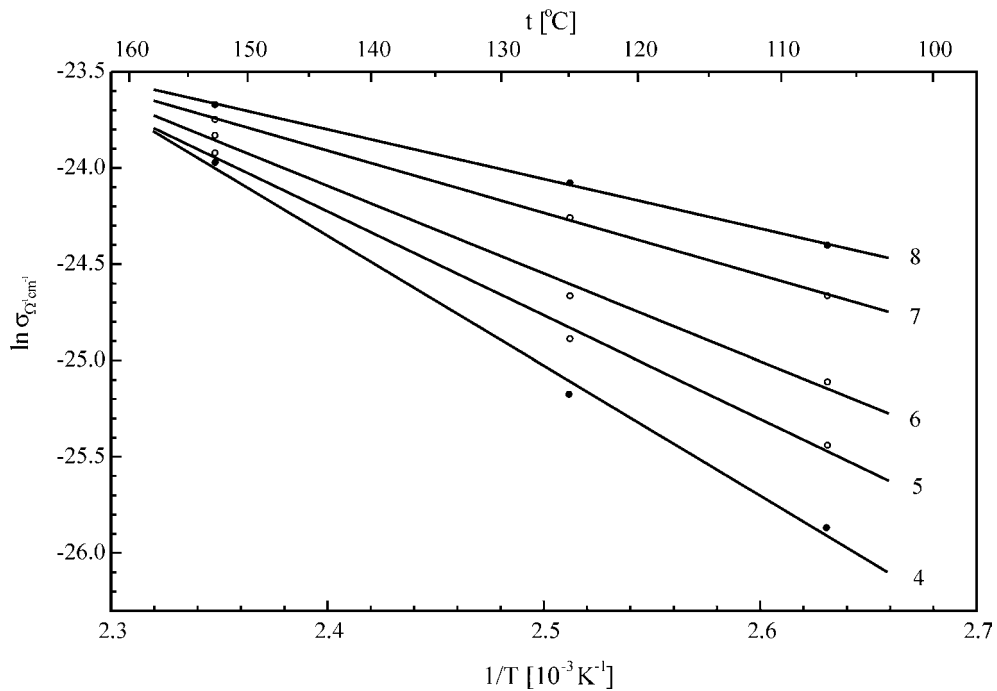
Energija aktivacije za mehanizam koji se realizuje putem skoka nosilaca ovde se nalazi u intervalu $0.01\text{eV} < E_{\sigma} < 0.10$ eV, sa usrednjenom vrednošću $\bar{E}_{\sigma} = (0.050 \pm 0.004)$ eV.



Slika 6.24. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ od temperature pri frekvencijama polja od 60 Hz (kriva 4) do 1 MHz (kriva 26)



Slika 6.25. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ od temperature pri frekvencijama polja od 60 Hz (kriva 4) do 1 MHz (kriva 26)

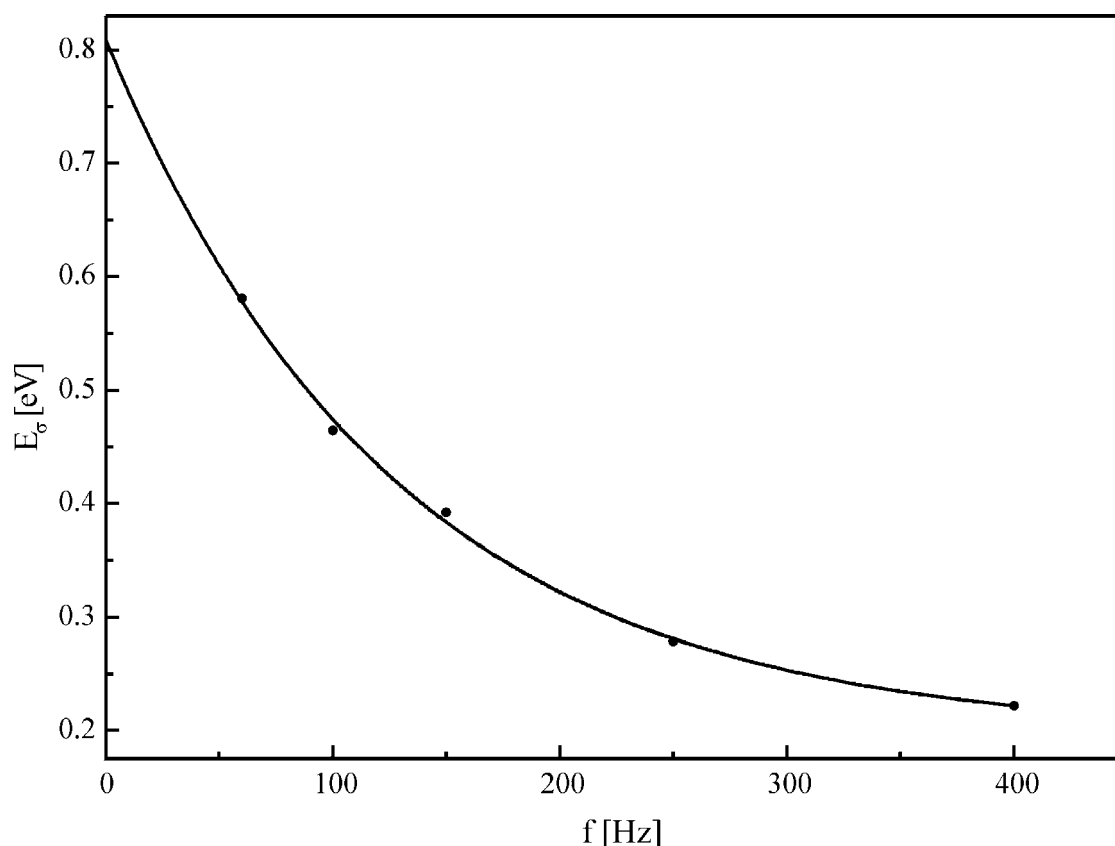


Slika 6.26. Zavisnost specifične provodnosti stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ od temperature pri frekvencijama polja od 60 Hz (kriva 4) do 400 Hz (kriva 8) (izdvojen visokotemperaturni i niskofrekventni deo)

U oblasti niskih frekvencija i viših temperatura (slika 6.26.) analitički izraz koji daje frekventnu zavisnost energije aktivacije, ima oblik:

$$E_{\sigma} = 0.19 + 0.61 \exp\left(-\frac{f}{127}\right) \quad (6.19.)$$

Za $f=0$, E_{σ} ima vrednost 0.80 eV (slika 6.27.), dok je na bazi merenja u DC režimu ova veličina imala vrednost 0.83 eV.



Slika 6.27. Energije aktivacije elektroprovodnosti za staklo $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ u funkciji frekvencije

Aproksimativne vrednosti energije aktivacije (slike 6.23. i 6.27.) elektroprovodnosti, koje se dobijaju ekstrapolacijom frekventne zavisnosti E_{σ} do nulte frekvencije su u relativno dobroj saglasnosti sa energijama aktivacije dobijenim u jednosmernom režimu.

6.3. DIELEKTRIČNE OSOBINE

6.3.1. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala

Dielektrični materijali su izolatori sa specifičnom otpornošću od $10^6 \Omega\text{m}$ do $10^{18} \Omega\text{m}$, tj. materijali kod kojih je valentna zona u potpunosti popunjena elektronima, dok je provodna zona potpuno prazna čak i na sobnoj temperaturi. Energijski procep kod ovih materijala je veći od 3.5 eV [135].

Na dielektrična svojstva materijala utiče njegova struktura, odnosno građa njegovih molekula i način njihovog uređivanja. Dielektrike možemo podeliti na *polarne* i *neutralne* [154].

Kod polarnih dielektrika molekuli su i stalni električni dipoli. Naime, prilikom povezivanja atoma u molekule dolazi do asimetrične raspodele pozitivnih i negativnih naelektrisanja. Električni dipoli polarnih molekula su, zbog toplotnog kretanja molekula, haotično orijentisani, zbog čega je rezultujući dipolni moment čitavog dielektrika jednak nuli. Pod uticajem spoljašnjeg električnog polja \vec{E} , dolazi do delimičnog uređenja orijentacija električnih dipola, jer usled neprekidnog toplotnog kretanja dipoli ne mogu da se postave sasvim u pravcu dovedenog električnog polja. Sa povećanjem jačine električnog polja \vec{E} i sa smanjenjem temperature broj orijentisanih dipola u pravcu primenjenog električnog polja se povećava.

Za neki dielektrik se kaže da je neutralan ukoliko u odsustvu spoljašnjeg električnog polja nema stalne električne dipole, tj. efektivni centri pozitivnih i negativnih naelektrisanja se poklapaju. Pod uticajem spoljašnjeg električnog polja doći će do razdvajanja efektivnih centara pozitivnih i negativnih naelektrisanja i do obrazovanja indukovanih dipolnih momenata [154].

Mogućnost i način na koji materijal interaguje sa spoljašnjim elektromagnetnim poljem jako zavisi od mikrostrukture i tipova veza u materijalu.

Pod dejstvom primenjenog električnog polja dolazi do pomeranja nosioca naelektrisanja u dielektričnom materijalu. Proces orijentacije dipola je poznat kao polarizacija i ona opisuje ponašanje materijala u električnom polju.

Postoje četiri tipa polarizacije: elektronska, jonska (atomska), dipolna (orijentacijska) i polarizacija prostornim naelektrisanjem (*space charge*) [168].

Elektronska polarizacija (\vec{P}_e) nastaje usled pomeranja valentnih elektrona u odnosu na jezgro. Ova polarizacija se naziva i deformacionom jer je elektronska polarizacija izazvana deformacijom elektronskih oblaka. Ovaj tip polarizacije se dešava pri frekvencijama električnog polja sve do 10^{16} – 10^{17} Hz.

Jonska polarizacija (\vec{P}_i) dešava se zbog pomeranja negativnih i pozitivnih jona jednih u odnosu na druge. Pošto su joni teži od elektrona, jonska polarizacija se dešava sporije. Maksimalna frekvencija do koje se dešava jonska polarizacija je $\approx 10^{13}$ Hz.

Dipolna polarizacija (\vec{P}_d) nastaje kao rezultat promene orijentacije molekula sa permanentnim električnim dipolnim momentima u primenjenom električnom polju. Ovaj tip polarizacije se dešava sve do 10^{10} Hz.

Polarizacija prostornim naelektrisanjem (\vec{P}_s – *space charge*) pretpostavlja postojanje slobodnih, a ne vezanih naelektrisanja, kao i nehomogenost ili heterogenost. Ova polarizacija se naziva još i graničnom (*interfacial polarisation*) i dešava se zbog kretanja nosilaca naelektrisanja koncentrisanih na graničnoj površini dve sredine. Ovaj tip polarizacije se dešava na frekvencijama između 1 i 10^3 Hz.

Ukupna polarizacija \vec{P} dielektričnog materijala može se predstaviti kao suma sva četiri tipa polarizacije [169]:

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_s \quad (6.20)$$

Svaki dielektrični materijal manifestuje bar jedan od pomenutih tipova polarizacije, a u zavisnosti od veza i strukture materijala i frekvencije.

Polarizacija \vec{P} je u vezi sa relativnom dielektričnom konstantom materijala (ϵ') preko sledeće relacije:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon' - 1) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (6.21)$$

gde je: ϵ_0 – dielektrična propustljivost vakuumu; χ – dielektrična susceptibilnost, \vec{E} – srednja makroskopska jačina električnog polja u dielektriku.

Određivanje relativne dielektrične konstante ε' može dati značajnu informaciju o svojstvima i mikrostrukturi dielektrika.

Kod halkogenidnih stakala najčešće već postoje stalni dipoli, tako da je za njih osim elektronske, karakteristična orijentaciona (dipolna) polarizacija.

