

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Vesna Petrović

Halkogenidna stakla kvazibinarnog sistema As₂S₃-GeS₂ dopirana erbijumom

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2013.

mojoj porodici

Saši, Tamari i Tijani

PREDGOVOR

Nauka o materijalima danas predstavlja najzastupljeniju istraživačku oblast, čija fundamentalna istraživanja u velikoj meri nalaze i aplikativne primene. Ispitivanja, čiji su rezultati prikazani u ovoj disertacija su deo istraživanja halkogenidnih stakala, koja se sprovode na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, Departmana za fiziku u Novom Sadu i na kojoj je urađen najveći deo eksperimentalnih merenja.

Hvala,

Prof. dr Lukić-Petrović Svetlani, redovnom profesoru na Departmanu za fiziku, PMF-a u Novom Sadu, mentoru ove disertacije, na ukazanom poverenju pri uključenju u naučne projeke iz kojih je proizašla ova disertacija, kao i na formiranju konačne verzije teksta.

Prof. dr Šiđanin Leposavi, profesoru emeritusu na Univerzitetu u Novom Sadu, na velikoj pomoći pri merenju mehaničkih osobina i interpretaciji dobijenih rezultata.

Prof. dr Dramićanin Miroslavu, redovnom profesoru Fizičkog fakulteta u Beogradu i naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na ukazanoj pomoći tokom snimanja fluorescentnih spektara u Laboratoriji za radijacionu hemiju.

Prof. dr Gut Imreu, vanrednom profesoru na Departmanu za fiziku, PMF-a u Novom Sadu, na nesebičnoj pomoći tokom modifikacije peći za sintezu, snimanju Ramanovih spektara, interpretaciji dobijenih rezultata i drugarskoj podršci tokom izrade disertacije.

dr Slankamenac Milošu, docentu na Departmanu za energetiku, elektroniku i telekomunikacije, FTN-a u Novom Sadu, na realizaciji električnih merenja i merenja kvantnog pojačanja, tokom kojih je pokazao nesebičnu podršku.

dr Štrbac Dragani, docentu na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, FTN-a u Novom Sadu, na pomoći pri snimanju transparentnih spektara i drugarskoj podršci tokom izrade teze.

dr Skuban Fedoru, dr Štrbac Goranu, mr Šiljegović Mirjani, mr Đačanin Ljubici, Kisić Radenku, Čajko Kristini, Jelić Miodragu, Stojanović Nikoli, mojim kolegama sa Departmana za fiziku i Departmana za energetiku, elektroniku i telekomunikacije u Novom Sadu, na prijateljskoj podršci i lepim trenucima druženja tokom izrade disertacije.

Novi Sad, septembar 2013.

Vesna Petrović

SADRŽAJ

1. UVOD
1.1 PERSPEKTIVA HALKOGENIDNIH STAKALA1
1.2 RETKE ZEMLJE U HALKOGENIDNIM STAKLIMA5
1.3 MODELI $4f^n - 4f^{n-1} 5d$ SPEKTARA
1.4 ENERGETSKI TRANSFERI9
1.4.1 Energetski transferi jona retkih zemalja10
1.4.2 Anti – Stokes-ovi prelazi jona retkih zemalja13
1.4.3 Jon Er ³⁺ 17
1.5 JONI RETKIH ZEMALJA U OPTOELEKTRONICI17
2. TEHNOLOGIJA SINTEZE UZORAKA
2.1 SINTEZA STAKALA DOPIRANIH RETKIM ZEMLJAMA21
2.2 SINTEZA STAKALA SISTEMA $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x22$
2.3 OPŠTE OSOBINE STAKALA SISTEMA
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$
2.3.1 Zapreminska masa27
2.3.2 Fizički defekti u staklu
3. MEHANICKE OSOBINE30
3.1 MEHANIČKE OSOBINE STAKALA30
3.2 MIKROTVRDOĆA STAKALA SISTEMA
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x \dots 36$
3.2.1 Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće dobijeni
optičkim mikroskopom37

