

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет  
Радна збирка чија предмету послова

Пријављен:	11. марта 1996.		
Орг. јед.	Број	Статус	Вредност
0603	9/50		

Milojević Suzana

**UTICAJ UVODENJA BAKRA NA HEMIJSKU  
STABILNOST HALKOGENIDNIH STAKALA  
As-Se-I**

DIPLOMSKI RAD

Novi Sad, 1996

Ovaj rad želim da posvetim svojim roditeljima u znak zahvalnosti na razumevanju i velikoj podršci tokom studiranja i izrade ovog rada.

Koristim ovu priliku da izrazim svoju zahvalnost doc. dr Svetlani Lukić, mentoru, na svesrdnoj pomoći oko izbora teme i realizacije ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr Dragoslavu Petroviću, šefu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja na stručnim primedbama i savetima.

Takođe se zahvaljujem mr Sonji Skuban i asistentu Fedoru Skubanu na pomoći oko realizacije eksperimentalnog dela ovog rada.

Za izuzetno kvalitetnu tehničku obradu teksta dugujem zahvalnost tehničkom saradniku Instituta za fiziku Branislavu Šešumu.

Zahvaljujem se i svom kolegi Marinku Petkoviću na korisnim savetima i predlozima.

# S A D R Ž A J

1. UVOD .....	1
1.1. Značaj amorfnih poluprovodnika i osnovni cilj rada .....	1
2. AMORFNI HALKOGENIDNI POLUPROVODNICI .....	3
3. NAČINI DOBIJANJA SLOŽENIH HALKOGENIDNIH STAKALA .....	5
4. FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE HALKOGENIDNIH STAKALA .....	10
4.1. Mehaničke osobine stakala .....	11
4.2. Hemijska stabilnost stakala .....	13
5. PREPARACIJA UZORAKA ZA MERENJE RASTVORLJIVOSTI .....	17
6. KARAKTERIZACIJA RASTVORLJIVOSTI UZORAKA IZ SISTEMA OPŠTE FORMULE Cu <sub>x</sub> [(As <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> ) <sub>0.9</sub> (As <sub>0.25</sub> I <sub>0.75</sub> ) <sub>0.1</sub> ] <sub>100-x</sub> .....	20
6.1. Rastvorljivost stakla sa 1 at% bakra .....	20
6.2. Rastvorljivost stakla sa 10 at% bakra .....	22
6.3. Rastvorljivost stakla sa 20 at% bakra .....	24
6.4. Diskusija eksperimentalnih rezultata .....	25
7. ZAKLJUČAK .....	29
8. LITERATURA .....	30

# 1. U V O D

## 1.1. Značaj amorfnih poluprovodnika i osnovni cilj rada

Na početku sve beše čvrsto, tečno i gasovito. Sve ono što je okruživalo primitivnog čoveka izazivalo je u njemu emocije, ali ništa tako kao čvrste supstance kojima je pripisivao božanske osobine i moći. Iz tog razloga probudila se želja i motiv da se upozna struktura i osobine čvrstog tela.

Razvojem naučne misli i metoda istraživanja ova velika grupa tela podeljena je u dve grupe: amorfna i kristalna tela. Tek sredinom XX veka na osnovu proučavanja fizičko-hemijskih svojstava ovih tela pokazano je da se poluprovodničke osobine, osim u kristalnim, mogu očekivati i kod amorfnih materijala.

Danas možemo sa sigurnošću reći da je osnovni faktor, koji je odgovoran za poluprovodnička svojstva, kovalentni karakter međuatomskih interakcija. Pored kristalnih materijala sa dominantnom kovalentnom vezom, ovakvu interakciju možemo očekivati i kod tela u čvrstom agregatnom stanju, koja nemaju kristalnu strukturu. Kod ovakvih sistema je očuvana uredena struktura u najbližem okruženju atoma. Zato pored kristalnih materijala, poluprovodničke karakteristike pokazuju i materijali, koji nemaju takvu strukturu, neki amorfni sistemi, stakla, rastopi [18].

Veliko interesovanje za proučavanje amorfnih poluprovodničkih materijala javlja se sredinom pedesetih godina ovog veka, s obzirom da ovi poluprovodnici poseduju kompleks osobina, koji je daleko bogatiji od klasičnih. Svakako da je intenzivan razvoj ovih istraživanja omogućio i iznalaženje novih složenih materijala, iz razloga što usložnjavanje sistema obogaćuje i fizičke osobine, odgovarajuće parametre u



poređenju sa elementarnim i binarnim poluprovodnicima. Naročito je istican značaj amorfnih poluprovodnika u cilju dobijanja novih materijala, sa novim ili poboljšanim osobinama, za širu praktičnu primenu u tehnici i instrumentaciji za čiju izradu su ovakvi materijali neophodni.

Pored mnogobrojnih dvo- i trokomponentnih amorfnih sistema sintetizovani su i ispitivani različiti četvoro-, petokomponentni kao i složeniji sistemi [3].

U ovom radu su prezentovani rezultati koji se odnose na hemijsku stabilnost pojedinih halkogenidnih sistema sa bakrom. Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja uvođenja bakra na hemijsku stabilnost sistema As-Se-I. Poseban naglasak je dat karakterizaciji rastvorljivosti uzorka iz sistema  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$  gde je  $x=1, 10$  i  $20$  at% .

## 2. AMORFNI HALKOGENIDNI POLUPROVODNICI

Postojanje kovalentne veze je osnovna karakteristika materijala, koji pokazuju poluprovodničke osobine. Kako je kod amorfnih materijala uređena struktura očuvana samo u najbližem okruženju, to je ova osobina odgovorna za njihova poluprovodnička svojstva. U amorfnim poluprovodnicima postoje zabranjene zone usled razlike pokretljivosti nosilaca nadelektrisanja. One su analogne i energetski bliske kao kod kristalnih poluprovodnika [4].

Poluprovodnička stakla u čiji sastav obavezno ulaze elementi VI grupe Periodnog sistema, nazivaju se halkogenidna stakla (*Chalcogenide Vitreous Semiconductors - CVS*). Halkogenidna stakla su veoma raznolika po sastavu. Izgradena su iz sulfida, selenida i telurida elemenata III, IV i V grupe Periodnog sistema. U grupu CVS spadaju: binarna stakla tipa  $A^{IV}$ - $B^{VI}$  ili  $A^V$ - $B^{VI}$ ; trokomponentna  $A^V$ - $B^{VI}$ - $C^{VII}$ ,  $M-A^V-B^{VI}$ ; četvorokomponentna  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ , ili još složenija  $A^{IV}-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ , gde je M bilo koji element iz Periodnog sistema,  $A^{IV}$  - Si, Ge, Pb,  $A^V$  - P, Sb, Bi,  $B^{VI}$  - S, Se, Te,  $C^{VII}$  - Cl, Br, I [3].

Odgovarajućim tehnološkim postupcima, amorfni halkogenidni poluprovodnici mogu se dobiti u formi stakla ili u obliku tankih filmova.

Aktuelnost izučavanja halkogenidnih stakala ogleda se u karakterističnim fizičko-hemijskim svojstvima, koji su od značaja za široku mogućnost aplikacije. Amorfni halkogenidni poluprovodnici su transparentni u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Dobijeni su materijali visoke透parencije, koja se u zavisnosti od sastava stakla kreće u intervalu od 0,5 do 20  $\mu\text{m}$  [2].

Halkogenidne poluprovodnike karakterišu relativno visoke vrednosti indeksa prelamanja. Ova veličina se najčešće menja u intervalu od 1,80 do 2,95, a sintetizovana su i stakla sa vrednošću 3,55 [7], što je od naročitog značaja za primenu ovih stakala u specijalnim optičkim instrumentima.

Električna provodljivost amorfnih poluprovodnika zavisi od sastava i od niza faktora kao što su: čistoća polaznih komponenti, tehnologija sinteze, režim hlađenja rastopa itd. Tako se električna provodljivost kreće u širokom intervalu od  $10^{-3}$  do  $10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [3].

Veliki praktični značaj halkogenidnih amorfnih poluprovodnika je zasnovan na činjenici, da se relativno jednostavnim postupcima mogu menjati karakteristični osnovni optički parametri: apsorpcioni koeficijent ( $\alpha$ ), koeficijent refleksije ( $R$ ) i indeks prelamanja ( $n$ ). Osobina promene optičkih parametara pod dejstvom svetlosti određene talasne dužine i intenziteta je iskorišćena u holografiji [10].

Amorfni poluprovodnici pokazuju raznolikost fizičko-hemijskih osobina. Zbog njihovog relativno jeftinog i jednostavnog tehnološkog postupka dobijanja, poseduju preim秉tvo nad kristalnim materijalima, te postaju sve interesantniji za dalja proučavanja i usavršavanja.

### **3. NAČINI DOBIJANJA SLOŽENIH HALKOGENIDNIH STAKALA**

U opštem slučaju, amorfni poluprovodnici se mogu dobiti na dva načina:

- hlađenjem iz rastopa, i
- kondenzacijom iz gasovite faze.

Amorfni materijali koji su dobijeni iz rastopa nazivaju se jednim imenom *stakla*.

U procesu hlađenja rastopa potrebno je da se očuva homogeno i izotropno stanje materijala, odnosno da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i proces kristalizacije. Režim zagrevanja i hlađenja rastopa odreduje se u zavisnosti od sastava stakla. Pri sintezi staklastih poluprovodnika proces zagrevanja uzorka može se ostvariti na dva načina: kaskadno i kontinualno.

Pri kaskadnom zagrevanju, uzorak se zagрева u peći u nekoliko etapa. U zavisnosti od osobina elementarnih komponenti rastopa, odreduje se brzina zagrevanja u svakom temperaturnom intervalu, kao i temperatura na kojoj se rastop održava tokom vremena.

Pri kontinualnom zagrevanju, potrebno je izvršiti dopunsko odgrevanje dobijenog amorfног uzorka, pri temperaturama koje su nešto ispod temperature kristalizacije stakala, kako bi se obezbedila homogenost materijala.

Proces hlađenja rastopa je, takođe, uslovljen karakteristikama komponenti u sistemu. Ovaj proces može biti dvojako izведен: postupkom brzog i sporog hlađenja, što zavisi od željene uređenosti strukture stakla. Metod brzog hlađenja rastopa (metod kaljenja) podrazumeva naglo izvlačenje ampule, sa rastopom pri maksimalnoj temperaturi sinteze, iz peći na vazduh. Cilj ovakvog načina hlađenja je dobijanje

strukture stakla, koja odgovara gradi rastopa na temperaturi sinteze. Ovaj metod je prihvativiji od metoda sporog hladjenja, gde dolazi do postepene izmene strukture i nastanka komplikovanije ravnoteže, različitih strukturalnih jedinica, koja se ne može uvek reprodukovati, što naročito utiče na fizičko-hemiske osobine dobijenih stakala [3].