U promenljivom električnom polju, u slučajevima kada je period oscilovanja polja približan veličini vremena relaksacije dipolne orijentacije, polarizacija u dielektričnim materijalima se uspostavlja sa određenim kašnjenjem za promenom električnog polja. Posledica ovog kašnjenja je gubitak snage u dielektricima i poznat je pod imenom *dielektrični gubitak*. Prilikom propuštanja naizmenične struje kroz halkogenidna stakla uvek postoji izvesna fazna razlika između električne struje i napona. Zbog specifičnosti termogenog i kapacitivnog otpora, uvek se javlja aktivna (I_a) i reaktivna (I_r) struja kroz materijal između kojih se definiše odnos:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} \quad (6.22.)$$

gde je sa δ obeležen specifični fazni ugao – *ugao dielektričnih gubitaka*. Zbog ovakvog ponašanja materijala, definiše se kompleksna relativna dielektrična propustljivost:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (6.23.)$$

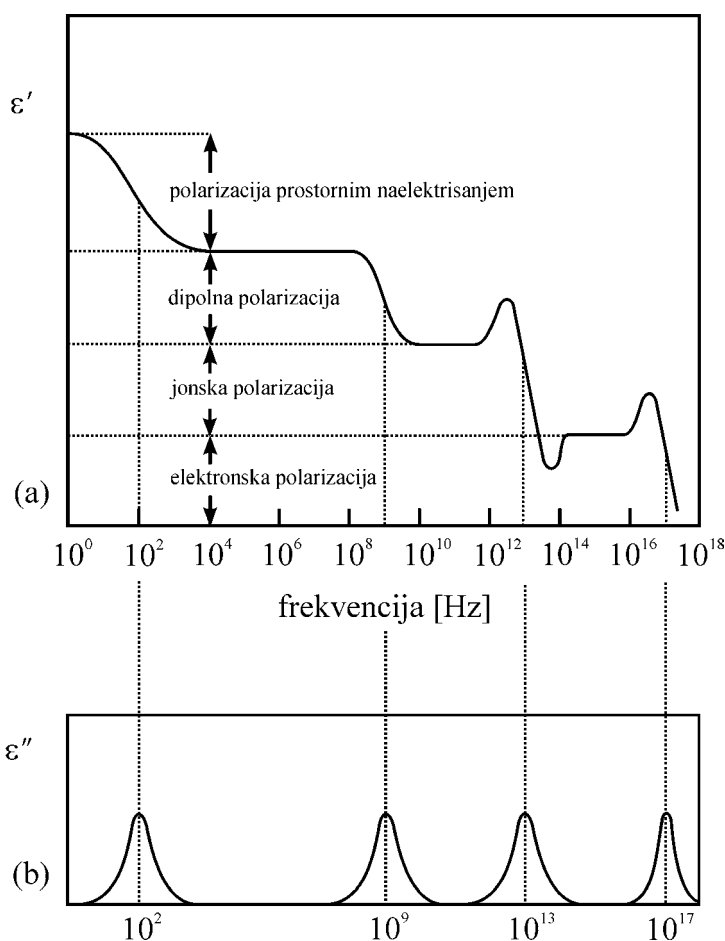
gde je sa $\varepsilon'(\omega)$ obeležen realni deo relativne dielektrične propustljivosti, a sa $\varepsilon''(\omega)$ njen imaginarni deo ili tzv. faktor gubitka.

Realni deo relativne dielektrične konstante ε' određuje maksimum energije koja se može “usklađiti” u materijalu. Faktor gubitaka (ε'') je apsorbirana električna energija promenljivog električnog polja u dielektričnom materijalu. Tangens gubitaka ($\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$) pokazuje koliko materijal apsorbira energiju elektromagnetnog polja [168].

Na slici 6.28. je šematski prikazana frekventna zavisnost doprinosa sva četiri tipa polarizacije relativnoj dielektričnoj konstanti [169].

Frekventna zavisnost polarizacije se može koristiti za identifikaciju prisutnih i dominirajućih mehanizama u nekom dielektričnom materijalu [135].

Na polarizaciju bitno utiče frekvencija električnog polja. Kako je već pomenu- to, razmotreni mehanizmi ne pokrivaju ista frekventna po- dručja. Mehanizam elektronske polarizacije pokriva naj- širi deo frekventnog podru- čja (aktivan je sve do 10^{17} Hz). Ovaj tip polarizacije je uvek prisutan i uvek pred- stavlja deo ukupne (totalne) polarizacije u dielektričnom materijalu. Na frekvencija- ma u dijapazonu vidljive svetlosti ($\nu > 10^{14}$ Hz) dopri- nos ukupnoj polarizaciji daje jedino elektronska polariza- cija, tj. ona je jedini vid po- larizacije na tim frekvencija- ma. U optičkom intervalu frekvencija važi sledeća relacija: $\epsilon' = n^2$, gde je n – indeks prelamanja materijala [168].

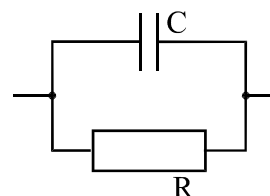


Slika 6.28. Zavisnost relativne dielektrične konstante (a) i relativnog faktora gubitaka (b) od frekvencije primenjenog električnog polja.

Radi modeliranja karakteristika nekog dielektričnog materijala potrebno je pronaći ekvivalentnu šemu datog realnog dielektrika. Najčešće korišćena ekvivalentna šema realnog dielektrika [170, 171], koja i najbolje opisuje dielektrične gubitke, je paralelna veza idealnog kondenzatora i termo- genog otpornika (slika 6.29.). Za ovakav slučaj važe relacije:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{R_C}{R} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.24.)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (6.25.)$$

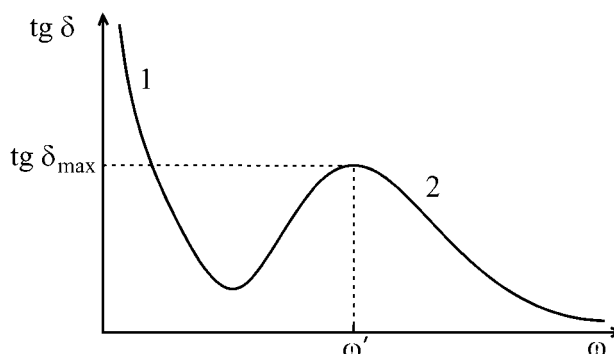


Slika 6.29. Paralelna ekvivalentna šema realnog dielektrika

Tangens ugla dielektričnih gubitaka ima frekventnu zavisnost prikazanu na slici 6.30. Na veoma niskim frekvencijama (jednosmerna struja) $\operatorname{tg} \delta$ teži beskonačnosti, a pri visokim frekvencijama (optičko pobuđivanje) teži nuli. Prva oblast na slici 6.30. (deo krive obeležen sa 1) ilustruje gubitke koji nastaju usled elektrootpornosti materijala, dok je druga (deo krive obeležen sa 2), tj. tzv. oblast Debajevih gubitaka, oblast relaksacione polarizacije dielektrika. Frekvencija ω' je ona vrednost frekvencije, pri kojoj u oblasti srednjih frekvencija, $\operatorname{tg} \delta$ ima maksimum.

Frekvencija ω' odgovara rezonantnoj frekvenciji pri kojoj se period spoljašnjeg električnog polja poklapa sa relaksacionim vremenom τ dipola. Veza između ove frekvencije i vremena relaksacije data je sledećom relacijom:

$$\omega' \tau = 1 \quad (6.26.)$$



Slika 6.30. Teorijska zavisnost $\operatorname{tg} \delta$ od frekvencije primenjenog sinusoidalnog napona na dielektrik,

- 1) oblast gubitaka usled elektrootpornosti,
2) oblast Debajevih gubitaka

Debajeva teorija polarizacije dipola [170] se koristi za opisivanje frekventne zavisnosti dielektrične propustljivosti halkogenidnih stakala. Polazeći od te teorije, kompleksna relativna dielektrična propustljivost je određena karakterom polarizabilnosti α , na sledeći način:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{opt}} + \int_0^{\infty} \alpha(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \quad (6.27.)$$

Vreme t se meri od momenta uspostavljanja električnog polja u dielektriku. Po ovoj teoriji, naglasak je dat na uspostavljanju relaksacione polarizacije okarakterisane opadanjem polarizacije u vremenu koje može biti opisano eksponencijalnom funkcijom oblika:

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\text{opt}}}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.28.)$$

Rešenje jednačine (6.27.) se dobija u obliku:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_{\text{opt}} + \frac{\varepsilon'_{\text{st}} - \varepsilon'_{\text{opt}}}{1 + i\omega\tau} \quad (6.29.)$$

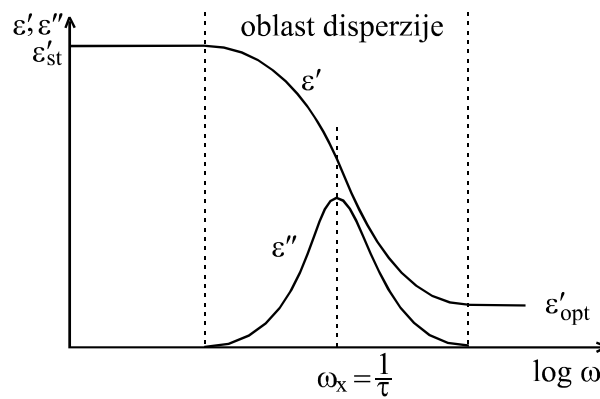
Iz relacije (6.29.) dobijaju se realni i imaginarni deo relativne dielektrične propustljivosti, kao i tangens gubitaka:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_{opt} + \frac{\varepsilon'_{st} - \varepsilon'_{opt}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.30.)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon'_{st} - \varepsilon'_{opt}) \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.31.)$$

$$\text{tg } \delta(\omega) = \frac{(\varepsilon'_{st} - \varepsilon'_{opt}) \cdot \omega \tau}{\varepsilon'_{st} + \varepsilon'_{opt} \omega^2 \tau^2} \quad (6.32.)$$

Komponente relativne dielektrične propustljivosti prema Debajevoj teoriji, su grafički prikazane na slici 6.31. Na slici je označena oblast disperzije u kojoj važi jednačina (6.30.) i čija širina je određena vrednošću $\omega\tau$. Realni deo relativne dielektrične propustljivosti $\varepsilon'(\omega)$ teži dvema graničnim vrednostima izvan oblasti disperzije (na niskim frekvencijama ima stalnu vrednost ε'_{st} (stacionarno) i ε'_{opt} za veoma visoke frekvencije). Imaginarni deo relativne dielektrične propustljivosti $\varepsilon''(\omega)$ egzistira samo u oblasti disperzije i ima maksimum na mestu gde $\varepsilon'(\omega)$ padne na polovinu između ε'_{st} i ε'_{opt} .



Slika 6.31. Zavisnost komponenti relativne dielektrične propustljivosti od frekvencije polja.

Vreme relaksacije se definiše kao vremenski period za koje naelektrisana čestica u dielektriku pri promeni električnog polja pređe iz jednog ravnotežnog položaja u drugi, koji su međusobno odaljeni potencijalnom barijerom visine U (ova energija se još naziva i aktivaciona energija dipolnih prelaza).

Veza između vremena relaksacije i visine potencijalne barijere je data relacijom:

$$\tau = \frac{1}{2\omega_0} \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (6.33.)$$

gde je ω_0 frekvencija oscilovanja čestice u položaju ravnoteže.

Izjednačavanjem prvog izvoda jednačine (6.32.) sa nulom, moguće je izvesti jednačinu za frekvenciju pri maksimalnom dielektričnom gubitku (umesto aproksimativne jednačine (6.26.)) prema modelu Debaja:

$$\omega_{(\max \text{ tg } \delta)} \cdot \tau = \omega' \cdot \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{st}}}{\epsilon_{\text{opt}}}} \quad (6.34.)$$

i maksimalne vrednosti $\text{tg } \delta$:

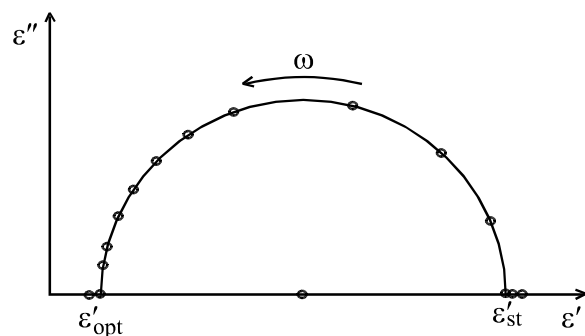
$$\text{tg } \delta_{(\max)} = \frac{\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_{\text{opt}}}{2 \cdot \sqrt{\epsilon_{\text{st}} \cdot \epsilon_{\text{opt}}}} \quad (6.35.)$$

Analizirajući Debajevu teoriju polarizacije dipola Kol (K.S. Cole) i Kol (R.H. Cole) [170, 171] su ustanovili da ϵ' i ϵ'' u pravouglom koordinatnom sistemu sa osama ϵ' i ϵ'' , za različite frekvencije, u oblasti disperzije leže po polukrugu sa centrom na ϵ' osi (slika 6.32.) i poluprečnika:

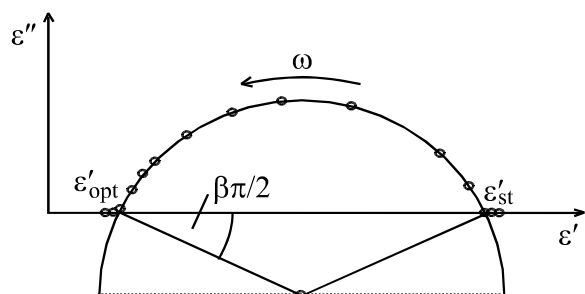
$$r = \frac{\epsilon'_{\text{st}} - \epsilon'_{\text{opt}}}{2} \quad (6.36.)$$

U mnogim realnim slučajevima, međutim, eksperimentalni rezultati odstupaju od Debajeve teorije [170, 171]. Frekventna zavisnost $\epsilon''(\omega)$ postaje široka, a njena maksimalna vrednost odstupa od predviđene teorijske $(\epsilon'_{\text{st}} - \epsilon'_{\text{opt}})/2$ vrednosti.

