



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Uticaj nove termo-mehaničke metode na širinu optički zabranjene zone amorfnih halkogenida

- master rad -

Mentor:
dr Imre Gut

Kandidat:
Uroš Raonić

Novi Sad, 2015.

Sadržaj

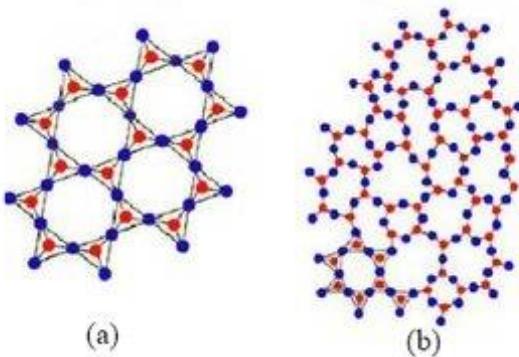
1. Uvod.....	1
1.1. Amorfno stanje materije.....	1
1.2. Amorfni poluprovodnici.....	4
2. Opšte osobine halkogenidnih stakala.....	7
2.1. Metastabilnost stakla.....	7
2.2. Arsen-sulfid.....	10
3. Optička svojstva stakla.....	14
3.1. Apsorpcioni spektar.....	14
3.2. Spektar transparencije i refleksije.....	23
3.3. Difuzno-refleksiona spektroskopija.....	25
3.4. Uticaj dopiranja retkim zemljama na HSP.....	28
3.5. Modifikacije HSP uzrokovane zagrevanjem.....	31
3.6. Modifikacije HSP uzrokovane mehaničkim putem.....	33
4. Metode sinteze halkogenidnih stakala.....	37
4.1. Sinteza CVS u zatvorenoj vakuumiranoj ampuli.....	39
4.2. Mehanosinteza.....	40
4.3. Termo-mehanička sinteza HSP.....	43
4.4. Sinteza stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(R_2O_3)_x$	47
5. Rezultati.....	52
5.1. Vreme mehaničke obrade.....	52
5.2. Temperatura densifikacije.....	68
5.3. Koncentracija primesa.....	74
6. Zaključak.....	82
Literatura.....	85

1. Uvod

1.1. Amorfno stanje materije

Amorfni materijali se obično definišu najpre preko svojih strukturalnih svojstava, i to kao materijali u posebnom agregatnom stanju koje je okarakterisano odstupanjima od uređenosti strukture svojstvene klasičnom čvrstom stanju i sa ne sasvim razvijenom površinom [1]. To je zapravo stanje materije koje na mikroskopskom nivou poseduje samo kratkodometnu uređenost strukture, što znači da u njemu ne postoji trodimenzionalna periodičnost, a veliki broj hemijskih veza je nezasićen.

Na slici 1.1.1. je prikazana struktura kristalnog čvrstog stanja u odnosu na amorfno. Osnovne strukturne jedinice čvrstih tela, elementarne celije, u amorfnim materijalima su raspoređene bez ikakve translacione invarijantnosti, bez orijentacione uređenosti i sa velikim varijacijama u dužinama atomskih veza i uglovima među njima. Model „idealno neuređene strukture“ podrazumeva da su strukturne jedinice građe posmatranog sistema raspoređene statistički ravnomerno u neprekidnoj prostornoj mreži, apsolutno bez prisustva periodične uređenosti [1]. Kod realnih sistema postoji oblast kratkodometne, bliske uređenosti, što znači da su u prvoj koordinacionoj sferi dužine veza i uglovi između njih približnih vrednosti onima u kristalnom stanju. Međutim, prelaskom u dalje koordinacione sfere (drugu, treću...) se javljaju deformacije u rasporedu strukturalnih jedinica i gubi svaki vid uređenosti strukture.



Slika 1.1.1. Prikaz strukture hipotetičkog dvodimenzionalnog jedinjenja X_2Y_3 u kristalnom stanju (a) i u neuređenoj staklastoj fazi (b).

Postoji više struktturnih modela koji opisuju amorfno stanje materije, pri čemu nijedan model u potpunosti ne opisuje neuređenost strukture, a u nekim primerima se različiti modeli i međusobno dopunjaju. Zaharijasen (*W.N. Zachariesen*) i Voren (*V. Warren*) su razvili model neprekidne prostorno neuređene mreže (*Continuous Random Networks, CRN*), po kojem je struktura neuređenih sistema sa kovalentnom vezom analogna onoj kod kristala, s tim što je mreža kristala periodično pravilna, a stakla nepravilna [2]. Stakla jednostavnih jedinjenja imaju jedinice građe sa malim koordinacionim brojevima, poliedre u beskonačnoj prostorno neuređenoj mreži stakla, koji su povezani preko tzv. mostova, odnosno veza koje grade anjoni sa susednim poliedrima. Pri ugradnji velikih katjona u ovakva stakla, mostovi osnovne mreže se delimično kidaju, pa se viskoznost i tačka topljenja materijala smanjuju, dok električna provodnost raste. Međusobna orijentacija poliedara je različita i neperiodična, ali postoje neka pravila koja određuju na koji način se poliedri međusobno vezuju. Model CRN je najpogodniji za oksidna stakla, tj. jedinjenja tipa $A - O$ (gde A označava *Si*, *Ge*, *P*...), a po njemu atom kiseonika može da vezuje najviše dva A atoma, pri čemu dva poliedra ne smeju imati više od jednog zajedničkog roglja, a broj atoma kiseonika oko svakog A je mali (tri ili četiri). Takođe, pravila zahtevaju da najmanje tri roglja poliedra moraju preko A atoma formirati veze sa susednim poliedrima. Ova pravila su primenjiva i na strukture nekih jednostavnijih stakala koja ne spadaju u grupu sa gorenavedenom opštom formulom, kao što je na primer As_2S_3 .

Alternativni strukturalni modeli rešavaju neke od nedostataka teorije neprekidnih neuređenih mreža, kao što su npr. neobjašnjeni diskontinuiteti nekih osobina stakla, ali isto tako nose svoje probleme. Klasterni model Gudmena (*C.H.L. Goodman*) [3] se bavi klasterima koji se javljaju pri hlađenju rastopa, molekularnim strukturama niske simetrije koje ne mogu predstavljati centre kristalizacije unutar amorfne faze. Kristalitna teorija Lebedeva (*A.A. Лебедев*) [4] staklo posmatra kao mikro-heterogenu smesu elemenata građe, tj. „mikrokristalnih“ oblasti zvanih kristaliti. Sve ove hipoteze se danas ravnopravno koriste i kombinuju u opisima konkretnih primera amorfnih materijala.

Može se reći da staklo ima neuređenu strukturu tečnosti iz koje se i dobija hlađenjem ispod tačke smrzavanja, ali bez kristalizacije [5]. Samim tim su jasnije neke od osobina amorfnih materijala, kao što su izotropnost fizičko-hemijskih svojstava (jednaka su u svim pravcima), postojanje temperaturnog intervala omekšavanja, odnosno ostakljavanja (ne tope se na jednoj tačno određenoj temperaturi poput kristala, već omekšavaju postepeno), povratnost procesa topljenja i očvršćavanja i druge, a usled svega toga možemo smatrati da staklo u prvoj aproksimaciji ima strukturu tečnosti. Po opštem sporazumu se podrazumeva da tečnost pri hlađenju prelazi u staklasto stanje kad joj koeficijent dinamičke viskoznosti dostigne vrednost od 10^{12} do 10^{13} Pa · s, a ta vrednost nam definiše i temperaturu ostakljavanja T_g , ispod koje je supstanca u staklastom stanju i dobija osobinu krtosti. Kako staklo poseduje temperaturni interval omekšavanja, za njega postoji i druga karakteristična temperatura, iznad koje se supstanca nalazi u tečnom stanju. To je temperatura transformacije u tečnu fazu, T_m , a odgovara joj viskoznost od oko 10^8 Pa · s. Molekuli većine supstanci imaju dovoljno veliku pokretljivost u tečnoj fazi da pri hlađenju tečnosti do prelaska u uređeno čvrsto stanje dolazi mnogo pre nego što se dostignu vrednosti viskoznosti dovoljne za ostakljavanje. Staklasto stanje je metastabilno, pošto mu je unutrašnja energija uvek veća od unutrašnje energije odgovarajuće kristalne supstance, pa stoga stakla pri odgovarajućim spoljašnjim uslovima imaju tendenciju za samokristalizaciju. A kako amorfno stanje nije ravnotežno, stakla istog sastava mogu imati i različite strukture i fizičke osobine.

Kao potrebni i dovoljni uslovi za formiranje staklastog materijala pothlađivanjem rastopa smatraju se postojanje lokalizovanih veza sa parnim brojem elektrona u strukturi koja je građena od beskonačnih polimernih kompleksa, kao i da su susedni kompleksi međusobno vezani samo preko jedne premošćene veze [6]. Takav model strukture se zasniva na jakim kovalentnim vezama među atomima polimernih lanaca, koji su međusobno vezani slabim van der Valsovim vezama. Često se amorfni materijali sintetišu i taloženjem mlaza atoma na supstrat ohlađen na dovoljno nisku temperaturu, čime nastaju staklasti slojevi u formi balka ili u formi filma [5].

1.2. Amorfni poluprovodnici

Neorganski materijali koji mogu formirati stakla imaju opštu podelu na elementarne, oksidne, halogenidne, halkogenidne i kombinovane. Međutim, sama stakla se mogu klasifikovati na više različitih načina u zavisnosti od posmatranih osobina. Najpraktičnija podela je po električnoj provodljivosti, budući da je velika primenjivost materijala u amorfnom stanju uočena u činjenici da neki pokazuju poluprovodnička svojstva, za šta se ranije smatralo da je karakteristično isključivo za periodično uređene strukture. Tako pored već pomenutih amorfnih poluprovodnika, postoje i amorfni dielektrici, kao i amorfni metali odnosno metalna stakla.

Na osnovu sastava se amorfni materijali sa električnom provodljivošću poluprovodničkog karaktera mogu podeliti na tri grupe:

- oksidna stakla,
- halkogenidna stakla (*chalcogenide vitreous, CV*),
- poluprovodna stakla sastava analognog sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju.

Svaka od ove tri klase amorfnih poluprovodnika se adekvatnim tehnološkim metodama može dobiti ili u balk formi ili u formi tankog filma od više komponenti čiji se odnos može menjati u širokom opsegu bez narušavanja poluprovodnog karaktera.

Čista oksidna stakla su dielektrici, ali uz primeće alkalnih i zemnoalkalnih metala ona dobijaju poluprovodnički karakter, a tipični primeri su oksidi bora, aluminijuma, silicijuma i fosfora.

Staklasti halkogenidi su materijali u čijem sastavu su sulfidi, selenidi i teluridi elemenata četvrte i pete grupe periodnog sistema elemenata, pri čemu su moguće i kombinacije sa mnogim drugim elementima [6]. To mogu biti dvokomponentna stakla opšte formule $A^{IV} - B^{VI}$ ili $A^V - B^{VI}$, trokomponentna $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ ili $M - A^V - B^{VI}$,

četvorokomponentna $M - A^V - B^{VI} - C^{VII}$, ali i još složenija tipa $A^{IV} - A^V - B^{VI}(1) - B^{VI}(2) - C^{VII}$, pri čemu M označava bilo koji element periodnog sistema, A^{IV} mogu biti Si , Ge ili Pb , A^V je P , As , Sb ili Bi , B^{VI} - S , Se ili Te , a C^{VII} - Cl , Br ili I .

U poređenju sa oksidnim staklima, halkogenidna imaju značajno lošije mehaničke osobine i manju termičku stabilnost, ali su im koeficijent termičkog širenja i termički koeficijent indeksa prelamanja viši. Usled većih atomskih masa i slabijih veza, halkogenidne kombinacije imaju i dosta širi opseg infracrvene透parencije. Upravo otkriće da su stakla sistema arsen-sulfida optički prozirna u IC oblasti elektromagnetskog spektra je pobudilo interesovanje naučne zajednice za proučavanje neoksidnih stakala. Binarni sistemi tipa $As - B^{VI}$ (u koje spadaju i stakla As_2S_3 kojima se i bavi ovaj rad) su jako dobro istraženi i u staklastom i u kristalnom stanju [6], što je vrlo značajno. S jedne strane se njihova struktura može koristiti kao model za proučavanje složenijih halkogenidnih stakala, a s druge poznavanje njihovih osobina omogućava sintetisanje, a samim tim i ispitivanje i složenijih sistema čiji su ona deo.

Amorfni poluprovodnici pružaju vrlo velike mogućnosti primene, pre svega u optoelektronici i srodnim disciplinama, ali i u mnogim drugim oblastima. Amorfne modifikacije Si sa tetraedarskom orientacijom čestica predstavljaju jednu grupu dobro izučenih amorfnih poluprovodnika, a već dugo vremena imaju značajnu primenu u izgradnji solarnih ćelija, raznih fotonaponskih ćelija, kao elektronski elementi tranzistora (*thin-film transistor, TFT*) i slično [7]. Druga grupa su halkogenidna stakla, koja se zahvaljujući širokoj oblasti infracrvene透parencije koriste kao IC optička sočiva i vlakna, zatim mogu predstavljati osnovu fazno promenljive RAM memorije (*phase-change random-access memory, PC-RAM*) usled faznih prelaza iz kristalnog u amorfno stanje indukovanih električnim putem, tj. ovoničke elemente (ovonika je deo elektronike koji se bavi promenom iz neprovodnog u poluprovodno stanje nekih materijala, usled primenjene neke minimalne voltaže), dok se usled termalno izazvanih faznih prelaza iz amorfног u kristalno stanje upotrebljavaju kao osnova optičkih diskova, odnosno memorije [8]. Ove i mnoge druge opcije za primenu amorfnih poluprovodnika, uz naučni značaj proučavanja

njihove strukture i fizičkih svojstava, opravdavaju veliko interesovanje naučnika baš za ovu vrstu materijala.

U ovom radu će biti predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja različitih faktora preparacije na optičke osobine dobijenih uzoraka. Pripremljeni staklasti uzorci se sastoje od arsen-sulfida (As_2S_3) i određenih koncentracija primesa u vidu oksida retkih zemalja (neodimijum-oksida, Nd_2O_3 , i samarium-oksida, Sm_2O_3). Proučeni su uticaji vremena mehaničke obrade polaznog materijala, maksimalne temperature zagrevanja i koncentracije dodatih primesa na širine zabranjenih zona dobijenih materijala, čije vrednosti su određene putem difuzno-refleksione spektroskopije. Uzorci su pripremljeni jednom novom, nestandardnom, termo-mehaničkom metodom. Cilj ovog rada je usavršavanje metode preparacije halkogenidnih staklastih materijala kojom bi se moglo izvesti takvo dopiranje oksidima da oni zadržavaju svoju molekulsku strukturu i nakon ugradnje u osnovnu matricu. Pri sintezama u kvarcnoj ampuli takvo dopiranje je neizvodljivo.

2. Opšte osobine halkogenidnih stakala

Sistematsko izučavanje stakala zasnovanih na halkogenim elementima, odnosno, kako je ranije napomenuto, sulfida, selenida i telurida IV i V grupe periodnog sistema elemenata, uhvatilo je maha sredinom dvadesetog veka. Najveći doprinos otkriću halkogenidnih amorfnih poluprovodnika se pripisuje sovjetskim naučnicima Gorjunovoj i Kolomijecu (*Н.А. Горюнова, Б.Т. Коломиец*) [9][10], nakon čega su ubrzo objavljeni brojni radovi o uspehu sinteza raznih staklastih halkogenida, a razvijen je i metod za sintezu stakla As_2S_3 u industrijskim količinama. Među ostalim otkrivenim fizičko-hemijskim karakteristikama, uočene su i električna provodljivost poluprovodnog tipa i透parencija u infracrvenom delu optičkog spektra, osobine amorfnih materijala za koje je postojalo veliko interesovanje u naučnoj zajednici.

2.1. Metastabilnost stakla

Kada se gas kondenuje u tečnu fazu translaciona pokretljivost molekula je znatno smanjena, a to omogućava stvaranje čvrsto vezanih grupa atoma. S druge strane, termalne oscilacije čestica frekvencija od 10^{12} do 10^{14} Hz uzrokuju sudaranje atoma, a time posredno i mali porast prosečnog međatomskog rastojanja. Osim od amplitude čestičnih oscilacija, viskoznost određene tečnosti zavisi i od vrste i jačine hemijskih veza koje ih povezuju. Upravo ta hemijska veza je fundamentalni faktor koji određuje prelaz iz tečne faze u kristalnu ili amorfnu. Prezasićeni rastvor u kojima je moguća homogena nukleacija u stvari predstavljaju mikro-heterogene sisteme, a po Freklu (*Freckle*) su submikroskopski centri nukleacije prisutni ne samo u prezasićenim, već i u zasićenim rastvorima [8]. Zato se može smatrati da je tečna struktura izgrađena od čestičnih agregata kratkog trajanja, tzv. „kinetičkih jedinica“. Hlađenjem tečna struktura određena prostornim rasporedom kinetičkih jedinica postaje izložena stalnim modifikacijama, čiji se stepen smanjuje sa

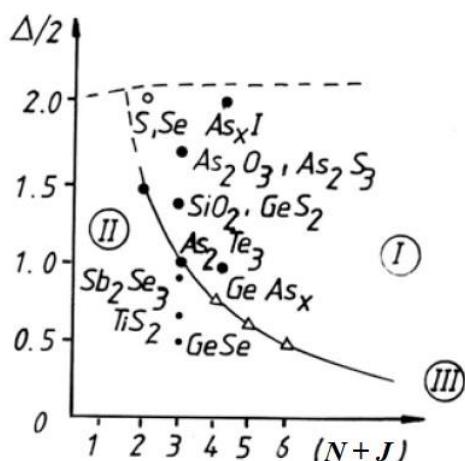
temperaturom, pa je moguće da na nekoj određenoj temperaturi relativna konfiguracija kinetičkih jedinica postane zamrznuta.

Ovaj model može poslužiti za opisivanje staklastih struktura, pri čemu je temperatura zamrzavanja zapravo T_g (temperatura ostakljavanja/omekšavanja). Ostakljavanje se može postići i povećavanjem pritiska. Za datu temperaturu postoji kritičan pritisak P_g koji pokreće prelazak tečnosti u staklo. Ostakljavanje je povezano sa odgovarajućom brzinom hlađenja, koja mora biti dovoljno velika da prevaziđe brzinu formiranja kristalnih zrna i difuzije kinetičkih jedinica, što određuje njihov rast. Na taj način je ostakljavanje omogućeno bez formiranja novih faza. Do samog ostakljavanja dolazi u malom temperaturnom opsegu oko T_g , iznad koje je rezultujuća struktura različita od ravnotežne (koja se postiže sporim hlađenjem), a ispod koje dolazi do konačnog zamrzavanja strukture. Druga karakteristična temperatura formiranja amorfne faze je temperatura topljenja T_m , koja je u opštem slučaju različita za različite komponente polaznih supstanci od kojih se staklo izgrađuje. Ispod T_m postoji neki maksimalni stepen formiranja i rasta kristalnih zrna koji odgovara određenoj temperaturi iznad T_g . U čitavom tom temperaturnom opsegu su centri kristalizacije već prisutni unutar zapremeine rastopa, a pri tome i zidovi posude mogu izazvati kristalizaciju. Stoga je potrebna velika brzina hlađenja koja zavisi od sastava i same metode. U mnogim slučajevima je samo ostakljavanje praćeno i separacijom submikroskopskih domena određenih sastava, koji se zovu „staklaste mikrofaze“. Vrste mikrofaza, njihove koncentracije i relativne konfiguracije znatno utiču na opšte fizičko-hemiske osobine stakala [8]. Proces razdvajanja homogenog i monofaznog rastopa u više različitih, međusobno nerastvorljivih faza se dešava ispod određene temperature (korastvarajuća temperatura), pod uslovom da je slobodna energija višefaznog sistema niža od one monofaznog. Ovo se može izbeći za sastave van opsega nerastvorljivosti, a i nekim tehničkim postupcima kao što je izuzetno brzo hlađenje ili dodavanje različitih aditiva rastopu.

Amorfna faza predstavlja prelazno stanje između tečnosti i kristala i nestabilna je. Stabilnost je zato jedno od ključnih svojstava neuređenih sistema [8].

Dembovski (*C.A. Дембоевский*) [11] je objavio više radova sa ciljem da na empirijski i semikvantitativan način objasni formiranje halkogenidnih stakala. On je pokazao da je sposobnost ostakljavanja S_s povezana sa brojem nepodeljenih parova elektrona po atomu supstance Δ :

$$S_s = \frac{(N + J)}{2} \cdot (B_{ve} - k) = (N + J) \cdot \frac{\Delta}{2} \quad (2.1)$$



Slika 2.1.1. Zavisnost broja nepodeljenih parova elektrona po atomu supstance Δ od parametra $(N + J)$. U oblasti (I) su staklotvorci, u oblasti (II) supstance ne formiraju stakla, a (III) je kriva funkcije $S_s = 3$.

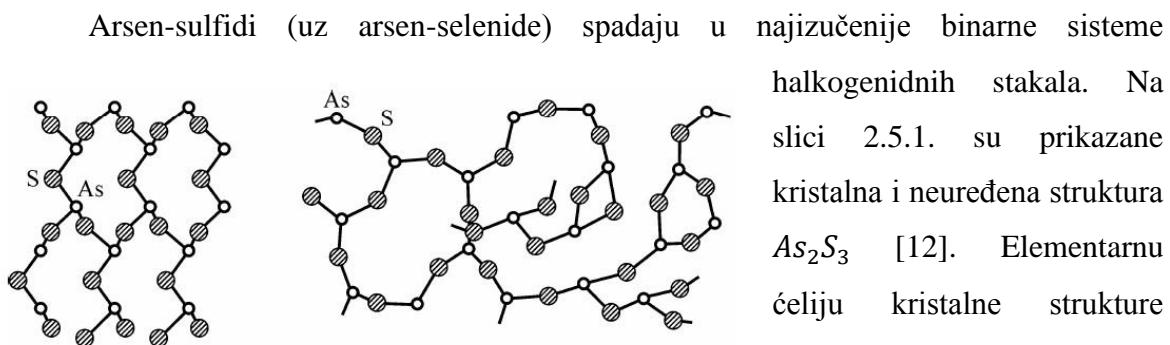
U jednačini (2.1) B_{ve} označava srednji broj valentnih elektrona po atomu, k je srednji koordinacioni broj atoma u rastopu, N je broj različitih elemenata u rastopu, a J broj različitih oblika strukturnih jedinica rastopa. Razlika $B_{ve} - k$ daje srednji broj elektrona nepodeljenih parova po atomu supstance, odnosno Δ . Na ovaj način je sposobnost izgradnje staklaste faze opisana kao funkcija makroskopskih veličina, odnosno broja elemenata i različitih tipova strukturnih jedinica u rastopu, ali i mikroskopskih, tj. koordinacionog broja atoma i broja valentnih elektrona po atomu rastopa. Na

slici 2.1.1. [8] se vidi grafik zavisnosti mikroskopskih od makroskopskih veličina zakona Dembovskog. Kriva sa oznakom (III) je granica između supstanci koje ostakljavaju i onih koje ne, a ujedno predstavlja sposobnost ostakljavanja vrednosti $S_s = 3$.

Kao što se može videti i sa slike 2.1.1., po teoriji Dembovskog elementarni selen i sumpor (*Se* i *S*) imaju sposobnost formiranja stakla $S_s = 4$. Kako oni relativno lako

ostakljavaju, smatra se da vrednosti koeficijenta $S_s > 4$ ukazuju na to da se staklo može formirati relativno sporim hlađenjem (sporijim nego za selen i sumpor), dok je za vrednosti $S_s < 4$ neophodan režim brzog hlađenja. Za vrednosti $S_s < 3$ ostakljavanje nije moguće ni kod ekstremno velikih brzina hlađenja [6]. Za elementarne materijale (Se i S) je broj nepodeljenih elektronskih parova $\Delta = 4$. Binarni sistemi koji formiraju stakla imaju vrednost Δ u intervalu između 2.67 (GeS_2) i 3.25 (As_2Se_3). Sposobnost ostakljavanja za binarne sisteme As_2Se_3 i As_2S_3 je velika.

2.2. Arsen-sulfid

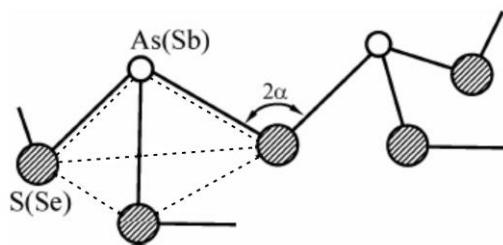


Slika 2.5.1. Na levom delu slike je prikazana slojevita struktura kristalnog As_2S_3 , a na desnom struktura neuređene mreže staklastog As_2S_3 .

valentnih elektrona od kojih tri grade vezu, a dva nevezujuću LP orbitalu, dok atom S ima šest valentnih elektrona, od kojih dva grade vezu sa atomom arsena, a četiri „lone-pair“ veze [13]. Kristalna struktura je slojevita, pri čemu je svaki sloj sačinjen od izlomljenih dvanaestočlanih prstenova formiranih spajanjem AsS_3 grupa preko S mostova. Strukturne grupe AsS_3 piridalnog oblika pri čemu je atom arsena na vrhu, a atomi sumpora čine osnovu. Slojevi kristalne strukture su međusobno povezani van der Valsovim silama sa manjom kovalentnom komponentom, pri čemu je rastojanje između slojeva mnogo veće od konstanti rešetke, a sile interakcije između slojeva sto puta slabije nego one unutar jednog sloja [8].

Staklasta faza u materijalima tipa As_xS_{100-x} je stabilna za koncentracije opsega $16 < x < 45$. Moguće su koncentracije arsena od 0 do 80 %, sem za oblast $45 < x < 51$, ali su stakla sa koncentracijama arsena većim od 51 % vrlo nestabilna i kristališu na vazduhu u roku od nekoliko sati do par minuta. Stakla bogatija

sumporom ($x < 16$) su sklona raslojavanju i rekristalizaciji [14][15][16]. Postoji više teorija koje opisuju strukturu stakala sistema $As - S$, ali sve se slažu oko nekih činjenica kao što je očuvanje kratkodometne uređenosti stakla As_2S_3 prilikom prelaska iz kristalne u amorfnu fazu, s tim što i stakla poput kristala imaju slojevitu strukturu, ali su uz to lanci atoma povezani i u trake od po pet redova atoma. Takođe, rastojanja između slojeva su veća pa dolazi do smanjenja gustine pri prelasku kristal-staklo [17][18][19][20]. Ipak, kao najuniverzalniji model se pokazao model Lukovski-Martina (*G. Lucovsky, R.M. Martin*) [21][22] koji daje šemu poput one na slici 2.5.2.. Po njemu se pretpostavlja vezivanje piramidalnih molekula $AsS_{3/2}$ preko atoma sumpora (mostova), pri čemu je osnova piramide jednakostranični trougao, a atom arsena može biti vezan sa jednim ili sa dva mostovna atoma.



Slika 2.5.2. Šema lokalnog uređenja u halkogenidnim staklima tipa X_2Y_3 ($X = As, Sb; Y = S, Se$).

Prve hipoteze o energetskoj strukturi neuređenih sistema dali su Anderson, Mot i Koen (*P.W. Anderson, N.F. Mott, M.H. Cohen*) [1], a u njima su pokazali da u neuređenim sistemima postoje dva vrste stanja, rasplinuta ili delokalizovana i vezana tj. lokalizovana. Delokalizovana imaju talasne funkcije koje se rasprostiru kroz oblasti makroskopskih dimenzija, dok talasne funkcije lokalizovanih obuhvataju oblasti nešto veće od međuatomskih rastojanja. Time se granice provodne i valentne energetske zone proširuju u tzv. „repove“ gustine stanja određene lokalizovanim talasnim funkcijama. Kasniji modeli su pretpostavili da su repovi lokalizovanih stanja toliki da se preklapaju u sredini zabranjene zone. Granice između delokalizovanih i lokalizovanih stanja su dno provodne zone i vrh valentne zone, a one određuju i mesta nagle promene pokretljivosti elektrona, odnosno granice procepa po pokretljivosti. Procep po pokretljivosti je analogan

zabranjenoj zoni u kristalima, pošto je, usled prekrivanja repova, eliminisano odsustvo energetskih nivoa u intervalu između valentne i provodne zone koje postoji u kristalima.

Za opisivanje energetske strukture halkogenidnih stakala su najpogodnija dva modela (model nanelektrisanih nezasićenih veza i model parova sa promenljivom valencijom (*valence alternation pairs, VAP, eng.*)) koja uzimaju u obzir elektron-fononske interakcije, opisuju iste pojave i imaju jednak pristup problemu, pa se jednim imenom nazivaju „model nanelektrisanih defektnih centara“. Zasnivaju se na pretpostavci o postojanju maksimuma lokalizovanih stanja u dubini zabranjene zone, preko kojih se može ostvarivati kaskadno provođenje.

Gustina čistog As_2S_3 stakla je 3.2 g/cm^3 , tvrdoća 1.44 GPa , a temperatura ostakljavanja $T_g = 212 \text{ }^\circ\text{C}$ [23]. Električna provodljivost pri jednosmernom provođenju se u veoma širokom temperaturnom opsegu može opisati jednačinom (2.2) [8]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) \quad (2.2)$$

E_σ u jednačini (2.2) predstavlja aktivacionu energiju električne provodljivosti za čiju vrednost se obično uzima vrednost polovine zabranjene zone. Njene vrednosti se kod HSP uglavnom kreću od 0.5 do 1 eV, mada su uočene i dosta niže (0.2 eV), kao i više vrednosti (1.5 eV). Predeksponencijalni faktor σ_0 za sisteme $As - S$ ima vrednosti od 6 do $9 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [24]. T je apsolutna temperatura, a k Boltzmanova konstanta. Zakis (J.R. Zakis) i Frič su pokazali [25] da od 4 do 200 K položaj optičke apsorpcione ivice ne zavisi od temperature. U intervalu od 300 do 400 K apsorpciona ivica se pomera ka višim energijama tempom od $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$, što se može objasniti elektron-fonon interakcijom. Heo i Mekensi (J. Heo, J.D. Mackenzie) su pronašli da je za staklo As_2S_3 indeks prelamanja na $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ jednak $n = 2.66$ [26]. Magnetnu susceptibilnost staklastih As_2S_x sistema su proučavali Tauc i Ment (J. Tauc, A. Menth) [27] unutar temperaturnog intervala od 1.6 do 300 K i za vrednosti x od 2.9 do 26.5. Otkrili su da je

susceptibilnost negativna za čitav temperaturni interval i da se sastoji od temperaturno nezavisnog dijamagnetcog člana i paramagnetcog Kirijevog člana.