Najmanju sklonost za obrazovanje stakla u binarnim sistemima imaju rastopi sa stehiometrijskim odnosom komponenti. Upravo iz tih razloga se, na primer, staklo sastava  $\text{GeS}_2$  ne može dobiti u amorfnom stanju čak i u najstrožem regulisanom režimu brzog hlađenja [3].

Eksperimenti su pokazali da najveću sposobnost za formiranje stakla sa halkogenidima imaju elementi IV i V grupe jedne iste periode ili u susednim periodama. Pri interakciji ovih elemenata, udeo jonske veze koja se suprotstavlja procesu ostakljivanja je minimalan. Ove činjenice potvrđuju postojanje velikih oblasti formiranja stakla u binarnim sistemima As-Se, As-S [6] i u složenijim sistemima (na primer, As-S-I).

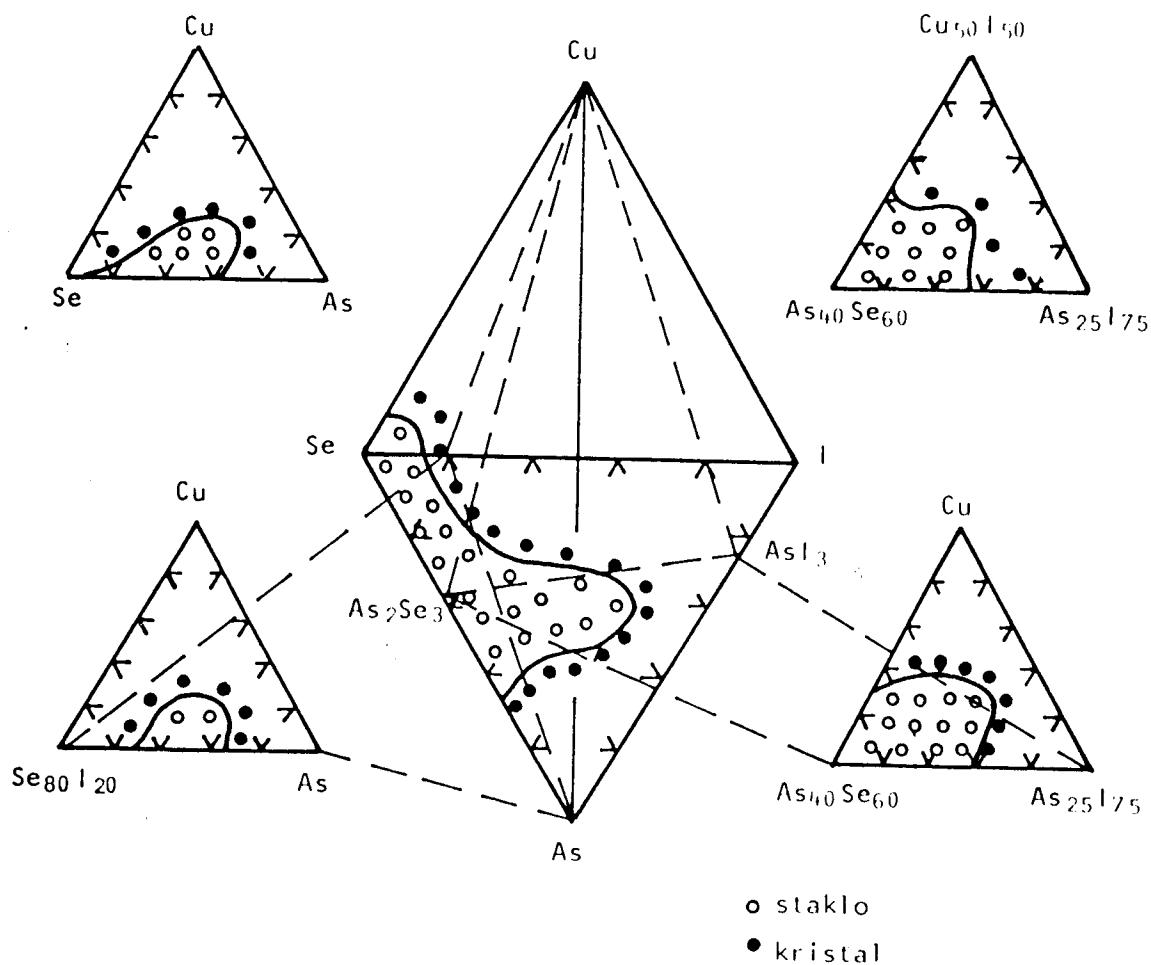
Priroda i sastav komponenti po pravilu određuju strukturalne jedinice, koje formiraju mrežu stakla. Sa povećanjem broja komponenti sposobnost formiranja stakla se povećava, budući da se povećava mogućnost obrazovanja različitih strukturalnih jedinica. Međutim, od zadate grupe elemenata često je nemoguće dobiti stakla svih sastava. U slučaju halkogenidnih poluprovodnika moguće je promenom uslova sinteze menjati svojstva stakla, ne menjajući njegov sastav [3].

Postoje intervali koncentracija elementarnih supstanci u kojima je moguće varirati sastav smeše, a izvan kojih se dobijaju samo kristalne faze.

Na slici 3.1. predstavljene su granice oblasti u kojoj se formira staklo u sistemu Cu-As-Se-I [16].

Formiranje stakla na bazi bakra, arsena, selena i joda može se pratiti preko faznih dijagrama, odnosno u jednom od tri najprihvativija preseka (slika 3.1.). Zbog preglednosti traženi preseci prikazani su posebno. Odnosi koji su dati tim presecima su sledeći:

- Cu-As<sub>40</sub> Se<sub>60</sub>-As<sub>25</sub> I<sub>75</sub>
- Cu-Se<sub>80</sub> I<sub>20</sub>-As
- Cu-Se-I, dat kao bazna ravan sistema [8,16].



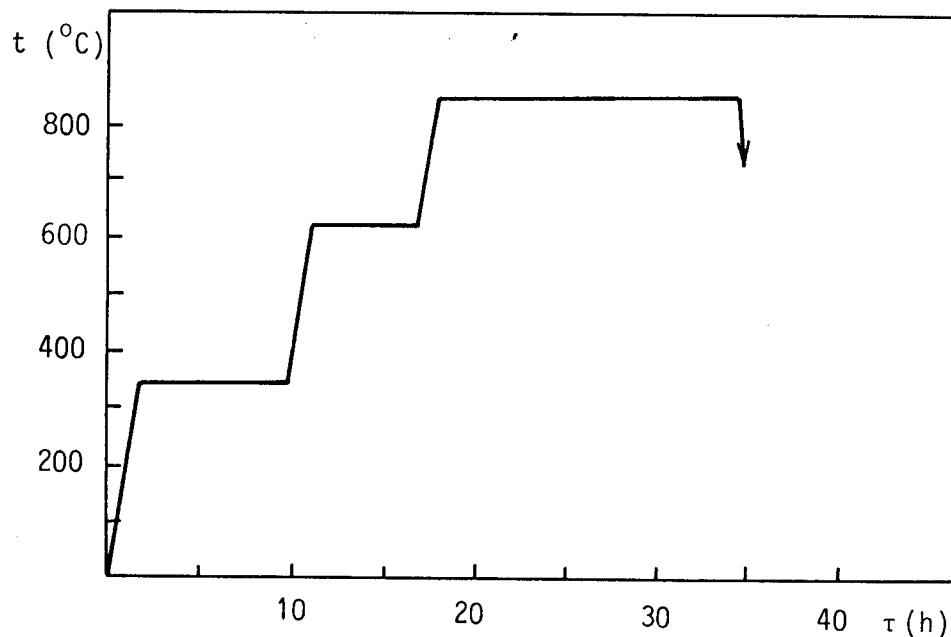
Slika 3.1. - Oblast formiranja stakla u sistemu Cu-As-Se-I [16].

Oblast u kojoj dolazi do formiranja stakla ovog sistema zauzima relativno veliku zapreminu. Sa slike se vidi da ta zapremina izlazi iz bočne ravni As-Se-I i Cu-As-Se, pri čemu pokriva znatan deo površine. U drugim delovima sistema Cu-As-Se-I mala je verovatnoća da se formira staklo.

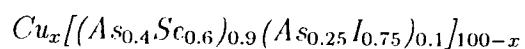
Uzorci čija je karakterizacija izvršena u eksperimentima, opisanim u ovom radu, sintetizovani su u Laboratoriji za fiziku čvrstog stanja Instituta za fiziku u Novom Sadu, prema postupku čije se specifičnosti sastoje u sledećem:

Za sintezu jedinjenja iz sistema  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$  korišćene su elementarne komponente: Cu stepena čistoće 99,998%, a As, Se i I čistoće 99,9999%. Proces sinteze je izведен u ampulama od kvarcnog stakla (visoka temperaturna izdržljivost, mali koeficijent toplotnog širenja). Pre samog početka procesa sinteze, ampule se moraju hemijski tretirati kako bi se postigla maksimalna čistoća. Zatim, odmerena je odgovarajuća masa svake elementarne komponente i unošena u ampule sledećim redosledom: I, Se, Cu, As. Tako pripremljene ampule su vakuumirane do pritiska reda veličine  $10^{-3}$  Pa, a zatim zatapane u kiseonično-acetilenskom plamenu.

Na slici 3.2 prikazana je tehnološka karta prema kojoj su izvedeni procesi sinteze stakala tipa  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$  [4,11,16].



Slika 3.2 - Tehnološka karta procesa sinteze stakala tipa



Ovakav način stepenastog zagrevanja omogućuje da na minimalnim temperaturama, potrebnim za interakciju, dođe do sjedinjavanja odgovarajućih komponenti. Eksperimentalno je pokazano da se efekat postiže na temperaturama, koje su nešto ispod temperatura topljenja očekivanih strukturnih jedinica [3].

Na taj način se eliminiše njihovo učešće u stvaranju para u ampuli i sprečava razaranje ampule u toku sinteze. Da bi se omogućila homogenizacija uzorka, rastop je održavan na maksimalnoj temperaturi određeni vremenski period. Postupak kaljenja na vazduhu je vršen tako što je ampula sa rastopom vadena iz peći pri maksimalnoj temperaturi sinteze i odmah stavljena u termički inertan materijal (glinica), koji omogućava brzo homogeno hlađenje rastopa. Ovakvim postupkom se obezbeđuje da struktura stakla ostane analogna građi rastopa na maksimalnoj temperaturi sinteze.