Na ovaj način se ponašaju kompozitni dielektrici, odnosno materijali koji u sebi imaju više tipova molekula (strukturnih jedinica), i čija su vremena relaksacije dosta bliska. U realnim slučajevima Kol-Kol dijagram više ne opisuje zavisnost po polukrugu sa centrom na ϵ' osi, već u tački ispod nje (slika 6.33.). Na ovaj način radijus povu-



Slika 6.32. Kol-Kol dijagram komponenti kompleksne dielektrične propustljivosti.



Slika 6.33. Kol-Kol dijagram komponenti kompozitnog dielektrika.

čen u tački ε'_{opt} ili ε'_{st} sa apscisom zaklapa ugao od $\beta \cdot \pi/2$ (gde je parametar $\beta < 1$). Zavisnost kompleksne relativne dielektrične propustljivosti u ovom slučaju se može napisati, analogno sa (6.29.), u obliku:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'_{opt} + \frac{\varepsilon'_{st} - \varepsilon'_{opt}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\beta}} \quad (6.37.)$$

gde τ_0 predstavlja srednje vreme relaksacije dielektrika.

6.3.2. Dielektrične karakteristike stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

Za uzorke ispitivanog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ za $x=5, 10, 20, 30$ i 35 , na osnovu merenih vrednosti kompleksne provodnosti (admitanse Y), odnosno njenog realnog (G) i imaginarnog (B) dela, računate su relevantne veličine koje karakterišu dielektrične osobine ispitivanih materijala, a to su ε' , ε'' i $\text{tg}\delta$. Kod svih uzoraka merena je frekventna zavisnost ovih veličina, a kod dva uzorka koja mogu da reprezentuju ispitivani sistem (za $x=10$ i 30) merena je osim frekventne i temperaturna zavisnost ovih veličina.

Naime, kao što je već rečeno u poglavlju o AC provodnosti (6.2.3.), kompleksna admitansa data je izrazom $Y=G+iB$, odnosno $Y = \frac{1}{R} + i\omega C$. Veličine G i B su merene pomoću uređaja prikazanog na slici 6.13. Ugao dielektričnih gubitaka je određen na osnovu sledeće relacije:

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{R_C}{R} = \frac{1}{\omega CR} = \frac{G}{B} \quad (6.38.)$$

Iz izraza za kapacitet kondenzatora i činjenice da je $B=\omega C$, dobijaju se sledeći izrazi iz kojih su određeni realni i imaginarni deo relativne dielektrične propustljivosti:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{S}{d} \quad \Rightarrow \quad \frac{B}{\omega} = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{S}{d} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon' = \frac{Bd}{\varepsilon_0 S \omega} = \frac{Bd}{\varepsilon_0 S 2\pi f} \quad (6.39.)$$

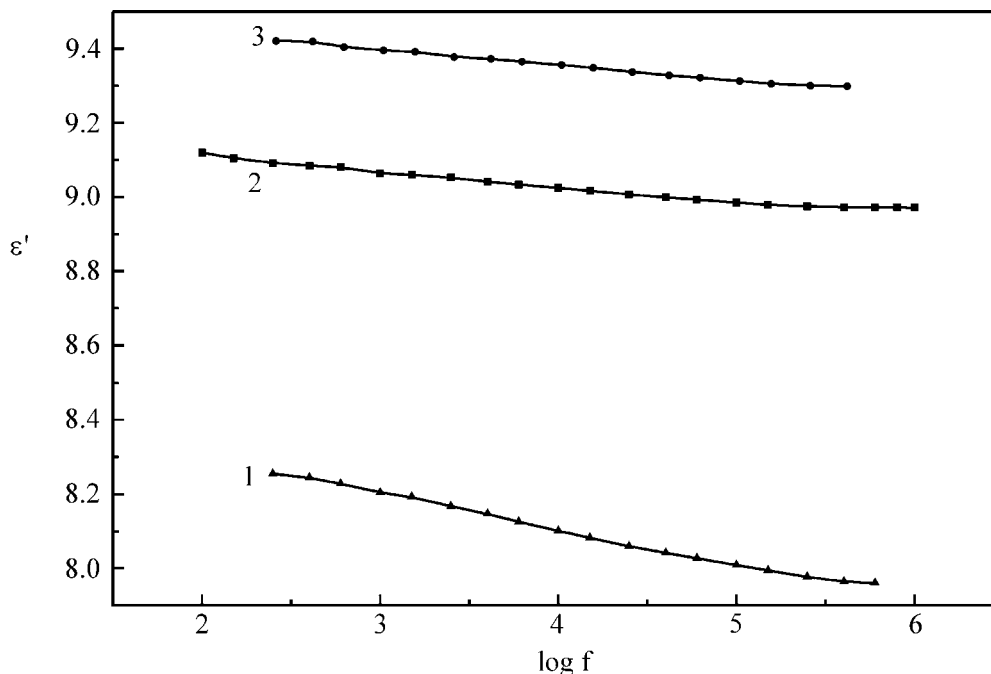
$$\varepsilon'' = \frac{G}{B} \varepsilon' \quad (6.40.)$$

gde je S – površina elektroda, d – debljina uzorka, ϵ_0 – dielektrična propustljivost vakuumu, a f – frekvencija primenjenog polja.

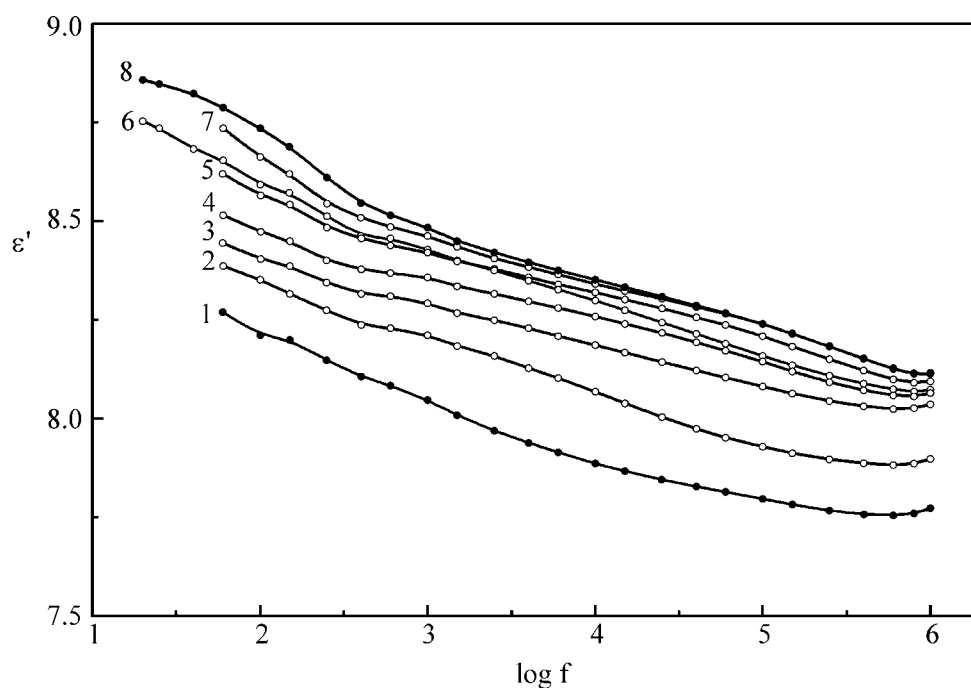
Na slici 6.34. prikazana je frekventna zavisnost realnog dela relativne dielektrične konstante ϵ' , za uzorke sa $x=5$, 20 i 35 mol % $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ na sobnoj temperaturi, a na slikama 6.35. i 6.36. za uzorke sa $x=10$ i 30 ova zavisnost prikazana je i na različitim temperaturama (od sobne do temperature omekšavanja datog stakla).

Što se tiče frekventne zavisnosti ϵ' , na sobnoj temperaturi, zapaža se kod svih uzoraka neznatno smanjenje ove veličine sa povećanjem frekvencije primenjenog električnog polja.

Vrednosti ϵ' na sobnoj temperaturi, na frekvenciji od 10 kHz, kreću se od 8.1 za uzorak sa $x=5$, do 9.4 za uzorak sa $x=35$. Ove vrednosti su, moglo bi se reći, u nekim intervalima vrednosti koje su karakteristične za slične sisteme halkogenidnih stakala [168, 172]. Na primer, za sistem $\text{Se}_{0.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{As}_x$ [172], u intervalu frekvencija od 100 Hz do 100 kHz, na sobnoj temperaturi, vrednosti ϵ' se za različite sastave kreću od 6 do 20.

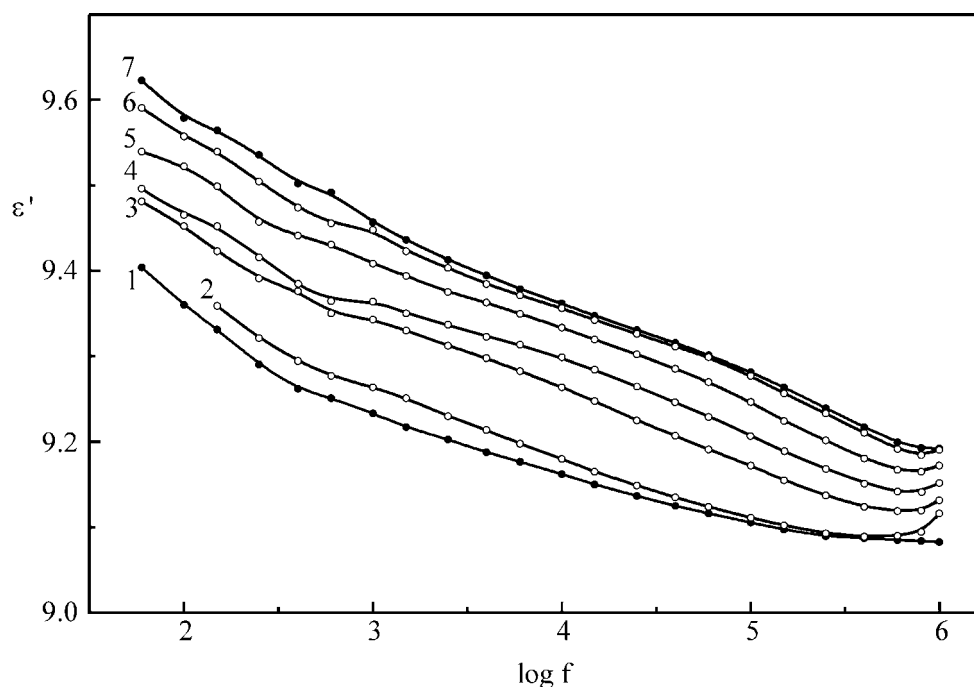


Slika 6.34. Frekventna zavisnost realnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ' stakala $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$ na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=20$, 3) $x=35$



Slika 6.35. Frekventna zavisnost realnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'

za $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ na temperaturama:
 1) 292 K, 2) 308 K, 3) 324 K, 4) 341 K, 5) 361 K,
 6) 380 K, 7) 398 K, 8) 426 K.



Slika 6.36. Frekventna zavisnost realnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'

za $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ na temperaturama:
 1) 294 K, 2) 306 K, 3) 327 K, 4) 346 K,
 5) 353 K, 6) 365 K, 7) 374 K.

Sa druge strane, u radu [168] su istraživane dielektrične osobine halkogenidnih stakala baziranih na $As_{40}S_{60-x}Se_x$ sa $x=0, 20, 40, 60$ at. % Se. Ispitani su razni tipovi polarizacije koji se mogu javiti kod ovog sistema. Kod ovih materijala, u opsegu frekvencija od $2 \cdot 10^8 - 7 \cdot 10^9$ Hz, na sobnoj temperaturi, ϵ' je konstantno i vrednosti se kreću u intervalu od 7.36–10.18 za različito x . Nakon frekvencije od $7 \cdot 10^9$ Hz dolazi do opadanja vrednosti ϵ' . Sa povećanjem x , tj. sa povećanjem udela Se u sastavu stakla rastu i vrednosti realnog dela relativne dielektrične propustljivosti.

Zamena atoma S težim atomima Se rezultira povećanjem ϵ' u datom intervalu frekvencija i to povećanje je po mišljenju autora uglavnom zbog elektronske polarizacije. Naime, iako selen ima istu valencu kao i sumpor, njegov je atom veći. Zamena u ovim staklima atoma S atomima Se rezultira većom elektronskom gustinom u mreži stakla. Dodatno, valentni elektroni u većem Se su slabije vezani za jezgro.

Uopšte govoreći, veći atomi i oni sa d- i f-elektronima u spoljašnjim ljuskama imaju tendenciju da budu polarizabilniji i imaju veći indeks prelamanja i elektronsku polarizabilnost [168].