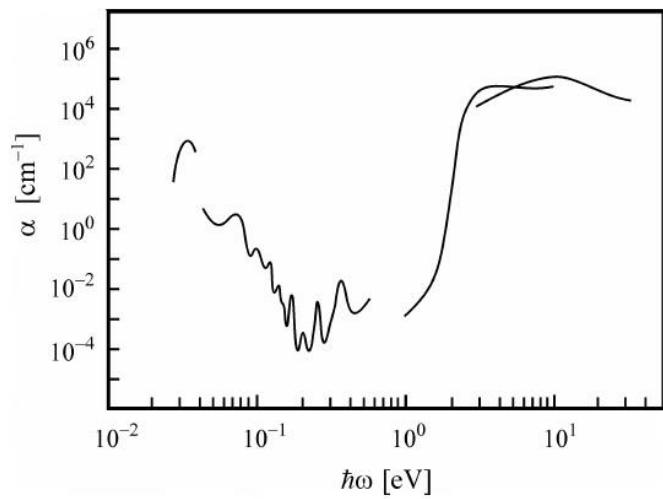
Hemijska izdržljivost stakala se obično opisuje količinom površinskih promena na ivicama stakla izloženog različitim rastvorima u uslovima kontrolisane temperature, vremena izlaganja i pH vrednosti. U odnosu na uobičajena silicijumska prozorska stakla, staklasti As_2S_3 ima mnogo manju higroskopnost, što naravno zavisi od mnogih faktora (destrukcija strukture površine stakla na primer stvara više efektivnih centara za apsorpciju vode, pa tako polirana stakla imaju veću higroskopnost [8]). Neko opšte uverenje je da što je niža higroskopnost stakla to ono ima veću otpornost na hemijske nadražaje, odnosno veću sposobnost da mu površina ostane optički prozirna. Pronađeno je da ovo ne važi za staklo As_2S_3 , koji u odnosu na silicijumska stakla pokazuje mnogo manju hemijsku izdržljivost. Ipak, na osnovu proučavanja poliranih uzoraka skladištenih u laboratorijskim uslovima u periodu trajanja od oko četiri godine, zaključeno je da su stakla arsen-sulfida u normalnim uslovima hemijski veoma stabilna i pogodna za različite načine primene [28].

3. Optička svojstva stakla

Velika primenjivost amorfnih materijala kao optičkih elemenata se zasniva pre svega na specifičnostima njihovih optičkih osobina. Konkretno halkogenidna stakla imaju veoma široku oblast transparencije u elektromagnetskom spektru, dok se osnovni optički parametri (apsorpcioni koeficijent (α), koeficijent transparencije (T), koeficijent refleksije (R) i indeks prelamanja (n)) vrlo lako podešavaju još tokom procesa sinteze. Pažljivim izborom komponenti složenih stakala i njihovih udela, kao i promenom različitih faktora tokom njihovog dobijanja, mogu se sintetisati materijali sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije. Kod halkogenidnih stakala se mogu dostići vrlo visoke vrednosti indeksa prelamanja ($n \geq 3.5$) što je jako korisno za korišćenje određenog optičkog elementa.

3.1. Apsorpcioni spektar

Oblast optičke transparencije stakla se još naziva i „optički prozor“, nalazi se negde u vidljivom i IC delu spektra, a ograničena je sa dugotalasne i karatkotalasne strane apsorpcijama koje se javljaju zahvaljujući različitim fizičkim procesima unutar posmatranog materijala. Na slici 3.1.1. je prikazan spektar zavisnosti apsorpcionog koeficijenta α od energije zračenja



Slika 3.1.1. Spektar apsorpcije amorfног As_2S_3 u širokom opsegu energija zračenja, pri čemu krive potиcu od različitih autora [29].

$\hbar\omega$ amorfog As_2S_3 . Dugotalasnu granicu intervala optičke propustljivosti stvara apsorpcija vezana za složene i kombinovane oscilacije u grupama bliskog okruženja (višefononska apsorpcija) [30]. Pri daljem povećavanju talasne dužine upadnog elektromagnetnog zračenja pojavljuje se kontinualni spektar fononske apsorpcije, koji je posledica nedostatka dugodometne uređenosti strukture stakala i amorfnih materijala, odnosno njene neuređenosti. U oblasti kraćih talasnih dužina je granica transparentnog intervala određena tzv. fundamentalnom apsorpcijom, odnosno apsorpcijom koja uzrokuje prelazak elektrona iz valentne u provodnu zonu kod amorfnih materijala poluprovodničke ili dielektrične strukture energijskih zona. Ova kratkotalasna granica „optičkog prozora“ se naziva „apsorpciona granica (kraj, ivica)“ i odgovara širini optički zabranjene zone, tj. optičkom procepu E_g^{opt} . Tipični sastavi oksidnih stakala imaju interval transparencije koji obuhvata deo ultraljubičaste, celu vidljivu i deo bliske infracrvene oblasti elektromagnetnog spektra [30]. U odnosu na njih, halkogenidna stakla karakteriše pomeranje ovog intervala transparencije u dugotalasni infracrveni deo spektra, pa se u velikom broju slučajeva kraj apsorpcije nalazi u vidljivom delu spektra, što predstavlja smanjenje optički zabranjene zone i samim tim porast elektroprovodljivosti.

Veliko interesovanje za proučavanje halkogenidnih staklastih poluprovodnika pobuđeno je otkrićem da oni imaju vrlo široku oblast transparencije u infracrvenom delu elektromagnetnog spektra ($0.5 - 20 \mu m$), u čemu je uočena velika mogućnost primene u optoelektronskim uređajima. Daljim istraživanjem su primećeni i mnogi fenomeni koji se javljaju pri ozračivanju ovih stakala svetlošću talasne dužine u blizini apsorpcione granice, ali i drugim vrstama zračenja. Tu spadaju i fotoprovodnost, fotoluminiscencija, fotohemijske reakcije razne fotoindukovane morfološke promene i fotostruktурне transformacije (fotokristalizacija, fotovitifikacija, fotopolimerizacija itd.), a u opštem slučaju ovi fenomeni su povezani sa značajnim promenama optičkih konstanti i translacijom apsorpcione granice – fotoprosvetljenjem i fotozatamnjenjem [31]. Važna optička osobina halkogenidnih stakala je i da imaju dosta visoke vrednosti indeksa prelamanja, mnogo više od neuređenih oksidnih sistema, što je svakako korisno koliko

zbog naučnog istraživanja toliko i zbog konkretnе primene u uređajima koji zahtevaju takve uslove.

Optička svojstva poluprovodničkih materijala u kristalnom stanju se mogu analizirati kretanjem od opšteg izraza za jednoelektronsku kompleksnu dielektričnu propustljivost, pa se isti princip prati i u opisivanju optičkih svojstava amorfnih materijala. Pri tome je neophodno obraćati pažnju na razlike energetske strukture i odstupanja u raspodeli dužina i uglova hemijskih veza amorfnih strukturnih jedinica u odnosu na kristalne, što sve za posledicu ima razlike u karakteristikama optičkih spektara [30]. Šredingerova jednačina daje rešenje za talasnu funkciju ψ elektromagnetskog talasa, koja za jednodimenzionalni slučaj ravnog talasa koji se prostire duž x-ose kroz nemagnetni i optički izotropan materijal ima oblik:

$$\psi = A \cdot e^{2\pi i v(t - \frac{n_k x}{c})} \quad (3.1)$$

U jednačini (3.1) v predstavlja frekvenciju posmatranog talasa, c je brzina svetlosti u vakuumu, dok je n_k kompleksni indeks prelamanja koji se može opisati preko realnog i imaginarnog dela:

$$n_k = n - ik \quad (3.2)$$

gde se n odnosi na običan indeks prelamanja koji opisuje disperziju, dok je k indeks apsorpcije. Uvođenjem izraza za kompleksni indeks prelamanja u formulu za talasnu funkciju i daljim razvijanjem izraza se dobija:

$$\psi = A \cdot e^{-2\pi v \frac{kx}{c}} \cdot e^{2\pi i v(t - \frac{nx}{c})} \rightarrow \psi = A \cdot e^{-\frac{\alpha x}{2}} \cdot e^{2\pi i v(t - \frac{x}{v})} \quad (3.3)$$

U jednačini (3.3) je količnik c/n zamenjen veličinom v , tj. faznom brzinom, dok je α koeficijent apsorpcije, povezan sa koeficijentom ekstinkcije k na sledeći način:

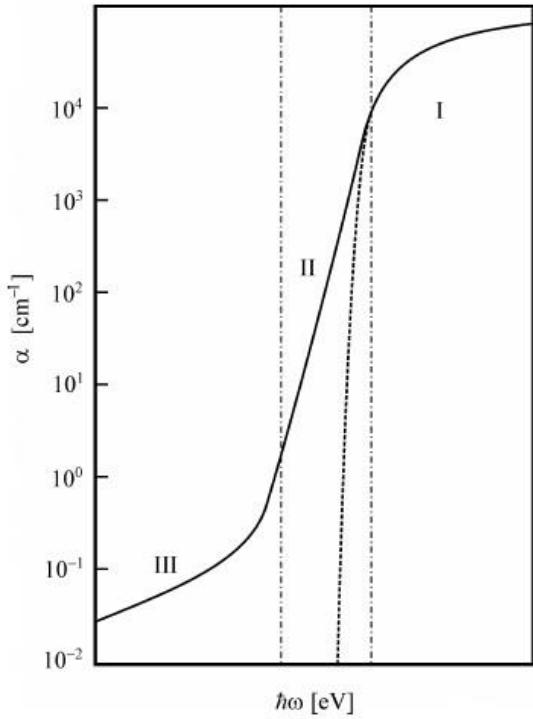
$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} = \frac{4\pi k}{n\lambda} = \frac{4\pi k}{\lambda_0} = 4\pi k\tilde{\nu}_0 \quad (3.4)$$

pri čemu je λ_0 talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji ν , a $\tilde{\nu}_0$ odgovarajući talasni broj [30]. Koeficijent apsorpcije se dalje može opisati i preko relativne dielektrične propustljivosti ϵ i električne provodljivosti σ , a na osnovu klasične teorije elektrodinamike. Dielektrična propustljivost i električna provodljivost su definisane kao $\epsilon = n^2 - k^2$ i $\sigma = 4\pi\nu n k \epsilon_0$, pa je koeficijent apsorpcije:

$$\alpha = \frac{\sigma}{n\lambda\nu\epsilon_0} = \frac{\sigma}{nc\epsilon_0} \quad (3.5)$$

Traka fundamentalne apsorpcije amorfnih materijala se nalazi u opsegu manjih talasnih dužina, iza kratkotalasne granice oblasti transparencije. Amorfni poluprovodnici imaju apsorpcione granice u približno istom opsegu energija kao i kristalni poluprovodnici sličnog kartodometskog uređenja, s tim što je položaj apsorpcionih granica amorfnih materijala mnogo osetljiviji na promene raznih spoljašnjih faktora, kao što su uslovi dobijanja, termička predistorija, čistoća stakla i slično [30]. Prelazi elektrona koji određuju fundamentalnu apsorpciju se mogu podeliti na dve velike grupe, odnosno na direktnе i indirektnе prelaze. Direktni prelazi u opštem slučaju mogu biti dozvoljeni ili zabranjeni po pravilima izbora, a ključna karakteristika im je da tokom njihovog odvijanja talasni vektor ostaje očuvan, dok su indirektni prelazi praćeni promenom talasnog vektora usled interakcije sa oscilacijama rešetke materijala, odnosno fononima. Posledica toga je da je verovatnoća događanja indirektnih prelaza manja od verovatnoće direktnih. Ako se ne uzmu u obzir interakcije elektrona i šupljina i formiranje ekscitona u poluprovodničkom amorfnom materijalu, zavisnost njegovog koeficijenta apsorpcije α od energije upadnih fotona $\hbar\omega$ je definisana energetskim spektrom zona, koje se odnose na polazno i krajnje stanje pri optičkoj apsorpciji [30].

U opsegu kratkotalasne granice transparencije amorfnih materijala moguće je izdvojiti tri različite oblasti (slika 3.1.2.) [32][33]:



Slika 3.1.2. Aproksimativni izgled spektra apsorpcije u staklastim poluprovodnicima. Isprekidana linija je ekstrapolacija oblasti I u skladu sa jednačinom (3.6).

stanja provodne zone ($E \geq E_C$). U opštem slučaju se za opis koeficijenta apsorpcije u oblasti I može primeniti relacija:

$$\alpha(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})^r}{\hbar\omega} \quad (3.6)$$

gde E_g^{opt} predstavlja širinu optički zabranjene zone, a konstanta r uzima vrednosti $1/2$ i 2 za dozvoljene direktnе i indirektnе prelaze (respektivno) ili $3/2$ i 3 za zabranjene direktnе i indirektnе prelaze (respektivno). Veličina B je konstanta poznata kao nagib apsorpcione granice ili Taucov nagib, a zavisi od verovatnoće elektronskih prelaza i povezana je sa strukturnom neuređenošću stakala. U većini amorfnih i staklastih poluprovodnika optička apsorpcija zadovoljava slučaj kad je $r = 2$, čime izraz (3.6) postaje analogan izrazu koji je

Tauc dobio za indirektne prelaze između zona [34]. Predeksponencijalni faktor B prema istraživanjima Mota i Dejvisa zavisi od indeksa prelamanja konkretnog sistema (n) i minimalne vrednosti elektroprovodnosti (σ_{min}), a može se izraziti sledećom jednačinom [35]:

$$B = \frac{4\pi\sigma_{min}}{n(0)c\Delta E} \quad (3.7)$$

U jednačini (3.7) je c brzina svetlosti u vakuumu, a ΔE širina repa lokalizovanih stanja ($\Delta E = E_C - E_A$ ili $\Delta E = E_B - E_V$, gde su E_A i E_B krajevi repova zona, a E_C i E_V granice između lokalizovanih i delokalizovanih stanja provodne i valentne zone respektivno), σ_{min} minimalna elektroprovodnost, a $n(0)$ ekstrapolacija vrednosti indeksa prelamanja za fotone čija energija teži u nulu. Sama širina repova lokalizovanih stanja zavisi od stepena neuređenosti i karaktera hemijskih veza. Formalno, vrednost B zavisi od jačine oscilatora optičkih prelaza, od deformacionog potencijala i srednje devijacije atomskeih koordinata [36].

Najprostija metoda za određivanje širine optičkog procepa E_g^{opt} je metoda Štukea (*J. Stuke*) po kojoj je širina jednaka onoj energiji upadnih fotona pri kojoj koeficijent apsorpcije α dostiže vrednost od oko 10^4 cm^{-1} , odnosno E_g^{04} [37]. Kod mnogih amorfnih poluprovodnika po Štukeu ova energija odgovara procepu pokretljivosti određenom u merenjima temperaturne zavisnosti električne provodljivosti, tj. dvostrukoj energiji aktivacije provodljivosti $E_g^{04} \approx 2E_\sigma$. Međutim, ukoliko se uzme u obzir temperaturna zavisnost procepa po pokretljivosti, potrebno je uzeti u obzir popravku na energiju aktivacije nakon čega širina optički zabranjene zone odgovara koeficijentu apsorpcije od 10^3 cm^{-1} i ima oznaku E_g^{03} .

Drugi uobičajeni način da se odredi širina optički zabranjene zone je da se ekstrapolira linearne strme deo zavisnosti $(\alpha\hbar\omega)^{1/r} = f(\hbar\omega)$ do preseka sa apcisom, odnosno energijskom osom, što se naziva Taucov procep [38]. Kod amorfnih i staklastih

poluprovodnika je najčešći indirektni tip prelaza između zona paraboličnog oblika, odnosno prelaz uz učešće fonona, što znači da je faktor $r = 2$.

U slučaju nemogućnosti snimanja optičkih spektara sa dovoljno visokim vrednostima koeficijenta apsorpcije, približna aproksimacija širine optički zabranjene zone se može dobiti ekstrapolacijom linearног dela krive apsorpcije $\alpha = f(\hbar\omega)$ do preseka sa apcisom.

Širina optički zabranjene zone zavisi pre svega od sastava amorfног materijala, ali i od uslova same sinteze, kao i od raznih spoljašnjih faktora (npr. temperature, spoljašnjeg elektromagnetskog zračenja takve energije koja bi mogla izazvati fotoindukovane promene svojstava materijala itd.). Uticaj temperature kao spoljašnjeg faktora na strukturu materijala može se opisati sa više različitih modela, a jedan od najjednostavnijih je prosta linearна zavisnost:

$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \gamma T \quad (3.8)$$

U jednačini (3.8) $E_g^{opt}(0)$ je širina optičkog procepa na absolutnoj nuli ($T = 0$ K), a γ je koeficijent pravca linearног dela temperaturne zavisnosti optičkog procepa. Drugi model je model Varšnija (*Y.P. Varshni*), a svodi se na empirijsku relaciju:

$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \frac{\alpha_1 T^2}{T + \alpha_2} \quad (3.9)$$

gde su α_1 i α_2 kostante za dati materijal [39][40]. Za slučaj da je $T \gg \alpha_2$ zakon Varšnija prelazi u prostu linearnu zavisnost ($\alpha_1 \approx \gamma$). A ukoliko se koristi jednofononska, odnosno jedno-oscilatorna aproksimacija zavisnosti energije optički zabranjene zone od temperature, radi se o modelu Fana (*H.Y. Fan*) [41][42]:

$$E_g^{opt}(T) = E_g^{opt}(0) - \frac{A}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (3.10)$$

gde je A tzv. parametar Fana, koji je konstantan za dati materijal i zavisi od njegovih mikroskopskih svojstava, ali ne i od temperature, k je Boltzmanova kostanta, a $\hbar\omega$ energija fonona koja odgovara približno srednjoj frekvenciji fononskog spektra. Za slučaj $kT \gg \hbar\omega$ Fanova zakonitost se može aproksimirati Varšnijevom, pa čak i prevesti u prostu linearnu zavisnost. Najvažnija je činjenica da $E_g^{opt}(T)$ uvek predstavlja sumu barem dva doprinosova, od kojih je jedan fononska komponenta (termička neuređenost), a drugi komponenta vezana za širenje strukturne rešetke.

Oblast II se odnosi na tzv. Urbahovski deo dugotalasnog repa, koji je okarakterisan empirijskom eksponencijalnom zavisnošću prvi put uočenom od strane Urbaha (*F. Urbach*) na alkalnohalogenidnim kristalima [43] i definisanom kao:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\gamma'(\hbar\omega - E_g^{opt})}{kT}\right] \quad (3.11)$$

gde je α_0 koeficijent apsorpcije za energije fotona $\hbar\omega = E_g^{opt}$, γ' je neka konstanta, a T je temperatura koja je za vrednosti više od neke karakteristične T_0 jednaka apsolutnoj, a za vrednosti ispod granične jednaka T_0 , što znači da je eksponencijalni deo apsorpcione granice na nižim temperaturama nezavisan od temperature, a na višim je rasplinut [35]. Za Urbahovo pravilo još uvek nije nađeno odgovarajuće teorijsko objašnjenje, ali postoji više različitih pristupa od kojih se mogu izdvojiti tri najefikasnija [44][45]:

- interakcija vezanog eksitona (vezani par elektron-šupljina koji prenosi eksitacionu energiju, ali ne i nanelektrisanje) sa oscilacijama rešetke,
- uticaj mikroelektričnog polja koje je posledica postojanja nanelektrisanih primesa i
- širenje eksitonskih linija pri interakciji sa električnim poljem.

Urbahova jednačina se može zapisati i u drugačijem obliku:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left[\frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})}{\Gamma(X, T)} \right] \quad (3.12)$$

Sada je nagib dela apsorpcione granice sa eksponencijalnom zavisnošću određen veličinom $\Gamma(X, T) = \gamma'/kT$, koja zavisi od dva doprinosa. X se odnosi na strukturnu tj. topološku neuređenost, dok temperatura T predstavlja merilo fononske neuređenosti. Ovo ukazuje na činjenicu da su Urbahov nagib apsorpcione granice i optički zabranjena zona povezani preko elektron-fononske interakcije [46].

Kako je strukturna neuređenost staklastih i amorfnih materijala dominantan faktor nagiba apsorpcione granice, a u širokom intervalu temperatura ostaje približno konstantna, može se prihvatići i pojednostavljen zapis Urbahove zavisnosti apsorpcionog koeficijenta u oblasti apsorpcione granice i pri konstantnoj temperaturi [47][48]:

$$\alpha = \alpha'_0 \cdot \exp \left[\frac{\hbar\omega}{E_e} \right] \quad (3.13)$$

U jednačini (3.13) E_e je parametar nagiba, koji predstavlja stepen neuređenosti strukturne matrice i meru širine repova lokalizovanih stanja energetskih zona, koja pod uticajem upadnog zračenja učestvuju u elektronskim prelazima. Ovaj parametar menja vrednost tek posle neke granične temperature koja se javlja zbog nelinearnosti u promeni širine optički zabranjene zone $E_g^{opt}(T)$, a koja takođe utiče na koeficijent apsorpcije α .

Oblast III sa slike 3.1.2. je kraj apsorpcije, odnosno niskoenergijski deo uslovljen defektnim stanjima, u kojem koeficijent apsorpcije ima vrednosti ispod 1 cm^{-1} . Karakteristika ove oblasti jeste prelom na Urbahovskom delu apsorpcione granice, odnosno nagli prelazak na krivu manjeg nagiba [30]:

$$\alpha = C \exp\left[\frac{\hbar\omega}{E_t}\right] \quad E_t > E_e \quad (3.14)$$

gde je C konstanta, a E_t mera nagiba ovog dela eksponencijalne zavisnosti $\alpha(\hbar\omega)$. Apsorpcija oblasti III se objašnjava prelazima među lokalizovanim defektnim stanjima duboko u optički zabranjenoj zoni. Parametar E_t zavisi od strukture amorfног materijala, optičke homogenosti i čistoće uzorka odnosno od metoda preparacije [32]. Izuzev izuzetno visokih temperatura, nagib krive optičke apsorpcije je u ovoj oblasti temperaturno nezavisan.

3.2. Spektar transparencije i refleksije

Transparencija se odnosi na onaj deo ukupnog upadnog snopa svetlosti koji prolazi kroz materijal, dok je deo koji se odbija tj. reflektuje nazad ka izvoru refleksija. Ukoliko intenzitet upadnog snopa zračenja obeležimo sa I_0 , intenzitet reflektovanog sa I_R , propuštenog sa I_T i apsorbovanog sa I_A , za slučaj normalnog upadnog snopa elektromagnetnog zračenja i za uzorak konačne debeljine $d \sim \alpha^{-1}$, pri višestrukoj refleksiji se refleksija R , transparencija T i apsorpcija A definišu kao [30]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1 + r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.15)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1 - r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.16)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} = (1-r) \frac{1 - e^{-\alpha d}}{1 - r e^{-\alpha d}} \quad (3.17)$$

pri čemu je r koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji, a d debljina uzorka. Koeficijent apsorpcije α je definisan jednačinom (3.4) preko koje je povezan sa koeficijentom ekstinkcije k . Koeficijent refleksije r se definiše kao:

$$r = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3.18)$$

Za slučaj da je $\alpha\lambda \leq 1$, veličina koeficijenta k ne utiče na r , što praktično znači da kada nema apsorpcije važi jednakost $R + T = 1$. Važno je obratiti pažnju i na činjenicu da može doći do interferencionalih efekata na krivama zavisnosti $R = R(\lambda)$ i $T = T(\lambda)$.

Ukoliko su vrednosti koeficijenta α vrlo male ($\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) apsorpcija se može zanemariti ($A = 0$), pa se refleksija i transparencija mogu odrediti kao [30]:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{n^2 + 1}; \quad T = \frac{2n}{n^2 + 1} \equiv T_0 \quad (3.19)$$

Ako su eksperimentalni uslovi snimanja spektra takvi da se interferencijski efekti unutar uzorka mogu zanemariti, odnosno takvi da ideo vezan za višestruku refleksiju nestaje usled jake apsorpcije svetlosti u uzorku, transparencija se može odrediti kao:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.20)$$

Iz jednačine (3.20) se vidi da je refleksija aproksimativno $R \cong r$, a jednačina ima smisla po pravilu za $\alpha d > 1$. Drugim rečima, na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji i refleksiji može se izračunati koeficijent apsorpcije α . A ako je vrednost indeksa prelamanja n poznata veličina, a pri $\lambda \leq 10 \mu\text{m}$ i $\alpha \cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$ koeficijent ekstinkcije k zanemarljiv, na osnovu relacije (3.20) se može proceniti vrednost r .

Potpuni izraz za apsorpcioni koeficijent je stoga na osnovu relacije (3.20) [49]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2T} \quad (3.21)$$

Često se za transparenciju koriste približni izrazi, pa budući da je $e^{-2\alpha d} \ll e^{-\alpha d}$ iz jednačine (3.20) sledi da je [50]:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.22)$$

Apsorpcioni koeficijent se može odrediti iz merenih vrednosti transparencije čak i ako je koeficijent refleksije nepoznat. Ako se pre svega odredi T_0 u spektralnoj oblasti u kojoj je veličina α vrlo mala, može se upotrebiti sledeća relacija:

$$T = T_0 e^{-\alpha d} \quad (3.23)$$

Tom metodom je moguće odrediti apsorpcione koeficijente uz uslov $\alpha \geq 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, a ako se samom postavkom eksperimenta omogući eliminacija refleksije moguće je odrediti koeficijent α i do dosta nižih vrednosti.

3.3. Difuzno-refleksiona spektroskopija

Optički procep E_g je vrlo važna osobina staklastih poluprovodnika, ali i poluprovodnika uopšte, pošto on određuje njihovu konačnu primenu u optoelektronskim napravama. Kako proučavanje transmisionih i apsorpcionih spektara obično zahteva posebnu pripremu uzorka, često se koristi refleksiona spektroskopija. U zavisnosti od osobina analiziranog reflektovanog spektra, tj. od dominantnog tipa reflektovanja, postoje dva osnovna tipa ove metode:

- regularna ili ogledalska refleksiona spektroskopija i
- difuzna refleksiona spektroskopija.

Regularna refleksija nastaje na glatkim površinama, a pri njoj ugao refleksije odgovara upadnom uglu, a reflektanca zavisi od indeksa prelamanja i indeksa apsorpcije datog uzorka, koji su pak u funkcionalnoj zavisnosti od talasne dužine korišćenog zračenja. Karakteristika ogledalske refleksije je da je direktno proporcionalna apsorpciji. Difuzna refleksija ima posebne prednosti u tome što ne zahteva poseban oblik ispitivane površine. Odlikuje se izotropnom distribucijom reflektovanog zračenja, a uz uslov da su delići sredine reda veličine talasne dužine zračenja, izraženo je dominantan tip refleksije. Izotropija raspodele difuzne refleksije je posledica višestrukog odbijanja i apsorpcije na sloju dovoljne debljine.

Ne postoji strogo teorijsko rešenje problema difuzne refleksije, ali je fenomenološki model koji se i danas koristi bio predložen od strane Kubelke (*P. Kubelka*) i Munka (*F. Munk*), koji su prvobitno krenuli od opisa ponašanja svetlosti koja putuje unutar svetlo-rasipajućeg uzorka [51][52]. Pošli su od sledećih diferencijalnih jednačina:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx \quad i \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \end{aligned} \tag{3.24}$$

gde su i i j intenziteti svetlosti koja se unutar uzorka prostire ka njegovim neosvetljenim, odnosno osvetljenim površinama, respektivno. dx je diferencijalni segment puta svetlosti, a S i K su tzv. Kubelka-Munkovi koeficijenti rasejanja i apsorpcije, respektivno. KM koeficijenti apsorpcije i rasejanja nemaju direktni sopstveni fizički smisao [51], mada izgleda da koeficijent apsorpcije predstavlja deo svetlosti koji je apsorbovan po jedinici vertikalne dužine, dok je koeficijent rasejanja rasejani deo svetlosti po jedinici vertikalne dužine. Ovaj model je održiv kada je veličina čestica uporediva sa talasnom dužinom upadne svetlosti ili manja od nje, a difuzna refleksija više ne dozvoljava odvajanje doprinosa refleksije, prelamanja i difrakcije (tj. dolazi do rasipanja).

U slučaju beskonačno debelog uzorka, kada debljina i sam nosač uzorka više nemaju nikakav uticaj na reflektancu R , jednačina Kubelka-Munka za bilo koju talasnu dužinu ima sledeći oblik:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (3.25)$$

U jednačini (3.25) $F(R_\infty)$ je tzv. reemisiona ili Kubelka-Munkova funkcija, dok je R_∞ reflektanca dovoljno debelog uzorka [53]. Kako je nalaženje absolutne vrednosti reflektance praktično neizvodljivo, refleksioni spektri se određuju relativnom metodom u odnosu na supstance koje se mogu smatrati belim standardima, tj. supstancama za koje se može smatrati da im je reflektanca približno jednaka jedinici. Stoga je $R_\infty = R_{uzorak}/R_{standard}$.

U energetskoj strukturi paraboličnih zona, optički procep i apsorpcioni koeficijent poluprovodnika sa direktnim optičkim prelazom su povezani relacijom:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.26)$$

gde je α linearni apsorpcioni koeficijent, $h\nu$ energija fotona upadnog zračenja, a C_1 konstanta proporcionalnosti. Kada materijal rasejava svetlost na savršeno difuzan način (ili kada je osvetljen pod upadnim uglom od 60°) KM apsorpcioni koeficijent K postaje jednak 2α ($K = 2\alpha$), pa se u tom slučaju, uzimajući u obzir da je KM koeficijent rasejanja S nezavisан od talasne dužine, iz jednačine (3.26) može izvesti izraz:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (3.27)$$

Na taj način se nalaženjem vrednosti reemisione funkcije iz (3.25) i isertavanjem zavisnosti $[F(R_\infty)h\nu]^2$ od $h\nu$ lako se može pronaći vrednost optički zabranjene zone za

dati uzorak. Da bi analiza spektara difuzione refleksije preko relacije (3.27) bila uspešna, neophodno je da eksperimenti ispunjavaju određene uslove koji se u suštini zasnivaju na osnovnim pretpostavkama modela Kubelke i Munka.