## **4. FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE HALKOGENIDNIH STAKALA**

Upoznavanjem fizičko-hemijskih osobina amorfnih poluprovodničkih materijala i u okviru njih, osobina halkogenidnih stakala, omogućuje njihovu raznovrsnu primenu kod elektronskih i optičkih instrumenata.

Većina autora koja se bavila ovom problematikom, karakteristike stakla dele u dve opšte grupe - proste i složene. Podela fizičko-hemijskih osobina u grupe zasnovana je na zavisnosti od molarnog sastava materijala.

U prvu grupu osobina spadaju: molarna zapremina ( $V$ ), indeks prelamanja ( $n$ ), modul elastičnosti ( $E$ ), dielektrična propustljivost ( $\epsilon$ ) i koeficijent toplotne provodljivosti. Ove osobine su u direktnoj zavisnosti od sastava stakla, te se mogu kvantitativno izraziti.

U drugu grupu osobina ubrajaju se: viskoznost ( $\eta$ ), hemijska stabilnost,透parencija, tvrdoća, površinski napon i električna provodljivost. Ova grupa osobina je u složenoj zavisnosti od sastava pa se one ne mogu uopštavati na sve sisteme.

U toku izrade ovog rada, poseban naglasak dat je karakterizaciji hemijske stabilnosti stakala.

#### 4.1. Mehaničke osobine stakala

Čvrsta tela se, pod dejstvom spoljašnjih sila, suprotstavljaju svojim karakterističnim reakcijama - deformacijama. Ove reakcije se opisuju mehaničkim osobinama: elastičnost, tvrdoća, čvrstoća, krtost, unutrašnje trenje i viskoznost.

Jedan od tipova mehaničke otpornosti materijala je tvrdoća. Kod halkogenidnih stakala posebno se odreduje mikrotvrdoća. Ovaj parametar može se odrediti iz karakteristika traga, koji na površinu stakla ostavlja tzv. indentor. Zašiljeni indenteri mogu biti u obliku konusa ili piramide, a u retkim slučajevima i sfere sa malim radijusom. Mikrotvrdoća stakla je složena funkcija koja relativno zavisi od sastava stakla i u graničnom slučaju, za dati tip materijala, menja se najviše za faktor dva [2].

Halkogenidna stakla, kao i sva čvrsta tela, poseduju elastične osobine koje se opisuju preko tri modula elastičnosti (Youngov modul -  $E$ , modul smicanja -  $G$ , modul stišljivosti  $B$ ) i Poissonovom konstantom ( $\mu$ ).

Elastične osobine halkogenidnih stakala najpogodnije se ispituju akustičnim metodama. Prostiranje akustičnih oscilacija može biti dvojako: longitudinalno i transverzalno. Svakom prenosu energije pri prostiranju zvučnih talasa suprotstavljaju se: čvrstina hemijskih veza, gustina, koordinacioni broj i stepen povezanosti strukture stakla. Eksperimentalno je potvrđeno da Youngov modul elastičnosti raste sa uvećanjem stepena povezanosti staklaste strukture, dok Poissonov koeficijent opada [2]. Na primer, najniži Poissonov koeficijent ima sistem  $\text{SiO}_2$ .

Ova osobina stakla je značajna pri odabiru materijala za izradu predajne elastične sredine u ultrazvučnoj tehnici.

Prema klasičnoj definiciji stakla, ono predstavlja neorganski, kompaktan, amorfni materijal koji se dobija topljenjem oksida ili jedinjenja i hlađenjem stopljenjene mase, tako da viskozitet poraste do očvršćavanja, ali da ona pri tome ne kristališe [19]. U slučaju halkogenidnih stakala viskoznost je povezana sa trenutnim modulom smicanja  $G$  i vremenom relaksacije  $\tau$ , preko Maxwell-ove jednačine [9]:

$$\eta = G\tau$$

4.1.1

Na taj način, brzina prostiranja različitih procesa određena je vremenom relaksacije i viskoznošću. Zavisnost trenutnog modula smicanja  $G$  se neznatno menja sa temperaturom, pa se može smatrati da se pri promeni viskoznosti vreme relaksacije povećava ili smanjuje na isti način.

Stopljene smeše iz kojih se hlađenjem dobija staklo su visokoviskozne. Za stopljene smeše viskoznost je složena funkcija temperature. Pri pothladivanju rastopa staklo se dobija samo iz onih tečnosti čija viskoznost brzo i neprekidno raste. U tabeli 4.1.1. su date vrednosti viskoznosti nekih supstanci pri temperaturi topljenja.

*Tabela 4.1.1. Koefficijenti viskoznosti pojedinih materijala pri temperaturi topljenja*

[3]

red. br.	supstanca	$T_t$ [°C]	$\eta$ [Pz]
1	Na	98	$10^{-2}$
2	Fe	1535	$7 \cdot 10^{-2}$
3	$H_2O$	0	$2 \cdot 10^{-2}$
4	$Al_2O_3$	2050	$6 \cdot 10^{-2}$
5	LiCl	613	$2 \cdot 10^{-2}$
6	$As_2Se_3$	370	$\sim 5 \cdot 10^4$
7	$As_2S_3$	310	$\sim 5 \cdot 10^5$
8	$As_2Te_3$	381	$\sim 10^3$

Vrednosti viskoziteta rastopa koji kristališu (redni broj 1 - 5), kao i onih koji daju staklo (6 - 8), pokazuju složenu zavisnost od temperature.

Teorijski se došlo do podatka da je visoka viskoznost tečnosti koje formiraju stakla u direktnoj zavisnosti sa prirodom međuatomskih interakcija.

Veličina energije aktivacije viskoznog strujanja odražava silu interakcije između atoma i određena je radom koji treba da utroši atom da bi prešao iz jednog položaja u drugi. Zavisnost viskoznosti materijala je u direktnoj vezi sa silama međuatomskih interakcija. Ukoliko je interakcija slabija utoliko je viskoznost materijala manja.

Promena odnosa komponenata u sastavu stakla dovodi do promene njegove građe, a kako je viskoznost osobina zavisna od strukture, to uslovjava da ona bude nelinearna funkcija sastava sistema koji daju staklo.

## 4.2. Hemijska stabilnost stakala

U cilju praktične primene amorfnih staklastih poluprovodnika sproveden je veliki broj istraživanja vezanih za proučavanje njihove hemijske stabilnosti.

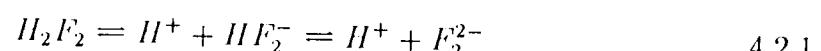
Opšti rezultati eksperimenata pokazuju da ovi materijali poseduju visoku hemijsku stabilnost prema korozivnom dejstvu vode, prema atmosferskim uticajima, prema vodenim rastvorima kiselina, baza i soli [19]. Visoka hemijska stabilnost, prema većini agresivnih sredina, omogućila je staklastim poluprovodnicima široku praktičnu primenu u uredajima za optičku obradu informacija.

Proces razgradivanja stakla u agresivnim tečnostima može se ostvariti na dva načina: rastvaranjem ili ispiranjem (ekstrahovanjem), u zavisnosti od primjenjenog agensa.

U procesu ekstrakcije u rastvor prelaze odredene komponente što dovodi do promene sastava stakla. Sam proces se karakteriše mehanizmom interakcije stakla sa vodom i kiselinama (osim fluorovodonične kiseline) [2,10].

U procesu rastvaranja, za razliku od ekstrakcije, komponente stakla prelaze u rastvor u istim odnosima kao i u samom staklu. Za rastvaranje stakla se najčešće koriste: rastvor fluorovodonične kiseline ( $H_2F_2$ ) i ključali rastvori jakih alkalija.

Fluorovodonična kiselina je voden i rastvor fluorovodonika ( $HF$ ). U vodenom rastvoru  $HF$  se ponaša kao slaba dvobazna kiselina, prikazana reakcijom:



Sa komponentama stakla  $H_2F_2$  reaguje i gradi stabilne soli, te tako vrši degradaciju stakla.

Rastvori alkalnih metala ( $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ) su jaki agensi na staklo. Hidroksidi ovih metala su u vodi potpuno disosovani, što je pokazano reakcijom 4.2.2.:



gde je  $\text{MeOH}$  opšta formula hidroksida elemenata I grupe Periodnog sistema elemenata.

U cilju bržeg rastvaranja halkogenidnih stakala, potrebna je konstantna koncentracija hidroksilnih jona ( $\text{OH}^-$ ). Za tu svrhu koriste se bazni puferi čija se pH vrednost kreće u intervalu  $\text{pH} = 11,6 - 12,0$ , ili  $\text{pOH} = 2,0 - 2,4$  [17].

Mekhanizam rastvaranja se uslovno odvija u četiri uzastopne faze:

- 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 [13].

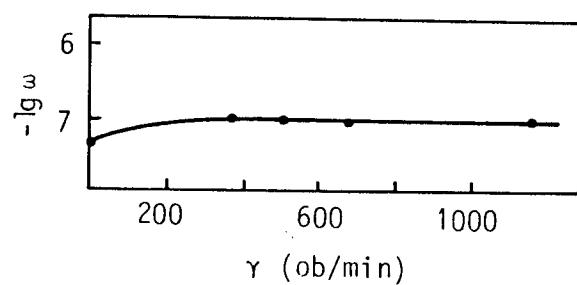
Pri rastvaranju čvrstih tela istovremeno teku dve reakcije. Prva je reakcija u zajamnog dejstva površinskih čestica čvrstih tela sa rastvaračem, a druga je hidratacija produkata tog u zajamnog dejstva. Ove heterogene reakcije su kinetički povezane sa procesima difuzije rastvarača iz rastvora ka površini čvrstog tela i difuzije hidratizovanih produkata u rastvarač. Kako proces difuzije ne utiče na rastvorljivost halkogenidnih stakala, tako mešanje rastvora nema uticaja na brzinu rastvorljivosti.

Uopšte uzeto brzina predstavlja promenu neke veličine u jedinici vremena. Kod određivanja hemijske stabilnosti, pogodna veličina preko koje se može izraziti brzina rastvorljivosti, je gubitak mase na koju je dejstvovano nekim hemijskim agensom. Brzina rastvaranja čvrstog tela se može odrediti i energijom aktivacije prelaza površinskih čestica čvrstog tela u rastvor pri njihovoj interakciji sa česticama rastvarača. Energija aktivacije se definiše stepenom elastičnosti hemijskih veza i energijom veza čestica datog čvrstog tela.