Sličan zaključak se može izvesti i za stakla ispitivanog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$. Naime, uvođenjem strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u As_2S_3 i povećanjem njegovog udela x , rastu i eksperimentalne vrednosti ϵ' . Zamena lakših atoma S težim atomima Se, Te i I rezultira takođe većom elektronskom gustinom, udeo elektronske polarizacije, koja je inače prisutna na svim frekvencijama, veći je i samim tim rastu i vrednosti ϵ' (slika 6.34.).

Ubacujući eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja stakala $As_{40}S_{60-x}Se_x$ u izraz $\epsilon' = n^2$ i poredeći na ovaj način dobijene vrednosti za ϵ' sa eksperimentalnim vrednostima relativne dielektrične konstante datih uzoraka, autori [168] su zaključili da mehanizam elektronske polarizacije učestvuje sa 76–78 % u relativnoj dielektričnoj konstanti u datom intervalu frekvencija.

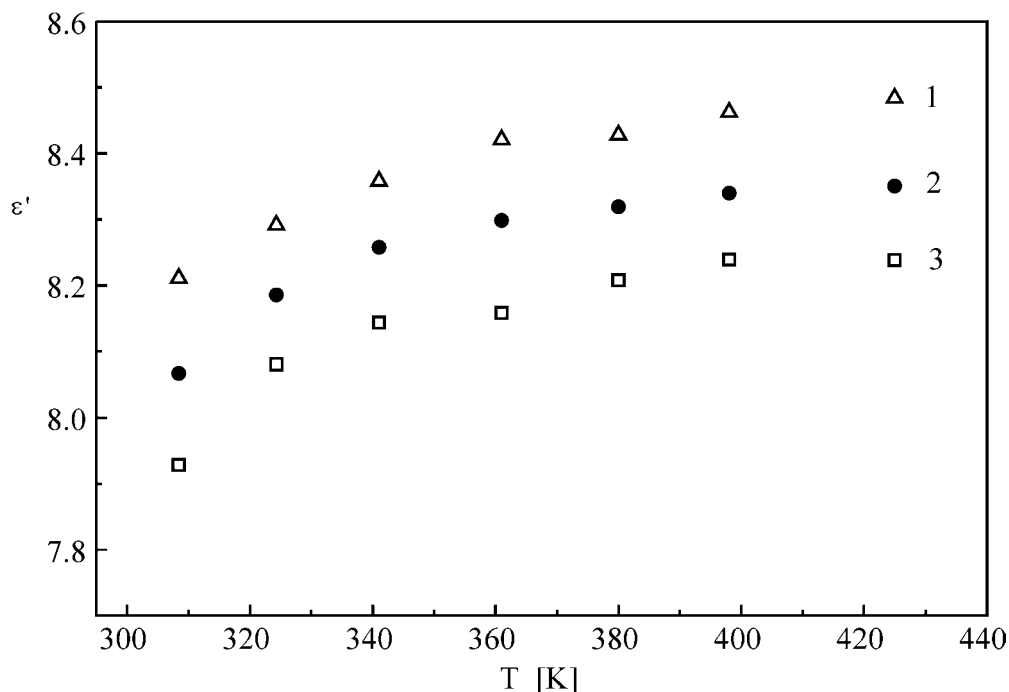
I kod uzoraka ispitivanog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, na isti način, se dobija da mehanizam elektronske polarizacije učestvuje sa 66–72 % u relativnoj dielektričnoj konstanti u ispitivanom intervalu frekvencija. Indeks prelamanja oba sistema raste sa porastom x , elektronski udeo u polarizaciji raste, i ϵ' raste.

U ispitivanom intervalu frekvencija za stakla $As_{40}S_{60-x}Se_x$ [168], polarizacija prostornim naelektrisanjem se ne očekuje zato što u neuređenoj, slučajnoj mreži stakla nema graničnih površina ili granice zrna gde bi se stvorila prostorna naelektrisanja. Udeo jonske polarizacije će biti zanemarljiv zato što je karakter veza u staklima ovog sistema pretežno kovalentan. Zato se smatra da kod ovog sistema učešće u polarizaciji imaju dva mehanizma: dipolna i elektronska polarizacija (dipolna polarizacija učestvuje sa 24 do 22 %) [168].

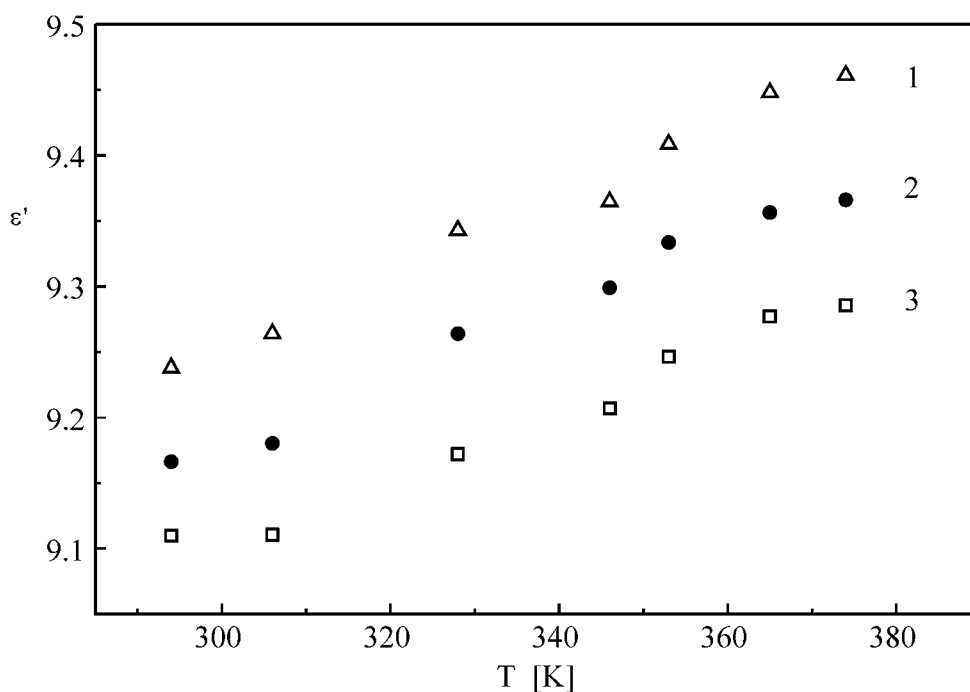
Slično bi se moglo pretpostaviti i za stakla ispitivanog sistema, tj. da je drugi mehanizam polarizacije koji učestvuje u ukupnoj polarizaciji upravo dipolna polarizacija, odnosno da ona učestvuje sa 28–34 %.

Na slikama 6.37. i 6.38. za uzorke sa $x=10$ i 30 prikazana je temperaturna promena veličine ϵ' pri fiksiranim frekvencijama od 1 kHz, 10 kHz i 100 kHz.

Sa porastom temperature kod uzoraka sa $x=10$ i $x=30$ mol % $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$ rastu i vrednosti ϵ' na zadatoj frekvenciji električnog polja, dok pri fiksiranoj temperaturi vrednosti relativne dielektrične konstante opadaju sa porastom frekvencije. Ovo je u saglasnosti sa činjenicom da se kod sistema halkogenidnih stakala (tj. kod



Slika 6.37. Temperaturna zavisnost realnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'_r stakla $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ pri frekvencijama primenjenog polja: 1) 1 kHz (Δ), 2) 10 kHz (\bullet), 3) 100 kHz (\square).



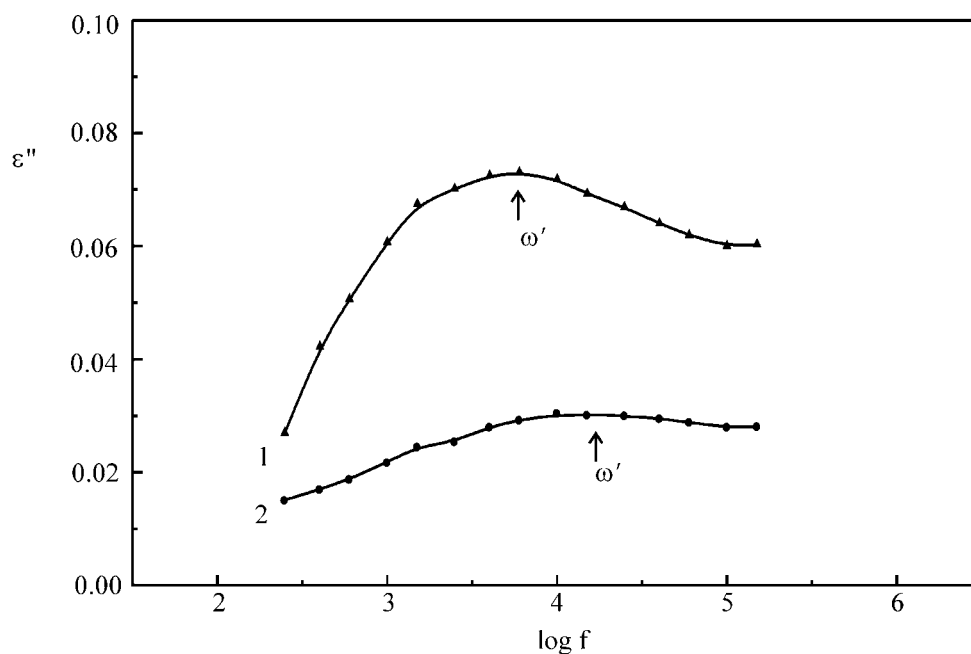
Slika 6.38. Temperaturna zavisnost realnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'_r stakla $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ pri frekvencijama primenjenog polja: 1) 1 kHz (Δ), 2) 10 kHz (\bullet), 3) 100 kHz (\square).

sistema kod kojih je dipolna polarizacija zastupljena) na temperaturama višim od 350 K, očekuje porast ϵ' sa porastom temperature, kao i njegovo opadanje sa porastom frekvencije [172].

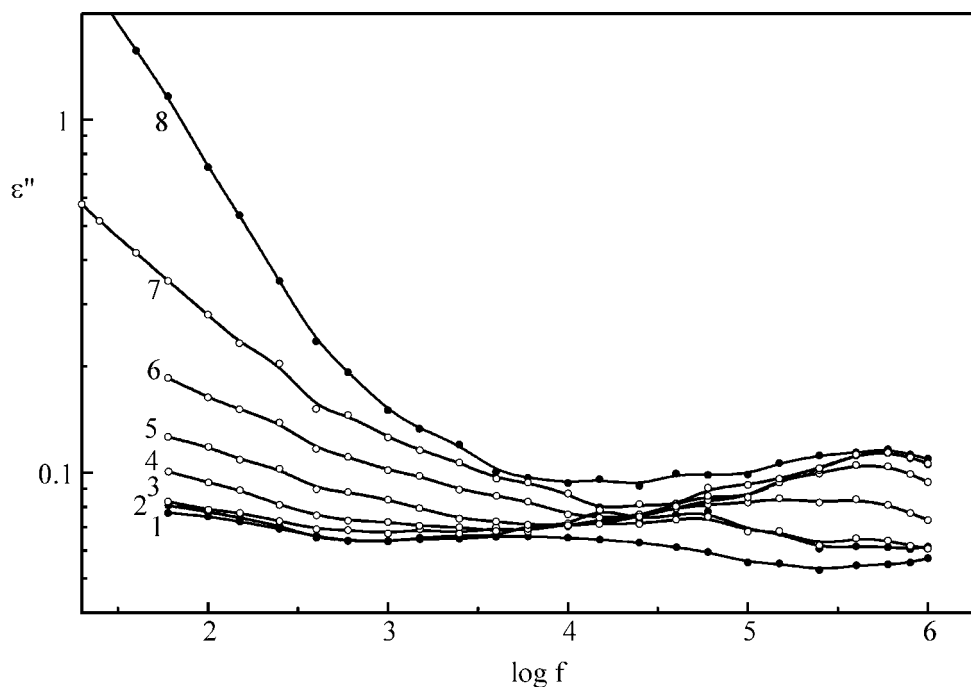
Na slici 6.39. prikazana je frekventna zavisnost imaginarnog dela dielektrične propustljivosti na sobnoj temperaturi za uzorke sa x=5 i 35 mol % $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$, a na slikama 6.40. i 6.41., za uzorke sa x=10 i 30 ova zavisnost je prikazana i na različitim temperaturama.

Vrednosti imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti kreću se za različite uzorke, u intervalu od približno 0.03 do oko 0.07, na sobnoj temperaturi, na frekvenciji od 10 kHz. Kod svih uzoraka, na sobnoj temperaturi, ne zapaža se značajna promena vrednosti ove veličine sa povećanjem frekvencije.