Najpre je potrebno obezbediti izraženu dominaciju difuzne refleksije nad regularnom, pri čemu treba uzeti u obzir direktnu srazmernost ogledalske refleksije i apsorpcionog koeficijenta, što znači da što je veći koeficijent apsorpcije to je veća i ogledalska refleksija [1]. Kod slabijih apsorbera se smanjenjem dimenzija čestica pojačava višestruko rasejanje, a time i intenzitet zračenja rasejanog unazad, što pozitivno utiče na ideo difuznog zračenja. S druge strane, kod jakih apsorbera je debljina prostiranja mala te se smanjenjem veličine čestica ne postižu odgovarajući efekti, pa se uglavnom pristupa razblaživanju uzorka belim standardima tako što se uzorak i standardi u određenom odnosu mešaju ili adsorpcijom spajaju. Pri kvantitativnim procenama se uticaj standarda uvek može relativno lako oduzeti, a na sam položaj ekstrema razblaživanje ne utiče.

Važan faktor je i debljina uzorka, pošto se mora osigurati uslov odsustva transparencije, odnosno da je $R = R_{\infty}$. Konkretna debljina koja je potrebna za ostvarivanje ovog uslova se menja od uzorka do uzorka zavisno od apsorpcionih osobina, međutim, u praksi minimalna vrednost te debljine nije manja od 1 mm.

Površina ispitivanog preparata je još jedna stvar na koju treba obratiti pažnju, pošto ne sme imati sjaja, jer se time povećava ideo ogledalske refleksije, a istovremeno mora biti ravna, jer značajnije neravnine loše utiču na doprinos difuzne refleksije. Stoga se presovanje mora izvesti izuzetno pažljivo.

3.4. Uticaj dopiranja retkim zemljama na HSP

Grupa retkih zemalja periodnog sistema elemenata obuhvata skandijum, itrijum i grupu lantanida, odnosno 15 elemenata od lantana do lutecijuma ($Z = 57 \dots 71$).

Karakteristika ovih elemenata je nepotpunjena niža f podljuska, pa se nazivaju i f elementi ili unutrašnji prelazni elementi. Elektronska konfiguracija retkih zemalja ima opštu formulu $4f^n5s^25p^66s^3$, a iz nje se može videti da su $5s$, $5p$ i $6s$ ljske popunjene, dok rastom atomskog broja dolazi do popunjavanja $4f$ ljske, pa se stoga ovi elementi mogu svrstati u jednu zajedničku grupu [54].

Lantanidi formiraju jedinjenja kao dvovalentni ili trovalentni joni, nastali uklanjanjem $6s$ elektrona, nakon čega preostaju optički aktivne $4f$ orbitale okružene popunjениm $5s$ i $5p$ ljskama. Kako joni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} i Lu^{3+} nemaju slobodnih $4f$ elektrona, oni nemaju takve elektronske nivoe koji mogu izazvati luminiscenciju ili ekscitaciju u vidljivoj oblasti spektra. S druge strane joni od Ce^{3+} do Yb^{3+} sa svojim delimično popunjениm $4f$ orbitalama pri prelazima između energetskih nivoa emituju fotone u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra [54].

Kako su $4f$ orbitale zaštićene, prilikom ubacivanja jona retkih zemalja u matricu stakla prisutan je jako mali uticaj kristalnog polja na te jone, ali se uprkos tome javlja razdvajanje energetskih nivoa retkih zemalja na više finih termova usled spin-orbitalne interakcije.

Interakcije između jezgra i $5d$, $6p$ i $6s$ orbitala su jače nego one sa $4f$ orbitalama iz prostog razloga što su $4f$ orbitale zaštićene spoljašnjim orbitalama pa je uticaj na njih znatno oslabljen. Na osnovu termodinamičkih i spektroskopskih podataka Bruer (*L. Brewer*) je još 1971. godine izračunao vrednosti energija najnižih stanja za slobodne dvovalentne i trovalentne jone (R^{2+} , R^{3+}) prve polovine retkih zemalja [55][56], međutim, analiza rezultata ovog, ali i mnogih drugih eksperimentalnih istraživanja i teorijskih modela je pokazala da vrednosti tih energija znatno osciluju od atoma do atoma i da ne postoji zavisnost vrednosti najniže energije od rednog broja elementa.

Pojava luminiscencije kod retkih zemalja ubaćenih u halkogenidne staklaste poluprovodnike se zasniva na elektronskim prelazima između $4f$ nivoa i posledica je

električnih i magnetnih dipolnih interakcija. Ti $f - f$ prelazi kod električnih dipola $4f$ slobodnih jona su zabranjeni po parnosti, ali pod uticajem kristalnog polja mogu postati delimično dozvoljeni. Ovo je slučaj kad slobodni jon zauzme mesto u kristalnoj rešetci koje nema inverzionu simetriju. Takvi prelazi su poznati kao prinudni prelazi električnih dipola [57][58]. Ukoliko prilikom prelaza važi pravilo $\Delta J = 0, \pm 2$, oni su jako osetljivi na simetriju kristalnog polja, a u spektrima mogu imati velike intenzitete i u slučaju malih odstupanja od inverzione simetrije. S druge strane, na $f - f$ prelaze magnetnih dipola simetrija kristalnog polja utiče veoma malo, jer su oni dozvoljeni po parnosti ($\Delta J = 0, \pm 1$, sem za prelaz $J = 0 \rightarrow J = 0$ koji je zabranjen). Na osnovu svega ovoga se može zaključiti da je karakteristika spektara jona retkih zemalja da se oni sastoje od nekoliko oštrih linija ili čitavih grupa takvih linija, od kojih svaka odgovara nekom određenom prelazu.

Osnovna ideja optoelektronike je razvijanje integrisane optike koja je dovoljno dobra da zameni elektronske komponente u optičkim komunikacionim sistemima. Time se dobijaju kvalitetniji i brži prenos informacija, manja disperzija signala kroz optičko vlakno i manji šum među vlnama, kao i uklanja potreba za višebrojnim čipovima koji modifikuju svetlosni signal, pošto se svi neophodni procesi mogu obavljati u jednom integrisanom kolu [59]. Traženi materijali moraju biti u mogućnosti da pojačavaju ili drugačije obrade svetlosni signal bez njegovog prevođenja u električni, čime se mogu isključiti i prateći gubici. Efikasnost integrisanih optičkih kola je pre svega određena osobinama upotrebljenih materijala, pa npr. visoke vrednosti indeksa prelamanja ograničavaju put svetlosnog zraka kroz jezgro optičkog vlakna, visoka nelinearnost omogućava korišćenje materijala za elektro-optičku modulaciju itd.. Halkogenidna stakla imaju svojstva koja su idealna za primenu u optičkim sistemima. Kako imaju veliku transparenciju u bliskoj i infracrvenoj oblasti elektromagnetskog spektra, predstavljaju dobre matrice za dodavanje primesa retkih zemalja. Osnovna osobina koja se može iskoristiti je da se unutrašnji prelazi u jonima retkih zemalja nalaze u infracrvenoj oblasti spektra u kojoj matrice halkogenidnih stakala nemaju apsorpcione pikove.

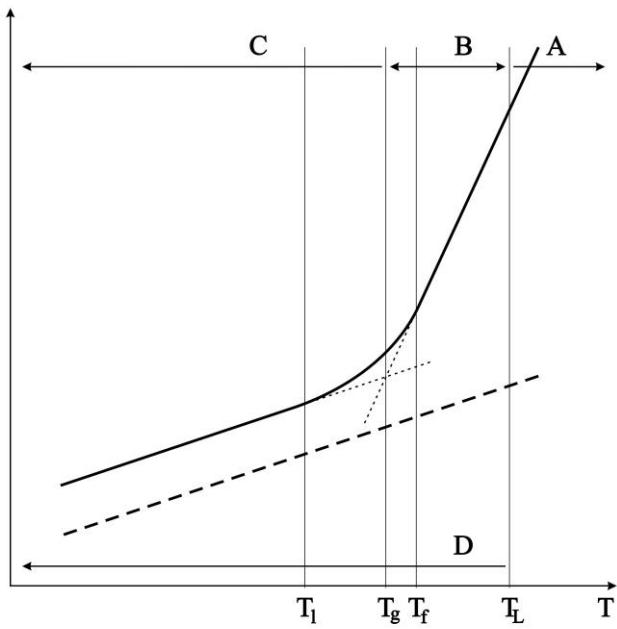
3.5. Modifikacije HSP uzrokovane zagrevanjem

Pri delovanju toplote na amorfne halkogenide moguće je više tipova modifikacija materijala [8]:

- termo-kristalizacija,
- termo-strukturni efekti,
- termo-dissolucioni efekti i
- dekompozicija.

Do termo-kristalizacije može doći u svakom amorfnom materijalu prilikom zagrevanja pod određenim uslovima. Kinetičko posmatranje ovog procesa se može opisati uzimanjem u obzir aktivacione energije. Vrednost ove energije za slučaj kristalizacije stakla je povezana sa fenomenima nukleacije i rasta kristala, koji su dominantni u procesima prelaska u uređeno stanje kod većine čvrstih staklastih tela. U opštem slučaju je moguće odrediti više energija aktivacije za različite korake nukleacije i rasta, ali se oni obično mogu kombinovati u jednu reprezentativnu energiju aktivacije za čitav proces kristalizacije.

U opštem slučaju se parametri stakala menjaju kontinualno sa rastom temperature [8], ali u određenom temperaturnom opsegu, tzv. transformacionom domenu, ova promena osobina postaje nagla. U tom opsegu temperaturna zavisnost gubi linearnost i javljaju se promene u rasporedu molekula i većih strukturnih jedinica, što direktno uzrokuje promene svojstava strukture. Krive kojima se opisuje zavisnost svojstava od temperature su tipa onih predstavljenih na slici 3.6.1. [8]. Na njoj se pored zavisnosti za staklaste materijale (puna linija) vidi i linearna temperaturna zavisnost u čitavom intervalu (isprikidana linija) karakteristična za kristale. Moguće je razdvojiti tri zone, od kojih se prva nalazi ispod T_l , druga između T_l i T_f i jednaka je transformacionom domenu, a treća je u opsegu između T_f i T_L . T_L je temperatura tečne faze i iznad nje do kristalizacije ne dolazi. Drugim rečima,



Slika 3.6.1. Zavisnost parametara stakla od temperature. A označava rastop, B pothlađeni rastop, a C je staklo; D kristal. T_L je temperatura tečnog stanja, a T_g ostakljavanja, dok T_l i T_f označavaju granice transformacionog domena.

kojoj se struktura rastopa zamrzava i naziva se „fiktivna temperatura ostakljavanja“ (temperatura Tula) [60], pa je ispod nje struktura stakla u ravnoteži budući da je vreme relaksacije malo, pri čemu je vreme relaksacije definisano kao vreme potrebno za postizanje strukture ravnoteže na dатој temperaturi. Temperatura transformacije je T_g i u temperaturnom opsegu između T_g i T_L (oblast B) se materijal može smatrati pothlađenom tečnošću. Prelaz iz tečne faze u fazu pothlađene tečnosti je praktično teško uočiti, dok je prelazak u kristalno stanje praćen tako velikim promenama da se može uočiti čak i golim okom. Ispod T_g je struktura staklasta [8].

U transformacionom domenu je promena svojstava sa snižavanjem temperature velika. Za svaku pojedinačnu temperaturu ovog domena je struktura u ravnoteži i većina fizičkih svojstava supstance se ne menja u vremenu ukoliko nema promene temperature. Usled naglog snižavanja temperature i rasta viskoznosti, vreme relaksacije strukture se jako povećava i ostvarivanje ravnotežne strukture kasni za temperaturom. To znači da se

ona je temperatura topljenja kristalne supstance i oblast A koji se nalazi iznad nje predstavlja samo rastop.

U oblasti B dolazi do brzih promena parametara sa temperaturom, što je na slici 3.6.1. prikazano pravom linijom. Pošto je u ovoj zoni viskoznost dovoljno niska, pokretljivost molekula je dovoljno visoka da omogući postizanje strukturne ravnoteže tokom snižavanja temperature. Temperatura T_f je temperatura na

tokom hlađenja stakla za svaku trenutnu temperaturu ostvaruje ravnotežno stanje koje joj ne odgovara, već nekoj višoj temperaturi [8]. U ovoj zoni je staklo plastično i snižavanjem temperature postepeno očvršćava, da bi ispod temperature T_l postalo krhko i lomljivo.

U tabeli 3.6.1. su predstavljene temperature ostakljavanja (T_g) nekih poznatijih staklotvoraca [6]:

Tabela 3.6.1. Temperature ostakljavanja (T_g) nekih poznatijih staklotvoraca.

Staklo	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>As₂S₃</i>	<i>As₂Se₃</i>	<i>As₂Te₃</i>	<i>GeS₂</i>	<i>GeSe₂</i>
T_g (K)	246	318	478	468	379	695	765

Termo-strukturni efekti podrazumevaju preuređivanje strukturnih jedinica u amorfnoj fazi tokom zagrevanja. Ove jedinice bivaju zamrznute tokom preparacije, a hlađenjem ispod T_g se postiže stabilizacija i uklanjanje unutrašnjih napona, što značajno unapređuje mehaničke osobine stakala [8].

Termo-disolucioni efekti obuhvataju pojave termički indukovane disolucije stakla (npr. kod As_2S_3 za $T > \sim 80^\circ C$ [61]), pored češće foto-stimulisane. Tako je na primer uočena termo-disolucija cinka (Zn) u amornim sistemima $As - S - Se$, $Ge - Se$ i $Ge - S$.

Dekompozicija je povezana sa transformacijama hemijskih jedinica amorfног materijala. Primeri su sistemi $As - S(Se) - I$ i $Se - I$. Tokom zagrevanja iz materijala ovih sistema se gubi deo joda. Zagrevanjem se može izgubiti i deo sumpora [8].

3.6. Modifikacije HSP uzrokovane mehaničkim putem

Amorfni materijali su po definiciji izotropni, ali je moguće u njima indukovati anizotropiju na više različitih načina, kao što su hlađenje rastopa pod termalnim

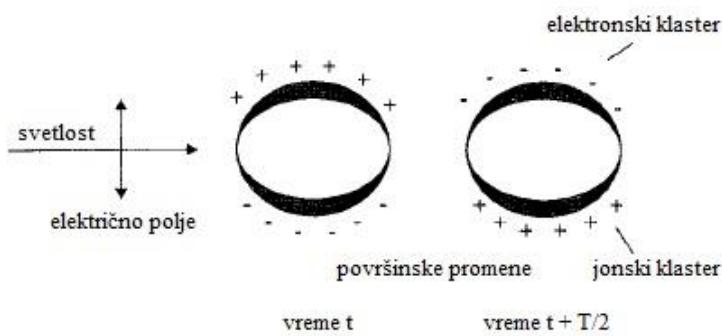
gradijentom, istiskivanje, nagnuta depozicija, naglo hlađenje u električnim i magnetnim poljima ili mehanička deformacija. Tanaka (*Tanaka*) je proučavao pojavu anizotropije usled uniaksijalne kompresije intenziteta do 100 kbar kod Se , As_2S_3 i GeS_2 [62]. Elastično deformisani amorfni As_2S_3 pokazuje foto-elastično dvojno prelamanje i dihroizam, a uz to i monotoni crveni pomeraj apsorpcione ivice sa porastom pritiska.

Tanaka je predložio da se halkogenidna stakla mogu smatrati strukturama redukovane dimenzionalnosti koje se sastoje od kovalentnih i Van der Valsovih veza, pa se kao posledica toga u obzir mogu uzeti dve vrste plastičnih deformacija. Prva vrsta se manifestuje kliženjem molekula oslobođenih od Van der Valsovih sila, dok se u drugoj prekidaju kovalentne veze. Za ova kretanja su potrebne različite energije: za intermolekularno kliženje 1 eV, za intramolekularno raskidanje veza 10 eV [62]. Linije kliženja su za jaku uniaksijalnu kompresiju paralelne kompresovanoj površini, pa se može prepostaviti da se molekuli sa slojevitom strukturu mogu pakovati na uređen način.

Povećavanjem vremena mlevenja materijala dobija se sve finiji prah, odnosno sve manja veličina zrna od kojih je prah sačinjen. Zavisno od prirode samog materijala i pratećih uslova mehaničke obrade, u nekom momentu dimenzije zrna mogu dostići nanočestične vrednosti. Samim tim njihova fizička svojstva se menjaju i postaju sve bliža svojstvima nanomaterijala.

Jedan od najjednostavnijih metoda sinteze nanomaterijala jeste mlevenje krupnijih balk uзорака ili ufinjavajuće praha. Ovim metodom se dobijaju nanočestični prahovi koji zahvaljujući dimenzijama zrna koje se kreću od subnanometarskih veličina pa do više stotina nanometara pokazuju neka specifična svojstva, sasvim različita od balk materijala istog hemijskog sastava. Među tim svojstvima su i unikatna optička svojstva koja su posledica kvantnih efekata veličine. Ona se uglavnom mogu podeliti u dve grupe. U prvu spadaju efekti površinske plazmonske rezonancije (*surface plasmon resonance, eng.*), a u drugu efekti kvantnog ograničenja (*quantum confinement, eng.*) [63].

Površinska plazmonska rezonancija je u stvari koherentno pobuđivanje svih slobodnih elektrona u provodnoj zoni, koje dovodi do toga da oni zajednički osciluju u fazi. Kada je veličina metalne nanočestice manja od talasne dužine upadnog zračenja, dolazi do površinske plazmonske rezonancije. Šematski prikaz ovog procesa je dat na slici 3.7.1. [63]. Električno polje upadnog zračenja indukuje polarizaciju nanomaterijala, te usled razlike naelektrisanja na granicama nanočestice (tj. na površini) dolazi do pojave dipolarnog oscilovanja elektrona sa određenom frekvencijom. Površinska plazmonska rezonancija je dipolarno pobuđivanje čitavog nanozrna između negativno naelektrisanih elektrona i pozitivno naelektrisane rešetke. Energija površinske plazmonske rezonancije zavisi i od zapreminske gustine slobodnih elektrona i od dielektričnog okruženja nanočestice. Širina rezonancije (opseg frekvencija na kojima sistem doživljava rezonanciju) se menja sa karakterističnim vremenom života elektrona pre njegovog rasejanja. Plemeniti metali imaju rezonantne frekvencije u vidljivom delu elektromagnetskog spektra.

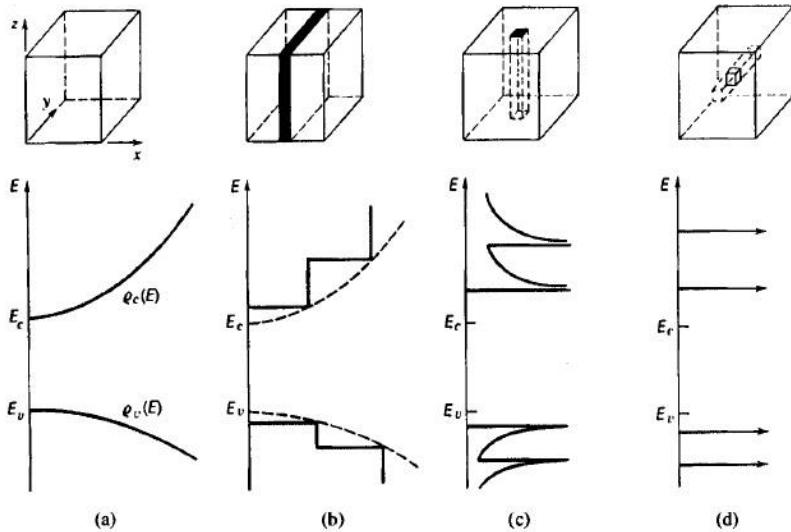


Slika 3.7.1. Šematska ilustracija pojave površinskih plazmonske rezonancije. Električno polje svetlosnog talasa indukuje polarizaciju slobodnih elektrona provodne zone u odnosu na mnogo teže jone metalne nanočestice. Razdvojena naelektrisanja deluju se međusobno privlače, što deluje kao povratna sila i stvara oscilovanje s periodom T .

Preko ovog efekta se objašnjava npr. crvena boja koloidnih rastvora zlatnih nanočestica. Naime, kako veličina nanočestica raste, svetlost sve manje može da homogeno polarizuje nanočestice. Usled toga u Maksvelovim jednačinama koje opisuju interakciju elektromagnetskog talasa sa malom metalnom sferom dolaze do izražaja članovi višeg reda, koji imaju maksimume plazmonske rezonancije na nižim energijama. Zbog toga se pik plazmonske rezonancije sa porastom veličine nanočestica pomera ka većim talasnim dužinama i ujedno širi. Tako on zauzima opseg talasnih dužina na kojem se kod kristala zlata događa refleksija žute boje, dok je deo spektra na talasnim dužinama crvene

boje „van“ pika, pa je kod koloidalnih rastvora nanočestičnog zlata dominantno reflektovanje crvenog dela vidljive svetlosti [63].

Kada je veličina jedne nanočestice manja od De Brojeve talasne dužine nosilaca nanelektrisanja, elektroni i šupljine u njoj su prostorno ograničeni, te se formiraju električni dipoli i diskretni elektronski energetski nivoi [63]. Razmak između nivoa raste sa



Slika 3.7.2. Šematska ilustracija diskretnih elektronskih konfiguracija u kristalima, nanofilmovima, nanožicama i nanočesticama. Vidi se povećanje procepa između valentne i provodne zone sa smanjenjem dimenzija nanomaterijala.

smanjivanjem dimenzija čestice (slika 3.7.2.), a posledica ovakve zavisnosti gustine elektronskih stanja je da za svaki materijal postoji neka granična veličina ispod koje daljim smanjivanjem dolazi do značajnih promena fundamentalnih električnih i optičkih osobina, i to zato što

razmak između energetskih nivoa postaje preveliki za fononsku ekscitaciju na datoj temperaturi. Na datoј temperaturi, ovaj efekat je posebno izražen kod poluprovodnika u odnosu na metale i izolatore, odnosno javlja se pri većim dimenzijama nanočestica. Kod poluprovodnika optičke ekscitacije preko zabranjene zone snažno zavise od veličine zrna, čak i kad se sastoje od po 10000 atoma [63]. Energija zabranjene zone im je reda veličine nekoliko eV i raste sa smanjenjem veličine čestice. Zavisnost položaja apsorpcione ivice od dimenzija zrna se često koristi za određivanje veličina nanočestica. Primetna je i pojava nagiba krive optičke apsorpcije usled većeg uticaja statističke raspodele nanočestica u prahu. Kritična veličina čestica se može odrediti na osnovu hemijske prirode materijala, ali se dosta razlikuje od poluprovodnika do poluprovodnika, pa tako za *CuCl* iznosi 0.5 nm, za *PbSe* 46 nm, dok su za neka druga jedinjenja kritične dimenzije mnogo veće [64].

4. Metode sinteze halkogenidnih stakala

Elementi koji se obično koriste za proizvodnju halkogenidnih stakala (*S, Se, Te, Ge, Ga, As, Sb...*) pokazuju veliku različitost u svojim termičkim svojstvima. U tabeli 4.1. su izlistane vrednosti temperatura topljenja (T_m) i ključanja (T_b) ovih elemenata pod atmosferskim pritiskom [65]:

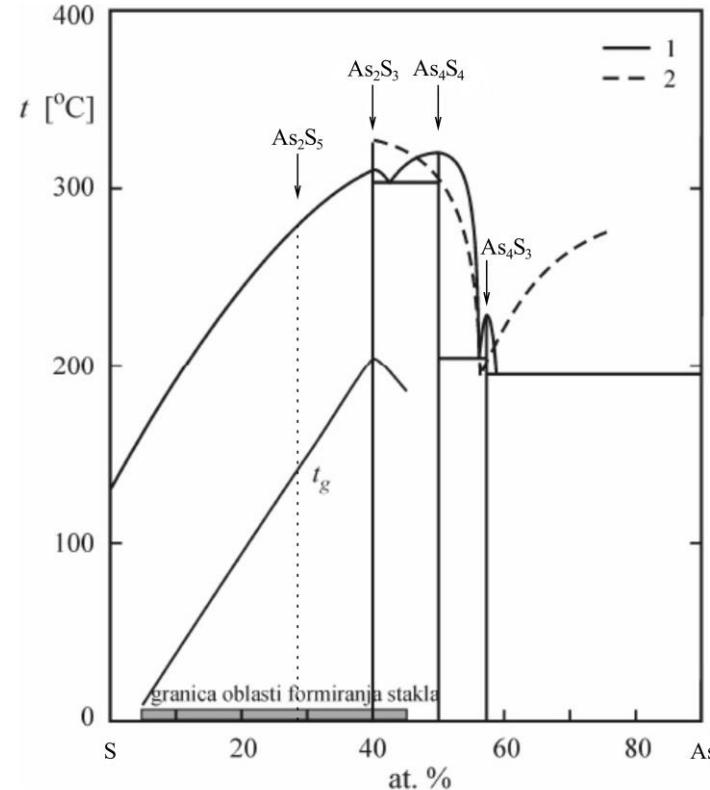
Tabela 4.1. Temperature topljenja (T_m) i ključanja (T_b) elemenata koji se obično koriste za pripremu halkogenidnih stakala.

Element	T_m (°C)	T_b (°C)
<i>S</i>	115.2	444.6
<i>Se</i>	221	685
<i>Te</i>	449.5	988
<i>Ge</i>	938	2833
<i>Ga</i>	29.7	2204
<i>As</i>		603 (sublimacija)
<i>Sb</i>	630.6	1587

Klasičan pristup sintezi stakala se zasniva na reakcijama pomenutih elemenata u tečnoj ili gasovitoj fazi, te je neophodno postizanje vrlo visokih temperatura. Zavisno od konkretnog sastava potrebne temperature za homogenizaciju halkogenidnih stakala se kreću od 600 do 1000 °C. Elementi koji se obično koriste u izradi halkogenidnih stakala imaju različite pritiske para [66]. Dok su pritisci para sumpora, selena ili arsena relativno visoki, pa su i oni jako lako isparljivi, galijum i germanijum imaju ekstremno niske pritiske para ispod 1000 °C. Stoga se u klasičnim metodama pripreme ovih stakala polazne supstance zatvaraju u izolovane sisteme, kako bi se osigurala pojava reakcija i izbegao eventualni gubitak materijala isparavanjem.

U toku sinteze se unutrašnja energija rastopa, rastvora ili gasovite faze ne smanjuje na minimum tokom ostakljavanja, pa se može reći da se radi o nekoj vrsti „zamrzavanja“ u

vremenu. Mogući su, naravno, i procesi u kojima supstance koje se obično nalaze u kristalnom stanju, iz rastopa (uz odgovarajuće uslove) prelaze u čvrsta tela neuređene unutrašnje strukture. Osnovni zadatak procesa sinteze je da spreči rast i samu pojavu klica kristalizacije, a uz to i da očuva homogeno i izotropno stanje rastopa u procesu hlađenja. Važan faktor formiranja i rasta staklastog stanja je brzina hlađenja, jer ona utiče na mogućnost formiranja kristalnih centara u uzorku. Mišljenja naučnika o uslovima ostakljavanja su podeljena, pa jedni smatraju da je pri sintezi neophodno potpuno odsustvo centara kristalizacije, dok je po drugima dovoljno da koncentracija ovakvih centara u uzorku bude manja od neke granične vrednosti. Zagrevanje polaznih supstanci se u opštem slučaju može obaviti na dva načina, kaskadno ili kontinualno. Prilikom kaskadnog zagrevanja se javljaju temperaturni platoi na kojima se rastop održava, određeni karakteristikama sastavnih elemenata željenog materijala. Grejanjem određenom brzinom i održavanjem materijala na određenim kritičnim temperaturama se postiže bolja interakcija sastavnih komponenti u cilju formiranja određenih strukturalnih jedinica, a uz to i veća homogenost rastopa koji se održava na kritičnoj temperaturi [67]. Kontinualni način zagrevanja je tehnički jednostavniji, ali zahteva naknadnu homogenizaciju dobijenog amorfognog materijala.



Slika 4.1. Dijagram stanja sistema $As - S$ sa prikazanom oblašću ostakljavanja i zavisnošću temperature ostakljavanja t_g od sastava. U legendi se broj 1 odnosi na referencu [68], a broj 2 na ref. [69].

Očigledno je da na mnoge fizičko-hemijske osobine sintetisanih stakala utiču i uslovi sinteze, pre svega maksimalna temperatura na kojoj se rastop održava, kao i brzina njegovog hlađenja. Stoga se mora obratiti pažnja na planiranje režima termičke obrade polaznih supstanci, uzimajući pri tome u obzir njihova svojstva i moguća jedinjenja koja one mogu formirati tokom čitavog procesa.

Najviše izučavani sistemi halkogenidnih stakala su sistemi $As - S$, čiji je ravnotežni dijagram predstavljen na slici 4.1. [68][69]. Strukture koje se mogu pojaviti prilikom sinteze ovih stakala se mogu videti na dijagramu i to su jedinjenja As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 i As_2S_5 . U oblasti formiranja stakla se nalaze As_2S_3 i As_2S_5 . Struktura ovih stakala je slojevita, pri čemu su rastojanja slojeva u As_2S_5 bliska onim u As_2S_3 . Struktura staklastog arsen trisulfida je slična građi auripigmenta koju on ima u kristalnom stanju. Drugim rečima, kratkodometna uređenost se za As_2S_3 pri prelazu kristal-staklo ne menja.

4.1. Sinteza CVS u zatvorenoj vakuumiranoj ampuli

Kao što je već pomenuto, polazni materijali za sintezu halkogenidnih stakala su veoma raznoliki po svojim fizičko-hemijskim osobinama, neki od njih vrlo lako isparavaju, dok su drugi dosta stabilni, pa postoji mogućnost da deo polaznih supstanci napusti posudu u kojoj se vrši sinteza pre reakcije u kojoj se formiraju poželjne strukturne jedinice. Pored toga, halkogenidna stakla su vrlo osjetljiva na kontaminaciju kiseonikom ili drugim nečistoćama. Da bi se ove pojave maksimalno moguće ograničile, sinteza halkogenidnih stakala se obično događa u zatopljenim kvarcnim ampulama [66].