Rastvaranje čvrstog tela, a samim tim i brzina rastvorljivosti zavisi od veličine

energija aktivacije. Pri niskim vrednostima energije aktivacije rastvaranje čvrste faze je ograničeno na proces difuzije agensa ili produkata rastvaranja koje se nalaze u neposrednoj blizini čvrstog tela. U ovom slučaju brzina rastvaranja zavisi od intenziteta mešanja tako što sa povećanjem intenziteta mešanja linearno raste i brzina rastvorljivosti. Pri povišenim vrednostima energija aktivacije (iznad 40 kJ/mol), brzina rastvaranja je određena različitim fizičko-hemijskim reakcijama na granici razdvajanja faza. Zbog ove zavisnosti intenzitet mešanja rastvora nema većeg uticaja na brzinu rastvorljivosti [3].

Eksperimentalno je pokazano da se halkogenidna stakla rastvaraju kao supstance koje imaju visoku energiju aktivacije tj. na njihovu rastvorljivost slabo utiče intenzitet mešanja, kao što je dato na slici 4.2.1.



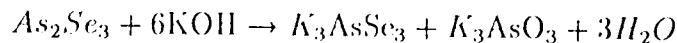
Slika 4.2.1. - Zavisnost brzine rastvaranja stakla  $AsS_{1.5}$  od intenziteta mešanja rastvora ( $\gamma$ ) [3].

Brzina rastvaranja halkogenidnih stakala u rastvorima baza je veoma mala i kreće se u intervalu od  $10^{-7}$  do  $10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>s [3]. U zavisnosti od broja komponenata u datom halkogenidnom staklu, pruža se i šansa za iznalaženje novih strukturalnih jedinica kao elemenata grade datog sistema. U staklima tipa

$Cu_x[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$ , nadeno je čak jedanaest strukturalnih jedinica [10]. Neke od njih sadrže bakar koji kao prelazni element daje posebne karakteristike datom uzorku. Poznavanjem osobina elemenata koji ulaze u sastav sistema moguće je prepostaviti najverovatniju strukturu stakla.

U ovom sistemu, kao posebno značajna, javlja se strukturalna jedinica  $As_2Se_3$ . Ponašanje jedinica ovog tipa u rastvoru alkalija prikazano je u reakciji 4.2.3.:



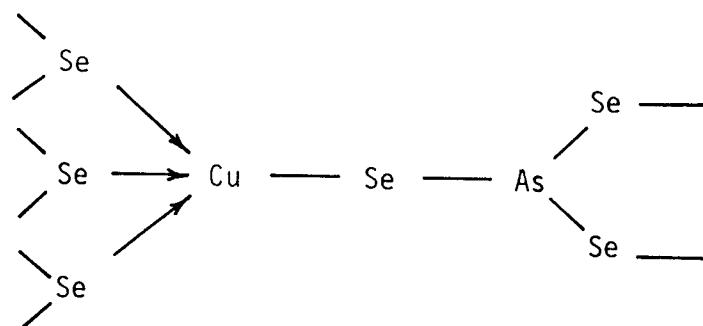


4.2.3.

P.J.L. Мюлдер [12] је предложио да се сastav стакла израžava u виду структурних јединица sa тачно одређеним бројем веза. Елементи структурних јединица халкогенидних стакала су ковалентно vezani, a број веза između njih je jednak броју valentnih веза који svaki атом može da formira.

Problem rešavanja структуре стакла своди se na položaj bakra u ovom систему. Većina autora, koja se bavila ovom problematikom, доšla je do zaključka da je bakar u ovim стаклима vezan preko četiri kovalentne везе (координacioni број 4), tako što je jedna prava kovalentna веза, a tri su koordinativno-ковалентне. Tri donorska elektronska para od атома селена при čemu sa povećanjem sadržaja bakra raste координacioni број селена sa 2 na 4. Координacioni број arsena ostaje nepromenjen (координacioni број 3).

Šema веза u mreži стакла  $(As_2Se_3)_{100-x}(Cu_2Se)_x$ , za  $x=50$ , prikazana je na овај начин:



Na osnovu prethodnog razmatranja može se zaključiti da se promenom koncentracije i vrste elemenata menjaju структура uzorka, при čemu se mogu dobiti materijali sa unapred zadatim karakteristikama.

## 5. PREPARACIJA UZORAKA ZA MERENJE RASTVORLJIVOSTI

Halkogenidna stakla iz sistema  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$  koja su dobijena u procesu sinteze opisanim u poglavlju 3., imaju oblik ampule u kojoj je sinteza izvršena. Uzorci su bili vrlo krti, a odlikovali su se tamno sivom bojom i metalnim sjajem.

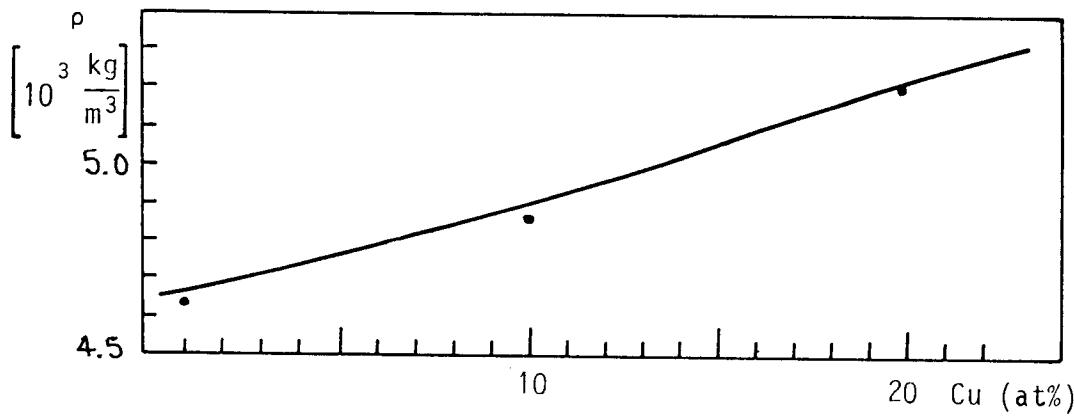
Homogenost ispitivanih uzoraka je proverena optičkim mikroskopom tipa "Reichert". Ova osobina je potvrđena na osnovu jednakog intenziteta svetlosti i karakteristične obojenosti stakala. Na osnovu ovih činjenica može se zaključiti da su ispitivani uzorci imali homogenu strukturu tj. nisu posedovali pukotine i naprsline u kojima bi se zadržavao vazduh i na taj način omemovali merenje zapreminske mase.

Zapreminska masa (gustina) je određena pomoću standardne metode hidro-statičkih terazija. Merena je masa uzorka u vazduhu i u destilovanoj vodi na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$  ( $293\text{ K}$ ) pomoću analitičke vase "Mettler" B-6, sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5}\text{ g}$ .

U tabeli 5.1 prikazani su rezultati merenja gustine staklastih poluprovodnika sistema  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$ , a na slici 5.1 dat je grafički prikaz ovih rezultata.

Tabela 5.1.

red. br.	uzorak	$\rho [10^3 \text{ kg/m}^3]$
1	$\text{Cu}_1[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{99}$	$4.641 \pm 0.004$
2	$\text{Cu}_{10}[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{90}$	$4.845 \pm 0.004$
3	$\text{Cu}_{20}[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{80}$	$5.160 \pm 0.005$



Slika 5.1. Zavisnost gustine stakla sistema  $Cu_x[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$

Sa grafika se vidi da se povećanjem sadržaja bakra linearno povećava gustina staklastih poluprovodnika. Ovo se može očekivati s obzirom na prepostavku da se radi o čvrstim rastvorima. Kompleksnija istraživanja ovog sistema [10] ukazuju na osnovanost te prepostavke.

Za eksperimentalno određivanje brzine rastvorljivosti, ispitivanih uzoraka, korišćena je metoda "merenja mase". Naime, brzina rastvorljivosti materijala u nekoj hemijski agresivnoj sredini, može se odrediti indirektno pomoću formule:

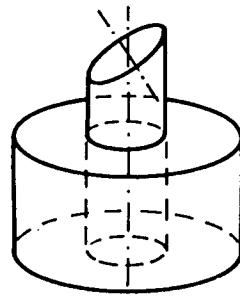
$$w = \frac{\Delta m}{SM\Delta t} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad 5.1.$$

gde je:

- $\Delta m$  promena mase za vreme rastvaranja  $t$ ,
- $S$  površina uzorka i
- $M$  molarna masa uzorka.

Da bi se što tačnije odredila površina uzorka, kako bi se mogla iskoristiti relacija 5.1., bilo je potrebno uzorce mehanički obraditi u obliku planparalelnih pločica. Za preparaciju uzorka je korišćen metalni držač, koji se sastoji od dva koaksijalna cilindra, različitih prečnika (slika 5.2).

Cilindar većeg prečnika  $R = 6,0$  cm ima šupljinu čiji prečnik odgovara prečniku manjeg, masivnog cilindra  $R = 3,0$  cm. Izrada uzorka pravilnog geometrijskog oblika (kvadar, kocka), zahtevala je brušenje istih prahom različitog stepena granulacije zrna ( $260 - 28 \mu\text{m}$ ).



*Slika 5.2 - Metalni držač za izradu planparalelnih pločica*

Proces brušenja sastojao se u sledećem: pomoću specijalnog neutralnog lepka (Salol), uzorak je zapepljen za ravnu bazu masivnog cilindra. Na ravnoj staklenoj ploči se sa malo vode i praha veće krupnoće zrna napravi pasta. Glačanjem po staklu, brušene su ivice uzorka tako da su međusobno normalne, a zatim se brusi jedna strana uzorka. Za poliranje je prvo korišćen prah većeg stepena granulacije zrna, a zatim je postupak nastavljen prahovima manje krupnoće zrna. Nakon dobijenog željenog geometrijskog oblika uzorka (kocka, kvadar), proces brušenja je završen.

Tako dobijenim uzorcima odredena je početna masa i dimenzije. Merenje mase je izvršeno pomoću analitičke vase tipa "Mettler" B-6, sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5}\text{g}$ , a dimenzije pomoću mikrometarskog zavrtnja sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-3}\text{mm}$ .

Sledeća faza se sastojala u tretiranju uzorka u odgovarajućim rastvorima baza u određenom vremenskom intervalu. Nakon toga uzorci su vadeni iz rastvora alkalija, potapani u destilovanu vodu radi prekidanja hemijske reakcije i zatim sušeni. Ovako tretiranim uzorcima je ponovo određivana masa i dimenzije. Dobijeni podaci su kasnije korišćeni pri karakterizaciji rastvorljivosti uzorka iz sistema opšte formule  $\text{Cu}_x[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$ .