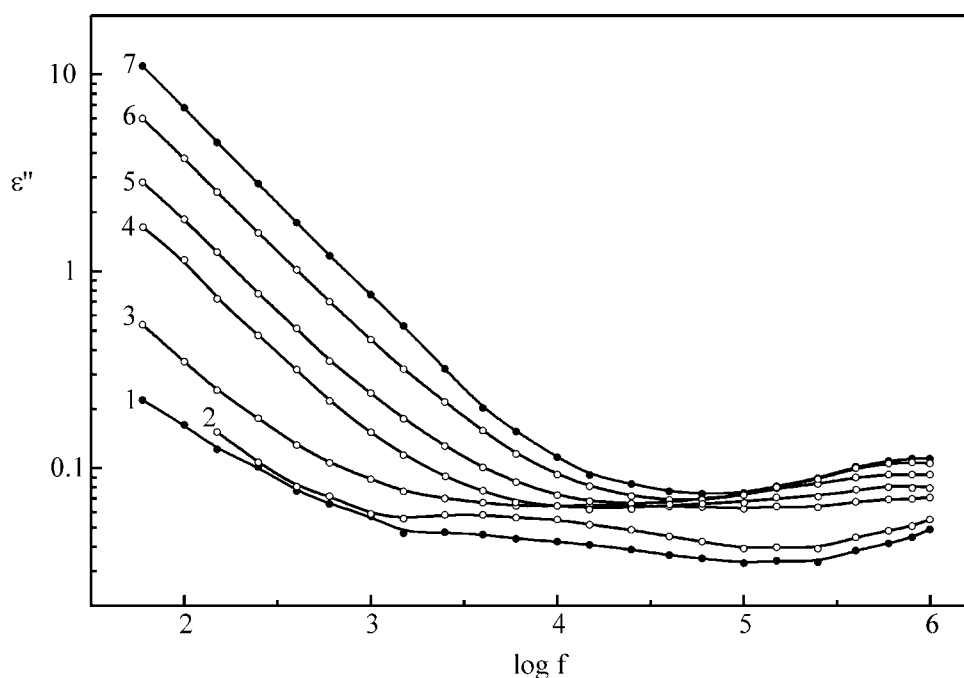
Kad se analizira temperaturna zavisnost, zapaža se da na nižim frekvencijama postoji značajnija promena ove veličine sa promenom temperature. Tako, npr. pri promeni temperature od sobne do 425 K, na frekvenciji od 100 Hz, za uzorak sa x=10 (slika 6.40.), ϵ'' se promeni od 0.08 do 0.8, a za uzorak sa x=30 (slika 6.41.) ova promena pri istoj frekvenciji iznosi od 0.11 do 8.



Slika 6.39. Frekventna zavisnost imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'' stakala $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$ na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=35$



Slika 6.40. Frekventna zavisnost imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'' za $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_{10}$ na temperaturama: 1) 292 K, 2) 308 K, 3) 324 K, 4) 341 K, 5) 361 K, 6) 380 K, 7) 398 K, 8) 425 K.



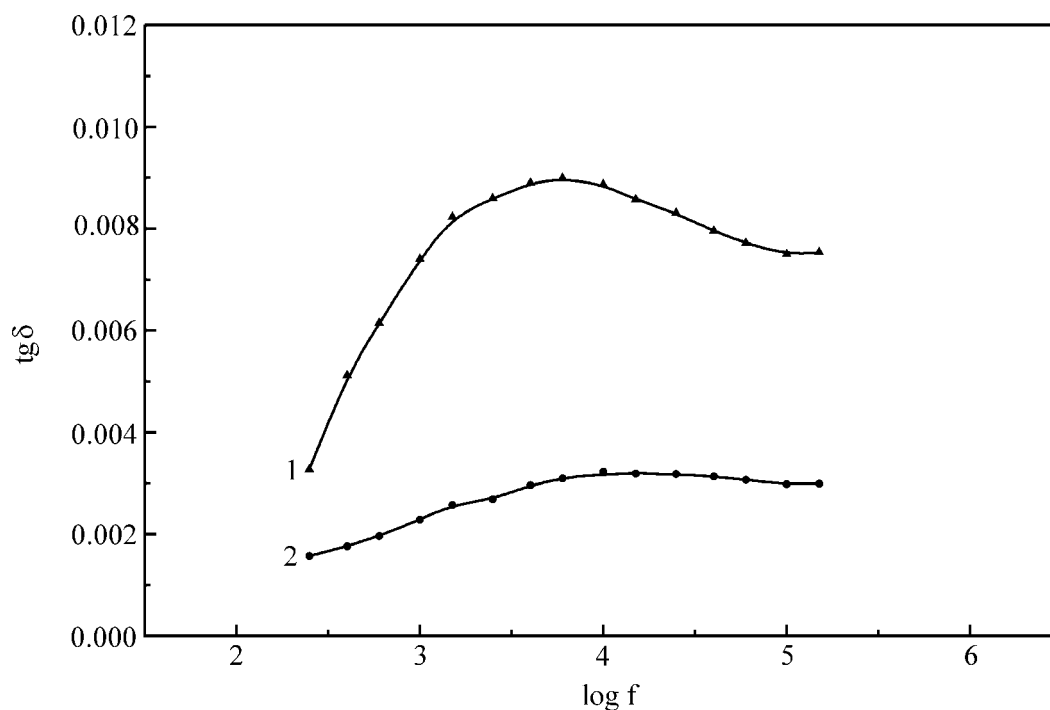
Slika 6.41. Frekventna zavisnost imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti ϵ'' za $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ na temperaturama:
 1) 294 K, 2) 306 K, 3) 327 K, 4) 346 K,
 5) 353 K, 6) 365 K, 7) 374 K.

Na višim frekvencijama, kod oba uzorka gde su vršena temperaturna ispitivanja ($x=10$ i $x=30$), se zapaža znatno manja promena imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti sa promenom temperature od sobne do temperature nešto ispod temperature omekšavanja datog stakla. Tako, na frekvenciji od 100 kHz, za uzorak sa $x=10$, pri istoj promeni temperature, ϵ'' se promeni od 0.06 do 0.1.

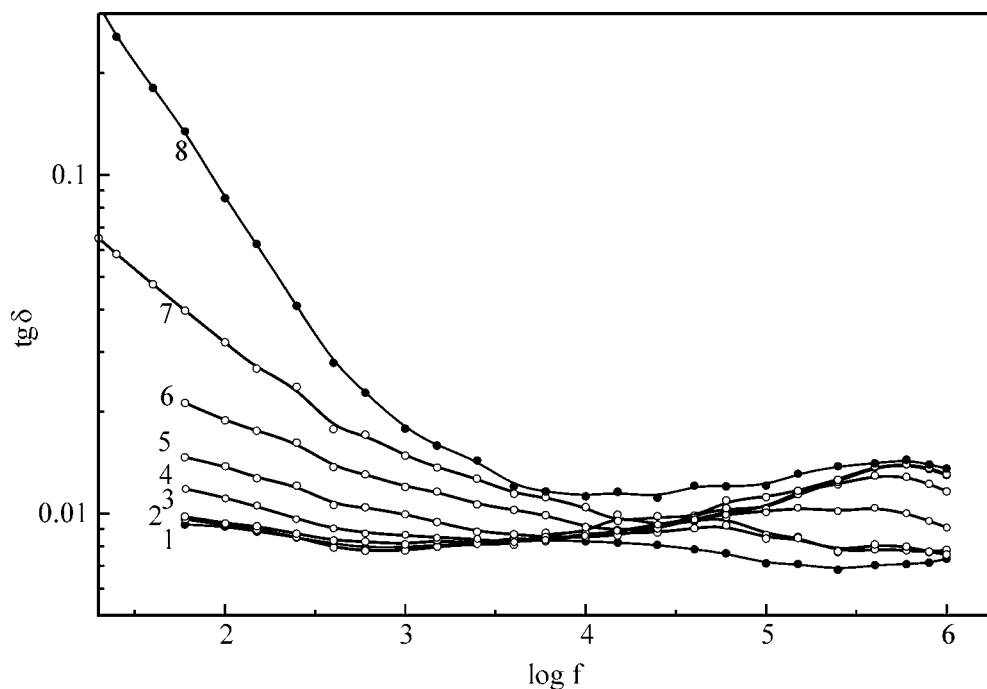
Na slici 6.42. prikazana je zavisnost tangensa ugla dielektričnih gubitaka za uzorke sa $x=5$ i 35 mol% ($AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$) od frekvencije primenjenog električnog polja na sobnoj temperaturi, a za uzorke sa $x=10$ i 30 (na slikama 6.43. i 6.44.) ova zavisnost data je i na različitim temperaturama.

Oblik frekventne zavisnosti tangensa ugla dielektričnih gubitaka sličan je frekventnoj zavisnosti ϵ'' , jer se realan deo ϵ' sporo i neznatno menja (slika 6.34.).

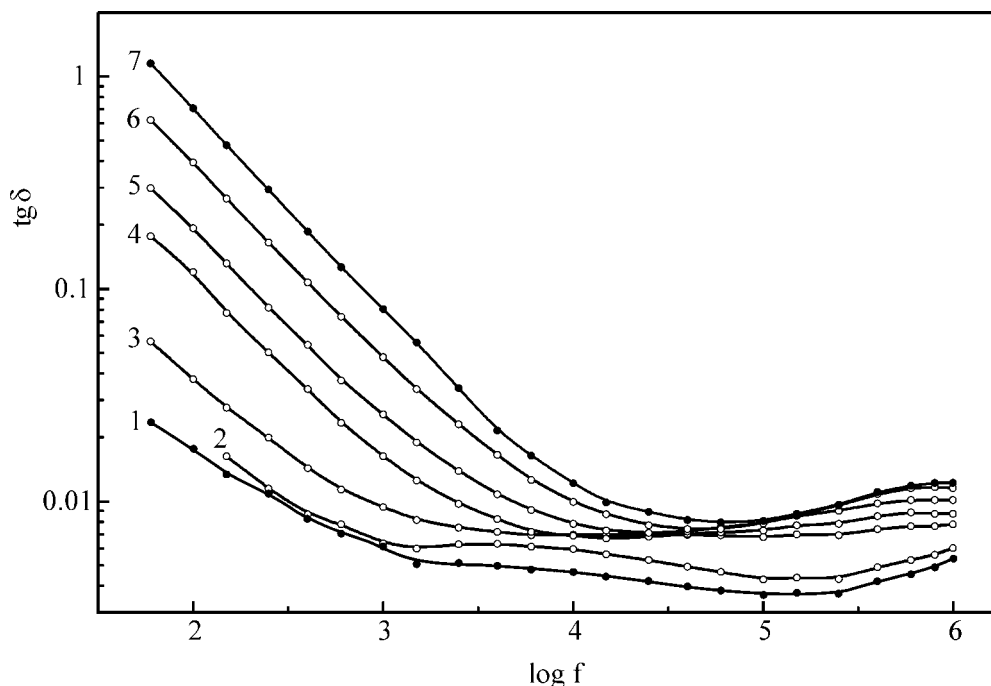
Sa prikazanih grafika može se zapaziti da su kod svih ispitivanih materijala na sobnoj temperaturi tangensi dielektričnih gubitaka izuzetno mali i kreću se u intervalu od 0.001 do 0.01.



Slika 6.42. Frekventna zavisnost ugla dielektričnih gubitaka stakala $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=35$



Slika 6.43. Frekventna zavisnost ugla dielektričnih gubitaka za $(As_2S_3)_{90}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{10}$ na temperaturama:
1) 292 K, 2) 308 K, 3) 324 K, 4) 341 K,
5) 361 K, 6) 380 K, 7) 398 K, 8) 425 K.



Slika 6.44. Frekventna zavisnost ugla dielektričnih gubitaka za $(As_2S_3)_{70}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_{30}$ na temperaturama:
 1) 294 K, 2) 306 K, 3) 327 K, 4) 346 K,
 5) 353 K, 6) 365 K, 7) 374 K.