Kao polazni materijali se obično koriste čiste elementarne komponente sa tipičnim čistoćama od 99.999 %, koji se odmeravaju u poželjnim količinama i stavljuju u kvarcnu cev zatvorenu na jednom kraju, a ona potom vakuumira. Kvarcna cev se prethodno mora očistiti posebnim hemikalijama i osušiti pod visokim temperaturama kako bi se izbegla

pojava nečistoća i vlage. Samo vakuumiranje se mora izvesti tako da neophodni polazni materijali ostanu u ampuli i nakon zatapanja i to u pravom odnosu, odnosno da ne dođe do slučajnog ispumpavanja materijala zajedno sa vazduhom. Istovremeno se npr. let lampom ili nekim drugim jakim izvorom toplore kvarcna cev sužava do potpunog zatapanja, nakon čega se odvaja od ostatka i time dobija vakuumirana ampula sa potrebnim supstancama. Kvarcna ampula se potom stavlja u ljuljajuću peć, gde je uloga ljuljanja da poveća homogenost i smanji vreme trajanja sinteze [70]. Nakon zagrevanja nekom od pomenutih tehnika, ampula se vadi i izlaže brzom hlađenju u vodi ili vazduhu, kako bi došlo do ostakljavanja rastopa, a kristalizacija bila izbegнута. Obično se ampula po vađenju iz ljuljajuće peći spušta u termički inertnu supstancu kao što je alumina. Ta supstanca upija toplotu i hlađi ampulu do momenta kad obe ne dospeju na istu temperaturu. Ta temperatura je viša od one u okruženju i pogodna za smanjenje mehaničkih naprezanja u materijalu pre konačnog „zamrzavanja“ strukture.

4.2. Mehanosinteza

Cena jednokratne upotrebe kvarcnih ampula u klasičnom pristupu sinteze ima značajan deo u ukupnoj ceni halkogenidnih stakala. Stoga se stalno razvijaju mnogi „alternativni“ metodi sinteze u kojima bi posude u kojima se formiraju stakla mogle da se upotrebljavaju više ili neograničeno mnogo puta. Pri tome je potrebno omogućiti uslove nekiseonične atmosfere ili vakuma, jer su halkogenidna stakla izuzetno podložna kontaminaciji kiseonikom tokom sinteze, kao i uslove postizanja i održavanja potrebne temperature.

Mehanosinteza se definiše kao tehnika obrade praha kojom se postiže dobijanje homogenih materijala iz smeša različitih prahova [71]. Mogu se razlikovati mehaničko legiranje (*mechanical alloying*, eng., MA) i mehaničko mlevenje (*mechanical grinding*, eng., MG). Razlika između ova dva tipa mehanosinteze je u prirodi praškaste smeše, pa

ukoliko se radi o elementarnim prahovima imamo MA mehanosintezu, a u slučaju mešavina prahova jedinjenja radi se o MG mehanosintezi.

U slučaju procesa mehanosinteze, aktivaciona energija potrebna za reakcije se materijalu predaje mehaničkim putem. Snažnim mlinovima sa velikim brzinama mlevenja opremljenim posudama i kuglicama za mlevenje se postiže iskorišćavanje te mehaničke energije. Dostupni su razni tipovi mlinova (planetarni kuglični mlinovi, mlinovi za mrvljenje, ljljajući mlinovi, mlinovi sa noževima...), a razni materijali mogu biti korišćeni za pravljenje kuglica i posuda za mlevenje (čelik, alumina, cirkonijum-oksid, ahat, volfram-karbid...).

Sam proces mehanosinteze se započinje mešanjem polaznih materijala u odgovarajućim odnosima i ubacivanjem mešavine u mlin zajedno sa prenosiocem samog procesa mlevenja (u opštem slučaju čeličnih kuglica). Sudarima kuglica-prah-kuglica postižu se neprestane reakcije između elemenata, njihovo uzastopno sjedinjavanje i razbijanje na delove. Čitav proces traje prethodno odabranu dužinu vremena, a u opštem slučaju sve dok se ne postigne stabilno stanje u kom svaka čestica praha ima sastav odnosa jednakih odnosima elemenata u polaznom prahu [66]. Važni parametri mehanosinteze su:

- stanje polaznih materijala
- posuda za mlevenje
- prenosilac samog mlevenja (kuglica ili tučak)
- brzina i vreme trajanja mlevenja
- atmosfera
- temperatura mlevenja
- mogući reagensi za kontrolu procesa

Mehaničko legiranje se lako može prenosi sa laboratorijskog nivoa na industrijski, a uz to ima mnoge vrlo povoljne osobine, kao što je pomeranje granica rastvorljivosti, ufinjavanje dimenzija čestica do nanometarske skale, mogućnost sintetisanja kako kristalnih i kvazikristalnih tako i amorfnih (staklastih) faza, kao i pretvaranja uređenih faza u

neuređene. Kako je oprema za ovakav metod sinteze na laboratorijskom nivou relativno jeftina, a mogućnosti raznolike i široke, mehanosinteza se često koristi za proučavanje i pronalaženje novih vrsta materijala [66].

Još 1983. godine su Koh (*Koch*) i saradnici proučavali amorfizaciju legura mehaničkim legiranjem elementarnih metalnih prahova [72]. U rasporedima difrakcionih maksimuma dobijenih x-zračenjem uočene su jake sličnosti metalnih stakala dobijenih mehanosintezom i onih sintetisanih klasičnim metodama brzog hlađenja rastopa. Od tada su uloženi veliki napori u proučavanje principa sinteze amorfnih materijala mehaničkim putem, mada je svega par istraživanja pokazalo uspešno dobijanje amorfnih halkogenidnih materijala [73-79], i to jedinjenja sistema *Ga – Se*, *Ge – Se* i *Ge – GeSe*. Pri tome je važno napomenuti da su se ova istraživanja ograničila na osobine prahova, a ne na sintetisanje balk uzoraka. Mehanizam amorfizacije mehanosintezom nije još potpuno objašnjen, ali postoje dva modela kojima se opisuje: model tečnog kaljenja (*liquid quenching*, eng., LQ) i model reakcije amorfizacije čvrstog stanja (*solid state amorphization reaction*, eng., SSAR) [80].

LQ model podrazumeva parcijalno topljenje čestica praha usled sudara tučka i posude ili kuglica mlina, praćeno ultra-rapidnim kaljenjem. Deformacija čestica zarobljenih u sudarima uzrokuje lokalne poraste temperature, koji rezultuju lokalnim topljenjem praha. Otopljeni sloj koji se formira na ovaj način vrlo brzo očvršćava dissipacijom toplote u hladnije delove čestice. Ponavljanjem ovog procesa se formira amorfni prah. Međutim, teorijske brzine hlađenja koje implicira ovaj model (do 10^6 K/s) ne odgovaraju uobičajenim eksperimentalnim uslovima. Čak iako je praktično neizvodljivo merenje promene temperature tokom sudara, teorijski proračuni su pokazali da su maksimalne promene temperature u toku sudara od svega par stotina kelvina [81], što je u opštem slučaju nedovoljno za uzrokovanje topljenja čestica. Sve ovo je ukazalo na činjenicu da LQ model nije adekvatan za objašnjavanje rezultata mehanosinteze, te je razvijen model SSAR koji bi trebao da objasni amorfizaciju na temperaturama mnogo nižim od T_g konkretnog materijala.

Model SSAR predlaže postojanje finih hemijskih reakcija među elementima praškaste mešavine, takvih da su posebno zastupljene kod elemenata sa dosta različitim atomskim radiusima i velikim međusobnim hemijskim afinitetima. Ove razlike u radiusima uzrokuju velike razlike u stepenima međusobnih hemijskih difuzija elemenata, što kinetički onemogućava formiranje stabilnih kristalnih jedinjenja u korist staklastih [66].

4.3. Termo-mehanička sinteza HSP

U procesu traženja što jednostavnijih i isplativijih metoda sintetisanja staklastih materijala, došlo se i do ideje o kombinovanju toplotne obrade i delovanja visokih pritisaka na polazne materijale, a sve u cilju stvaranja amorfnih supstanci. 2014. godine su Kalvez (*L. Calvez*) i saradnici (*Han (X. H. Zhang)*, *Huber (M. Hubert)*, *Dulezir (G. Delaizir)*) prijavili patent u Sjedinjenim Američkim Državama o novom procesu dobijanja stakala i staklastih keramika koje su optički transparentne u infracrvenoj oblasti elektromagnetskog spektra [82]. Njihov proces uključuje korak amorfizacije mehanosinteza polaznog praha koji sadrži barem jedan metalni element i barem jedan halkogenidni element, čime se omogućuje formiranje amorfног praha, zatim korak tople densifikacije u kalupu prethodno zadatih dimenzija, čime se može dobiti staklo. Naknadno ili u toku same densifikacije je moguće izvesti dodatno zagrevanje na temperature na kojim se deo stakla prevodi iz amorfног u kristalno stanje, čime se nakon hlađenja može dobiti staklo-keramika.

Autori ovog rada navode mnoge nedostatke koje konvencionalne metode sinteze povlače sa sobom. Među njima su i velika potrošnja energije, velike mogućnosti neuspela usled lomljenja kvarcne ampule ili samog uzorka i poremećaja stehiometrijskog odnosa tokom vakuumiranja. Zatim, tu su i ograničenja koja stvara sama kvarcna ampula u vidu ograničavanja brzine hlađenja usled svoje niske toplotne provodljivosti, kao i ograničavanja dimenzija konačnog uzorka, budući da za prevelike radijuse ampule njeni zidovi mogu izazvati delimičnu kristalizaciju uzorka. Proces koji su predložili autori se

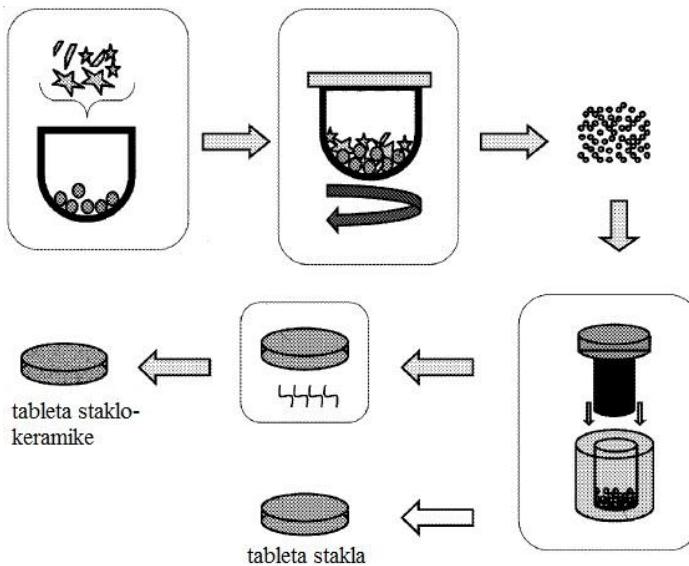
zasniva na mehaničkoj obradi na ambijentalnoj temperaturi i potonjoj topotnoj obradi, pa je mnogo manje zahtevan, a uz to i isplativiji od prethodno pomenutog [82].

Kalvez i saradnici su kao polazne materijale koristili barem jedan element iz grupe koja se sastojala od *Ge*, *As*, *Sb*, *Ga*, *Sn* i *In* i to u udelu od 0 do 35 mol% i barem jedan element od halkogenidnih *S*, *Se* i *Te* u udelu između 40 i 90 mol%. Ovakvi inicijalni elementi su omogućili proizvodnju stakala i staklo-keramika za upotrebu u vidu komponenata optoelektronskih naprava, npr. infracrvenih sočiva. Uz polazne elemente dodavane su i primešene i to retke zemlje (*Er*, *Nd*, *Dy*, *Yb*, *Tm*, *Gd*, *Tb*, *Ce*, *Pr* ili *Sm*) u udelima od 0 do 15 mol%, alkalo-halidi (*CsX*, *KX*, *NaX* ili *LiX*; *X* je bar jedan atom *Cl*, *Br*, *I* ili *F*) sa udelima od 0 do 60 mol% i metali (*Cu*, *Bi*, *Pb*, *Cd*, *Cr* ili *Ag*) sa udelima između 0 i 20 mol%, što je omogućilo primenu konačnih stakala kao aktivnih optičkih komponenti poput optičkih pojačivača ili laserskih izvora [82].

Topla densifikacija je vršena na više načina, od kojih je najjednostavniji uniaksijalno presovanje, a alternativni metodi su izostatičko presovanje i sinterovanje varničnom plazmom (*Spark Plasma Sintering*, eng., SPS).

Polazni materijal se u vidu praha ili krupnijih uzoraka ubacuje u pogodno izabrani mlin radi mehaničke obrade i to u proračunatom stehiometrijskom odnosu koji odgovara ciljanom hemijskom sastavu konačnog proizvoda. Autori su koristili planetarni kuglični mlin sa posudama i kuglicama od volfram-karbida, čiji cilj nije bila isključivo promena veličine čestica, već amorfizacija praha, odnosno promena same kristalografske strukture smeše polaznih elemenata. Čitav proces se odvija na ambijentalnoj temperaturi, odnosno zasniva se u potpunosti na upotrebi mehaničke energije. Potom se prah odmerava tako da odgovara dimenzijama kalupa u kome bi trebalo da dođe do tople densifikacije (sinterovanja) [82]. Unutar kalupa se prah dovodi do temperature ispod temperature topljenja T_m glavnih elemenata smeše, a potom jednoosno pritiska određenim pritiskom preko hidraulične prese, kako bi se izazvalo stvaranje veza između čestica bez dozvoljavanja podizanja temperature do tačke topljenja početnih elemenata. Tačnije,

prethodno pripremljeni prah se zagreva određeni period vremena (reda veličine nekoliko sati) na temperaturu densifikacije T_d koja je iznad temperatura ostakljavanja, a koja se određuje na osnovu traženog hemijskog sastava konačnog materijala. Konačni oblik



dobijenog staklastog materijala je određen oblikom kalupa u kojem se odvija presovanje. Ukoliko se teži ka dobijanju staklo-keramike, potrebno je izvesti i još jedan poslednji korak u procesu, a to je zagrevanje staklene tablete na temperaturu keramizacije T_c , koja je viša od temperature ostakljavanja, ali niža od temperature densifikacije. Uzorak se na toj temperaturi održava više sati ili više desetina časova u zavisnosti od željene veličine i

Slika 4.3.1. Šema procesa sinteze stakla i staklo-keramike termo-mehaničkom metodom. Gornja polovina slike prikazuje amorfizaciju praha u rotirajućem kugličnom mlinu, donja toplu densifikaciju do staklaste forme i eventualnu naknadnu termičku obradu za staklo-keramiku.

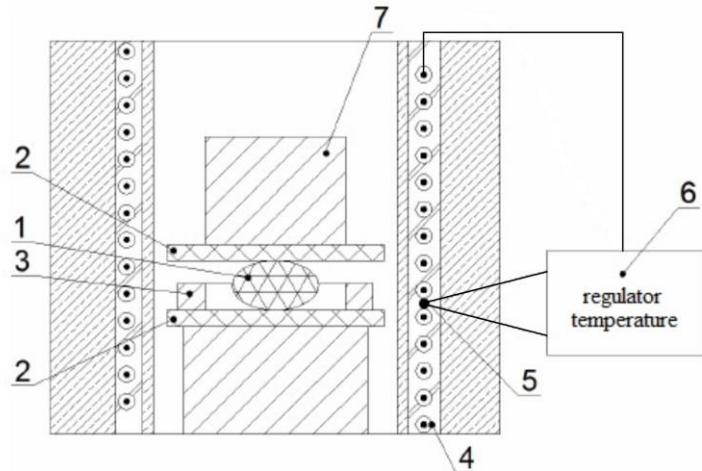
brojnosti kristala unutar zapreme staklo-keramike. Čitav proces je predstavljen šematski na slici 4.3.1. [82]. Staklo-keramika ima isti hemijski sastav kao staklo od kojeg se formira, s tim što je u njemu došlo do parcijalne kristalizacije, odnosno ono ima amorfnu matricu stakla sa homogeno raspoređenim kristalima, čije dimenzije u opštem slučaju ne prelaze $1 \mu\text{m}$.

2013. godine su Turjenica (*I.I. Туряница*), Kozusenok (*O.B. Козусенок*) i Čičura (*I.I. Чичура*) objavili u Užgorodu rad o novoj metodi pravljenja optičkih elemenata u vidu pločica halkogenidnog stakla, zasnovanoj na termo-mehaničkoj obradi materijala [83]. Budući da su danas optoelektroniski sistemi zasnovani na raznim elementima od amorfnih materijala potpuno ravnopravni klasičnim sistemima koji rade isključivo putem električnih signala i to kako u performansama tako i u ceni, a mnogim pravcima ih i prevazilaze, autori su težili nalaženju pristupačnije i pogodnije metode formiranja optičkih elemenata u

odnosu na konvencionalne. Autori su obrađivali halkogenidna stakla sistema $As - Se$. Na osnovu ranijih istraživanja težili su optimalnoj debjini senzorskih optičkih elemenata između 0.3 i 0.5 mm. Konvencionalne tehnike dobijanja staklastih optičkih elemenata se uglavnom svode na poliranje uzoraka dobijenih sintezom u vakuumiranoj kvarcnoj ampuli, što sve oduzima puno vremena, a ima i mnoge druge nedostatke. U ovoj metodi se koristi osobina amorfnih poluprovodnika da im sa porastom temperature viskoznost opada, pa je moguće oblikovanje zrna stakla zagrejanih na temperaturu blisku temperaturi razmekšavanja T_g u pljosnati oblik presovanjem između dve ploče kvarcnog stakla, liskuna ili direktno na optička vlakna. Optički elementi dobijeni na ovaj način se formiraju na optičkim vlaknima poprečnog preseka od 0.1 do 0.8 mm² [83].

Šematski prikaz procesa se može videti na slici 4.3.2. [83]. Zrno stakla tačno određene veličine se postavlja na liskunski ili stakleni supstrat u sredinu kalibrisanog čeličnog prstena kojim se određuje debljina osetljivog optičkog elementa. Preko zrna se stavlja sličan supstrat sa opterećenjem od oko 10^3 N, s tim što veličina opterećenja zavisi od

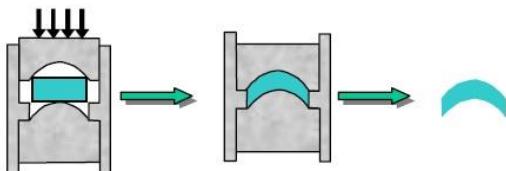
željene debljine optičkog elementa. Ovakva polazna konstrukcija se stavlja u električnu peć i zagревa brzinom od 0.5 ± 0.1 °C/min do neophodne temperature bliske T_g upotrebljenog sastava. Nakon 10 do 15 min. zagrevani uzorak omekšava, pa se pod uticajem применjenog pritiska i temperature širi u oblik pločice dimenzija određenih čeličnim prstenom. Na prstenu postoji otvor kroz koju višak materijala može da izade.



Slika 4.3.2. Šema postavke za dobijanje osetljivih elemenata od temperaturno osetljivih optičkih vlakana halkogenidnih stakala. 1) izmereno zrno stakla, 2) pločica liskuna ili stakla, 3) čelični prsten, 4) električna peć, 5) termopar, 6) regulator temperature i 7) opterećenje.

Pokazalo se da se ovom metodom mogu dobiti sasvim funkcionalni i efikasni optički elementi.

U slučaju da je potrebno formirati sočiva od halkogenidnih stakala, moguće je sklopiti posebne kalupe želenog oblika i potom formirati staklaste uzorke, kao što se vidi na šemici sa slike 4.3.3. [84]. Oblikovanje u kompleksne optičke komponente kalupljenjem



Slika 4.3.3. Pravljenje optičkih elemenata potrebnog obliku kalupljenjem.

je jedna od velikih prednosti stakala u odnosu na kristalne materijale, a od posebnog značaja je za halkogenidna stakla, jer je u slučaju da se njihova sočiva koriste isključivo za termalno snimanje (imidžing) neophodno da imaju asfero-difraktivne površine. Staklo se stavlja u

kalup odgovarajuće površine (sferne, asferne ili asfero-difraktivne) i zatim zagreva na temperaturu razmekšavanja nakon čega se na gornji deo kalupa primeni pritisak. Staklo će poprimiti površine kalupa i nakon brzog hlađenja dobija se gotov optički element.

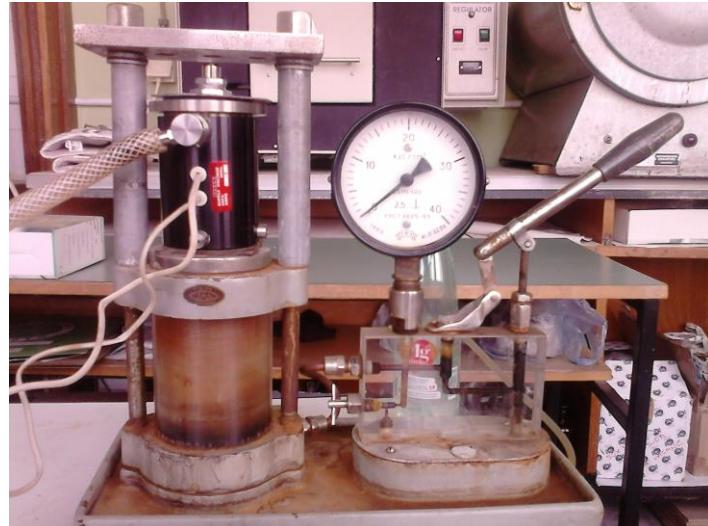
4.4. Sinteza stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(R_2O_3)_x$

U ovom radu je sinteza vršena na termo-mehanički način, odnosno zasnovana je na mehaničkom obrađivanju balka staklastog arsen-sulfida (As_2S_3) i ravnomernog mešanja osnovne matrice i dodatih primesa neodimijum-oksida (Nd_2O_3) i samarijum-oksida (Sm_2O_3), a potom i tople densifikacije u za to predviđenom kalupu.

Mehanička obrada polaznog materijala je vršena u ahatnom tarioniku sa pistilom i to sa više različitih vremena trajanja same mehaničke obrade (od po 1 min, 10 min i 30 min), tako da se polazni materijal ravnomerno usitjavao do isteka predviđenog perioda vremena. Prethodno je sam materijal precizno odmeren na digitalnoj vagi i u skladu sa željenim stehiometrijskim odnosom, tj. za uzorke dopirane neodimijum-oksidom (Nd_2O_3)

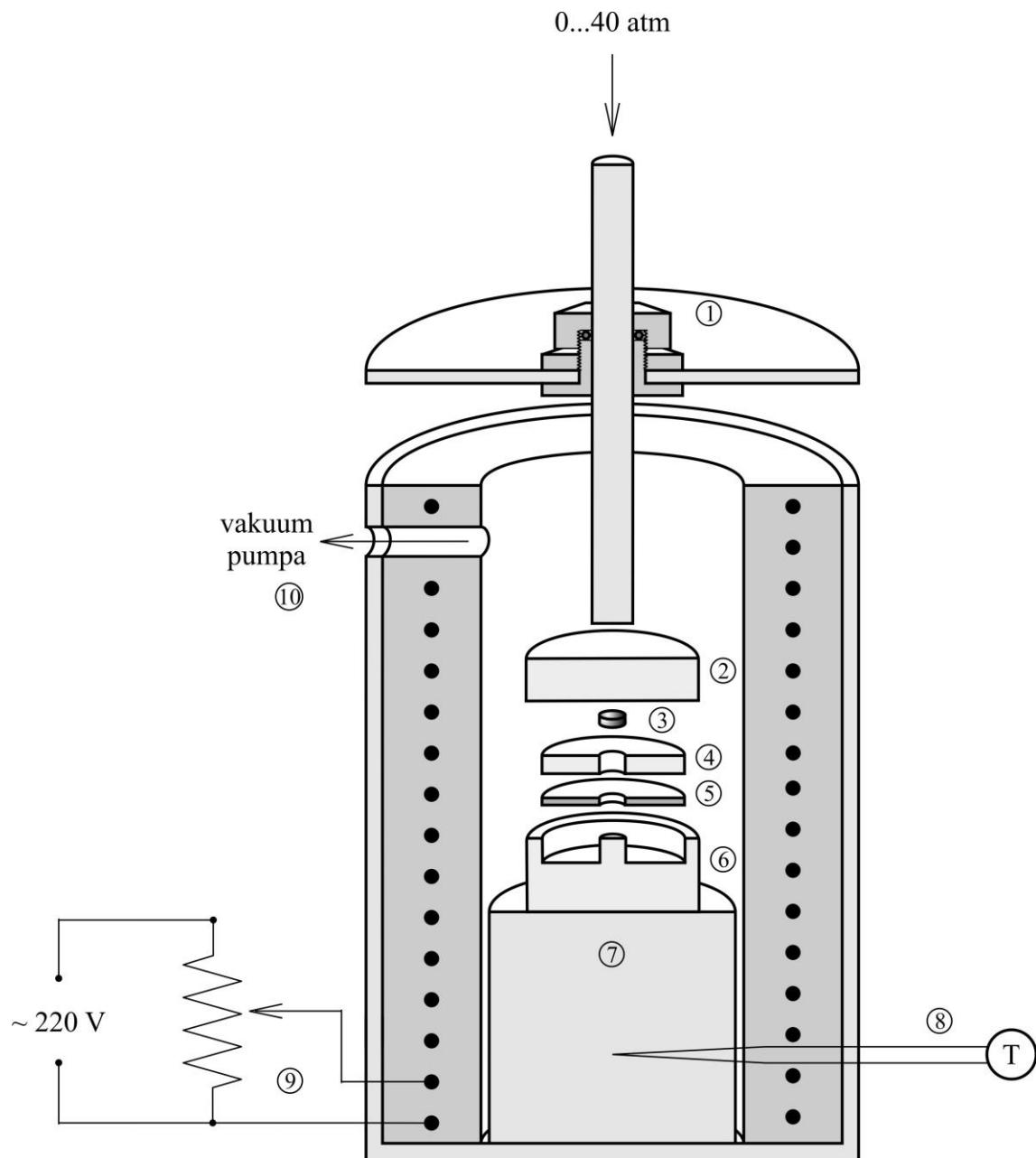
u različitim koncentracijama $(As_2S_3)_{100-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.7$ i 2) i samarijum-oksidom (Sm_2O_3) ($(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$) tako što su preračunate potrebne mase arsen-sulfida i neodimijum-oksida ili samarijum-oksida za traženi atomski ideo.

Potom je dobijeni prah stavljан u za to predviđen čelični kalup, a on opet u čeliju za grejanje. Čelija je vakuumirana, a grejač u njoj podešavan najpre na voltažu od 100 V , a zatim $\geq 200\text{ V}$ u zavisnosti od potrebne brzine grejanja. Fotografija realne aparature je predstavljena na slici 4.4.1., a na slici 4.4.2. je detaljna šema unutrašnjosti čelije u koju je stavljан uzorak.



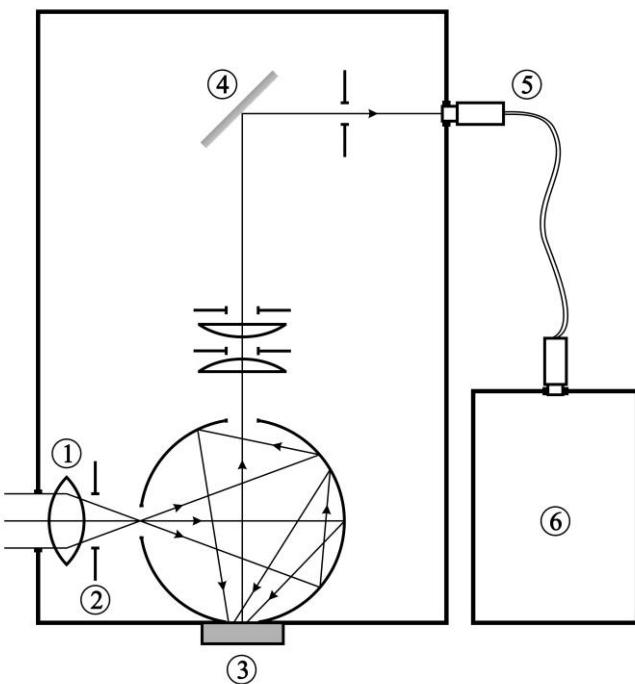
Slika 4.4.1. Deo aparature korišćene za termo-mehaničku sintezu stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(Nd_2O_3)_x$.

Pripremljeni prah polaznog materijala se spuštao u kalup sklopljen na sledeći način: u donji deo kalupa (6) (slika 4.4.2.) se spušta gumica (5), na nju disk nosač (4), u otvor diska uzorak (3) i preko svega toga gornji deo kalupa (2). Presovanje se vršilo hidrauličnom presom koja omogućava pritiske do 40 atmosfera. Presa deluje na šipku koja prolazi kroz tako konstruisan otvor na poklopcu čelije (1) da je nemoguće ulaženje spoljašnjih gasova u vakuum čelije, koji se ostvaruje vakuum pumpom kroz za to predviđen izlaz (10). Brzina zagrevanja se kontroliše kolom sa autotransformatorom (9), a trenutna temperatura se određuje termoparam (8) koji meri temperaturu podloge (7).



Slika 4.4.2. Šema aparature korišćene za termo-mehaničku sintezu stakala sistema $(As_2S_3)_{100-x}(Nd_2O_3)_x$: 1) poklopac čelije sa šipkom koja prenosi pritisak, 2) gornji deo kalupa, 3) uzorak, 4) nosač uzorka, 5) tanka gumica, 6) donji deo, 7) podloga, 8) termopar, 9) kolo sa autotransformatorom priključenim na izvor od 220 V koje napaja grejač u čeliji, 10) izlaz ka vakuum pumpi.