## **6. KARAKTERIZACIJA RASTVORLJIVOSTI UZORAKA IZ SISTEMA OPŠTE FORMULE**

**$Cu_x[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$**

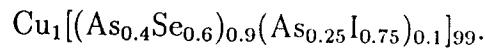
Određivanje - karakterizacija rastvorljivosti ispitivanog sistema halkogenidnog stakla, vršeno je sa ciljem da se utvrdi zavisnost hemijske stabilnosti od količine dopiranog bakra. Ispitivani su sistemi sa različitim procentom bakra (1, 10, 20 at%). Tokom tretiranja sa odgovarajućim agensom (rastvor KOH), u određenim vremenskim intervalima, merene su vrednosti mase i dimenzije uzoraka. Vrednosti su statistički obradene i prikazane grafički. Na osnovu grafičkih prikaza bilo je moguće izvesti zaključke o efektima eksperimentalnog rada.

Za kvantitativno izražavanje rastvorljivosti izračunata je brzina rastvorljivosti svakog uzorka na osnovu obrasca 5.1.

U narednim poglavljima biće dati podaci i zapažene osobine uzoraka prilikom njihovog tretiranja u 2N, 5N i 8N KOH, korišćenog kao agens.

### **6.1. Rastvorljivost stakla sa 1 at% bakra**

Formula ovog uzorka može se izraziti iz opšte formule halkogenidnog stakla u kome je procenat sintetizovanog bakra  $x = 1$  at%, te se tako dobija

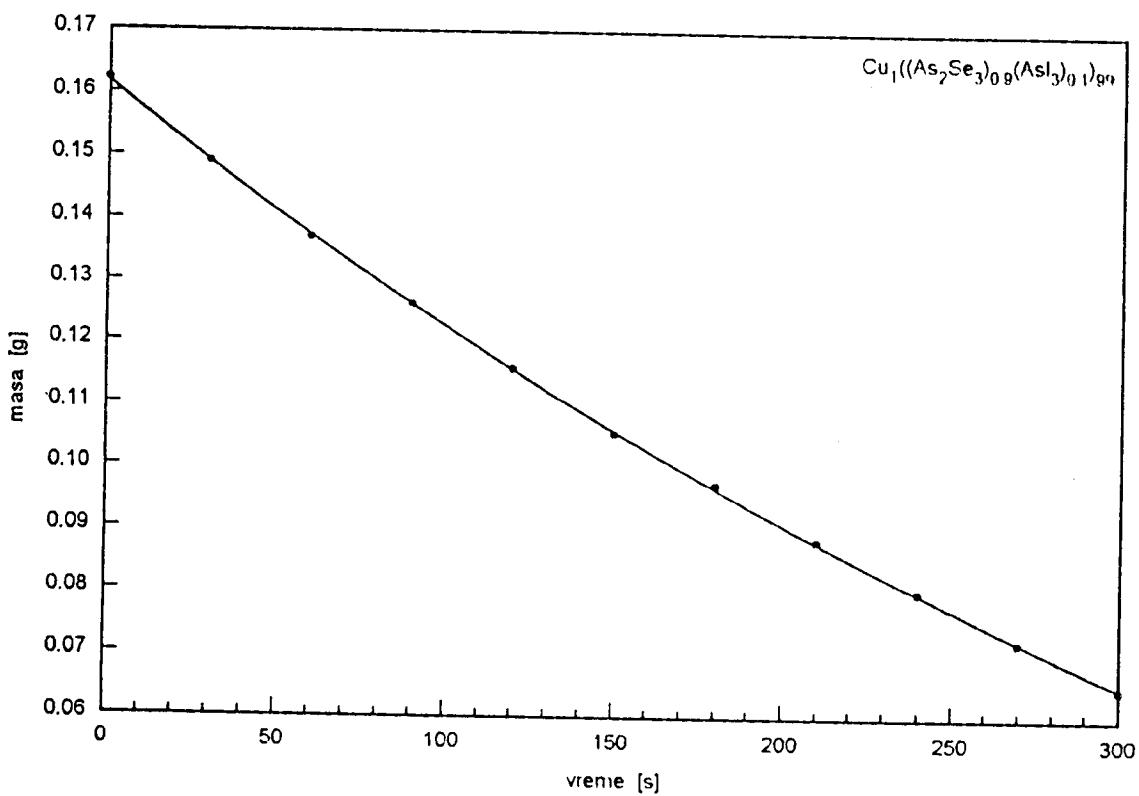


Pri određivanju brzine rastvorljivosti korišćen je postupak merenja opisan u poglavљu 5. Prema opisanom postupku od sintetisanog stakla ovog sastava, priprem-

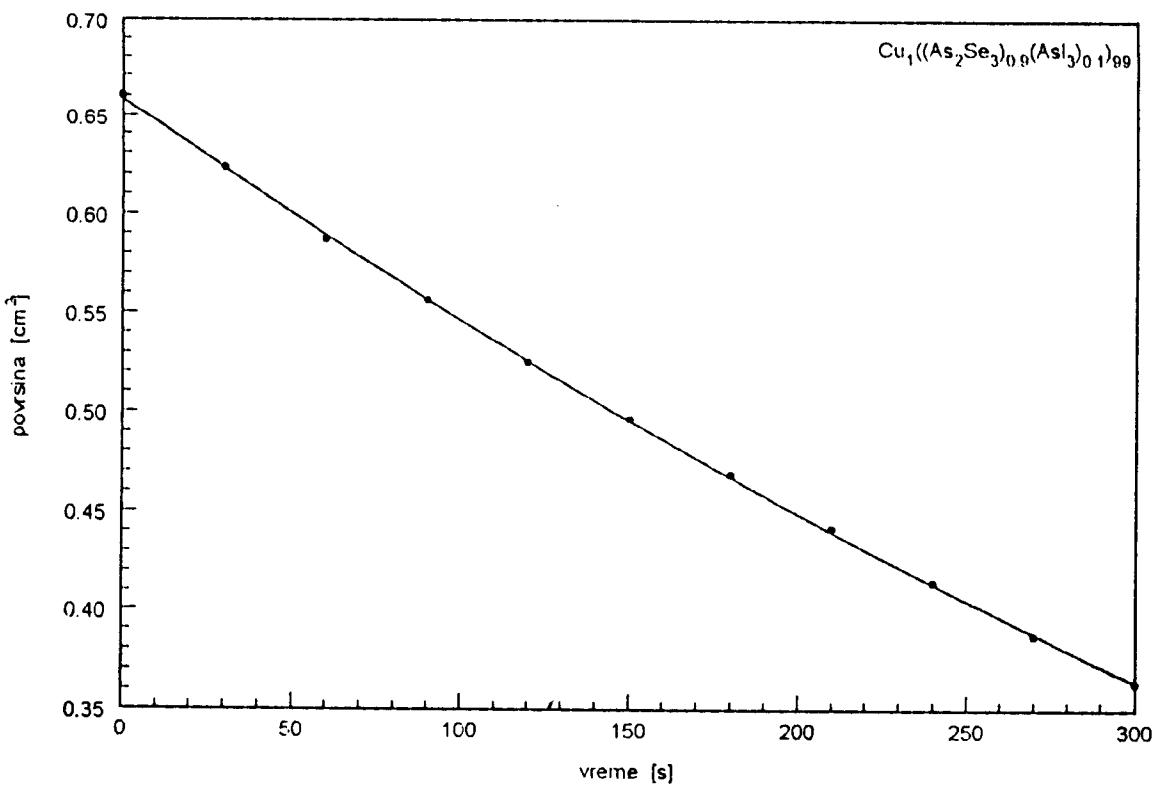
ljen je uzorak za eksperiment. Izmerene su početne dimenzije i masa, a potom je započet tretman u KOH, koncentracije 2N. Svakih 30 s hemijski proces je prekidan, određivane su promene u dimenzijama i masi, a potom je postupak ponovljen istovetno.

Podaci merenja gubitka mase i promene površine uzorka dati su grafički u funkciji vremena tretiranja na slici 6.1.1 odnosno 6.1.2.

Kao što se može videti, gubitak mase i promena površine uzorka od vremena mogu se prikazati eksponencijalnom funkcijom. Rastvor 2N KOH se tokom obrade uzorka obojio žutom bojom. Nakon završetka tretiranja uzorka, rastvor je postao mrkožut do braon, uz izdvajanje taloga od rastvorenih čestica.



*Slika 6.1.1. - Zavisnost promene mase u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 1 at% Cu u 2N rastvoru KOH.*



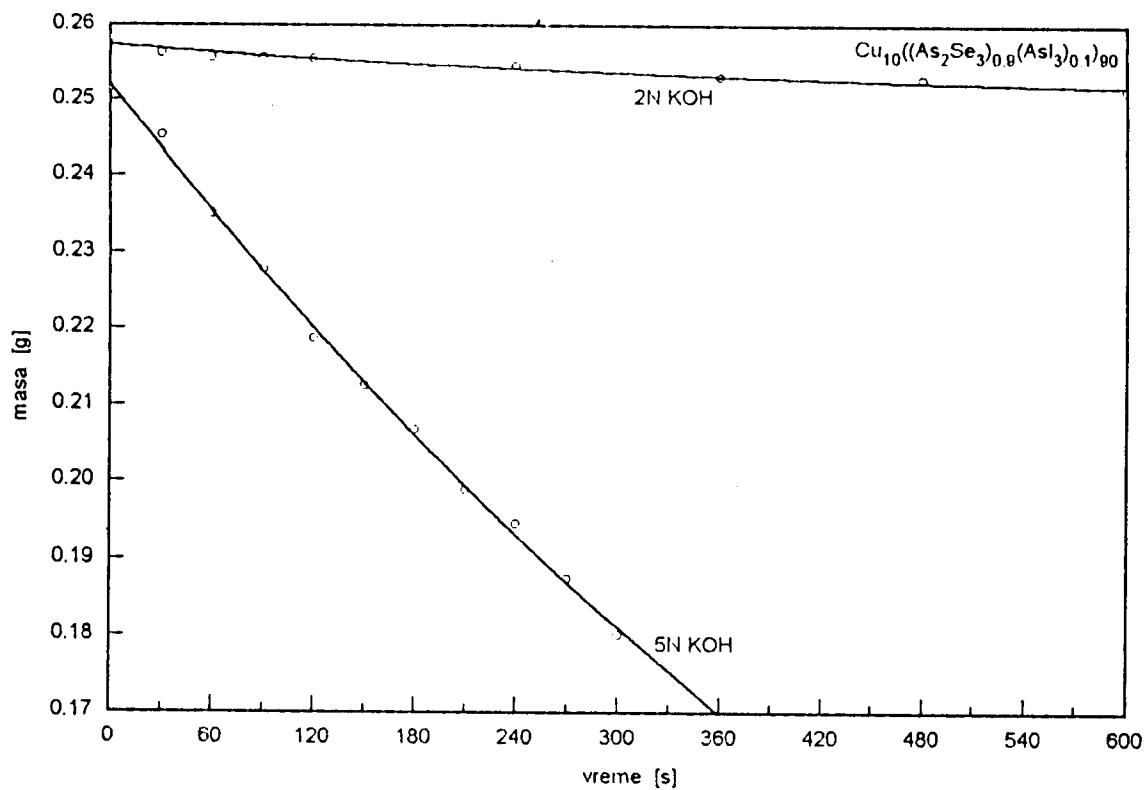
Slika 6.1.2. - Zavisnost promene površine u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 1 at% Cu u 2N rastvoru KOH.