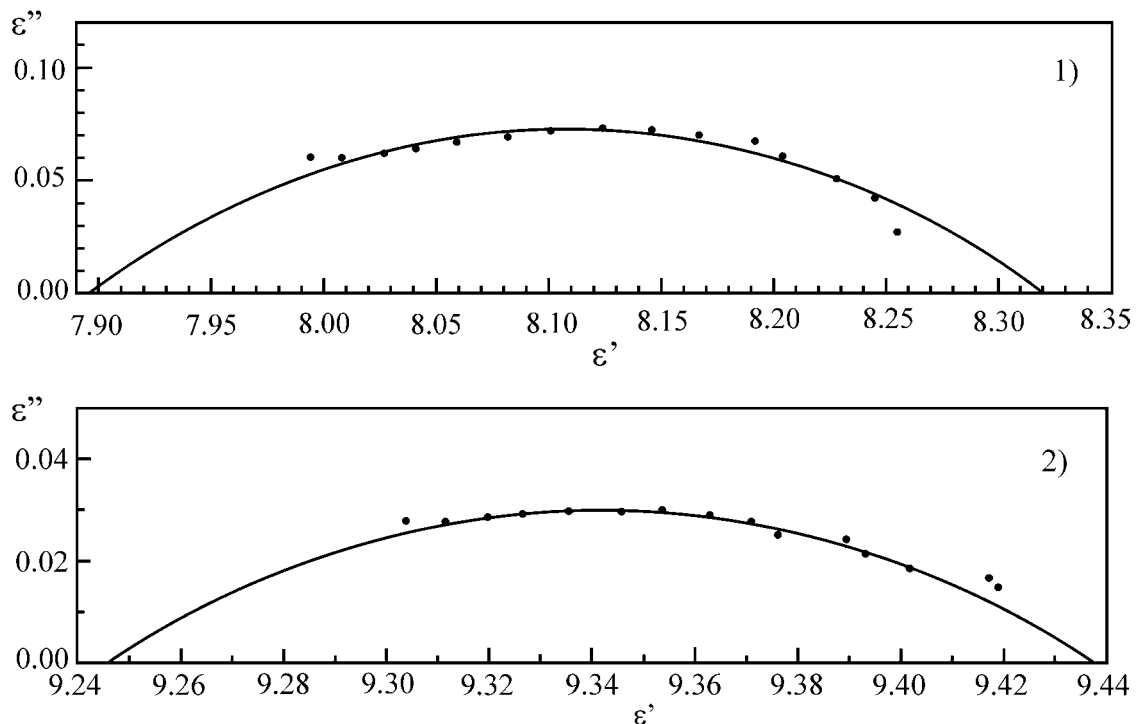
Kod uzoraka sa $x=10$ i $x=30$ na višim temperaturama se zapaža znatnija frekventna promena veličine $tg\delta$. Tako, npr. za uzorak sa $x=30$, na temperaturi od 374 K, pri promeni frekvencije od 100 Hz do 1 MHz, tangens dielektričnih gubitaka opadne od 1 do 0.01.

Na nižim frekvencijama (ispod 1 kHz), pri fiksiranoj frekvenciji uglovi dielektričnih gubitaka se pri promeni temperature značajnije menjaju, nego pri višim frekvencijama. Tako, npr. za uzorak sa $x=30$ na frekvenciji od 100 Hz, pri promeni temperature od sobne (294 K) do 374 K, tangens ugla dielektričnih gubitaka se poveća od 0.011 do 0.8, dok je ta promena na frekvenciji od 100 kHz od 0.001 do 0.009.

I kod već pomenutog sistema $As_{40}S_{(60-x)}Se_x$ [168], vrednosti ϵ'' su relativno male i kreću se od 0.13 do 0.21. Takođe i tangens gubitaka ima male vrednosti (od 0.017 do 0.024). Relativno male vrednosti ove veličine ukazuju da ova stakla imaju malu apsorpciju električne energije. Zato se ova stakla ubrajaju u stakla sa malim dielektričnim gubicima, što bi se moglo reći i za stakla ispitivanog sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$.

Na slici 6.45. su prikazani Kol-Kol dijagrami stakala ispitivanog sistema sa $x=5$ i $x=35$ mol % $(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)$. Zapaža se slično ponašanje kod ovih uzoraka. Frekvencije za prikazane eksperimentalne tačke rastu sa desna na levo. Zavisnost se dosta dobro može fitovati kružnicom koja prolazi kroz vrednost ϵ'_{opt} i ϵ'_{st} i prolazi kroz većinu tačaka.

Centar polukruga je dosta pomeren ispod koordinantne ose. Dakle, može se zaključiti da je reč o kompozitnom dielektriku kod koga na višim frekvencijama važi Debajeva teorija.



Slika 6.45. Kol-Kol dijagrami stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi: 1) $x=5$, 2) $x=35$.

Sa Kol-Kol dijagrama određene su vrednosti ϵ'_{st} i ϵ'_{opt} kao što je to objašnjeno u uvodnom delu ovog poglavlja (slika 6.33.). Na osnovu grafičko ocenjenih vrednosti ϵ'_{st} i ϵ'_{opt} određene su i frekvencije ω' . To je, kao što je već spomenuto, ona frekvencija na kojoj relativna dielektrična propustljivost padne na polovinu vrednosti između ϵ'_{st} i ϵ'_{opt} . Pošto postoji veza između ω' i vremena dipolne relaksacije čiji je oblik dat relacijom $\omega' \cdot \tau = 1$, mogu se proceniti vremena dipolne relaksacije koja su kod ispitivanih stakala reda veličine 10^{-4} s. Sve ove veličine prikazane su u tabeli 6.6.

Tabela 6.6. Dielektrični parametri stakala $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ na sobnoj temperaturi.

x [mol %]	$\varepsilon'_{opt.}$	ε'_{std}	β	$\omega'_{Kol-Kol}$ [kHz]	ω'_ε [kHz]	τ [10^{-4} s]
5	7.897	8.320	0.578	8.535	5.89	1.172
35	9.248	9.436	0.602	17.947	16.91	0.557

Kao što se može zapaziti vrednosti ω' određene kao maksimum krive eksperimentalne zavisnosti imaginarnog dela dielektrične konstante ($\varepsilon''=f(\omega)$), prikazane na slici 6.39. dobro se slažu sa vrednostima određenim sa Kol-Kol dijagrama.

7. ZAKLJUČAK

Metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenjem na vazduhu izvršena je sinteza halkogenidnih stakala sistema As–S–Se–Te–I, iz serije $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, gde je $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50, 70$ i 90 mol %.

Kontrola strukturne neuređenosti izvršena je difrakcijom rendgenskog zračenja i polarizacionom mikroskopijom.

Na osnovu derivatografskih merenja predložen je model termičke dekompozicije datih stakala. Ova ispitivanja, zajedno sa rezultatima visokotemperaturne rendgenske difrakcije, daleke IC spektroskopije i Ramanovih spektara, omogućila su utvrđivanje najverovatnije strukture stakala. Pri tome su identifikovane strukturne jedinice As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , AsI_3 , $AsSI$ i $AsSeI$, a spektri Ramanovog pomeranja su ukazali i na prisustvo atoma sumpora, odnosno selena u višku, koji su vezani u lance.

Arsen sulfid karakteriše prostorno-slojevita struktura, čije strukturne jedinice grade piramidalne molekule tipa AsS_3 . Visoka termička i hemijska stabilnost ovakvog materijala je posledica čvrsto kovalentno vezane mreže stakla. Uvođenje joda, ali i drugih halkogenih elemenata (Se i Te) u As_2S_3 , smanjuje čvrstinu povezanosti neuređene mreže unutrašnje strukture. Halogeni elementi narušavaju trodimenzionu neprekidnu mrežu, tj. sistemi u koje ulaze karakterišu se lančanom i diskretnom strukturom ($AsSI$ i $AsSeI$, odnosno AsI_3 , respektivno) Ovakav trend je i uočen na osnovu kompleksnih termičkih merenja, na bazi kojih je ustanovljeno da se sa povećanjem sadržaja $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ komponente u sastavu odabranog stakla snižava temperatura omekšavanja T_g . Istovremeno, povećanje vrednosti termičkih koeficijenata širenja α_g i α_l potvrđuje činjenicu da uvođenje $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ komponente povećava koncentraciju prekinutih veza, a samim tim i slabi skelet stakla. Činjenica da slabije međumolekularne sile, odnosno slabija unutrašnja povezanost utiče na smanjenje aktivacione energije rastvaranja uz povećanje brzine rastvaranja u rastvorima baznog tipa, potvrđena je i merenjima brzine rastvorljivosti.

Treba istaći da relativno visoka transparentija u širokom intervalu talasnih dužina naglo opada sa povećanjem dopirane komponente iznad 35 mol %. To je za uzorke sa većim sadržajem $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ onemogućilo direktno određivanje širine optički zabranjene zone (E_g). Sa druge strane, pokazalo se da sva ispitivana stakla imaju velike vrednosti indeksa prelamanja koje pokazuju uobičajenu disperzionu zavisnost (normalna disperzija), kao i da vrednost ovog optičkog parametra na fiksiranoj talasnoj dužini raste sa porastom sadržaja $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$.

Uvođenje $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ u odabrani sistem praćeno je i pomeranjem delokalizovanih i lokalizovanih energijskih stanja, što dovodi do sužavanja energijskog gepa (od 2.15 eV do 1.45 eV) i reflektuje se na optičke karakteristike u oblasti apsorpcione granice. Vrednosti kratkotalasnih granica λ_g , sa povećanjem sadržaja strukturne jedinice sa telurom, pomeraju se u oblast većih talasnih dužina. Vrednosti širine optički zabranjene zone u datom intervalu koncentracija od 0 do 35 mol % dopirane komponente, vrednosti su širine zone koje su karakteristične za poluprovodničke materijale. Modelirani su analitički izrazi zavisnosti ovih veličina od koncentracije elementa $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ u sastavu stakla.

Karakteristične temperature omekšavanja (T_g) određene su na osnovu dilatometrijskih merenja i diferencijalno-termičke analize. Dobijena empirijska korelacija tipa $T_g - E_g - \langle r \rangle$, u staklima ispitivanog sistema $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I})_x$ potvrđuje trend opadanja vrednosti temperature omekšavanja, širine optički zabranjene zone i srednjeg koordinacionog broja sa porastom sadržaja dopirajuće komponente sa telurom. To je i logično, jer sve tri veličine zavise od jačine veza, tj. definisane su čvrstinom povezanosti strukturne mreže stakala.

Merenja elektroprovodnosti ovih stakala u DC režimu su pokazala da povećanje koncentracije telura preko strukturnog elementa $\text{AsSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{I}$ vodi značajnom povećanju specifične provodnosti i smanjuje energiju aktivacije na sobnoj temperaturi. Dominantni mehanizmi provođenja su: mehanizam prenosa nosilaca naelektrisanja pobuđenih u lokalizovana stanja na krajevima zona (repovi zona) i mehanizam prenosa nosilaca naelektrisanja putem skokova između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa.

Male vrednosti aktivacione energije (10^{-2} – 10^{-1} eV) dobijene u AC režimu (pri višim frekvencijama električnog polja) pokazuju da se elektroprovodnost kod ovih

materijala odvija preskokom nosilaca naelektrisanja između bliskih defektnih nivoa u blizini Fermijeveg nivoa. Prenos naelektrisanja se vrši bipolaronima između defektnih nivoa D^- i D^+ , dok je učešće u provođenju neutralnih D^0 centara zanemarljivo u ispitivanom temperaturnom intervalu.

S obzirom na činjenicu da zamena lakših atoma S težim atomima Se, Te i I vodi ka većoj elektronskoj gustini, te da udeo elektronske polarizacije raste, sa uvođenjem strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$ u arsen sulfid i povećanjem njegovog procentualnog udela, očekivano je uvećanje realnog dela dielektrične propustljivosti ϵ' i smanjenje tangensa ugla dielektričnih gubitaka. Ovakvo ponašanje je i potvrđeno na osnovu rezultata dielektričnih merenja ispitivanog sistema.

Na osnovu kompleksnih istraživanja novih materijala halkogenida tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, utvrđena je egzistencija amorfnog stanja u odabranom preseku, za sve koncentracije dopirajućeg strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$. Očuvane su karakteristike visoke optičke transparencije i visoke vrednosti indeksa prelamanja, zadovoljavajuća hemijska i termička stabilnost, kao i mogućnost podešavanja značajnih fizičko-hemijskih parametara na osnovu programirano odabranih sastava i tehnoloških postupaka dobijanja materijala. Pri tome naročito treba istaći da je uvođenjem nove komponente koja u sebi sadrži telur, ostvaren značajan skok elektroprovodnih karakteristika. Ovo je rezultiralo povećanjem specifične elektroprovodnosti za pet redova veličine, povećanjem realnog dela dielektrične propustljivosti i smanjenjem dielektričnih gubitaka, što daje realnu aplikativnu perspektivu ovim poluprovodničkim materijalima.