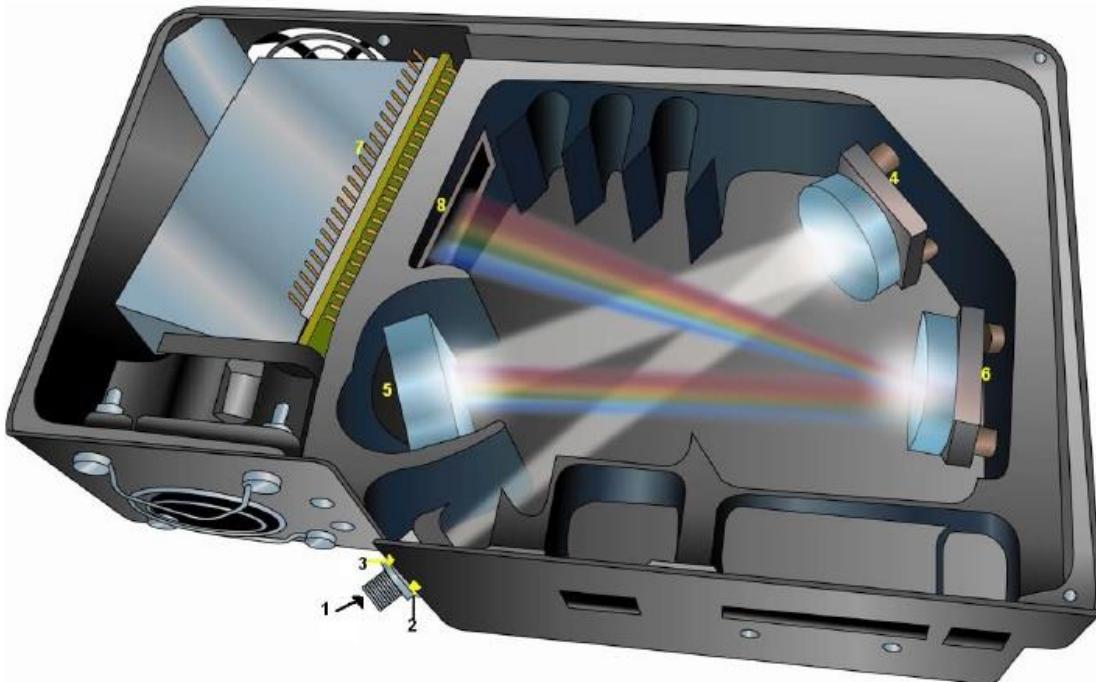
Sama sinteza se odvija tako što se uzorak smešten u kalup najpre zagreva određenom brzinom do ciljane temperature. Zagrevanje se započinje na nižem naponu (odnosno manjom brzinom) kako bi zagrevanje materijala bilo ravnomerno po čitavoj njegovoj zapremini. Pri tome je vakuum pumpa svo vreme aktivna, pa unutar čelije nema spoljašnje atmosfere tj. gasova koji bi mogli reagovati sa polaznim materijalom. Nakon što se uzorak zgreje na traženu temperaturu ona se održava autotransformatorom dok ne dođe do stabilizacije. Da je do stabilizacije došlo se može zaključiti iz toga što se temperatura ne menja u nekom intervalu vremena, nakon kojeg se može nastaviti sa preparacijom. Nakon postignute stabilizacije se pristupa densifikaciji hidrauličnom presom, nakon kojeg se isključuju i vakuum pumpa i grejač, te azbestnim rukavicama čelija vadi iz prese i otvara, a iz nje brzo vadi kalup s uzorkom kako bi se naglim hlađenjem na vazduhu sprečila moguća kristalizacija i uzorak ostaklio. Nakon sinteze se staklasta tableta može zadržati unutar diska ili izvaditi iz njega u zavisnosti od potreba dalje karakterizacije.



Slika 4.4.3. Šema postavke za snimanje difuzno-refleksionih spektara dobijenih uzoraka: 1) sočivo, 2) blenda, 3) uzorak, 4) ogledalo, 5) svetlovod, 6) *Ocean Optics* detektor QE65000.

komponentama, kao i putanjom upadnog zračenja kroz spektrometar.

Spektri difuzne refleksije su snimani detektorom QE65000 kompanije *Ocean Optics*, pri čemu je postavka za merenje difuzno-refleksionih spektara bila realizovana preko fotometrijske kugle (slika 4.4.3.). Kako bi bio ostvaren uslov odsustva transparencije ($R = R_{\infty}$), dobijeni uzorci su se grubo mleli nakon čega im je dodavan kalijum-bromid (KBr). Dobijeni prah je potom blago presovan u pogodan oblik tablete. Sam korišćeni detektor je šematski prikazan na slici 4.4.4. sa svojim



Slika 4.4.4. Šema QE65000 spektrometra: 1) SMA konektor, 2) ulazna pukotina, 3) filter, 4) kolimišuće ogledalo, 5) rešetka, 6) fokusirajuće ogledalo, 7) detektor sa osvetljenjem sa zadnje strane i termoelektričnim hlađenjem, 8) odsecajući detektor sa OFLV filterom.

SMA konektor (slika 4.4.4., 1) povezuje svetlovod sa spektrometrom. Ulagana pukotina (2) je taman komad materijala sa pravougaonom aperturom, koji se nalazi direktno iza SMA konektora. Veličina aperture određuje količinu svetlosti koja ulazi u spektrometar i kontroliše spektralnu rezoluciju. Filter (3) ograničava upadno zračenje na predodređeni opseg talasnih dužina. Kolimišuće ogledalo (4) fokusira upadno zračenje ka rešetci spektrometra (5). Svetlost prolazi kroz SMA konektor, pukotinu i filter i zatim se odbija od kolimišućeg ogledala ka rešetci, na kojoj dolazi do difrakcije svetlosti i njenog potonjeg odbijanja ka fokusirajućem ogledalu (6). Fokusirajuće ogledalo svetlost reflektovanu sa rešetke usmerava ka detektoru. Detektor osvetljen sa zadnje strane (7) prikuplja zračenje po čitavoj visini lika ulazne pukotine, dok odsecajući detektor sa OFLV filterom (*Variable Longpass Order-sorting Filter*) (8) eliminiše nepoželjne efekte.

Podaci se prikupljaju u računar i prikazuju u programu *SpectraSuite Spectrometer Operating Software*, preko koga je moguća kontrola parametara spektrometra.

5. Rezultati

U ovom radu je ukupno urađena 21 sinteza, kako uzoraka čistog arsen-sulfida (As_2S_3) tako i uzoraka dopiranih neodimijum-oksidom (Nd_2O_3) u različitim koncentracijama ($As_2S_3_{1-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0.002, 0.004, 0.005, 0.007$ i 0.02)) i samarijum-oksidom (Sm_2O_3) ($(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$).

Proučavan je uticaj različitih faktora preparacije uzoraka prvenstveno na njihove optičke osobine. Rezultati ove analize mogu se podeliti na:

1. one vezane za zavisnost od vremena mehaničke obrade polaznog materijala,
2. one koji opisuju zavisnost optičkih svojstava od temperature densifikacije i
3. one koji se bave zavisnošću od koncentracije primesa.

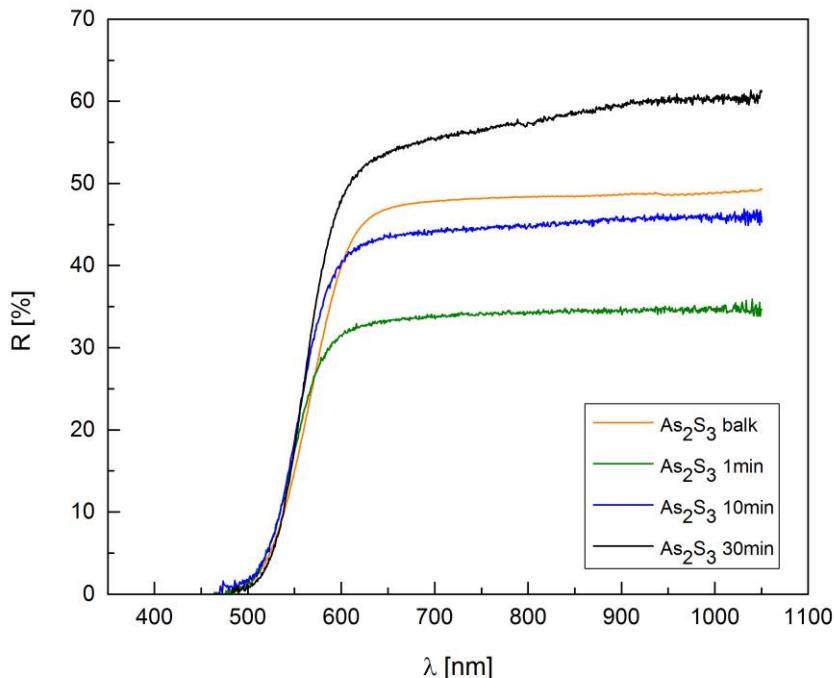
Cilj ovog rada je razvijanje metode preparacije amorfnih halkogenida koja bi dozvoljavala dodavanje oksidnih primesa, budući da je to nemoguće pri sintezi u kvarcnim ampulama. Teži se ka takvom ugrađivanju oksida retkih zemalja da atomi kiseonika ostaju u prvoj koordinacionoj sferi atoma retke zemlje. Zadatak rada je postizanje optimalizacije metode u vidu minimalnog potrebnog vremena mlevenja i opsega temperatura u kojem je preparacija uspešna. Biće proučen i uticaj koncentracije primesa na širinu optički zabranjene zone, ali i na izgled samih kriva difuzne refleksije. Snimljeni su difuzno-refleksioni spektri dobijenih uzoraka i na osnovu njih biće predstavljena analiza rezultata.

5.1. Vreme mehaničke obrade

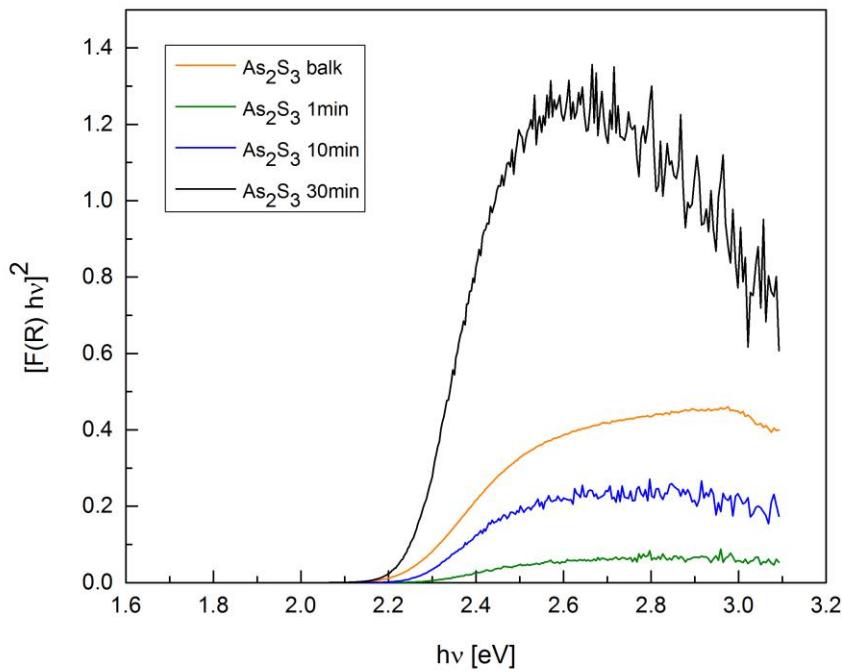
U cilju proučavanja uticaja vremena mehaničke obrade polaznog materijala, najpre su snimani refleksioni spektri uzoraka istog hemijskog sastava, ali presovanih nakon različitih vremena mlevenja.

Korišćeni program (*SpectraSuite Spectrometer Operating Software* kompanije *Ocean Optics*) je omogućio istovremeno snimanje zavisnosti Kubelka-Munkovih funkcija od talasne dužine, pa su ti podaci potom preračunati i predstavljeni u transformisanim spektrima u cilju nalaženja vrednosti energija optički zabranjene zone za svaki dobijeni uzorak.

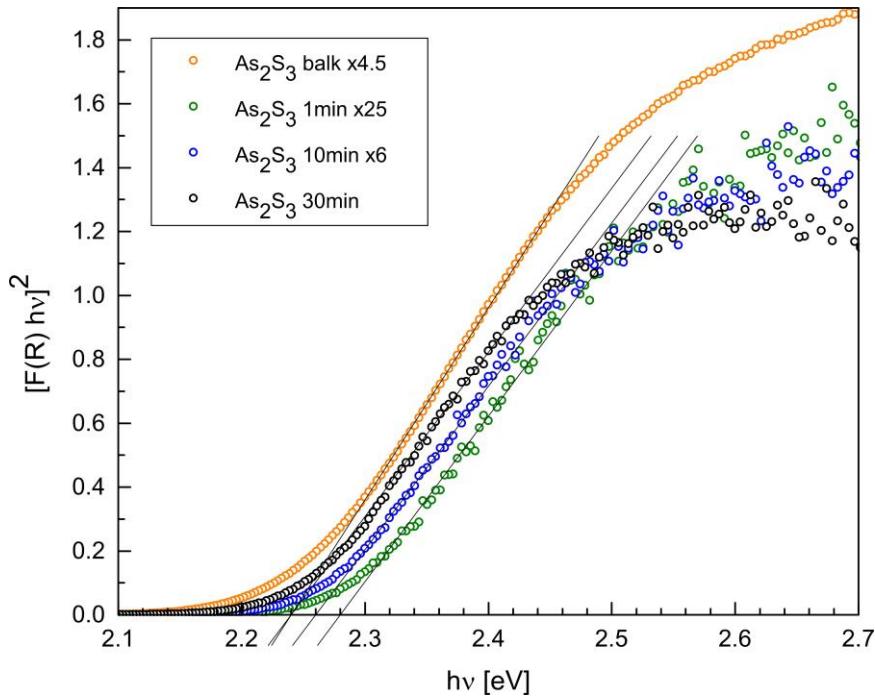
Na slikama 5.1.1.-5.1.16. su prikazane zavisnosti difuzne refleksije od talasne dužine ($R(\lambda)$), transformisani Kubelka-Munkovi spektri refleksije, tj. krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od hv , njihovi ubliženi prikazi sa ekstrapolacijama linearnih delova kriva i zavisnosti energija optički zabranjene zone od vremena mehaničke obrade za uzorce arsen-sulfida (As_2S_3) presovane na temperaturi od $T \approx 215^\circ C$ i primesne uzorce ($As_2S_3_{1-x}(Nd_2O_3)_x$) sa koncentracijama $x = 0.002, 0.005$ i 0.02 presovane na temperaturama $T = 213^\circ C, 230^\circ C$ i $234^\circ C$, respektivno. Transformisani Kubelka-Munkovi spektri su rađeni prema jednačini (3.27). Na nekim graficima su vrednosti podataka umnožene radi preglednijeg uporednog prikaza dobijenih kriva.



Slika 5.1.1. Spektar difuzne refleksije za balk i uzorce As_2S_3 presovane na temperaturi od $T \approx 215^\circ C$ i sa vremenima mlevenja od 1 min, 10 min i 30 min.



Slika 5.1.2. Transformisani Kubelka-Munk spektri refleksije za balk i pripremljene uzorke As_2S_3 presovane na temperaturi od $T \approx 215$ °C i sa vremenima mlevenja od 1 min, 10 min i 30 min.



Slika 5.1.3. Уближене криве зavisности $[F(R_\infty)h\nu]^2$ од $h\nu$ са екстраполацијама линеарних делова крива за балк As_2S_3 и узорке As_2S_3KBr пресоване на температури од $T \approx 215$ °C и са временима млења од 1 мин, 10 мин и 30 мин.

Arsen-sulfidi su presovani na temperaturi od $T \approx 215^\circ\text{C}$, koja je odabrana jer je blizu temperature ostakljavanja za As_2S_3 [6].

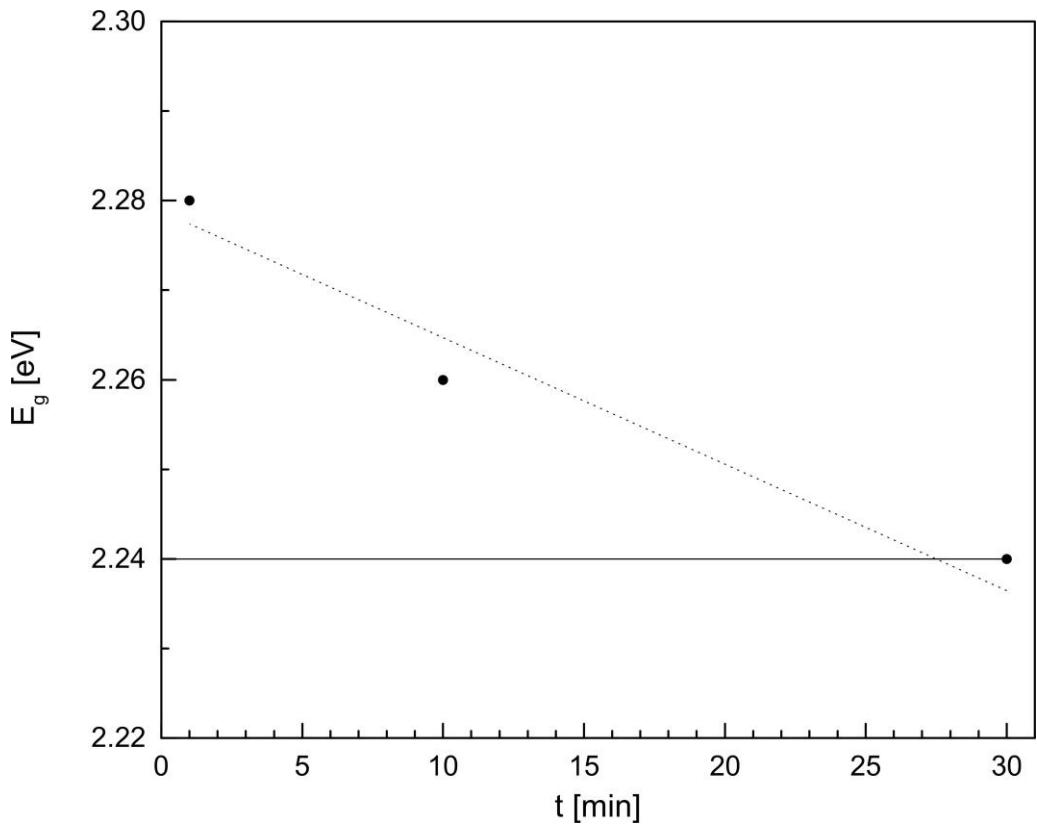
Na slici 5.1.1. se može videti da je dugotalasni deo (iznad 600 nm) krive za balk arsen-sulfida horizontalan, odnosno da je refleksija konstantna u tom delu elektromagnetskog spektra. Uzorak mleven 1 min ima refleksionu krivu koja je formom jednaka onoj balka, međutim, već kod uzorka mlevenog 10 min se nazire pojava blagog nagiba dugotalasnog dela krive, dok je kod uzorka mlevenog 30 min ona očigledna. Nedostatak konstantne refleksije za velike talasne dužine ukazuje na mogućnost pojave nanočestičnih osobina, odnosno na to da deo čestica praha poprima dimenzije nanomaterijala. Posmatranjem difuzno-refleksionih spektara nanoprahova uočava se sličan nagib refleksionih kriva [63], a on se može objasniti opadanjem ogledalske refleksije i maksimizovanjem rasejanja svetlosti na materijalu, usled smanjivanja veličina njegovih čestica na red veličine talasne dužine svetlosti.

Ako se pogledaju slike 5.1.2. i 5.1.3., vidi se jasno pomeranje apsorpcione ivice. Uporednim posmatranjem snimljenih spektara balka i uzorka As_2S_3 mlevenih 1 min, 10 min i 30 min i presovanih na oko 215°C , dobijene su fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.1.1.:

Tabela 5.1.1. Vrednosti energija zabranjene zone i vremena mehaničke obrade balka i pripremljenih uzoraka As_2S_3 densifikovanih na $T \approx 215^\circ\text{C}$.

Materijal	As_2S_3			
t [min]	balk	1	10	30
E_g [eV]	2.240(1)	2.280(2)	2.260(1)	2.240(1)

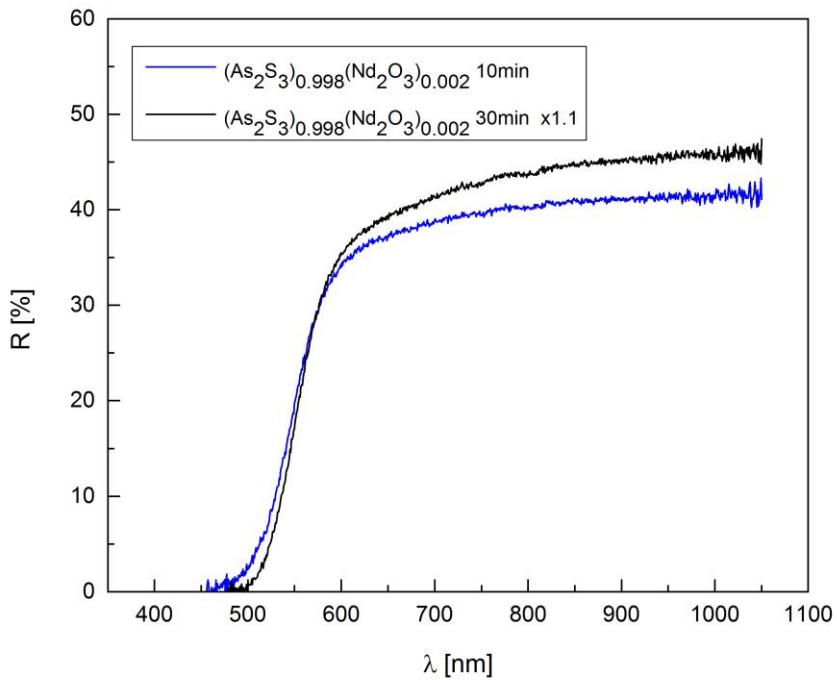
Na osnovu njih je na slici 5.1.4. predstavljena zavisnost vrednosti energija zabranjene zone ovih uzoraka arsen-sulfida od vremena mehaničke obrade.



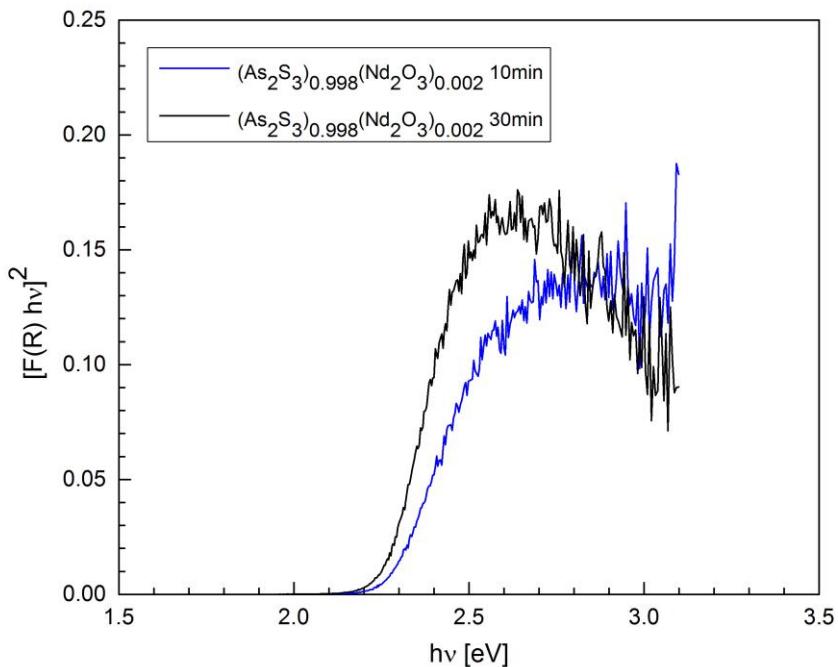
Slika 5.1.4. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzoraka arsen-sulfida mehanički obradivanih 1 min, 10 min i 30 min i presovanih na 215 °C od vremena mehaničke obrade. Isprekidana linija je pomoćna, a puna linija obeležava nivo na kojem je energija optički zabranjene zone balka arsen-sulfida.

Sa slike 5.1.4. se može zaključiti da je kod ovih uzoraka energija optički zabranjene zone opadala sa porastom vremena mehaničke obrade (isprekidana linija).

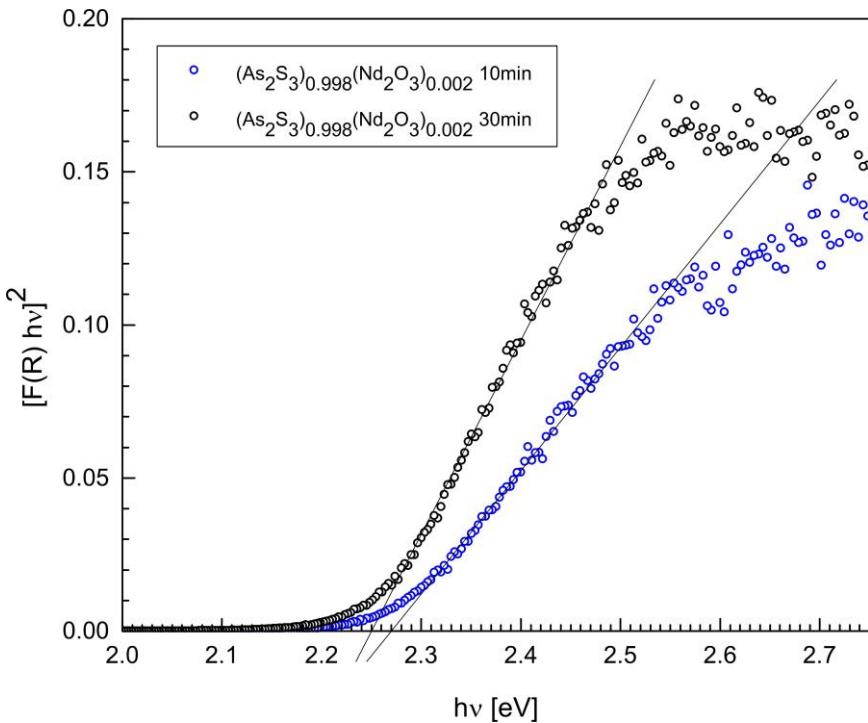
Sa vremenom mlevenja od 30 min pripremljeni uzorci imaju jednaku širinu optički zabranjene zone kao i balk arsen-sulfida - puna linija na slici 5.1.4. predstavlja nivo energije optički zabranjene zone za balk arsen-sulfida. Iz ovoga se može zaključiti da je optimalno vreme mlevenja 30 min.



Slika 5.1.5. Spektri difuzne refleksije za uzorke $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.998}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.002}$ presovane na temperaturi $T \approx 213$ °C i mehanički obradivane 10 min i 30 min.



Slika 5.1.6. Transformisani Kubelka-Munk spektri refleksije za uzorke $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.998}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.002}$ presovane na temperaturi $T \approx 213$ °C i mehanički obradivane 10 min i 30 min.



Slika 5.1.7. Ubližene krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od hv sa ekstrapolacijama linearnih delova kriva za uzorke $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$ densifikovane na temperaturi $T \approx 213^\circ C$ i mehanički obradivane 10 min i 30 min.

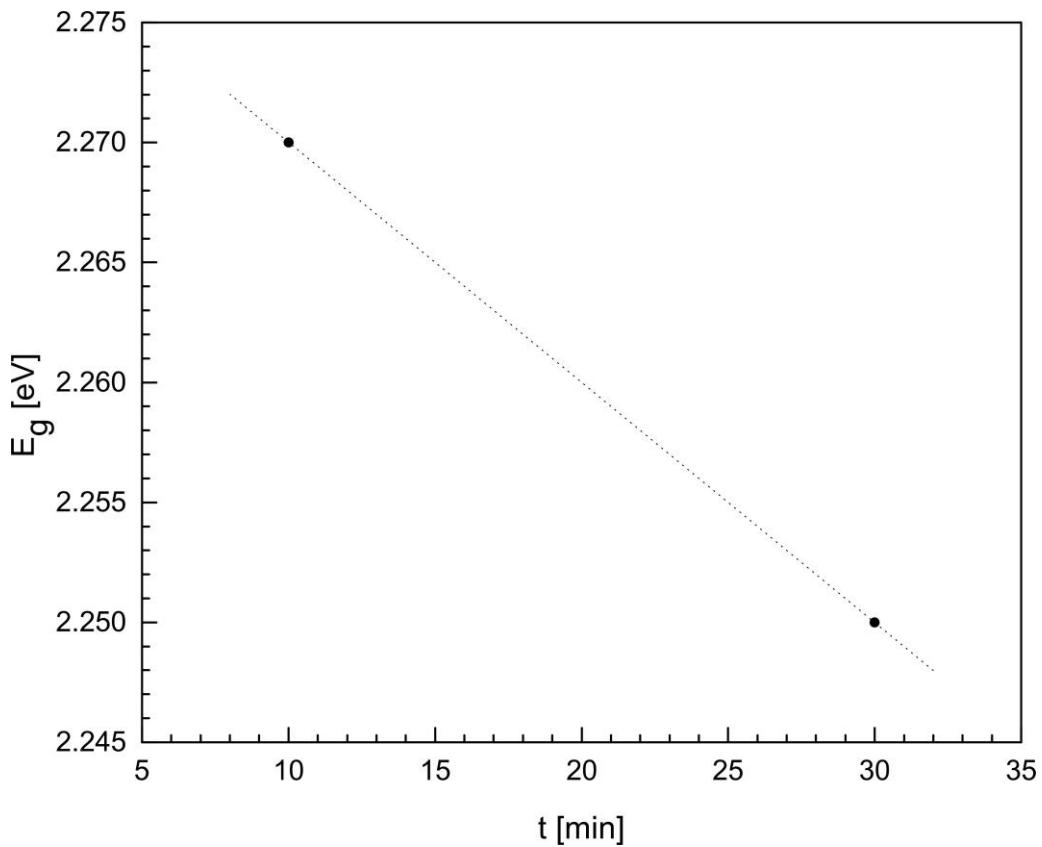
Posmatranjem spektara sa slike 5.1.5. se može uočiti nedostatak jasnih apsorpcionih pikova neodimijum-oksida kod uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$. Oni se tek blago naziru. Primetna je i pojava nagiba dugotalasnih delova kriva, pri čemu je nagib veći za uzorak koji je mehanički obradivan 30 min, što ide u korist pretpostavci o smanjivanju dimenzija dela početnog praha na nanoskalu.