## 6.2. Rastvorljivost stakla sa 10 at% bakra

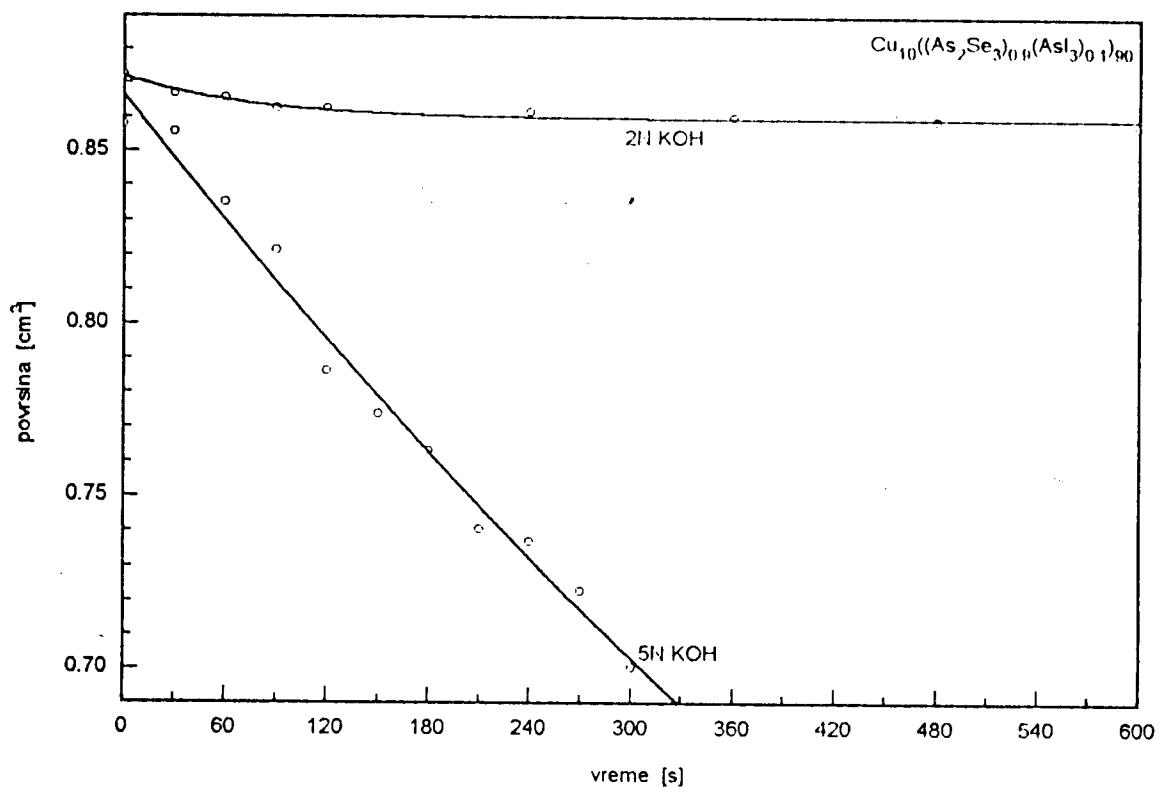
Prilikom tretiranja uzorka Cu<sub>10</sub>[(As<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>)<sub>0.9</sub>(As<sub>0.25</sub>I<sub>0.75</sub>)<sub>0.1</sub>]<sub>90</sub> u rastvoru 2N KOH, primećeno je sporo rastvaranje istog, uz neznatne gubitke mase i promene površine. Radi dobijanja eksplicitnih podataka, ako agens uzet je 5N rastvor KOH uz istovremeno produženje vremenskog intervala tretiranja.

Eksperimentalni podaci merenja gubitka mase i promene površine su dati u zavisnosti od vremena tretiranja na slikama 6.2.1. i 6.2.2.

Kao što se sa grafika vidi, gubitak mase i promena površine u zavisnosti od vremena tretiranja mogu se prikazati sličnom funkcijom kao i u prethodnom slučaju. Tokom rastvaranja, rastvor agensa se posle 30 s oboji žuto-braon bojom, nakon 60 s se stvorio talog, da bi na kraju tretiranja postao tamno braon.



Slika 6.2.1. - Zavisnost promene mase uzorka u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 10 at% Cu u 2N i 5N KOH.



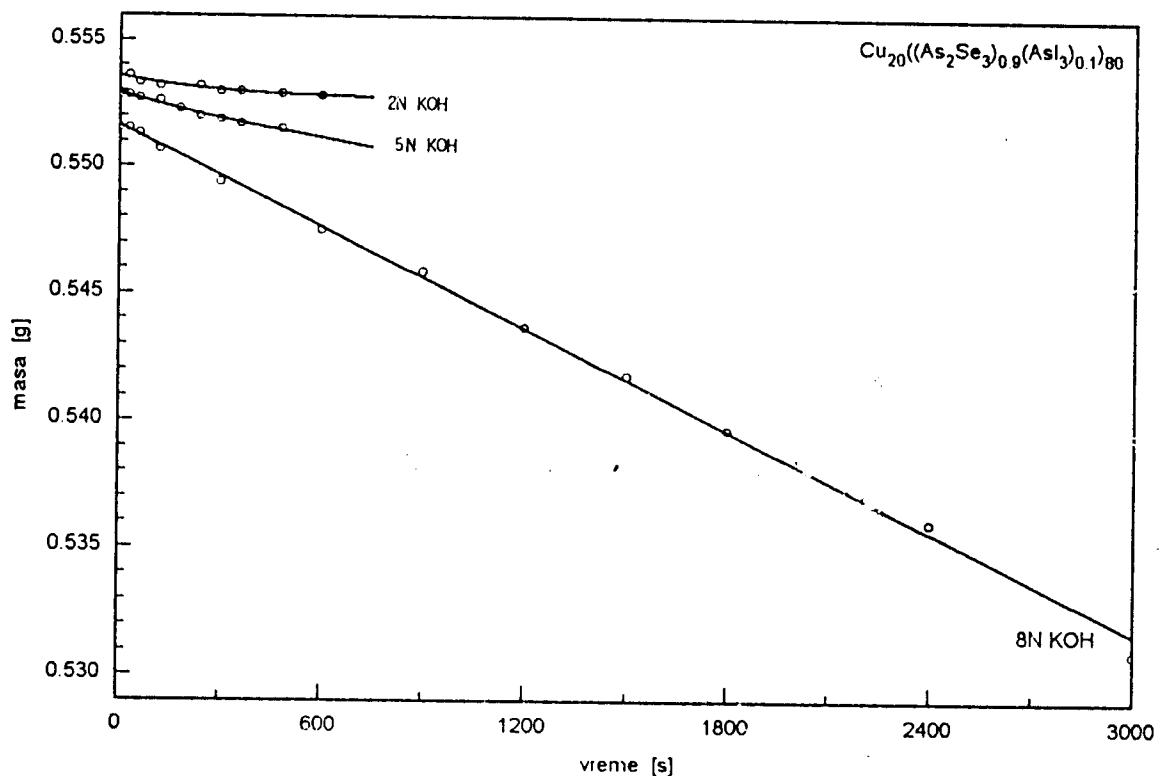
Slika 6.2.2. - Zavisnost promene površine u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 10 at% Cu u 2N i 5N KOH.

### 6.3. Rastvorljivost stakla sa 20 at% bakra

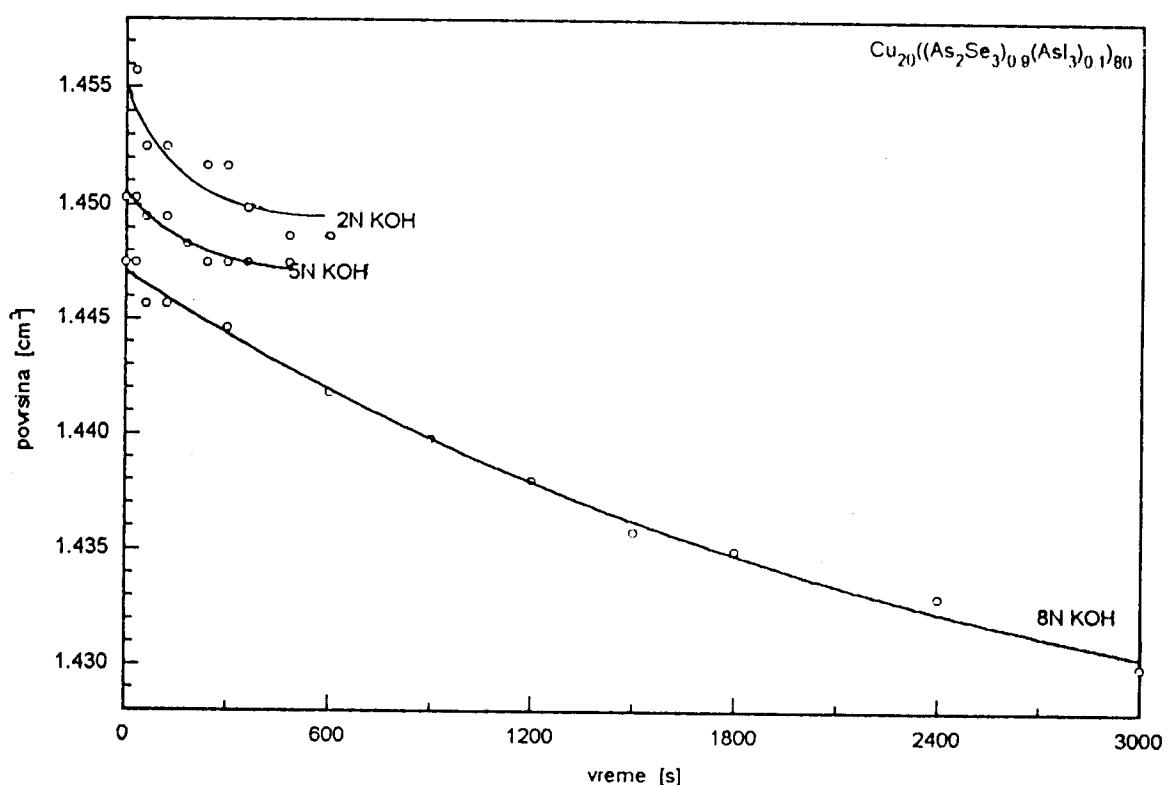
U slučaju uzorka sa 20 at% bakra, formula stakla je data kao  $Cu_{20}[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{80}$ . Ovaj uzorak je kao i prethodna dva tretiran u 2N KOH, ali nije došlo do zapažene promene merenih veličina. Za dalju analizu pokušano je sa 5N rastvorom KOH, što takođe nije dalo rezultate. Zadovoljavajući rezultati su dobijeni nakon tretiranja uzorka u 8N KOH.