8. LITERATURA

- [1] Фельц А., “Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела”, Мир, Москва, (1986)
 - [2] Малиновский В. К., Физика твердого тела, 41, 5, (1999)
 - [3] Alexander S., Physics Reports, 296, 65, (1998)
 - [4] Малиновский В. К., Автометрия, 1, 25, (1985)
 - [5] Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П., Физика и химия стекла, 15, 3, (1989), 31
 - [6] Mackenzie J. D., in: “Modern Aspects of the Vitreous State”, London, (1960)
 - [7] Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., “Курс физики полимеров”, Химия, Л., (1976)
 - [8] Мазурин О. В., Физика и химия стекла, 17, 3, (1991), s. 514
 - [9] Попов А. И., Известия АН СССР, Неорганические материалы, 17, 8, (1981), s. 1402
 - [10] Savage J. A., Nielson S., Infrared Physics, 5, 12, (1965), p. 195
 - [11] Химинец В. В., Баранова Л. П., Баисан В. И. и др., Материалы Конф. “Аморфные полупроводники – 82”, Бухарест, (1982), s. 114
 - [12] Губанов А. И., “Квантово-электронная теория аморфных проводников”, Изд-во АН СССР, М-Л, (1963), 250 s.
 - [13] Лебедев А. А., В кн.: “Стеклообразное состояние”, Тр III, Всесоюзн. совещания АН СССР, Л., (1960), s. 7
 - [14] Zachariasen W. N., Journal of American Ceramic Society, 54, 10, (1932), p. 3841
 - [15] Gupta P. K., Journal of Non-Crystalline Solids, 195, (1996), p. 158
 - [16] Mott N. F., “Conduction in Non-Crystalline Materials”, Oxford University, Oxford, (1987), p.71
 - [17] Goodman C. H. L., Nature, 257, 370, (1975)
 - [18] Kleman M., Sadoc J. F., J. Physique Lett., 40, 6, (1979), p. 569
-

- [19] Kleman M., J. Physique, 43, 3, (1982), p.1389
- [20] Лихачев В. А., Волков А. Е., Шудегов В. Е., “Континуальная теория дефектов”, ЛГУ, Л., (1986), 420 с.
- [21] Жданов В. Г., Малиновский В. К., Письма в ЖТФ, 3, 18, (1977), s. 943
- [22] Zhdanov V. G., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Malinovsky V. K., Physica Status Solidi (a), 52, (1979), p. 621
- [23] Борисова З. У., “Химия стеклообразных полупроводников”, ЛГУ, Л., (1972)
- [24] Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., “Новые стеклообразные полупроводники”, Известия АН СССР, Физика, (1956)
- [25] Johnson R. B., in: Proc. Photo-Optical Instrumentation Engineers, SPIE, 915, (1988), p. 106
- [26] Katsuyama T., Matsumara H, “Infrared Optical Fibers”, Adam Hilger, Bristol, (1989)
- [27] Parker J. M., Seddon A. B., in: “High Performance Glasses”, ed. M. Cable and J. M. Parker, Blackie, London, (1992)
- [28] Vahalová R., Tichy L., Vlček M., Ticha H., Physica Status Solidi (a), 181, (2000), p. 199
- [29] Phillips J. C., Journal of Non-Crystalline Solids, 34, (1979), p.153
- [30] Thorpe M. F., Journal of Non-Crystalline Solids, 57, (1983), p. 355
- [31] Phillips J. C., Thorpe M. F., Solid State Communications, 53, (1985), p. 699
- [32] Tanaka K., Physics Revue B, 39, (1989), p. 1270
- [33] Werner V., “Kemija stakla”, Zagreb, (1985)
- [34] Химинец В. В., Пинзеник В. П., Химинец О. В. и др., “Новые стеклообразные полупроводники для оптоэлектроники”, ВДНХ, УГУ, Ужгород, (1982)
- [35] Борец А. Н., Химинец В. В. и др., “Сложные стеклообразные халькогениды”, Висшая школа, Ужгород, (1987)
- [36] Ovshinsky S.R., Physics Revue Letters, 21, 20, (1963), p. 1450
- [37] Seddon A. B., Journal of Non-Crystalline Solids, 184, (1995), p.44
-

-
- [38] Химинец В. В., “Халькогенидные стекла – перспективные материалы для квантовой электроники”, Ужгород, (1983)
- [39] Petrović D. M., Khiminets V. V., Avramov M. I., *Physica Status Solidi*, 90, (1985), p. 151
- [40] Petrović D. M., Lukić S. R., Avramov M. I., Khiminets V. V., *Journal of Material Science Letters*, 5, (1986), p. 290
- [41] Lukić S. R., Petrović D. M., Turyanitsa I. I., Khiminets O. V., *Journal of Material Science*, 26, (1991), p. 5517
- [42] Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović A. F., Rosola I. I., *Journal of Material Science Letters*, 13, (1994), p. 1796
- [43] Avramov M. I., Petrović D. M., Lukić S. R., Skuban S. J., *Journal of Thermal Analysis*, 44, (1995), p. 1203
- [44] Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., “Физические свойства неупорядоченных структур”, Наука, Новосибирск, (1982)
- [45] Тамман Г., “Стеклообразное состояние”, Москва, ОНТИ, (1935)
- [46] Lukić S. R., Petrović D. M., “Složeni amorfni halkogenidi”, Novi Sad, (2002)
- [47] Sargeant P. T., Roy R., *Matt. Res. Bull.*, 3, (1968), p. 265
- [48] Минаев В. С., “Электронная техника”, сер. Материалы, 8, (1980), p. 29
- [49] Дембовский С. А., *ЖНХ*, 22, 12, (1977), s. 3187
- [50] Свечников С. В., Химинец В. В., Довгошей Н. И., “Сложные некристаллические халкогениды и халкогалогениды и их применение в оптоэлектронике”, Наукова думка, Киев, (1992), 193 s.
- [51] Flaschen S. S., Pearson A. D., Northower W. R., *Journal of American Ceramic Society*, 43, (1960), p. 274
- [52] Hruby A. A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28, (1976), p. 139
- [53] Дембовский С. А., Кириленко В. В., Хворстенко А. С., *Журнал неорганической химии*, 13, 5, (1968), s. 1462
- [54] Hruby A., Stourac L., *Czech. J. Phys. B*, 24, (1974), s. 1132
- [55] Добош М. В., Химинец В. В., Козич Л. И., Туряница И. Д., *Физическая электроника*, 21, (1980), s. 84
-

- [56] Memir L. A., Tuke Z. L., Journal of Non-Crystalline Solids, 12, (1973), p. 435
- [57] Михайлов В. Н., “Физико-химические свойства стекол систем As-Se(S,Te)-I”, Автореф. дис. канд. физ.-хим. наук, Л., (1973), s. 19
- [58] Химинец О. В., “Исследование стеклообразования и структуры стекол в системах $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ ”, Автореф. дис. канд. физ.-хим. наук, Черновцы, (1980), s. 19
- [59] Pearson A. D., Northower W. R., Dewald G. F., Peck W. F., Adv. in Glass Technology, Pt2, (1962), p. 357
- [60] Чернов А. П., Дембовский С. А., Чубирка Л. А., Известия АН СССР, Неорганические материалы, 11, 3, (1970), s. 468
- [61] Дембовский С. А., Журнал неорганической химии, 7, 12, (1962), s. 2788; 9, 3, (1969), s. 660
- [62] Роусон Г., “Неорганические стеклообразующие системы”, Мир, М., (1970), s. 312
- [63] Mikkelsen J. C., Galeener F. L., Journal of Non-Crystalline Solids, 37, (1980), p. 71
- [64] Skuban S. J., Cvejić Ž. N., Gúth I. O., Petrović D. M., Proc. Conf. ISSIR, (2002)
- [65] Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В., Изв. ВУЗОВ, сер. Физика, 12, 1, (1978), s. 48
- [66] Popović Ž. N., Lukić S. R., Mijatović D., Skuban F., Proc. 4th Int. Conf. on Fund. and Appl. Aspects of physical Chemistry, Belgrade, (1998), s. 434
- [67] Skuban S. J., Avramov M. I., Lukić S. R., Skuban F., Proc. of IX Conf. Phys. Yugoslavia, Petrovac na Moru, (1995), s. 281
- [68] Орлова Г. М., Алимбарашвили Н. А., Кожина И. И., ЖПХ, 45, 11, (1972), s. 2385
- [69] Протасова Л. Г., Физика и химия стекла, 16, 5, (1990), s. 831
- [70] Михайлов М. Д., Мемедов С. Б., Физика и химия стекла, 12, 4, (1986)
- [71] Мюллер Р. П., “Химия твердого тела”, ЛГУ, Л., (1965)
- [72] Попов А. И., Михалев Х. И., Сб. докл. Межд. конф. “Аморфные полупроводники – 82”, Бухарест, (1982), s. 208
- [73] Туряница И. Д., Химинец В. В., Тимко Т. В., ЖПХ, 6, (1975), s. 1360
-

-
- [74] Bricaud A., Morel A., *Applied Optics*, 25, (1986), p. 581
- [75] Skuban S. J., Lukić S. R., Avramov M. I., Skuban F., *Rev. Res. Fac. Sci. Novi Sad, Physics Series*, 24/25, (1994/95), s.39
- [76] Lukić S. R., Petrović D. M., Himinec V. V., Avramov M. I., JSFKM, Portorož, (1984), s. 141
- [77] Росола И. И., Заячковский М. П., Химинец В. В., Чепур Д. В., *Украинский физический журнал*, 28, 7, (1983), s. 1060
- [78] Skuban S. J., Lukić S. R., Gúth I. O., Petrović D. M., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4, 3, (2002), p.737
- [79] Šuman H., "Metalografija", TMF, Beograd, (1975)
- [80] Lukić S. R., Manić V., Đurić-Stanojević B., Gúth I. O., *Zbornik radova X Kongresa fizičara Jugoslavije*, (2000), s. 115
- [81] Gúth I. O., "Fizičke osobine nekristalnih materijala u sistemu Fe-Sb-S-I", doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (2001)
- [82] Uputstvo za derivatograf Paulik-Paulik-Erdey (MOM), Budapest
- [83] Lucovsky G., *Mater. Res. Bulletin*, 4, (1969), p. 505
- [84] Cerqua-Richardson K., PhD Thesis, NYS College of Ceramics at Alfred University, Alfred, New York, USA, (1992)
- [85] Вайполин А. А., Порай-Кошиц Е. А., *Физика твердого тела*, 5, 1, (1963), с. 246
- [86] Вайполин А. А., Порай-Кошиц Е. А., *Физика твердого тела*, 5, 2, (1963), с. 683
- [87] Полтавцев . Г., Позднякова В. М., Рубцов В. П., *Украинский физический журнал*, 18, 6, (1973), s. 915
- [88] Полтавцев . Г., *ЖФХ*, 49, 6, (1975), s. 1425
- [89] Lucovsky G., Martin R. M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10, (1972), p. 185
- [90] Amin G. A. M., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, (2001), p. 921
- [91] Конищева А. С., Михайлов Ю. Н., Чернов А. П., "Кристаллография", *Доклады АН СССР*, 251, 6, (1980), с. 1396
-

- [92] Micoulant M., Kermer R., Journal of Non-Crystalline Solids, 210, (1997), p. 298
- [93] Френкель Я. У., “Введение в теорию металлов”, М., (1958)
- [94] Протасова Л. Г., Кулешов Е. А., Булер П. И., Власова С. Г., Физика и химия стекла, 12, 2, (1986), с. 168
- [95] Kittel C., “Uvod u fiziku čvrstog stanja”, III izdanje, Beograd, (1970)
- [96] Степанов В. А., “Проблемы прочности и пластичности твёрдых тел”, Л., (1979), с. 9-26
- [97] Бетехшин В. И., Зарипов А., Бахшибаев А. Н., Иванов С. А., Физика твёрдого тела, 17, 2, (1985), с. 2829
- [98] Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А., Физика и химия стекла, 6, 2, (1980), с. 179
- [99] Sanditov D. S., Mantatov V. V., Fizika i Khimiya Stekla, 10, (1984), p. 37
- [100] Шишкин Н. И., Физика твёрдого тела, 2, 2, (1980), с. 350
- [101] Coenen M., Glastechn. Ber., 50, (1977), p. 74
- [102] Аппен А. А., “Химия стекла”, Л.: Химия, (1970)
- [103] Stevels J. M., “Encyclopedia of Physics”, Vol. 13, Springer-Verlag, Berlin, (1962), p. 510
- [104] Ferry J. D., “Viscoelastic Properties of Polymers”, Ch. 10, 11, John Willey & Sons, New York, (1980)
- [105] Zallen R. J., “The Physics of Amorphous Solids”, Ch. 1, 5, John Willey & Sons, New York, (1983)
- [106] Kauzmann W., Chem. Rev., 43, (1948), p. 219
- [107] Sakka S., Mackenzie J. D., Journal of Non-Crystalline Solids, 6, (1981), p. 145
- [108] Tanaka K., Solid State Communications, 54, 10, (1985), p. 867
- [109] Busse L. E., Phys. Rev., B29, (1984), p. 3639
- [110] Adam G., Gibbs J. H., J. Chem. Phys., 43, (1965), p. 139
- [111] Sreeram A. N., Swiler D. R., Varshneya A. K., Journal of Non-Crystalline Solids, 127, (1991), p. 287
- [112] Senapaty U., Varshneya A. K., Journal of Non-Crystalline Solids, 197, (1996), p. 210
-