Primetno je i pomeranje apsorpcione ivice sa promenom vremena mehaničke obrade (slike 5.1.6. i 5.1.7.). Na osnovu snimljenih spektara uzorka $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$, densifikovanih na temperaturi $T \approx 213^\circ C$ i prethodno mehanički obradivanih 10 min i 30 min, dobijene su fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.1.2.:

Tabela 5.1.2. Vrednosti energija zabranjene zone i vremena mehaničke obrade uzorka $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$ mlevenih 10 min i 30 min i presovanih na $T \approx 213$ °C.

Materijal	$(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$	
t [min]	10	30
E_g [eV]	2.270(2)	2.250(1)

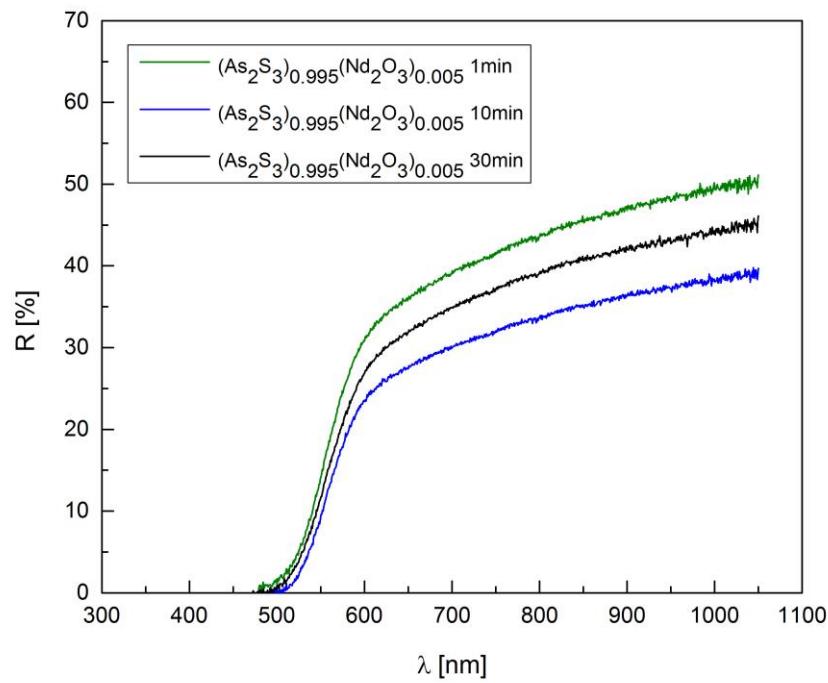
Na osnovu podataka iz tabele 5.1.2. je na slici 5.1.8. predstavljena zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzorka $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$ od vremena mehaničke obrade:



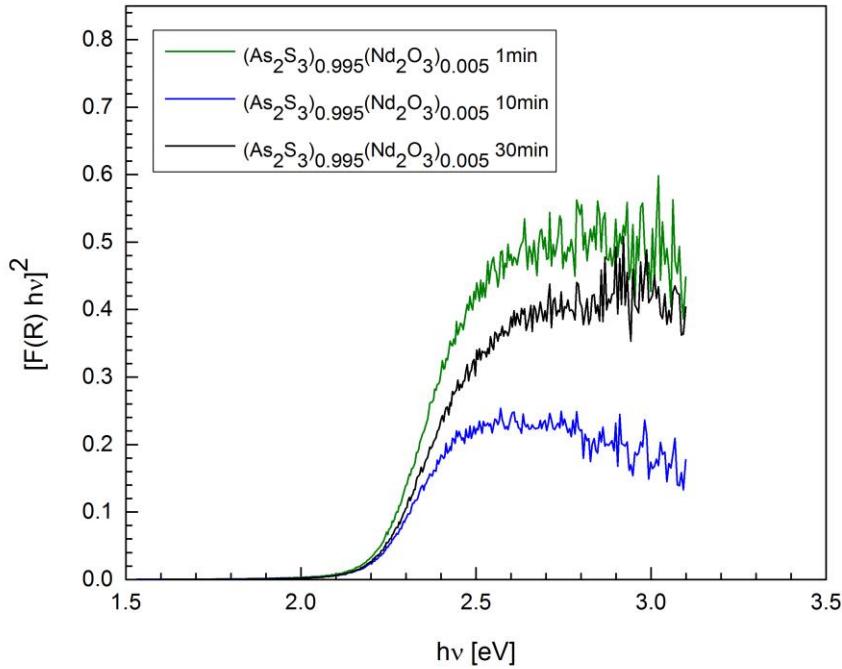
Slika 5.1.8. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzorka $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$ presovanih na $T \approx 213$ °C od vremena mehaničke obrade. Isprekidana linija je pomoćna.

Na slici 5.1.8. se vidi da sa porastom vremena mehaničke obrade širina zabranjene zone pripremljenih uzoraka opada, kao što je pronađeno i za uzorke arsen-sulfida.

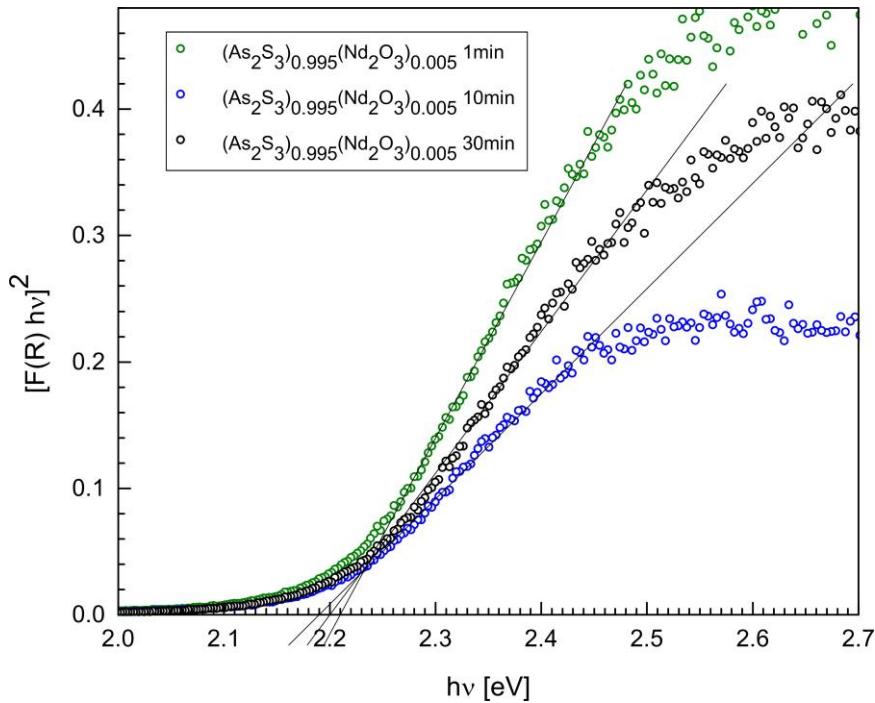
Može se uočiti da je energija optički zabranjene zone za uzorak sa 0.2 at% iznad energije za balk arsen-sulfida, odnosno da se sa dodavanjem primesa širina zabranjene zone širi. To je verovatno uticaj dodatih primesa neodimijum-oksida, pa se pristupilo povećavanju njihove koncentracije. Zbog veće koncentracije je prepostavljeno da je potrebna viša temperatura densifikacije, pa je zbog toga koncentracija Nd_2O_3 povećana na 0.5 at%, a temperatura densifikacije podignuta na 230 °C.



Slika 5.1.9. Spektri difuzne refleksije za uzorke $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ presovane na temperaturi $T = 230$ °C i mehanički obrađivane 1 min, 10 min i 30 min.



Slika 5.1.10. Transformisani Kubelka-Munk spektri refleksije za uzorke $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.995}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.005}$ densifikovane na temperaturi $T = 230^\circ\text{C}$ i mehanički obradivane 1 min, 10 min i 30 min.



Slika 5.1.11. Ubližene krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od hv sa ekstrapolacijama linearnih delova za uzorke $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.995}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.005}$ presovane na temperaturi $T = 230^\circ\text{C}$ i mehanički obradivane 1 min, 10 min i 30 min.

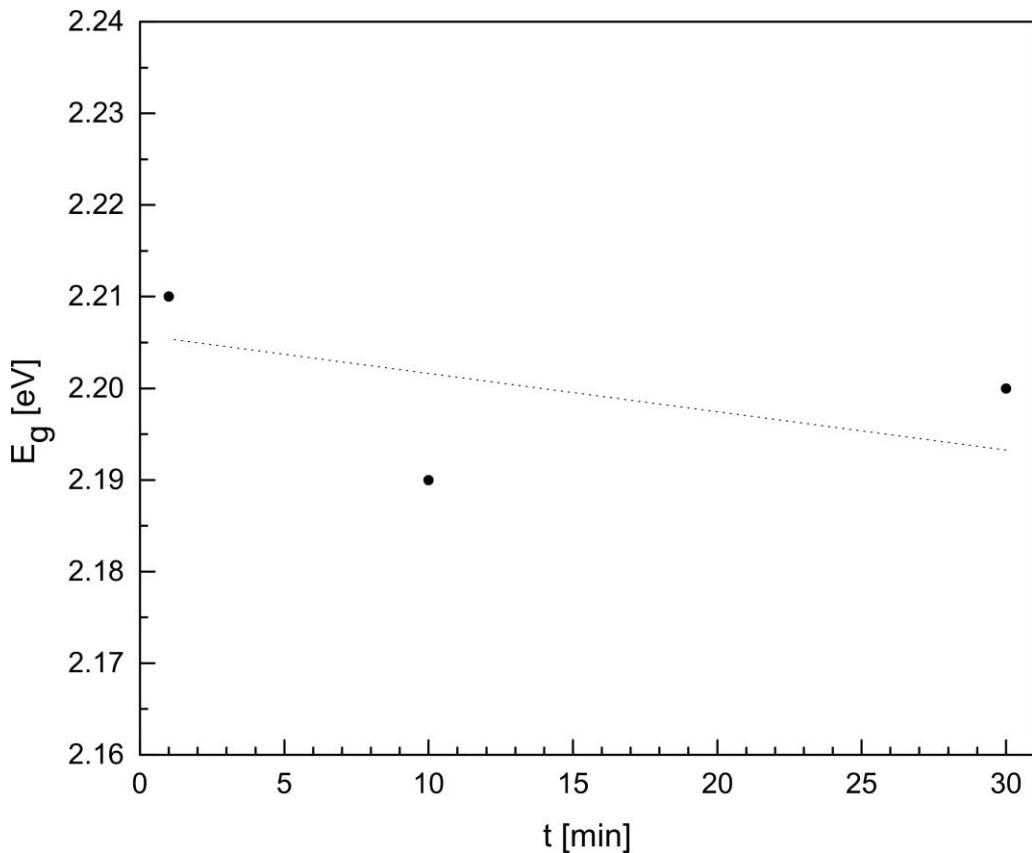
Posmatranjem slike 5.1.9. se može uočiti nedostatak apsorpcionih pikova neodimijum-oksida na refleksionim krivama dopiranih uzorka. Vidi se i pojava nagiba dugotalasnih delova refleksionih kriva, s tim što su za uzorke sastava $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ nagibi relativno veliki za sva tri ispitana vremena mehaničke obrade. Ovo se može objasniti pretpostavkom da maksimalna refleksija sve više zavisi od talasne dužine upadnog zračenja sa porastom koncentracije primesa.

Ako se posmatraju slike 5.1.10. i 5.1.11. može se videti da se apsorpciona ivica pomera sa promenom vremena mehaničke obrade polaznog materijala. Preko snimljenih spektara uzorka $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ presovanih na temperaturi $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, od kojih je jedan mehanički obrađivan 1 min, drugi 10 min i treći 30 min, dobijene su fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.1.3.:

Tabela 5.1.3. Vrednosti energija zabranjene zone i vremena mehaničke obrade uzorka $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ densifikovanih na $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Materijal	$(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$		
t [min]	1	10	30
E_g [eV]	2.210(2)	2.190(1)	2.200(2)

Na osnovu podataka iz tabele 5.1.3. je na slici 5.1.12. predstavljena zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzorka $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ od vremena mehaničke obrade polaznog materijala.

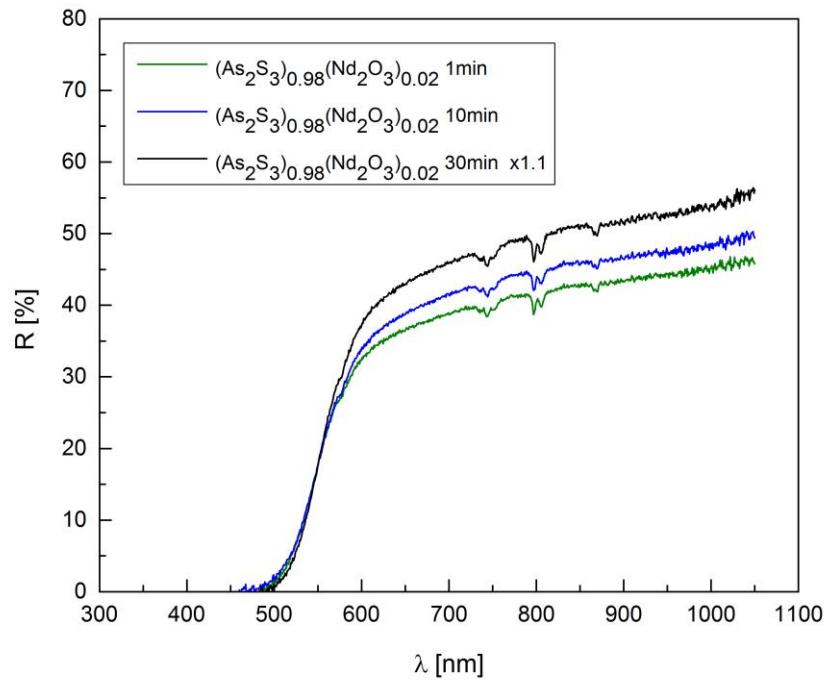


Slika 5.1.12. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzoraka $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ presovanih na $234\text{ }^{\circ}\text{C}$ od vremena mehaničke obrade. Isprekidana linija je pomoć oku posmatrača.

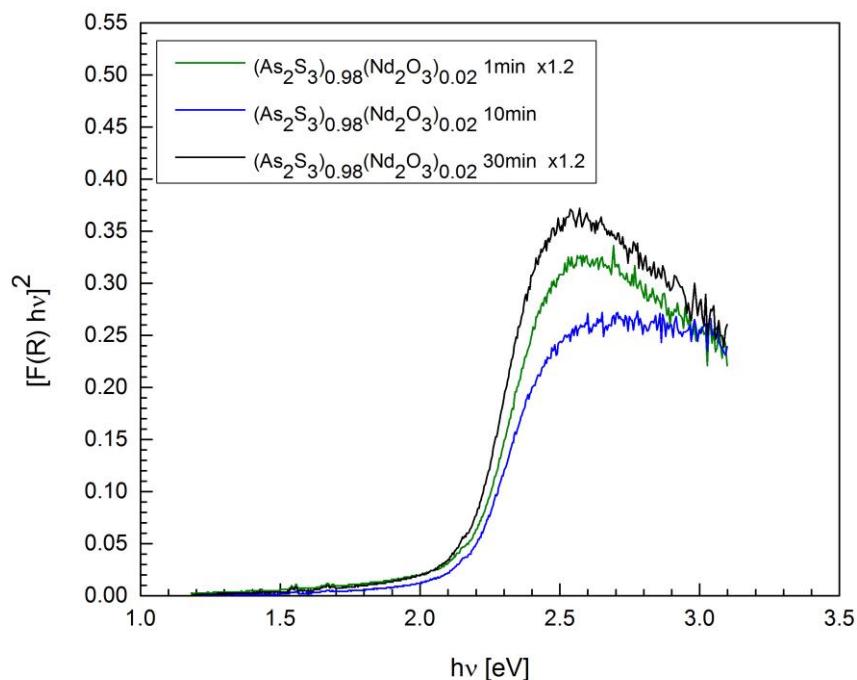
Na slici 5.1.12. se vidi da širina optički zabranjene zone opada sa porastom vremena mehaničke obrade polaznog materijala za dobijene primesne uzorke.

Može se primetiti i da su energije sva tri pripremljena uzorka ispod energije optički zabranjene zone za balk arsen-sulfida. Pretpostavljeno je da je ovaj efekat posledica povećavanja temperature densifikacije.

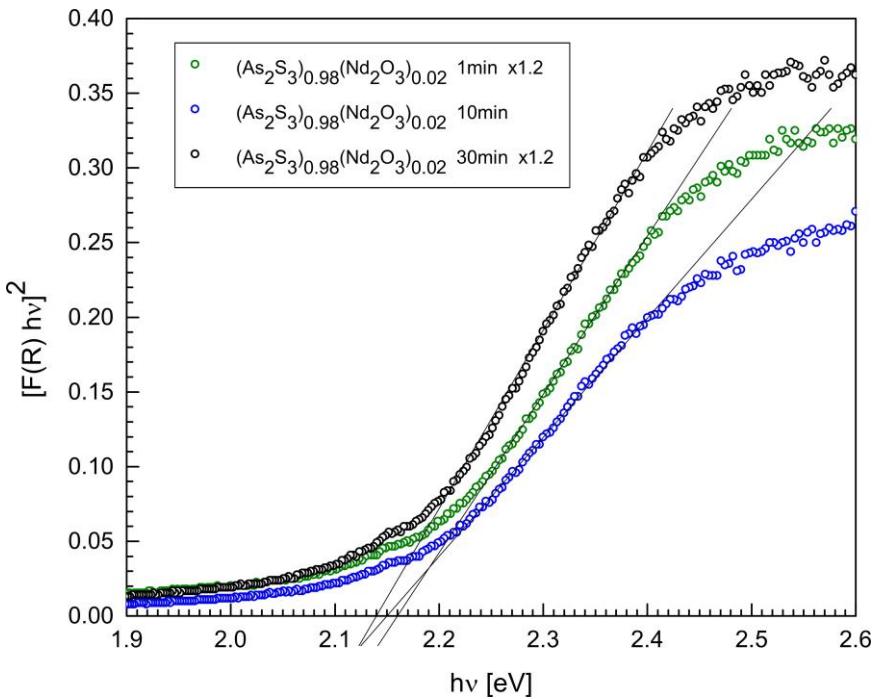
Na slici se vidi i znatno manja promena širine optički zabranjene zone sa porastom vremena mlevenja kod uzorka sa 0.5 at% neodimijum-oksida u odnosu na uzorek arsen-sulfida i dopirane uzorke sa 0.2 at% neodimijum-oksida. Odatle sledi da kod ovih uzorka, odnosno uslova preparacije, mlevenje ima manji uticaj na širinu zabranjene zone.



Slika 5.1.13. Spektri difuzne refleksije za uzorke $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ presovane na temperaturi $T = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$ i mehanički obradivane 1 min, 10 min i 30 min.



Slika 5.1.14. Transformisani Kubelka-Munk spektri refleksije za uzorke $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ presovane na temperaturi $T = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$ i mehanički obradivane 1 min, 10 min i 30 min.



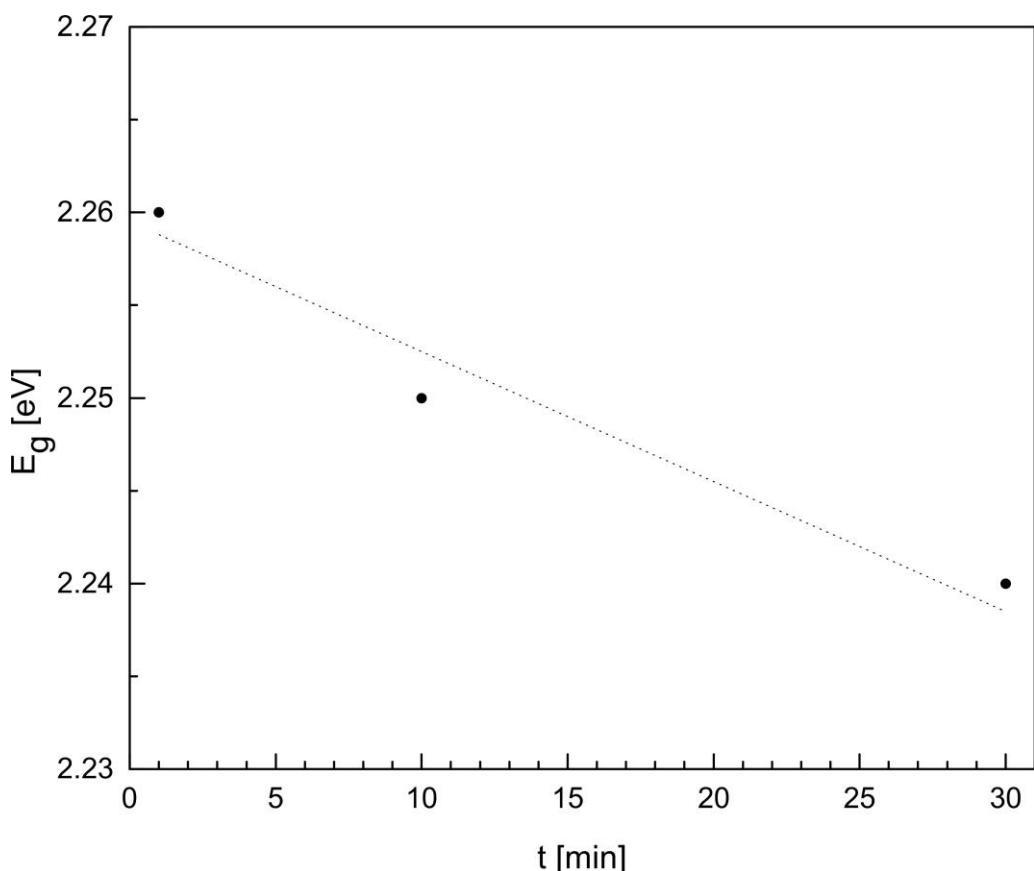
Slika 5.1.15. Ubližene krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od hv sa ekstrapolacijama linearnih delova za uzorke $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ presovane na temperaturi $T = 234\text{ }^\circ\text{C}$ i mehanički obrađivane 1 min, 10 min i 30 min.

Uzorci sa 2 at% Nd_2O_3 su presovani na još višoj temperaturi od $234\text{ }^\circ\text{C}$, usled veće koncentracije primesa. Na slici 5.1.13. su jasno izraženi apsorpcioni pikovi neodimijum-oksida na refleksionim krivama. Uz to se vidi i nagib dugotalasnog dela refleksionih kriva sva tri uzorka. Na osnovu slika 5.1.1., 5.1.5., 5.1.9. i 5.1.13. se može zaključiti da taj nagib raste i sa povećavanjem koncentracije primesa u odnosu na uzorce čistog arsen-sulfida, osim kao posledica vremena mehaničke obrade.

Pri proučavanju spektara sa slika 5.1.14. i 5.1.15. lako je uočiti izražene pomeraje apsorpcione ivice sa promenom vremena mehaničke obrade polaznog materijala. Posmatranjem transformisanih Kubelka-Munkovih spektara uzoraka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ presovanih na temperaturi $T = 234\text{ }^\circ\text{C}$, od kojih je jedan mehanički obrađivan 1 min, drugi 10 min i treći 30 min., dobijene su fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.1.4., a potom je na osnovu njih nacrtan grafik na slici 5.1.16..

Tabela 5.1.4. Vrednosti energija zabranjene zone i vremena mehaničke obrade uzoraka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ densifikovanih na $T = 234$ °C.

Materijal	$(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$		
t [min]	1	10	30
E_g [eV]	2.260(1)	2.250(1)	2.240(1)



Slika 5.1.16. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzorka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ densifikovanih na temperaturi $T = 234$ °C od vremena mehaničke obrade sa pomoćnom linijom.

Sa zavisnosti na slici 5.1.16. se može videti da vrednosti energija optički zabranjene zone uzorka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ opadaju sa porastom vremena mehaničke obrade. Uočljiva je smanjena promena širine zabranjene zone, što opet pokazuje da vreme mehaničke obrade ima manje uticaja na širinu optički zabranjene zone. Ona je, pak, za uzorak od 30 min mlevenja na istom nivou kao i za balk arsen-sulfida,

odnosno viša od one uzorka sa 0.5 at% Nd_2O_3 za isto vreme mlevenja i s obzirom na bliske temperature densifikacije.

Iz proučavanja uticaja vremena mehaničke obrade na optičke osobine dobijenih materijala, najpre se sa priloženih grafika (slike 5.1.1., 5.1.5., 5.1.9. i 5.1.13.) može zaključiti da sa porastom vremena mehaničke obrade polaznog materijala nagib dugotalasnog dela refleksione krive raste. Smanjivanje čestica materijala na red veličine talasne dužine smanjuje ideo ogledalske refleksije i pospešuje rasejanje upadne svetlosti. Poređenjem sa difuzno-refleksionim spektrima nanomaterijala mogu se uvideti slične zavisnosti maksimalne refleksije od talasne dužine, pa se može izvesti zaključak da sa povećanjem vremena mlevenja polaznih materijala dolazi do smanjivanja dela čestica praha na nanoskalu. Takođe su uočljivi i nedostaci apsorpcionih pikova neodimijum-oksida kod kriva primesnih uzoraka sem onog sa najvećom koncentracijom primesa (2 at%).

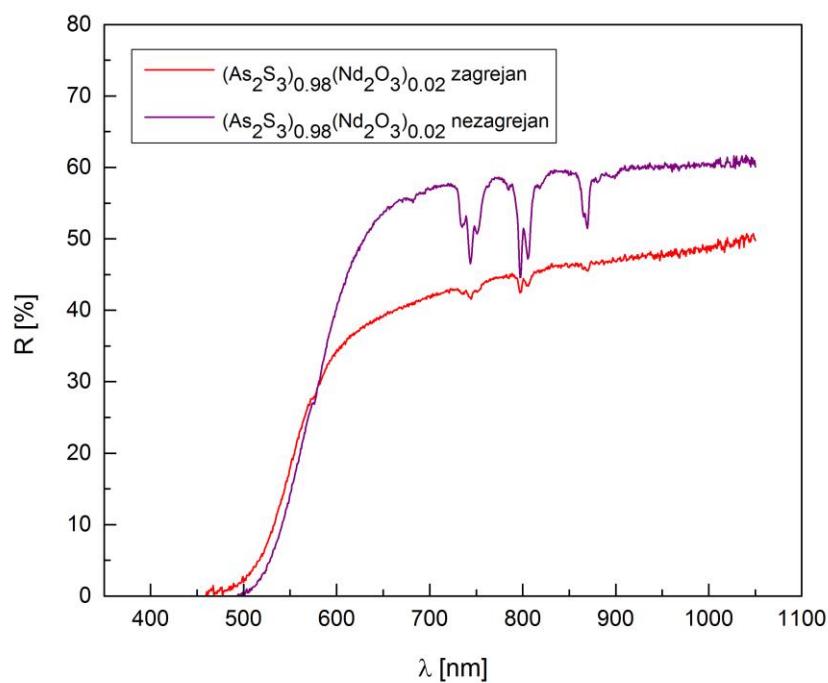
Na transformisanim spektrima Kubelka-Munkovih funkcija (slike 5.1.2., 5.1.3., 5.1.6, 5.1.7., 5.1.10, 5.1.11., 5.1.14. i 5.1.15.) je očigledno pomeranje apsorpcionih ivica uzoraka sa promenom vremena mehaničke obrade, a nakon preračuna se na graficima sa slike 5.1.4., 5.1.8., 5.1.12. i 5.1.16. se može uočiti da sa rastom vremena mehaničke obrade materijala širina zabranjene zone opada, tj. da dolazi do crvenog pomeraja. Ovo se može objasniti time što se smanjivanjem veličine čestica praha omogućava njihovo bolje povezivanje i formiranja konačnih uzoraka.

Sa grafika na slici 5.1.1. se može zaključiti da se mlevenjem materijala $t = 30$ min kod dobijenog uzorka postiže vrednost energije zabranjene zone jednaka onoj kod balka dobijenog konvencionalnim metodama termičke obrade u kvarcnim ampulama. Stoga je to vreme mehaničke obrade uzeto za optimalno pri pripremi daljih uzoraka i posmatranju uticaja drugih faktora na optičke osobine, čime je i postignuto pronalaženje minimalnog potrebnog vremena mehaničke obrade polaznog materijala, što je i bio jedan od ciljeva ovog rada.

5.2. Temperatura densifikacije

U cilju pronalaženja optimalnog opsega temperaturne za preparaciju materijala i ispitivanja uticaja temperature densifikacije na širinu optički zabranjene zone, snimljeni su i proučeni difuzno-refleksioni spektri uzoraka. Pri tome su uzimani u obzir samo uzorci sa vremenom mehaničke obrade $t = 30$ min, pošto je pronađeno da je to minimalno vreme mlevenja za uspešnu preparaciju.

Na slici 5.2.1. su prikazani refleksioni spektri dobijenih materijala sastava $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ mlevenog 30 min, pri čemu jedan uzorak nije termički obrađen, dok je drugi zagrejan do temperature od $234\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na njoj presovan.

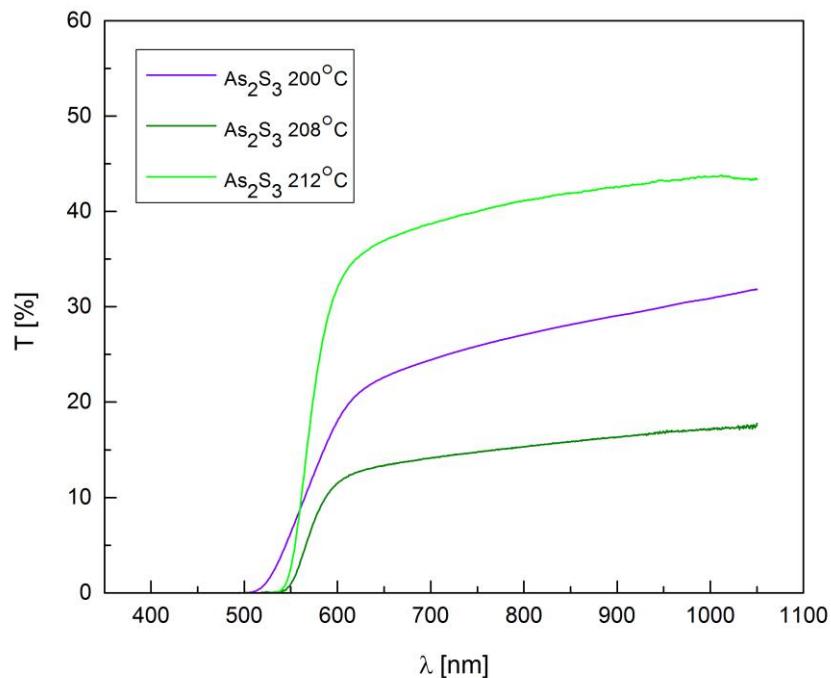


Slika 5.2.1. Refleksijski spektar uzoraka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ mlevenih 30 min, od kojih jedan nije zagrevan, dok je drugi zagrejan i presovan na $234\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na predstavljenom grafiku se dobro vidi prisustvo apsorpcionih pikova Nd_2O_3 na refleksionoj krvi nezagrejanog uzorka, dok su kod zagrejanog oni mnogo slabije izraženi.