Zavisnost promene mase i površine u funkciji vremena tretiranja prikazana je na slikama 6.3.1. i 6.3.2.

Tokom ispitivanja brzine rastvorljivosti, u 8N rastvoru KOH uočeno je obojenje rastvora od blago žute do braon boje, uz istovremenu pojavu taloga.



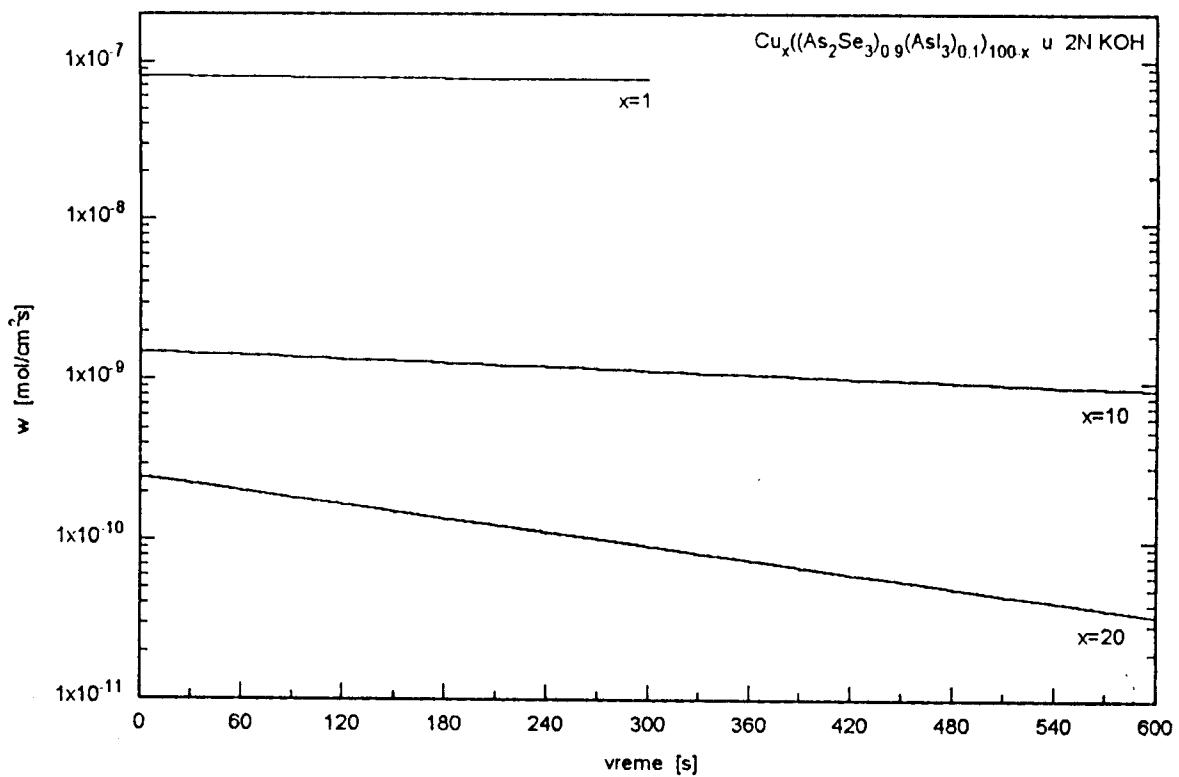
Slika 6.3.1. - Zavisnost promene mase u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 20 at% Cu u 2N, 5N i 8N KOH.



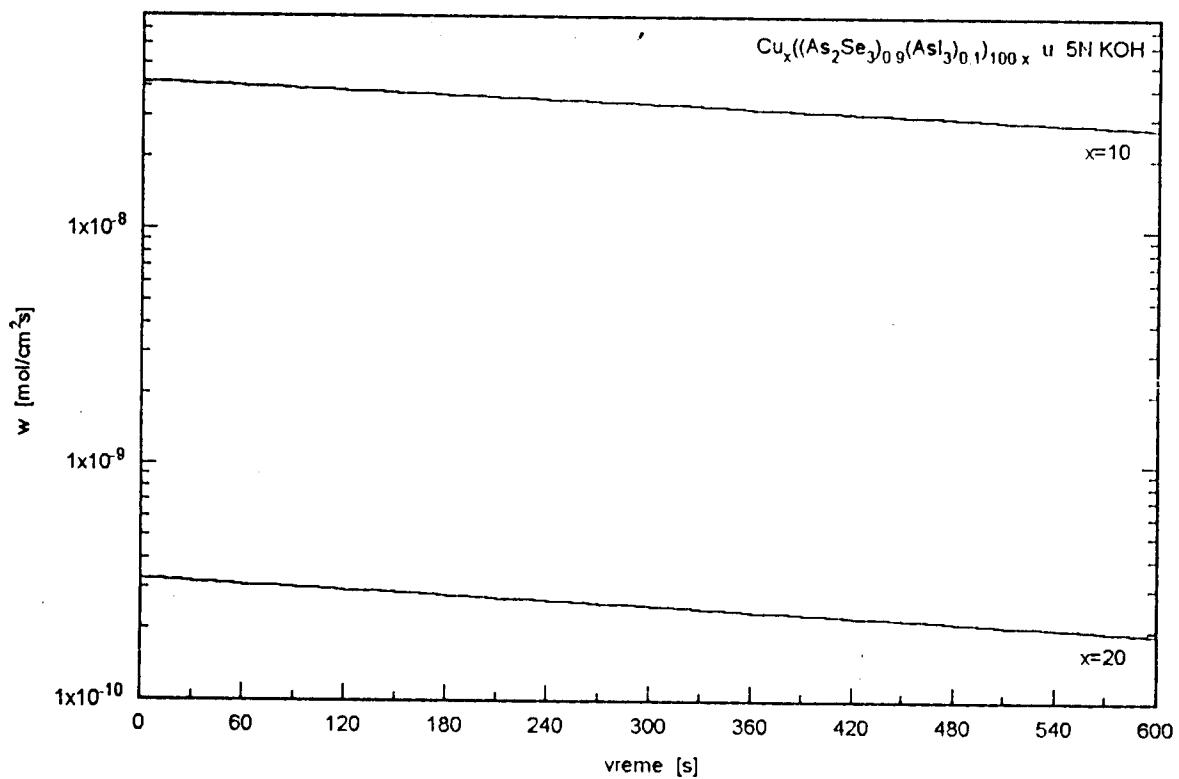
*Slika 6.3.2. - Zavisnost promene površine u funkciji vremena tretiranja uzorka sa 20 at% Cu u 2N, 5N i 8N KOH.*

#### 6.4. Diskusija eksperimentalnih rezultata

Na slikama 6.4.1. i 6.4.2. prikazana je brzina rastvorljivosti u funkciji od vremena u 2N odnosno 5N KOH. Merenja su vršena na uzorcima sa 1 at%, 10 at% i 20 at% bakra. U 5N rastvoru nije prikazana grafička zavisnost za uzorak sa 1 at% Cu jer je do drastičnog rastvaranja uzorka dolazilo već u početnom periodu merenja.



Slika 6.4.1. - Zavisnost brzine rastvorljivosti od vremena tretiranja u 2N KOH za uzorke sa 1, 10 i 20 at% Cu.



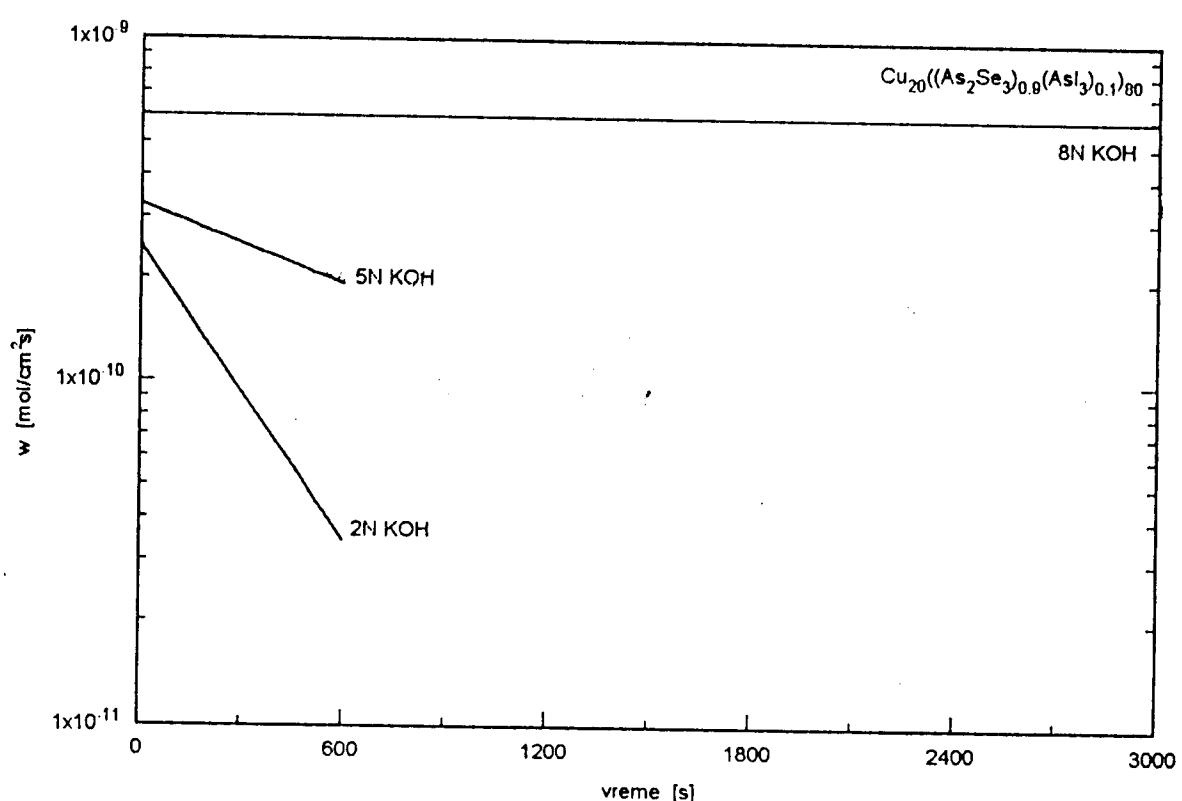
Slika 6.4.2. - Zavisnost brzine rastvorljivosti od vremena tretiranja u 5N KOH za uzorke sa 10 i 20 at% Cu.