-
- [113] Uputstvo za upotrebu dilatometra Perkin-Elmer TMA 7
- [114] Skuban F., Petrović D. M., Lukić S. R., Garić M. M., Gúth I. O., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, (2000), s. 877
- [115] Skuban F., Lukić S. R., Gúth I. O., Avramov M. I., *Zbornik radova XLIV Konf. za ETRAN, Sokobanja, Tom 4, (2000), s. 376*
- [116] Petrović D. M., Skuban F., Lukić S. R., Garić M. M., Skuban S. J., *Functional Materials*, 6, 3, (1999), p.478
- [117] Skuban S. J., Skuban F., Lukić S. R., Cvejić Ž. N., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, (2003)
- [118] Tanaka K., Kasanuky Y., Odajimi A., *Thin Solid Films*, 117, (1984), p. 251
- [119] Таус J., *Matter. Res. Bull.*, 5, (1970)
- [120] Мотт Н., Девис Э., “Электронные процессы в некристаллических веществах”, Мир, Москва, (1982), 652 с.
- [121] Клява . Г., *Физика твердого тела*, 27, 5, (1985), с. 1350
- [122] Cody G. D., In: “Hydrogenated Amorphous Silicon. Part B.”, Ed. by J. Pankove, Academic Press Inc., New York, (1984), p. 11
- [123] Zakis J. N., Fritzsche H., *Physica Status Solidi (b)*, 64, (1974), p. 123
- [124] Вайнштейн И. А., Зацепин А. Ф., Коршов В. С., *Физика и химия стекла*, 25, 1, (1999), с. 70
- [125] Cody G. D, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 141, (1992), p. 3
- [126] Cody G. D., Tildje T., Abels B., Brooks B., Goldstein Y., *Phys. Rev. Lett.*, 47, 20, (1981), p. 1480
- [127] Frova A., Selloni A., In: “Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors”, Ed. by Adler D., Fritzsche H., Plenum Press, New York-London, (1985), 271 p.
- [128] Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R., *Phys. Rev. Lett.*, 22, (1969), p. 1065
- [129] Davis E. A., Mott N. F., *Phill. Mag.*, 22, 179, (1970), p. 903
- [130] Stuke J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 4, (1970), p. 1
- [131] Сумров В. В., Пирагов Ф. В., *Физика и химия стекла*, 6, 1, (1980), с. 102
-

- [132] Skuban S. J., Lukić S. R., Gúth I. O., Petrović A. F., Zbornik radova XLIII Konf. za ETRAN, Zlatibor, (1999), p.244
- [133] Skuban S. J., Lukić S. R., Petrović D. M., Tjapkin N., Zbornik radova XLVI Konf. za ETRAN, Banja Vrućica – Teslić, Tom 4, (2002), s. 243
- [134] El-Samanoudy M. M., Ammar A. H., Physica Status Solidi (a), 187, 2, (2001), p. 611
- [135] Petrović D. M., Lukić S. R., “Eksperimentalna fizika kondenzovane materije”, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, (2000)
- [136] Lucovsky G., Galeener F. L., Keezer R. C., Geils R. H., Six H. A., Phys. Rev., B10, (1974), p. 5134
- [137] Nakamoto K., “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, New York, (1970)
- [138] Austin I. G., Garbett E. C., Phil. Mag., 23, 17, (1971)
- [139] Пинзеник В. П., Химинец В. В., “Оптоэлектроника и полупров. техника”, 17, (1990), с. 10
- [140] Wang Y., Murase K., Extended Abstracts XIIIth Int. Symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, Pardubice, Czech Republic, (2002)
- [141] Химинец О. В., Герасименко В. С., Химинец В. В., Туряница И. Д., Пинзеник К. И., Журнал прикладной химии, 51, 7, (1978), с. 1522
- [142] Школьников Е. В., Герасименко В. С., Борисова З. У., Физика и химия стекла, 3, 4, (1977), с. 338
- [143] Химинец В. В., Герасименко В. С., Известия АН СССР, Неорганические материалы, 16, 6, (1980), с. 984
- [144] Brillouin L., “Wave Propagation in Periodic Structures”, Dover, (1953)
- [145] “Электронная теория неупорядоченных полупроводников”, ред. В. П. Бонч-Бруевич и др., Наука, Москва, (1981)
- [146] Smith R. A., “Semiconductors”, Cambridge U. P., London, (1978)
- [147] Губанов А. И., “Квантово-электронная теория аморфных полупроводников”, Л., М., Изд. АН СССР, (1966), 250 с.
- [148] Mott N. F., Davis E. A., “Electronic Processes in Non-Crystalline Materials”, Clarendon Press, Oxford, (1979)
-

-
- [149] Marshall J., Owen A. E., *Phil. Mag.*, 24, (1971), p. 1281
- [150] Mott N. F., *Phil. Mag.*, 26, (1972), p. 505
- [151] Anderson P. W., *Phys. Rev. Lett.*, 34, 15, (1975), p. 953
- [152] Street R. A., Mott N. F., *Phys. Rev. Lett.*, 35, 19, (1975), p. 1293
- [153] Kastner M., Adler D., Fritzsche H., *Phys. Rev. Lett.*, 37, 22, (1976), p. 1504
- [154] Nikolić P. M., Raković D. I., “Elektrotehnički materijali”, Naučna knjiga, Beograd, (1987)
- [155] Минаев М. В., “Стеклообразные полупроводниковые сплавы”, Металлургия, Москва, (1991)
- [156] Борисова З. У., “Структура, физико-химическая свойства и применение некристаллических полупроводников”, Кишинев, (1980), с. 158
- [157] Коломиец Б. Т., Любин В. М., Приходко О. Ю., Письма в ЖТФ, 6, 10, (1980), с. 577
- [158] “Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы”, под. ред. Б. Т. Коломийца, Кишинев: Штиинца, (1981), с. 212
- [159] Апыххин М. Н., Ванинов В. Л., Новоселов С. К., Физика и химия стекла, 3, 4, (1977), с. 399
- [160] Zishan H. Khan, Zulfequar M., Piyas M., Husain M., Selima Begum Kh., *Curent Applied Physics*, 2, (2002), p. 167
- [161] Weiser K., Brodsky M. H., *Phys. Rev.*, B1, (1970), p. 791
- [162] Борец А. Н., Химинец В. В., Туряница И. Д., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., “Сложные стеклообразные халькогениды”, Высшая школа, Львов, (1987)
- [163] Austin I. G., Mott N. F., *Advanced Physics*, 18, 45, (1969)
- [164] Agarwal S. C., Guha S., Narasimhan K. L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18, (1975), p. 429
- [165] Long A. R., Balkan N., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36, (1980), p. 415
- [166] Hill R. M., Jonsher A. K., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 32, (1979), p. 53
- [167] Edward M. Purcell, “Elektricitet i magnetizam”, Udžbenik fizike Sveučilišta u Berkeleyu, Sv. II, Tehnička knjiga, Zagreb, (1988)
-

- [168] Nguyen V. Q., Sanghera J. S., Lloyd J. K., Agarwal I. D., Gershon D., Journal of Non-Crystalline Solids, 276, (2000), p. 151
- [169] Barsoum M., "Fundamentals of Ceramics", McGraw-Hill, New York, (1997), p. 543
- [170] Борисова М. Э., Кайков С. Н., "Физика диэлектриков", Изд. Мир, Москва, (1980)
- [171] Tareev B. M., "Physics of Dielectric Materials", Mir, Moscow, (1979)
- [172] Fadel M., Foud S. S., Journal of Material Science, 36, (2001), p. 3667
-

Kratka biografija

Rođena sam 3. septembra 1964. godine u Zrenjaninu, gde sam završila osnovnu školu i gimnaziju sa odličnim uspehom. Prirodno-matematički fakultet, grupu FIZIKA, završila sam 1990. godine u Novom Sadu sa prosečnom ocenom 8,73 i ocenom diplomskog rada 10.

Školske 1990/1991. godine bila sam zaposlena kao srednjoškolski profesor. 1992. godine sam izabrana u zvanje asistenta pripravnika na Institutu za fiziku PMF-a u Novom Sadu za naučnu oblast fizika, na radnom mestu saradnika za rad u Laboratoriji za ekperimentalnu fiziku

kondezovane materije. Iste godine sam upisala magistarske studije na Fizičkom fakultetu u Beogradu, na grupi za Eksperimentalnu fiziku kondezovanog stanja. Sve predviđene ispite položila sam sa prosečnom ocenom 9,25. 1995. god. odbranila sam magistarski rad pod naslovom "Optičke osobine i stabilnost stakala sistema $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_{66-x}\text{I}_x$ " i stekla zvanje magistra fizičkih nauka. 1996. godine sam izabrana u zvanje asistenta, a 2000. sam reizabrana u isto zvanje.

Od početka zasnivanja radnog odnosa na Institutu za fiziku bila sam angažovana u nastavi na više opštih kurseva fizike u održavanju eksperimentalnih, demonstracionih i računskih vežbi. Trenutno sam asistent na predmetu "Mehanika i termodinamika" za studente fizike i Opšte fizike za studente matematike. Objavila sam 27 naučnih radova i saopštenja u domaćim i stranim časopisima. Većina ovih radova se bavi problematikom halkogenidnih amorfnih materijala, a jedan deo izučavanjem elektronskih spektara kristalnih kompleksa. Koristim se engleskim i ruskim jezikom. Udata sam, imam jedno dete i stanujem u Novom Sadu.

Novi Sad, 25.I 2003.

Sonja Skuban

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: mr Sonja Skuban

AU

Mentor: dr Svetlana Lukić

Mn

Naslov rada: Halkogenidna stakla tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: Srpski/Engleski

JI

Zemlja publikacije: SR Jugoslavija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2003

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 69/14

MA

Fizički opis rada: 8 poglavlja/ 188 strana/ 172 literaturna citata/ 25 tabela/

FO 54 slika/ 90 grafika

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije

ND

Ključne reči: Halkogenidna stakla, amorfni poluprovodnici, sistem As-S-Se-Te-I

PO

UDK:

Čuva se:

ČU

Važna napomena: Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta
“Amorfni i nanostrukturni halkogenidi i keramike” br. 1812
Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije

VN

Izvod: Na osnovu kompleksnih istraživanja novih materijala halkogenida
IZ tipa $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$, utvrđena je egzistencija amornog stanja u odabranom preseku, za sve koncentracije dopirajućeg strukturnog elementa $AsSe_{0.5}Te_{0.5}I$. Očuvane su karakteristike visoke optičke transparentije i visoke vrednosti indeksa prelamanja, zadovoljavajuća hemijska i termička stabilnost, kao i mogućnost programiranog podešavanja značajnih fizičko-hemijskih parametara na osnovu odabranih sastava i tehnoloških postupaka dobijanja materijala. Pri tome naročito treba istaći da je uvođenjem nove komponente koja u sebi sadrži telur, ostvaren značajan skok elektroprovodnih karakteristika. Ovo je rezultiralo povećanjem specifične elektroprovodnosti za pet redova veličine, povećanjem realnog dela dielektrične propustljivosti i smanjenjem dielektričnih gubitaka, što daje realnu aplikativnu perspektivu ovim poluprovodničkim materijalima.

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 7. 4. 1997.

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 Milica Todorović, vanredni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu

Član: dr Jovan Filipović, vanredni profesor
Fakulteta organizacionih nauka u Beogradu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph document

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code:

CC

Author: mr Sonja Skuban

AU

Mentor: dr Svetlana Lukić

MN

Title: Chalcogenide Glasses of $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ Type

TI

Language of text: Serbian (latinic)

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Yugoslavia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2003.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, 69/14 Bulevar Cara Lazara

PP

Physical description: 8 chapters/ 188 pages/ 172 literature/ 25 tables/ 54 pictures/
90 graphs

PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Physics of Condensed Matter

SD

Key words: chalcogenide glasses, amorphous semiconductors,
system As-S-Se-Te-I

KW

UC:

Holding data:

HD

Note: This work was supported by the Serbian Ministry of Science, Technology and Development, Project "Amorphous and Nanostructural Chalcogenides and Ceramics", No. 1812.

N

Abstract: On the basis of complex investigation of new chalcogenide materials of $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x$ type, for the selected cut, it was established the existence of the amorphous phase for all concentration of AsS_{0.5}Te_{0.5}I doped structural element. The characteristics, such as high optical transparency, high values of refractive index, satisfied chemical and thermal stability were preserved, as well as the possibility of programmed adjusting of all important physical and chemical parameters of selected materials in dependence on the elementary content or applied technology of synthesis. It should be noticed that introducing new component with Te content in glass, the significant increasing the characteristics of electroconductivity was realized. As a results, the specific electroconductivity is increased for five order, the real part of dielectrical susceptibility is increased, dielectrical losses is decreased, which gives real applicative perspective of these new semiconducting materials.

Accepted by the Scientific Board on: 7. 4. 1997.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

DB

President: dr Dragoslav Petrović, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Svetlana Lukić, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Milica Todorović, associate professor,
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Member: dr Jovan Filipović, associate professor,
Faculty of Organizational Sciences, Belgrade