Kod nezagrejanog uzorka neodimijum-oksid nije reagovao sa arsen-sulfidom te su njegovi apsorpcioni pikovi vrlo jasni, što pokazuje da je malo vreme obrade i ručno mlevenje u ahatnom tarioniku neadekvatno za ubacivanje Nd_2O_3 u matricu arsen-sulfida, odnosno za njegovo hemijsko povezivanje sa stakлом. Nakon zagrevanja i densifikacije (tj. obezbeđivanja uslova za hemijske reakcije) njegovi pikovi u znatnoj meri nestaju. Odatle se može zaključiti da se neodimijum-oksid ugrađuje u osnovnu matricu, ali na takav način da menja svoju građu, jer ne pokazuje apsorpcione pikove karakteristične za Nd_2O_3 strukturu. Dakle, veći deo uzorka se najverovatnije ugradio u arsen-sulfid pri ovoj temperaturi, ali bi trebalo ispitati mogućnosti preparacije na nižim temperaturama. Takođe, primetni su i nagibi dugotalasnih delova kriva.

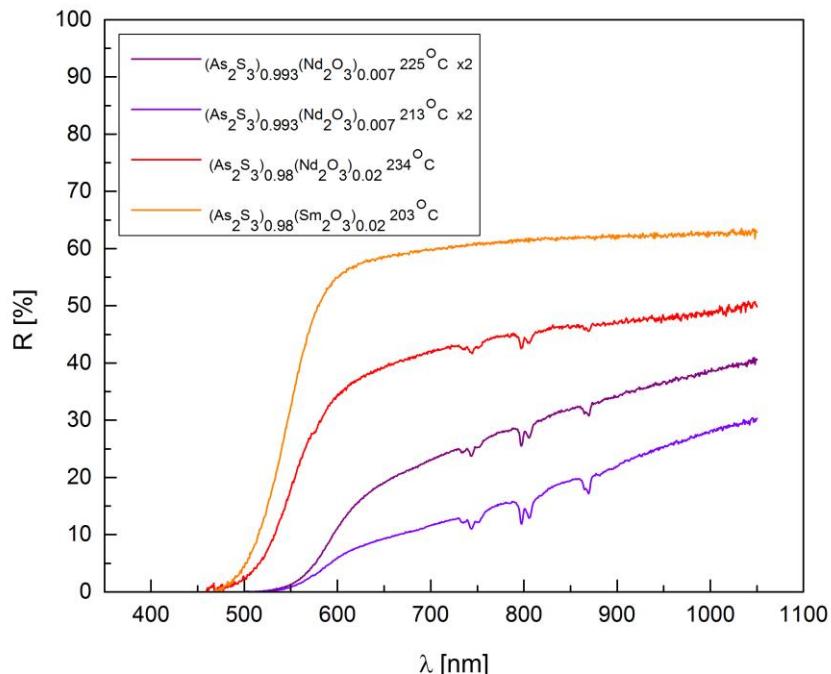
Snimljeni su i transmisioni spektri uzorka čistog arsen-sulfida densifikovanih na temperaturama od 200 °C, 208 °C i 212 °C, a prikazani su na slici 5.2.2..



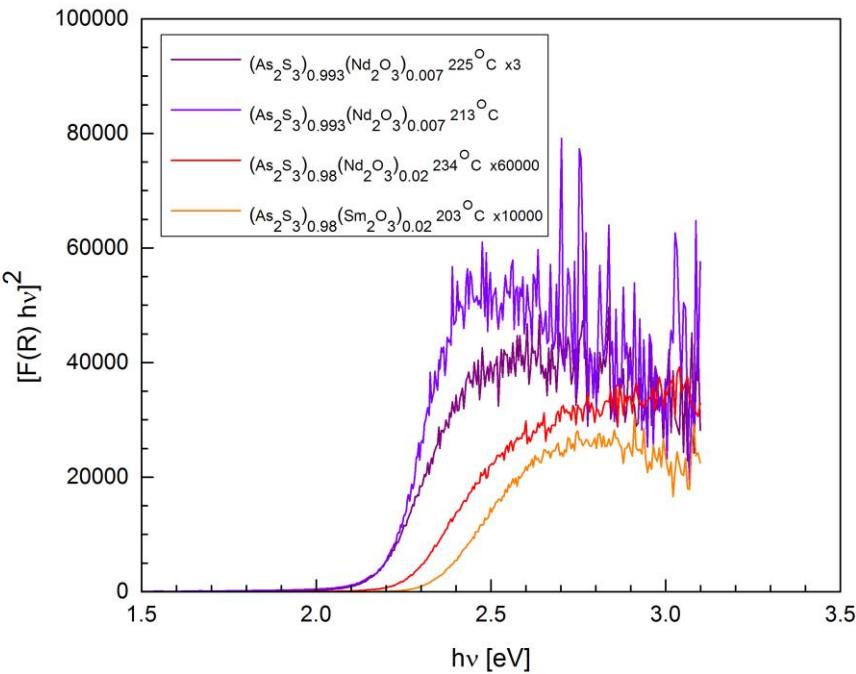
Slika 5.2.2. Transmisioni spektri uzorka čistog arsen-sulfida mlevenih 30 min densifikovanih na temperaturama od 200 °C, 208 °C i 212 °C.

Ovi transmisioni spektri pokazuju da na temperaturi od 200 °C dolazi do vidnog pomeranja apsorpcione ivice i nagiba dugotalasnog dela spektra. Ovo znači da na tako niskim temperaturama densifikacije dolazi do značajnih razlika između pripremljenih materijala, kao i da se javlja veća osetljivost širine zabranjene zone od temperature densifikacije. Zbog toga je ta temperatura uzeta za minimum optimalnog opsega temperature densifikacije. Drugim rečima, metoda nije uspešna za temperature niže od 200 °C. Na grafiku se vide i nagibi transmisionih kriva, što je i očekivano s obzirom na vreme mehaničke obrade od 30 min.

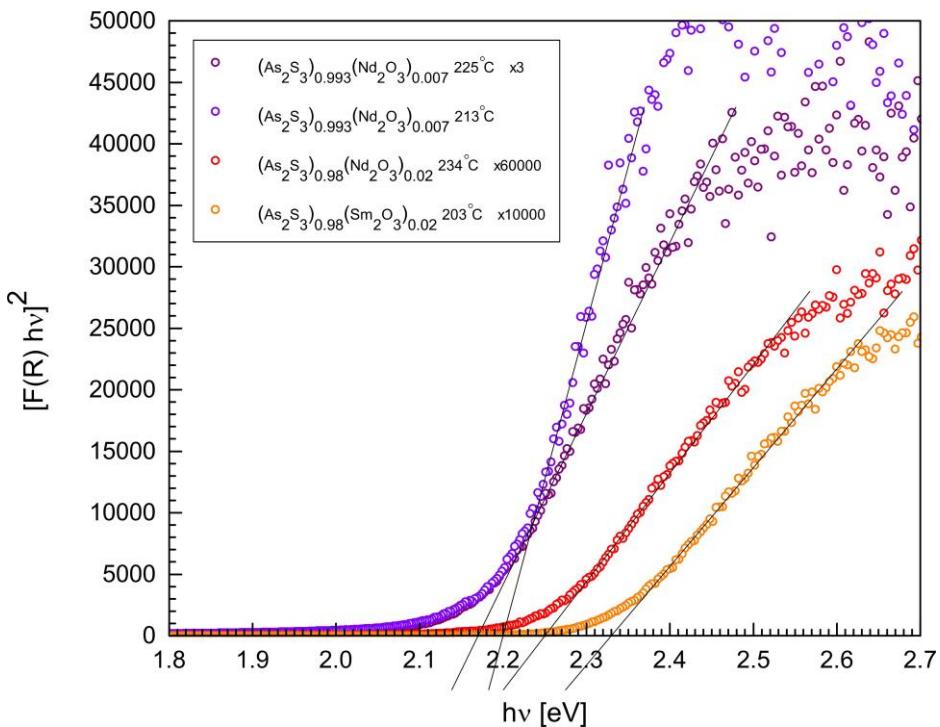
Na slikama 5.2.3.-5.2.6. su difuzno-refleksioni spektri, transformisani Kubelka-Munkovi spektri, ubliženi transformisani Kubelka-Munkovi spektri sa ekstrapolacijama linearnih delova i zavisnost energije zabranjene zone od temperature densifikacije za uzorce dopirane Nd_2O_3 u koncentracijama od 0.7 at% (densifikovani na 225 °C i 213 °C) i 2 at% (234 °C) i uzorak dopiran 2 at% Sm_2O_3 i presovan na 203 °C.



Slika 5.2.3. Refleksioni spektri dva uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ od kojih je jedan zagrejan do 213 °C, a drugi do 225 °C, kao i uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ zagrejanog do 234 °C i uzorka $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$ zagrejanog do 203 °C. Svi uzorci su mleveni 30 min.



Slika 5.2.4. Transformisani Kubelka-Munk spektri refleksije за узорке $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ са температурома пресovanja $213^\circ C$ и $225^\circ C$, узорак $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ десификовани на $234^\circ C$ и узорак $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$ десификовани на $203^\circ C$. Сви узорци су млевени 30 мин.



Slika 5.2.5. Уближене криве зависности $[F(R_\infty)h\nu]^2$ од $h\nu$ са екстраполацијама линеарних делова за узорке $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ са температурома пресованја $213^\circ C$ и $225^\circ C$, узорак $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ пресован на $234^\circ C$ и узорак $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$ пресован на $203^\circ C$. Сви узорци су млевени 30 мин.

Na slici 5.2.3. se može videti kako sva tri uzorka sa neodimijum-oksidom pokazuju apsorpcione pikove na svojim refleksionim krivama. Uzorci sa 0.7 at% Nd_2O_3 su uvećani radi veće preglednosti grafika, ali realno imaju manje apsorpcione pikove od uzorka sa 2 at% Nd_2O_3 koji je izražen zbog velike koncentracije primesa. Na osnovu kriva uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ se može zaključiti da sa porastom temperature densifikacije apsorpcioni pikovi nestaju. To ima smisla, jer sa većom temperaturom densifikacije dolazi do boljeg povezivanja komponenata u konačni materijal, pa i do nestanka početne strukture Nd_2O_3 . Od ove prepostavke odskače uzorak sa 2 at% primesa samarijum-oksida, jer uprkos velikoj koncentraciji one ne pokazuju nikakve apsorpcione pikove. Međutim, kako nije snimljen spektar nezagrejanog uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$, može se samo prepostaviti da je nedostatak njegovih pikova prisutan usled transformacije molekula Sm_2O_3 .

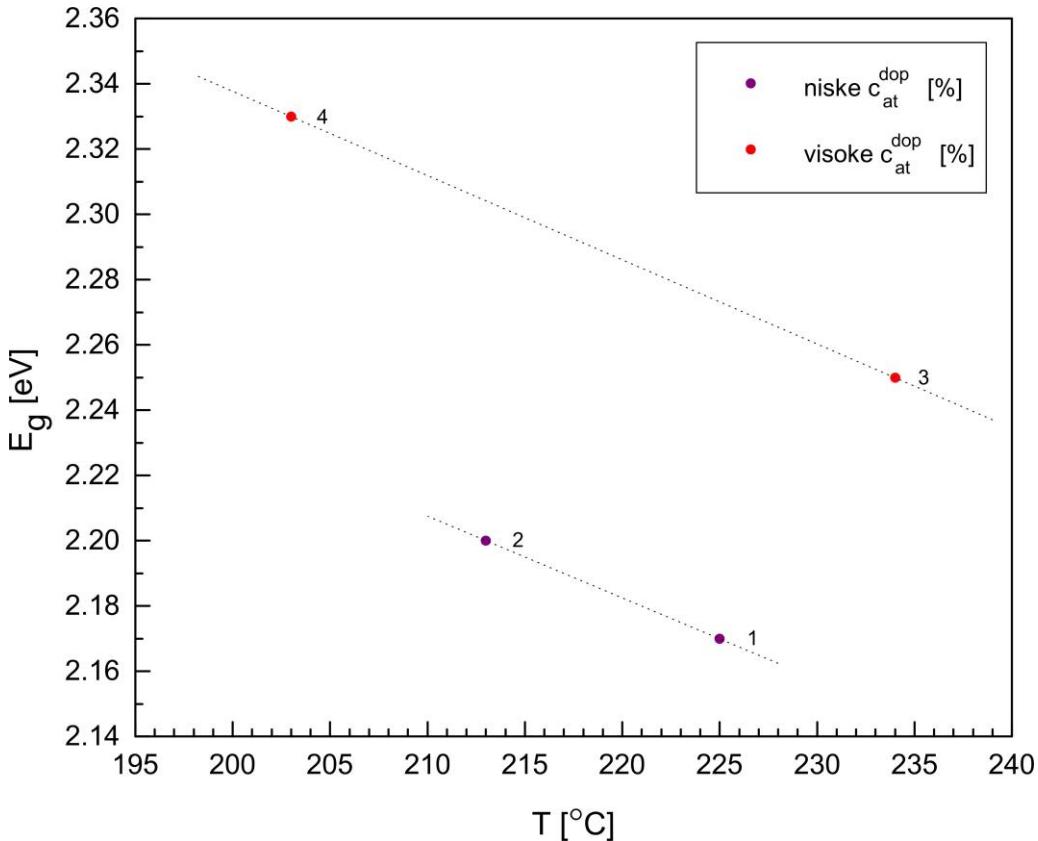
Vidljiva je i pojava nagiba dugotalasnih delova refleksionih kriva, koji kod uzorka sa neodimijum-oksidom opada sa povećanjem temperature densifikacije, pa se može zaključiti da su više temperature pogodnije za ovu metodu.

Posmatranjem spektara sa slika 5.2.4. i 5.2.5. vide se pomeraji apsorpcione ivice sa promenom temperature densifikacije. Proračunom snimljenih vrednosti dobijene su fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.2.1.:

Tabela 5.2.1. Vrednosti energija zabranjene zone i maksimalnih temperatura zagrevanja dva uzorka sastava $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ i uzorka $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ i $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$, mlevenih 30 min.

Redni broj	Materijal	T [°C]	E_g [eV]
1	$(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$	225	2.170(2)
2		213	2.200(3)
3	$(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$	234	2.250(2)
4	$(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$	203	2.330(2)

Na osnovu podataka iz tabele 5.2.1. je na slici 5.2.6. predstavljena zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzoraka od maksimalne temperature zagrevanja.



Slika 5.2.6. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone posmatranih uzoraka od maksimalne temperature zagrevanja. Isprekidane linije su pomoć oku posmatrača. Uzorci su mleveni 30 min. Brojevi kraj tačaka odgovaraju rednim brojevima uzoraka u tabeli 5.2.1..

Ako se posmatra slika 5.2.6. može se zaključiti da sa porastom temperature densifikacije širina optički zabranjene zone opada za uzorce istih koncentracija primesa i to nezavisno od toga koja je konkretno retka zemlja u oksidnom stanju dodavana osnovnoj matrici. Višom temperaturom se omogućava bolje povezivanje komponenata u materijalu, čime se može i objasniti uočeni efekat.

Iz proučavanja uticaja temperature densifikacije na optičke osobine dobijenih materijala, mogu se zaključiti najpre da se zagrevanjem materijala oksidna primesa

ugrađuje u osnovnu matricu, ali tako da gubi strukturu slobodnog oksidnog molekula i više ne pokazuje apsorpcione pikove na refleksionim krivama (slika 5.2.1.). Moguće je npr. da dolazi do zamene atoma kiseonika i sumpora, odnosno do toga da atom kiseonika napusti prvu koordinacionu sferu atoma retke zemlje. Time bi se izgubila struktura R_2O_3 (R =retka zemlja) pa i apsorpcioni pikovi koji su karakteristični za nju.

Na osnovu slike 5.2.2. se može zaključiti da je minimalna temperatura presovanja $T = 200$ °C, jer na njoj dolazi do promena širine optički zabranjene zone kod uzorka arsen-sulfida, tj. do promene strukture.

Procenom slike 5.2.3. se stiže do zaključka da sa porastom temperature na kojoj se polazni materijal presuje apsorpcioni pikovi kod uzorka dopiranih neodimijum-oksidom sve više nestaju, što ukazuje na bolje ugrađivanje primesa u matricu. Takođe je prisutan i pad nagiba dugotalasnog dela krive sa porastom temperatura densifikacije, pa je pretpostavka da su za uspešnu sintezu pogodnije više temperature densifikacija, što se vidi i na osnovu grafika iz prethodnog poglavlja (5.1.4., 5.1.8., 5.1.12. i 5.1.16.). Kako se i na osnovu slike 5.2.6. dolazi do iste pretpostavke (crveni pomeraj za rast temperatura densifikacije), time je određen optimalni opseg temperature presovanja u ovoj metodi, što je i bio jedan od ciljeva ovog rada. Ova metoda deluje obećavajuće i za više primenjene temperature densifikacije, ali tehnički uslovi realizovane postavke korišćene u ovom radu nisu dozvolili testiranje tih mogućnosti.

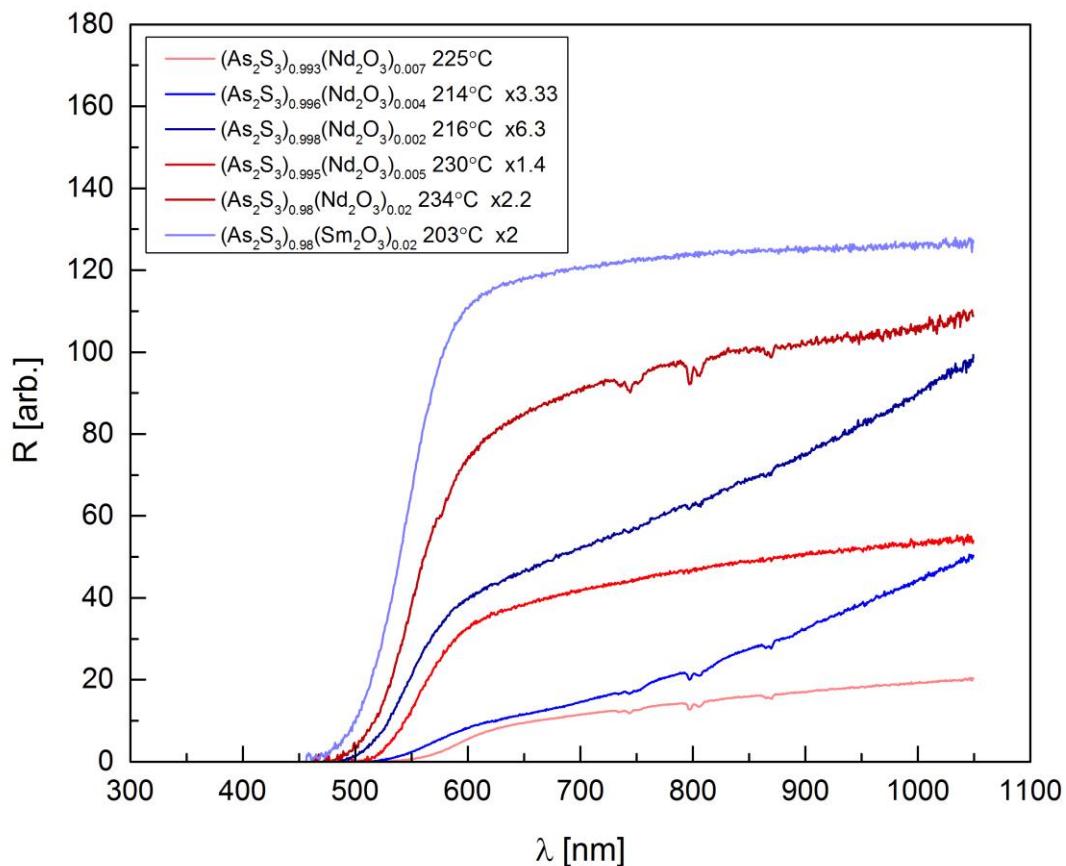
5.3. Koncentracija primesa

Radi proučavanja uticaja koncentracije primesa na širinu optički zabranjene zone kod dobijenih uzorka, snimani su refleksioni spektri i spektri Kubelka-Munkovih funkcija primesnih uzorka sa vremenom mehaničke obrade $t = 30$ min.

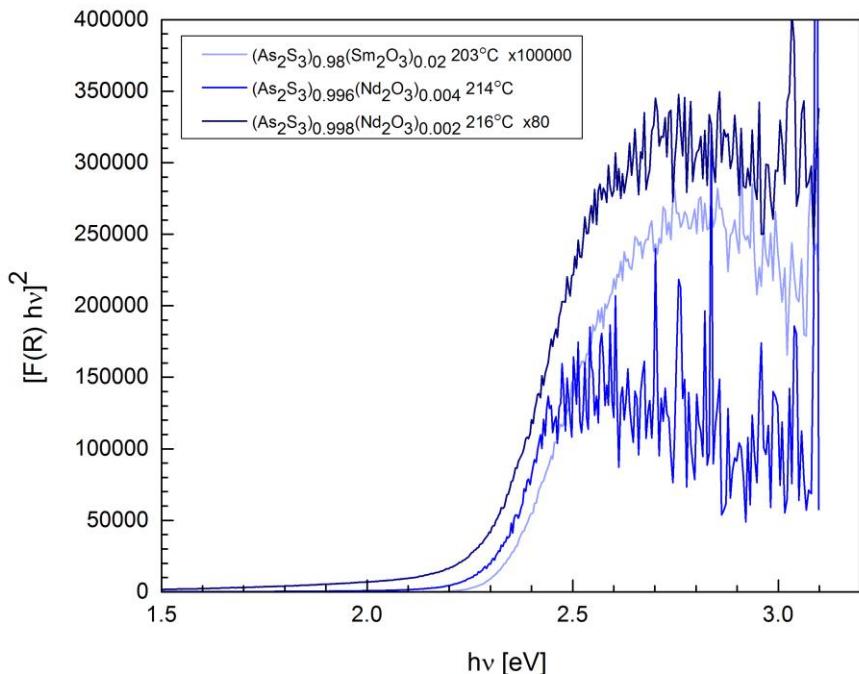
Na slikama 5.3.1.-5.3.6. su refleksioni spektri, spektri transformisanih Kubelka-Munkovih funkcija, ubliženih transformisanih Kubelka-Munkovih funkcija sa

ektrapolacijama linearnih delova kriva i zavisnost širine optički zabranjene zone od koncentracije primesa u uzorcima. Uzorci su primesni sa koncentracijama Nd_2O_3 od 0.2, 0.4, 0.5, 0.7 i 2 at% i temperaturama densifikacija (respektivno) od 216, 214, 230, 225 i 234 °C, kao i jedan uzorak dopiran sa 2 at% Sm_2O_3 i densifikovan na 203 °C.

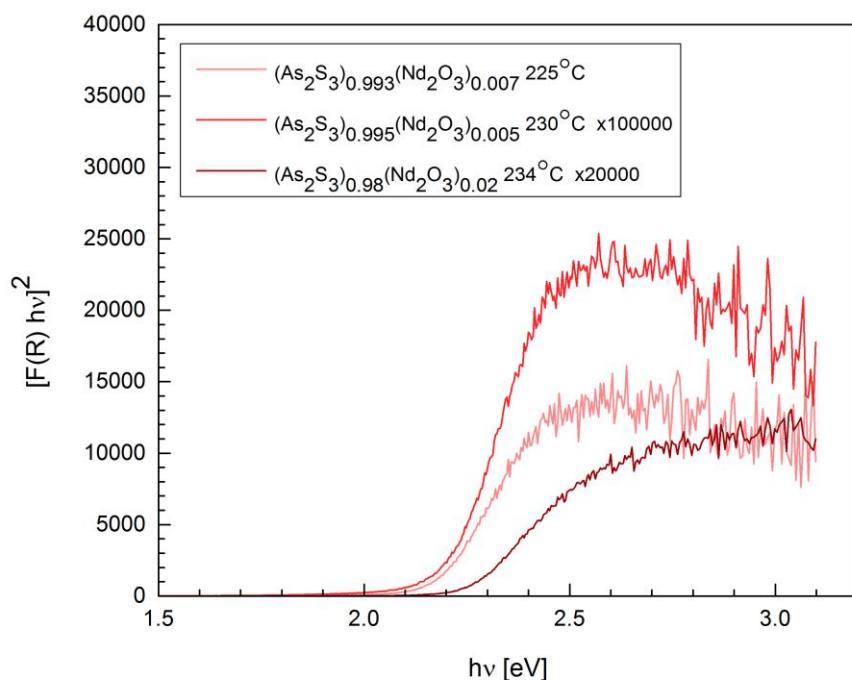
Za analize Kubelka-Munkovih spektara su uzorci razdvojeni u dve grupe radi veće preglednosti, i to na grupu uzorka densifikovanih na nižim temperaturama i na grupu uzorka densifikovanih na višim temperaturama.



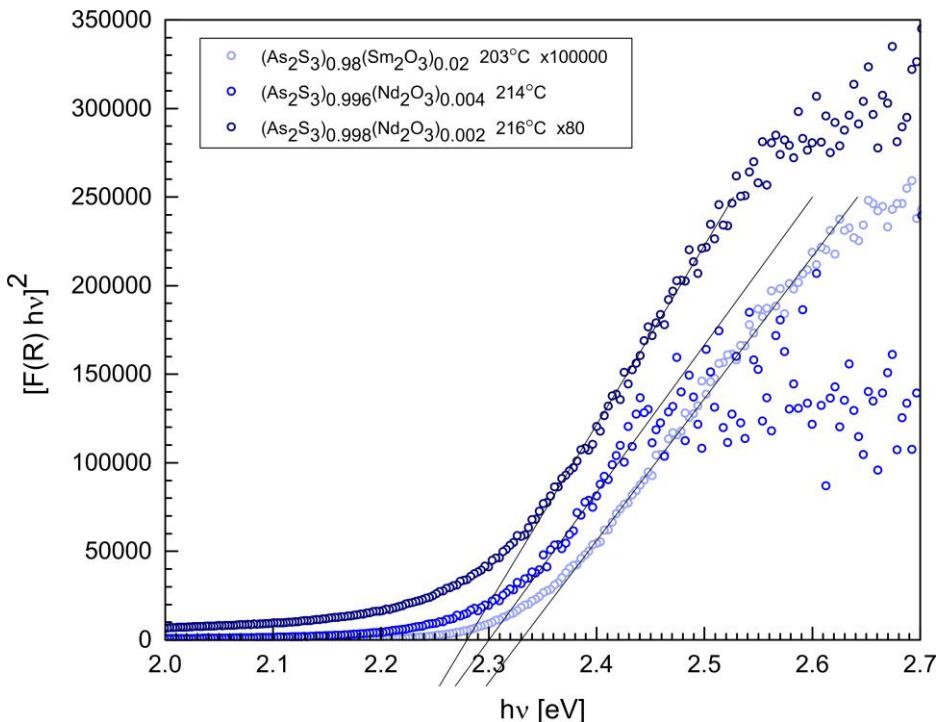
Slika 5.3.1. Refleksioni spektri uzoraka sa različitim koncentracijama primesa i temperaturama densifikacija. Svi uzorci su mehanički obrađivani po 30 min.



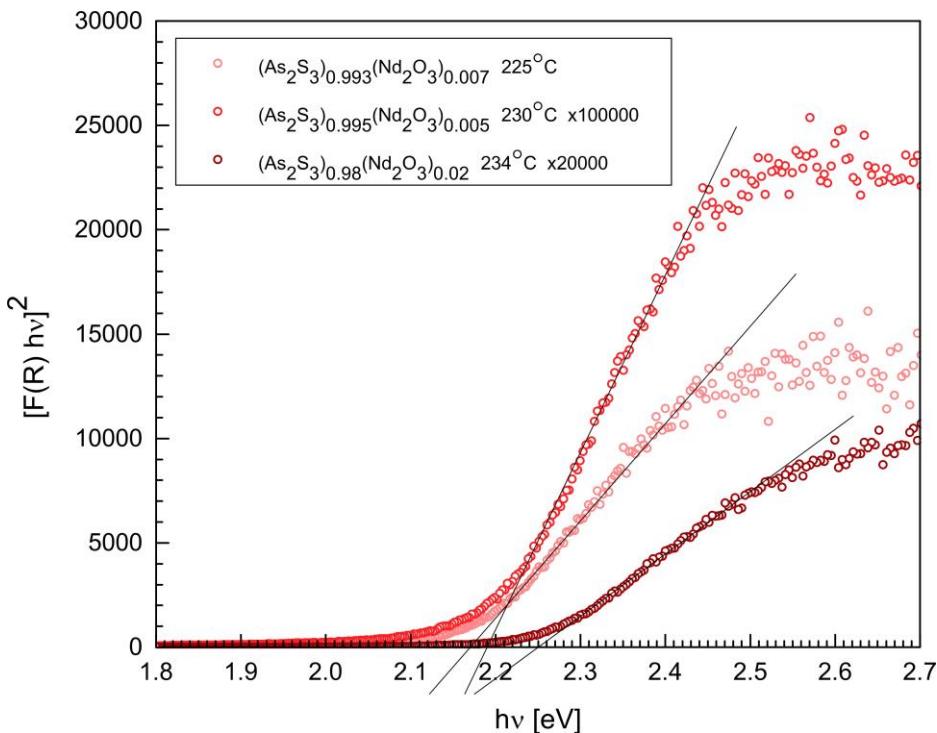
Slika 5.3.2. Spektri Kubelka-Munkovih funkcija uzoraka $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (presovanog na 203°C), $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.996}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.004}$ (presovanog na 214°C) i $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.998}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.002}$ (presovanog na 216°C). Uzorci su mleveni 30 min.