Kao što se sa dva navedena grafička prikaza može zapaziti brzine se smanjuju eksponencijalno sa vremenom. Funkcija koja na najbolji način reprodukuje usrednjeno ponašanje za sve koncentracije ima oblik:

$$w = \frac{e^{-\frac{t}{k_1}}}{k_2 + k_3 e^{-\frac{t}{k_4}}} \quad 6.4.1.$$

gde je:  $w$  - brzina u  $[\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}]$ ,  $t$  - vreme,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  - eksperimentalne konstante.

Na slici 6.4.3. prikazana je zavisnost brzine od vremena za uzorak sa 20 at% Cu.



Slika 6.4.3. - Zavisnost brzine rastvaranja od vremena tretiranja za uzorak sa 20 at% Cu u 2N, 5N i 8N KOH.

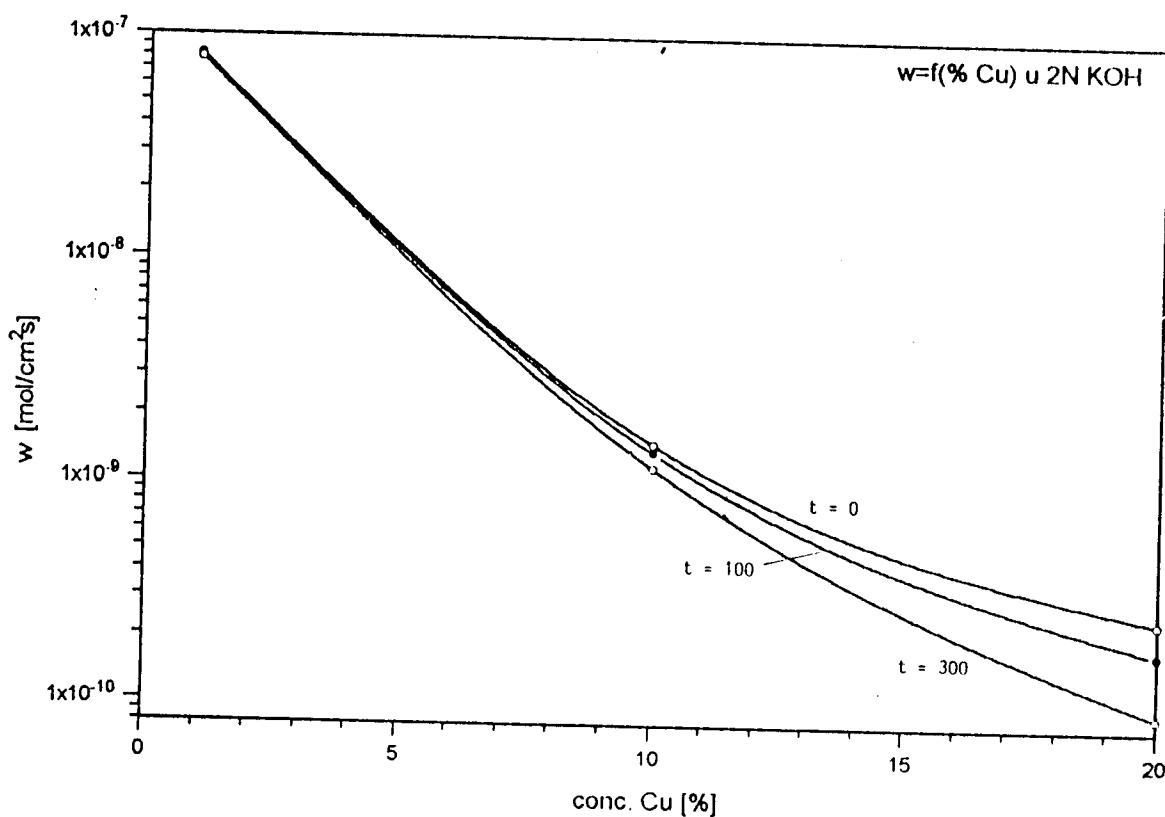
Kako se moglo i očekivati, brzina rastvorljivosti raste sa povećanjem koncentracija KOH, a zadržava opšti karakter funkcionalne zavisnosti u granicama eksperimentalne greške.

Kvantitativne vrednosti brzina rastvaranja u 2N KOH se kreću u intervalu od  $8,2 \cdot 10^{-8}$  do  $7,8 \cdot 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>s za uzorak sa 1 at% Cu, a za uzorak sa 10 at% Cu od  $1,5 \cdot 10^{-9}$  do  $0,9 \cdot 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>s. U 5N KOH taj interval brzina za uzorak

$\text{Cu}_{10}[(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{0.9}(\text{As}_{0.25}\text{I}_{0.75})_{0.1}]_{90}$  je od  $4,2 \cdot 10^{-8}$  do  $2,7 \cdot 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>s. Kada se radi o uzorku u kome je procentualni udio bakra 20 at% Cu, u 2N i 5N KOH već u prvih 600 sekundi brzina se promeni  $2,5 \cdot 10^{-10}$  do  $3,4 \cdot 10^{-11}$ , odnosno  $3,3 \cdot 10^{-10}$  na  $1,9 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>s, respektivno. U rastvoru KOH koncentracije 8N u vremenskom intervalu od 3000 sekundi, brzina se aproksimativno može smatrati konstantnom (v  $\sim 6 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>s).

Na slici 6.4.4 prikazana je funkcionalna zavisnost brzine rastvorljivosti od koncentracije bakra u staklu ispitivanog sistema. Može se zapaziti da brzina rastvorljivosti opada sa povećanjem procentualnog udela bakra. To ukazuje da uvođenjem bakra u sistem As-Se-I nastaju nove strukturne jedinice nižeg energetskog potencijala, odnosno da se uvođenjem bakra učvršćuje osnovna matrica stakla.

Na osnovu ranijih ispitivanja [10,20] može se osnovano pretpostaviti da ovakvu stabilizacionu ulogu imaju strukturne jedinice tipa  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  ili  $\text{CuSe}_2$ .



Slika 6.4.4. - Zavisnost brzine rastvaranja od koncentracije Cu za različite intervale vremena.

## Z A K LJ U Č A K

U ovom radu su ispitivana tri uzorka stakla iz složenog halkogenidnog sistema  $Cu_x[(As_{0.4}Se_{0.6})_{0.9}(As_{0.25}I_{0.75})_{0.1}]_{100-x}$ . U cilju karakterizacije hemijske stabilnosti ovih materijala izvršena su merenja koja su omogućila određivanje brzine rastvorljivosti u reagensu različite koncentracije (2N, 5N i 8N KOH).

Dobijeni rezultati ukazuju da se može izvesti zaključak o funkcionalnoj zavisnosti brzine rastvaranja od vremena za ova stakla. Naime, u svakom eksperimentu je utvrđena eksponencijalna zavisnost, na osnovu formule 6.4.1. To je i razumljivo, s obzirom da se brzine rastvaranja smanjuju u toku vremena zbog zasićenja rastvora baza u kojima su obradivani uzorci.

Međutim, treba posebno ukazati na drugu karakteristiku koja je ovde uočena. Naime, pokazalo se da uvodenje bakra, u trokomponentni sistem As-Se-I povećava njegovu stabilnost. Na ovaj zaključak jasno ukazuje činjenica da su efekti hemijskog tratmana u KOH mogli biti detektovani kod uzoraka sa različitim udalom bakra, tek ukoliko su povećavane koncentracije reagensa.

## 8. L I T E R A T U R A

1. Avramov M.I. - "Amorfna halkogenidna poluprovodnička stakla sistema  $Ge_{20}As_{14}(Se_xS_{1-x})_{52}I_{14}$ " - doktorska disertacija, Novi Sad (1991)
2. Аппен А.А. - "Химия стекла". Химия, Ленинград (1970)
3. Борисова З.У. - "Химия стеклообразных полупроводников", ЛГУ, Ленинград (1972)
4. Brodsky M.H., Carlsön D., Connell G.A.N., Davis E.A., Fisher R., Hayes T.M., Kramer B., Le Comber P.G., Lukovsky G., Nagels P., Solomon J., Spear W.E., Weaire D.L., Wronski C.R., - "Amorphous Semiconductors"
5. Carić S., Petrović D.M., Lukić S.R., - "Praktikum eksperimentalnih vežbi iz fizike čvrstog stanja", Novi Sad (1989)
6. Flashen S.S., Pearson A.D, Northover W.R., - J. Amer. Cer. Soc., 42 (1959) 450; 43 (1960) 274
7. Hilton A.R., - Glass Ind., 48 (1967) 550
8. Химинец В.В., - "Особенности стеклообразования и свойства стекол в четверных халькогенидных системах  $M^I$ -As- $B^{VI}$ -I", Сб: "Сложные полупроводники", Ужгород (1981) с. 107-120
9. Kauzman W., - Chem. Rev., 43 (1948) 219

10. Lukić S.R., - "Fizičke osobine amorfih materijala u sistemu Cu-As-Se-!", doktorska disertacija, Novi Sad, 1991
11. Lukić S.R., Petrović D.M. Turyanitsa I.I., Khiminets O.V., - J. Mat. Sci., 26 (1991) 5517-5520
12. Мюллер Р.Л. - "Химия твердого тела", ЛГУ, Ленинград (1965)
13. Ovshinski S.R., Evans E.J., Nelson D.L., Fritzche H., - "Radiation Hardness of Omonic Devices", IEEE Trans. Nucl. Sci., NS 16,6 (1968) 311
14. Rikovski I., - "Neorganska hemija", Univerzitet u Beogradu, Gradevinska knjiga, Beograd (1971)
15. Skuban S., - "Optičke osobine i stabilnost stakala sistema  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{14}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_{66-x}\text{I}_x$ ", magistarski rad, Beograd (1995)
16. Туриница И.Д., Семак Д.Г., Кикинешвили А.А., Химинец В.В., Туриница И.И., - ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 20, 5 (1975) 592
17. Туриница И.И., - "Исследование оптической записи на слоях халькогенидов мышьяка", Авт. дис. канд. физ.-мат. наук, Киев (1982)
18. Угай Я.А. - "Введение в химию полупроводников", Высшая школа, Москва (1977)
19. Vitorović D., - Hemijska tehnologija, Naučna knjiga Beograd (1990) 155
20. Lukić S.R., Petrović D.M., Petrović A.F., Skuban S.J., Rosola I.J., Turyanitsa I.I., - Zornik radova PMF u Novom Sadu, serija fizika, 22/23 (1992/93) 31-36