Slika 5.3.3. Spektri Kubelka-Munkovih funkcija uzoraka $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.993}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.007}$ (presovanog na 225°C), $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.995}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.005}$ (presovanog na 230°C) i $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.98}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (presovanog na 234°C). Uzorci su mleveni 30 min.



Slika 5.3.4. Ubližene krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od $h\nu$ sa ekstrapolacijama linearnih delova uzoraka $(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$ (presovanog na 203 °C), $(As_2S_3)_{0.996}(Nd_2O_3)_{0.004}$ (presovanog na 214 °C) i $(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$ (presovanog na 216 °C). Uzorci su mleveni 30 min.



Slika 5.3.5. Ubližene krive zavisnosti $[F(R_\infty)hv]^2$ od $h\nu$ sa ekstrapolacijama linearnih delova uzoraka $(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$ (presovanog na 225 °C), $(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ (presovanog na 230 °C) i $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$ (presovanog na 234 °C). Uzorci su mleveni 30 min.

Na refleksionim spektrima sa slike 5.3.1. su uočljivi apsorpcioni pikovi na uzorcima sa različitim koncentracijama primesnog neodimijum-oksida, izuzev uzorka sa 0.5 at% Nd_2O_3 , što ima smisla jer je ovaj uzorak presovan na $T = 230$ °C. Lako se može videti da intenzitet apsorpcionih pikova opada sa porastom temperature densifikacije (pri čemu uzorak sa 2 at% Nd_2O_3 odudara, jer je prepostavljen da sadrži previše primesa da bi se one u ovoj metodi i pod datim uslovima potpuno ugradile u matricu). Odatle se može zaključiti da se sa porastom temperature primese sve efikasnije ugrađuju u strukturu i to tako da gube građu slobodnog molekula neodimijum-oksida, da bi se na temperaturi od 230 °C i za koncentraciju od 0.5 at% potpuno ugradile. Ovaj zaključak je u skladu sa diskusijom iz prethodnih poglavlja (slike 5.2.3., 5.1.4., 5.1.8., 5.1.12. i 5.1.16. i druge).

Ostaje nejasno da li su atomi kiseonika nakon ugradnje i dalje u prvoj koordinacionoj zoni atoma neodimijuma, ili su možda više temperature densifikacije pogodne za zamenu atoma kiseonika i sumpora (atom kiseonika istisne sumpor iz strukture stakla ili obrnuto, sumpor istisne kiseonik iz strukture slobodnog molekula). Moguće je i da nakon ugradnje neodimijum više nije u stanju Nd^{3+} jona.

Na slici 5.3.1. se vidi i da su nagibi dugotalasnih delova refleksionih kriva veći za niže temperature presovanja, a da za više temperature opadaju. Uzorak sa 2 at% Sm_2O_3 odudara od uočenih pravilnosti, što se može objasniti time što mu je primesa različite prirode od neodimijum-oksida.

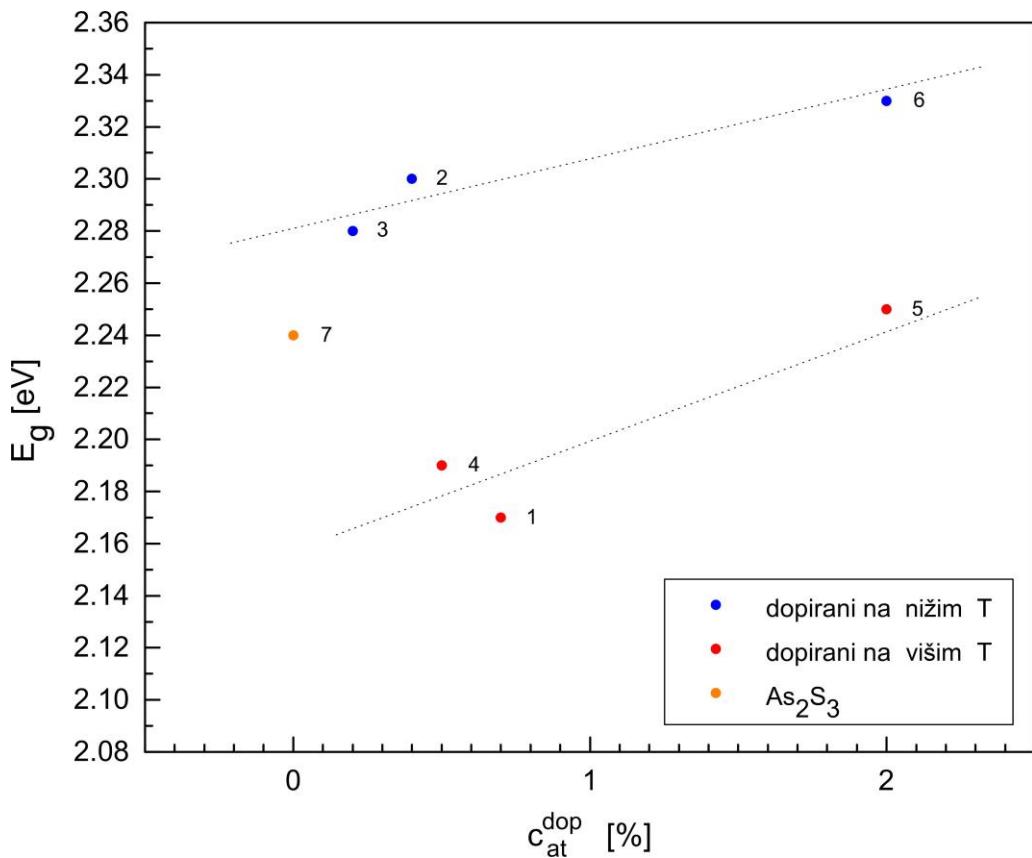
Sa slike 5.3.2.-5.3.5. se može zaključiti da se sa promenom koncentracije primesa ubaćenih uzorceva pomeraju i apsorpcione ivice, te su na osnovu spektara uzoraka dopiranih neodimijum-oksidom $((As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}, (As_2S_3)_{0.996}(Nd_2O_3)_{0.004}, (As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}, (As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$ i $(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$) i uzorka

dopiranog samarijum-oksidom $((As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02})$ i uzorka arsen-sulfida (As_2S_3) mehanički obrađivanog $t = 30$ min (slike 5.1.2. i 5.1.3.) dobijene fitovane vrednosti energija zabranjene zone E_g predstavljene u tabeli 5.3.1..

Potom su vrednosti tabele 5.3.1. prikazane na grafiku zavisnosti vrednosti energija zabranjene zone od koncentracija primesa posmatranih uzoraka. Na grafiku je predstavljen i As_2S_3 mehanički obrađen $t = 30$ min pre zagrevanja kao referentna tačka. Grafik je predstavljen na slici 5.3.6..

Tabela 5.3.1. Vrednosti energija zabranjene zone, maksimalnih temperatura zagrevanja i koncentracija primesa navedenih uzoraka. Svi uzorci su mleveni po 30 min.

Redni broj	Materijal	T [°C]	c_{at}^{dop} [%]	E_g [eV]
1	$(As_2S_3)_{0.993}(Nd_2O_3)_{0.007}$	225	0.7	2.170(2)
2	$(As_2S_3)_{0.996}(Nd_2O_3)_{0.004}$	214	0.4	2.300(3)
3	$(As_2S_3)_{0.998}(Nd_2O_3)_{0.002}$	216	0.2	2.280(2)
4	$(As_2S_3)_{0.995}(Nd_2O_3)_{0.005}$	230	0.5	2.190(2)
5	$(As_2S_3)_{0.98}(Nd_2O_3)_{0.02}$	234	2	2.250(2)
6	$(As_2S_3)_{0.98}(Sm_2O_3)_{0.02}$	203	2	2.330(2)
7	As_2S_3	215	0	2.240(1)



Slika 5.3.6. Zavisnost vrednosti energija zabranjene zone uzoraka uzoraka dopiranih neodimijumoksidom, uzorka dopiranog samarijum-oksidom i arsen-sulfida od koncentracije primesa. Isprekidane linije su pomoć oku posmatrača. Brojevi kraj tačaka odgovaraju rednim brojevima uzoraka u tabeli 5.3.1..

Sa grafika na slici 5.3.6. se vidi da sa povećanjem koncentracije primesa u dobijenim materijalima dolazi do rasta energije optički zabranjene zone, tj. do plavog pomeraja. Dodavanjem primesa se dotadašnja struktura staklastog poluprovodnika menja, sastavni atomi se udaljavaju jedni od drugih i širina optički zabranjene zone raste. Međutim, uprkos tome, može se prepostaviti da će provodljivost materijala rasti sa povećanjem koncentracije primesa, budući da će u strukturi dobijenih uzoraka one igrati ulogu nanelektrisanih defektnih centara, što pospešuje kaskadni tip provođenja. Poređenjem isprekidanih linija se lako može videti da je u opštem slučaju za više temperature

densifikacije energija optički zabranjene zone niža, što je u skladu sa prethodnim zaključcima.

Na osnovu proučavanja zavisnosti vrednosti optički zabranjene energetske zone od koncentracije primesa pripremljenih uzoraka, može se konačno zaključiti da se uzorci sa porastom temperature densifikacije sve više ugrađuju u matricu. Međutim, postoje naznake zasićenja (za ovakve tipove stakla i uslove preparacije) na nekoj određenoj koncentraciji, nakon koje se na refleksionim krivama pojavljuju apsorpcioni pikovi.

Sa povećanjem koncentracije primesa širina zabranjene zone materijala raste, tj. apsorpciona ivica trpi plavi pomeraj. Ta pojava je uočljiva na dva različita temperaturna opsega, u okviru kojih poprima oblik linearne zavisnosti. Drugim rečima, zavisnost širine optički zabranjene zone od koncentracije primesa za uzorke densifikovane na nižim temperaturama, ne seče se sa zavisnošću uzorka pripremljenih na višim temperaturama.

6. Zaključak

Ovaj rad se bavi jednom novom metodom preparacije staklastih halkogenidnih materijala i analizom uticaja različitih faktora same preparacije na optičke osobine pripremljenih uzoraka. Osnovu dobijenog materijala je predstavljao dobro poznat i izučen amorfni arsen-sulfid (As_2S_3), kome su kod nekih uzoraka dodavane primeće oksida retkih zemalja, konkretno neodimijum-oksida (Nd_2O_3) i samarijum-oksida (Sm_2O_3). Proučavani su uticaji vremena mehaničkog obrađivanja materijala, maksimalne temperature zagrevanja i koncentracije primeza na širinu optički zabranjene zone uzoraka (E_g). Optičke osobine su analizirane putem difuzno-refleksione spektroskopije.

Cilj ovog rada je usavršavanje korišćene metode preparacije, pre svega kao načina dopiranja halkogenidnih staklastih poluprovodnika oksidnim primezama, budući da je to neizvodljivo sintezom u kvarcnoj ampuli. Težilo se optimalizaciji mehaničke obrade u vidu nalaženja minimalnog vremena mlevenja polaznog materijala, optimalizaciji temperature densifikacije tj. nalaženju opsega temperatura u kojem je metoda najuspešnija, kao i posmatranju promena optičkih osobina materijala sa dodavanjem izvesnih koncentracija primeza.

Posmatranjem promene širine zabranjene zone uzoraka sa promenom vremena mlevenja došlo se do zaključka da sa povećanjem vremena mlevenja, odnosno smanjenjem veličine čestica praha, E_g opada. Primećeno je i da se kod uzoraka arsen-sulfida širina zabranjene zone za vreme mehaničke obrade od 30 min podudara sa širinom zabranjene zone balka. Stoga je za kasniju analizu to vreme uzeto kao optimalno. Uočena je i pojava nagiba dugotalasnog dela difuzno-refleksionog spektra pri porastu vremena mehaničke obrade. Odatle se može naslutiti da deo čestica obrađenog praha sa dovoljnim vremenom mlevenja poprima dimenzije nanomaterijala. Pripremljeni poluprovodnički

materijali su po homogenosti malo drugačiji od balka, ali su mu po ostalim osobinama slični.

Pri proučavanju temperaturnog uticaja na optičke osobine dobijenih materijala, na transmisionim spektrima arsen-sulfida je uočeno izraženo pomeranje apsorpcione ivice pri smanjenju maksimalne temperature zagrevanja na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, te je pri daljoj preparaciji ova temperatura uzeta kao minimum za uspešno formiranje materijala. Primećeno je i opadanje nagiba uzorka za više maksimalne temperature preparacije, pa je zaključeno da je za njih preparacija uspešnija. Ovo je objašnjeno omogućavanjem boljih uslova za ostvarivanje hemijskih reakcija na višim temperaturama, čime se gubi nanočestična priroda materijala, jer on sve više teži strukturi staklastog balka. Daljim proučavanjem temperaturnog uticaja na širine zabranjenih zona uzorka je uočeno opadanje E_g sa povećavanjem maksimalne temperature zagrevanja i to za fiksiranu koncentraciju primesa. Pri tome to o kojoj se konkretno retkoj zemlji radi nije od nekog značaja za posmatranu zavisnost širine zabranjene zone. To se može objasniti boljim formiranjem staklastog materijala.

Pronađeno je da sa porastom temperature densifikacije dolazi do nestajanja apsorpcionih pikova na refleksionim krivama dopiranih uzorka, usled njihovog uspešnijeg ugrađivanja u osnovnu matricu. Može se prepostaviti da pikovi nestaju jer se primese ugrađuju u strukturu arsen-sulfida u izmenjenom obliku u odnosu na svoju početnu strukturu. Apsorpcioni pikovi nestaju samo do određenih koncentracija, nakon čega postoje naznake da kod ovog tipa stakala dolazi do zasićenja, tj. da se deo oksida retkih zemalja ne ugrađuje u matricu arsen-sulfida. Stoga su apsorpcioni pikovi se kod uzorka sa visokim koncentracijama jasno uočljivi. Povećanjem koncentracije primesa u dobijenim uzorcima širina zabranjene zone raste, i to u okviru određenog temperaturnog opsega. Zaključeno je da je to posledica narušavanja građe osnovne strukture tako što se efektivne dužine veza između sastavnih atoma povećavaju, a retke zemlje poprimaju ulogu defektnih centara. Zbog kontinualnog rasta širine optički zabranjene zone sa povećavanjem koncentracije primesa, može se izvesti zaključak da se primese potpuno ugrađuju u osnovnu matricu.

Dobijeni materijali su po ispitivanim fizičkim osobinama opravdali izvođenje eksperimenata predstavljenih u ovom radu. Proučavanje snimljenih spektara i uočene zavisnosti koje su ovde opisane ukazuju na uspešnost ove metode sinteze halkogenidnih staklastih poluprovodnika i njihovog dopiranja oksidnim primesama. Međutim, za definitivnu potvrdu o adekvatnosti metode, neophodna je potpunija analiza.

Buduća istraživanja baviće se usavršavanjem ove tehnike preparacije i njenom primenom za dobijanje halkogenidnih stakala dopiranih oksidima retkih zemalja, kao i sveobuhvatnijom karakterizacijom njihovih fizičkih osobina.

Literatura

- [1] Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija (2000.)
- [2] W. N. Zachariasen, *Theory of the structure of glasses*, J.Amer.Ceram.Soc., 54(10), 3841-3848 (1932.)
- [3] C. H. L. Goodman, *Strained mixed-cluster model for glass structure*, Nature, 257, 370 (1975.)
- [4] А. А. Лебедев, *Строение стекол по данным рентгеноструктурного анализа и исследований оптических свойств*, Изв. АН СССР, сер. Физическая, 4(4), 584-587 (1940.)
- [5] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley & Sons, Inc. (2004.)
- [6] Svetlana R. Lukić, Dragoslav M. Petrović, *Složeni amorfni halkogenidi*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija (2002.)
- [7] Jai Singh, Koichi Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor & Francis, London and New York (2003.)
- [8] Mihai A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2000.)
- [9] Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, *Новые стеклообразные полупроводники*, Изв. АН СССР, Физика, 20(12), 1496-1501 (1956.)
- [10] Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, *К вопросу о закономерностях стеклообразования*, ЖТФ, 28, 1922-1932 (1958.)
- [11] С. А. Дембовский, *Эмпирическая теория стеклообразования в халькогенидных системах*, ЖНХ, 22(12), 3187-3199 (1977.)
- [12] Э. А. Сморгонская, К. Д. Цэндин, *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, ред.: К. Д. Цэндин, Наука, Санкт-Петербург (1996.)
- [13] N. Morimoto, X-Rays, 5, 115 (1949.)

- [14] S. Tsuchihashi, Y. Kawamoto, K. Adachi, *J. Non-Cryst. Solids*, 5, 286 (1971.)
- [15] S. S. Flashen, A. D. Pearson, W. R. Northover, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 1, 271 (1960.)
- [16] A. A. Hruby, *J. Non-Cryst. Solids*, 28, 139 (1976.)
- [17] А. А. Вайполин, А. А. Порай-Кошиц, *Физика твердого тела*, 5, 1, 246 (1963.)
- [18] А. А. Вайполин, А. А. Порай-Кошиц, *Физика твердого тела*, 5, 2, 683 (1963.)
- [19] Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, В. П. Рубцов, *Укр. физ. журнал*, 18, 6, 915 (1973.)
- [20] Ю. Г. Полтавцев, *Журнал физ. хим.*, 49, 6, 1425 (1975.)
- [21] G. Lucovsky, R. M. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, 8, 185 (1972.)
- [22] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, I. P. Culeac, M. S. Iovu, *J. Phys. Chem. B*, 101, 11061 (1997.)
- [23] J. Tauc in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. J. Tauc, Plenum Press, London and New York, p. 209 (1974.)
- [24] P. K. Bhat, K. L. Bathia, S. C. Katyal, *J. Non-Cryst. Solids*, 27, 399 (1978.)
- [25] J. K. Zakis, H. Fritzsche, *phys. stat. sol. (b)*, 64, 123 (1974.)
- [26] J. Heo, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 111, 29 (1989.)
- [27] J. Tauc, A. Menth, *Rep. Washington Meeting of the APS* (1970.)
- [28] Francis W. Glaze, Douglas H. Blackburn, Jerome S. Osmalov, Donald Hubbard, Mason H. Black, *Properties of Arsenic Sulfide Glass*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 59, No. 2, Research Paper 2774, USA (1957.)
- [29] M. Závětová, B. Velický, *Optical properties of solids. New developments.*, ed.: Seraphin, North Holand, Amsterdam (1976.)
- [30] A. Feltz, *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin (1983.)

- [31] A. B. Seddon, J. Non-Cryst. Solids, 184, 44 (1995.)
- [32] D. L. Wood, J. Tauc, Phys. Rev. B, 5, 8, 3144 (1972.)
- [33] G. A. N. Connell, u: *Amorphous semiconductors*, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin (1979.)
- [34] J. Tauc, u: *The optical properties of solids*, ed.: Abeles F., North Holland, Amsterdam (1971.)
- [35] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, second edition, Clarendon, Oxford (1979.)
- [36] R. Tsu, P. Menna, H. Mahan, Solar Cells, 21, 189 (1987.)
- [37] J. Stuke, J. Non-Cryst. Solids, 4, 1 (1970.)
- [38] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol., 15, 627 (1966.)
- [39] V. P. Varshni, Physica, 34, 149 (1967.)
- [40] И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, *Физ. тверд. тела*, 41, 6, 994 (1999.)
- [41] H. Y. Fan, Phys. Rev., 78, 808 (1950.)
- [42] H. Y. Fan, Phys. Rev., 82, 900 (1951.)
- [43] F. Urbach, Phys. Rev., 92, 1324 (1953.)
- [44] Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. Suppl., 12, 111 (1959.)
- [45] J. D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev. B, 1, 3358 (1970.)
- [46] L. Tichy, H. Tichá, P. Nagels, E. Sleenckx, R. Callaerts, Mat. Lett., 26, 279 (1996.)
- [47] A. A. Bahgat, M. M. El-Samanoudy, A. I. Sabry, J. Phys. Chem. Solids, 60, 1921 (1999.)
- [48] И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, *Физика и химия стекла*, 25, 1, 85 (1999.)

- [49] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1971.)
- [50] K. Tanaka, Y. Kasanuki, A. Odajima, Thin Solid Films, 117, 251 (1984.)
- [51] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*, Revista Mexicana de Física S 53(5), 18-22 (2007.)
- [52] P. Kubelka, F. Munk, Z. *Tech. Phys.* 12 593 (1931.)
- [53] J. Torrent, V. Barrón, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc.: New York (2002.)
- [54] M. Štábl, L. Tichý, J. Opt. Adv. Mat., 6, 3, 781 (2004.)
- [55] L. Brewer, Opt. Soc. Am. 61. 1666 (1971.)
- [56] L. Brewer, NATO ASI Series (Reidel Publishing Company), p.17, Boston (1983.)
- [57] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin (1994.)
- [58] *** *Phosphors Handbook*, 2nd Edition, editors: W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, New York (2006.)
- [59] P. Bhattacharija, Optoelectronics Device, Princeon Hill, New Jersey (1977.)
- [60] A. Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc., 29, 240 (1946.)
- [61] R. A. Street, N. F. Mott, Phys. Rev. Lett., 35, 1293 (1975.)
- [62] Ke. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 119, 243, 254 (1990.)
- [63] Guozhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London (2004.)
- [64] A. L. Stroyuk, A. I. Kryukov, S. Ya. Kuchmii and V. D. Pokhodenko, *Quantum size effects in the photonics of semiconductor nanoparticles*, Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 41, No. 2 (2005.)
- [65] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press (2005.)

- [66] Mathieu Hubert, *Chalcogenide Glasses for Infrared Applications: New Synthesis Routes and Rare Earth Doping*, A Dissertation Submitted to the Faculty of the Department of Materials Science and Engineering In Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Doctor Of Philosophy, In the Graduate College, University of Arizona (2012.)
- [67] С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. И. Довгошай, *Сложенные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике*, Наукова думка, Киев (1992.)
- [68] W. P. Jonker, Z. Anorg. Allg. Chem., 62, 89 (1909.)
- [69] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Wickel, Z. Anorg. Allg. Chem., 463, 78 (1980.)
- [70] E. B. Ford and J. A. Savage, *A furnace for the synthesis of chalcogenide glasses*, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 9(8): p. 622 (1976.)
- [71] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46(1-2): p. 1-184 (2001.)
- [72] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Preparation of amorphous nickel-niobium ($Ni_{60}Nb_{40}$) by mechanical alloying*, Applied Physics Letters, 43(11): p. 1017-19 (1983.)
- [73] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado and P. S. Pizani, *GaSe formation by mechanical alloying $Ga_{50}Se_{50}$ mixture*, Solid State Communications, 126(11): p. 611-615 (2003.)
- [74] S. M. de Souza, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi and P. S. Pizani, *Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed $Ga_{40}Se_{60}$ mixture*, Solid State Communications, 139(2): p. 70-75 (2006.)
- [75] S. M. de Souza, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi and D. M. Triches, *Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed $Ga_{40}Se_{60}$* , Journal of Physics - Condensed Matter, 20(34) (2008.)
- [76] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, A. A. M. Gasperini, S. M. de Souza, C. E. Maurmann, T. A. Grandi and P. S. Pizani, *Reverse Monte Carlo simulations and Raman scattering of an amorphous $GeSe_4$ alloy produced by mechanical alloying*, Solid State Communications, 133(6): p. 411-416 (2005.)
- [77] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi and P. S. Pizani, *Reverse Monte Carlo simulations, Raman scattering and thermal studies of an*

- amorphous Ge₃₀Se₇₀ alloy produced by mechanical alloying*, Journal of Chemical Physics, 120(1): p. 329-336 (2004.)
- [78] K. D. Machado, P. Jovari, J. C. de Lima, C. E. M. Campos and T. A. Grandi, *Extended x-ray absorption fine structure, x-ray diffraction and reverse Monte Carlo studies of an amorphous Ge₅₀Se₅₀ alloy produced by mechanical alloying*, Journal of Physics - Condensed Matter, 16(4): p. 581-590 (2004.)
- [79] Y. Shirakawa, T. Matsuda, Y. Tani, A. Shimosaka and J. Hidaka, *Amorphization of Ge – GeSe mixtures in mechanical alloying process*, Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295: p. 764-768 (2001.)
- [80] P. R. Soni, *Mechanical alloying fundamentals and applications*, Cambridge: Cambridge International Science Publishing Ltd. (2001.)
- [81] R. B. Schwarz and C. C. Koch, *Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of pure metals and powders of intermetallics*, Applied Physics Letters, 49(3): p. 146-8 (1986.)
- [82] L. Calvez, X. H. Zhang, M. Hubert, G. Delaizir, *Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared*, United States Patent Application Publication, Pub. No.: US 2014/0000315 A1 (2014.)
- [83] I. I. Туряниця, О. В. Козусенок, І. І. Чичура, *Чутливий елемент волоконно-оптичного датчика температури, його виготовлення і оптимізація характеристик*, Uzhhorod University Scientific Herald, Series Physics, Issue 33 (2013.)
- [84] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, *Applications of chalcogenide glass bulks and fibers*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 5, p. 1327-1333 (2003.)

Biografija

Uroš Raonić rođen je 17. juna 1989. godine u Somboru. U rodnom gradu je završio osnovnu školu i prirodno-matematički smer gimnazije, tokom kojih je pokazivao raznolika interesovanja. Među njima je prevladala fizika, pa je 2008. godine i upisao osnovne studije ove discipline na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Diplomirao je 2013. i iste godine upisao master akademske studije fizike na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije PMF-a u Novom Sadu. Tokom studija je učestvovao na četiri Internacionalne konferencije studenata fizike (*International Conference of Physics Students, ICPS*). U toku trajanja mastera je angažovan kao laborant u jednoj od laboratorijskih katedra.



Novi Sad, 8. jul 2015.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Uroš Raonić

dr Imre Gut

Uticaj nove termo-mehaničke metode na širinu optički zabranjene zone amorfnih halkogenida

srpski (latinica)

srpski/engleski

Republika Srbija

Vojvodina

2015.

Autorski reprint

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

6/89/84/8/17/28/0

Fizika

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

halkogenidna poluprovodnička stakla, oksidi retkih zemalja, termo-mehanička metoda, difuzna refleksija, neodimijum

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkih projekata „*Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala*“ i „*Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije*“ Ministarstva Republike Srbije i „*Korelacija između sastava i svojstava metal-dopiranih nekristalnih halkogenida*“ Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj A. P. Vojvodine

Izvod:

IZ

Ovaj rad se bavi razvijanjem jedne nove termo-mehaničke metode preparacije halkogenidnih staklastih materijala zasnovanih na balku arsen-sulfida. Materijali su dopirani oksidima retkih zemalja. Specifičnost ove metode je u mogućnosti ugradnje oksidnih primesa u staklastu matricu halkogenida. Metoda se zasnivala na mehaničkoj obradi polaznih supstanci, zagrevanju nastalog praha i densifikaciji presovanjem u staklastu tabletu. Pripremljeni su uzorci čistog arsen-sulfida (As_2S_3), kao i uzorci sastava $(As_2S_3)_{100-x}(R_2O_3)_x$ dopirani koncentracijama do $x = 2$ at% oksida retkih zemalja R_2O_3 ($R = Nd, Sm$). Težilo se postizanju optimalizacije vremena mehaničke obrade materijala i temperaturnog opsega u kom je metoda uspešna, i ispitivanju uticaja koncentracije primesa na širinu optički zabranjene zone i refleksione osobine materijala. Spektri su snimljeni metodom difuzne refleksije i dobijene su zavisnosti širine optički zabranjene zone od vremena mehaničke obrade, temperature densifikacije i koncentracije primesa retkih zemalja. Fizičke osobine na ovaj način dobijenih novih materijala su opravdale očekivanja i daju podsticaj za buduće razvijanje ove metode.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

3.07.2015.

Datum odbrane:

DO

14.07.2015.

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Imre Gut, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Srđan Rakić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

Type of record:

TR

Textual printed material

CC

Content code:

Final paper

CC

Author:

AU

Uroš Raonić

Mentor/comentor:

MN

dr Imre Gut

TI

Title:

Influence of a new thermo-mechanical method on optical band gap of amorphous chalcogenides

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Republic of Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2015.

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

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

PP

Physical description:

6/89/84/8/17/28/0

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Experimental physics of condensed matter

SD

Subject/ Key words:

chalcogenide vitreous semiconductors, rare-earth oxides, thermo-mechanical method, diffuse reflection, neodium

SKW

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note:

N

This work was supported by Serbian Ministry within scientific projects “*Physics of amorphous and nanostructured materials*” and “*Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion*” and Provincial Secretariat for Science and Technological Development of A. P. Vojvodina within project “*Correlation between structure and properties of metal-doped noncrystalline chalcogenides*”

Abstract:

AB

This work deals with the development of a new thermo-mechanical method of preparation of glassy chalcogenides based on the bulk arsenic sulfide. Materials were doped with rare-earth oxides. Distinction of this method among others is in the possibility of implementation of oxide dopants into a glassy chalcogenide matrix. Method consisted of mechanical treatment of starting materials, heating of thus gained powder and latter densification by compression into a glass pellet. Samples of pure arsenic sulfide (As_2S_3) were prepared, as well as the samples with compositions $(As_2S_3)_{100-x}(R_2O_3)_x$ doped with concentrations up to $x = 2$ at% of rare-earth oxides R_2O_3 ($R = Nd, Sm$). The goal was to accomplish optimization of time of mechanical treatment of starting materials and the temperature range in which this method is successful, and to examine the influence of concentration of dopant on optical band gap and reflective properties of material. Spectra were recorded by the diffuse reflectance method, and the dependance of optical band gap on time of mechanical treatment, temperature of densification and dopant concentration of prepared samples was obtained. Physical properties of new materials prepared in this way justified expectations and provide an impulse for future development of this method.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

3.07.2015.

Defended on:

DE

14.07.2015.

Thesis defend board:

DB

President:

dr Svetlana Lukić-Petrović, full professor at Faculty of Science and Mathematics in Novi Sad

Member:

dr Imre Gut, associate professor at Faculty of Science and Mathematics in Novi Sad

Member:

dr Srđan Rakić, full professor at Faculty of Science and Mathematics in Novi Sad