3.2.2 Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće dobijeni SEM-om	
3.2.3 ISE analiza stakala sistema [(As ₂ S ₃) ₃₀ (GeS ₂) ₇₀] _{1-x} (Er ₂ S ₃) _x	43
3.2.4 Komparacije ISE analize uzoraka sistema	
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$	56
4. ELEKTRIČNE OSOBINE	
4.1 ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST KOD	
JEDNOSMERNE STRUJE	60
4.2 REZULTATI MERENJA DC PROVODLJIVOSTI STAKALA	L
SISTEMA $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$	64
5. OPTIČKE OSOBINE	
5.1 ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE STAKALA	
SISTEMA $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$	
5.2 DISPERZIJA INDEKSA PRELAMANJA	
5.2.1 Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema	
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x\dots$	92
5.2.2 Disperziona analiza indeksa prelamanja	96
5.2.3 Korekcija apsorpcionih krivih	
5.3 LUMINESCENCIJA	
5.3.1 Fotoluminescencija	106
5.3.2 Fotoluminescentni spektri stakala sistema	
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x\dots$	
5.4 RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA	112
5.4.1 Teorijske osnove nastanka Ramanovih spektara	
5.4.2. Intenzitet Ramanovih linija u spektru	
5.4.3 Međusobna dopuna infracrvene (IC) i	
Ramanove spektroskopije	117
5.4.4 Ramanovi spektri stakala sistema	
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x\dots$	119
6. OPTOELEKTRONIKA	
6.1 OPTIČKA VLAKNA	128
6.1.1 Osnovni pojmovi o optičkim vlaknima	128
6.1.2 Slabljenje signala u optičkim vlanima	129
6.1.3 Mehanizam pojačanja signala u optičkim vlaknima	134
6.2 OPTIČKA VLAKNA DOPIRANA RETKIM ZEMLJAMA	
KAO POJAČAVAČI OPTIČKIH SIGNALA	141

8. LI	TERATURA15	57
7. ZA	AKLJUČAK15	54
	$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ dopiranog sa 1 at% Er 15	51
	6.3.2 Kvantno pojačanje kod uzorka sistema	
	$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ dopiranog sa 0,5 at% Er14	16
	6.3.1 Kvantno pojačanje kod uzorka sistema	
	$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x \dots 1^{4}$	4
6.3	S KVANTNO POJACANJE U STAKLIMA SISTEMA	

1. UVOD

1.1 PERSPEKTIVA HALKOGENIDNIH STAKALA

Raznovrsni predmeti od stakla počeli su da se proizvode još u starom Egiptu (2000. godine pre nove ere), da bi danas nakon mnogih dostignuća u svim sferama nauke mogli da konstatujemo da su saznanja o staklu još uvek nezavršena.

Veoma često može se pročitati o otkrićima koja proširuju upotrebu stakla u savremenom životu, čime skreću pažnju na sebe i otvaraju nove aplikativne mogućnosti [1]. U svakodnevnoj upotrebi reč staklo podrazumeva silicijumsko ili kvarcno staklo sa kojim se najčešće susrećemo. Ova stakla su transparentna u vidljivom i delu infracrvene oblasti (do 2000 nm) spektra, te je njihova primena kao optičkih materijala (sočiva, prizme) ograničena upotrebom u ovom delu spektra.

Međutim, različita ispitivanja u optici i optoelektronici su zahtevala staklaste materijale koji su transparentni u širokoj infracrvenoj (IC) oblasti elektromagnetnog zračenja. Usled toga došlo je do razvoja specijalnih stakala koja zadovoljavaju pomenuti kriterijum.

Na slici 1.1 prikazane su granice primene silicijumskog stakla kao i specijalnih stakala, a označene tačke na krivoj prikazuju razvijene laserske sisteme.

Talasne dužine tačaka (s leva na desno) su:

-	rubinski laser	– 694,3 nm,
---	----------------	-------------

- Nd:YAG¹ laser $-1.064 \mu m$, (1.32 μm),
- Ho:YAG laser $-2.1 \,\mu\text{m}$,
- Er:YAG 2940 nm,
- CO laser ima više linija u intervalu između 4800 nm i 8300 nm i
- CO₂ laser ima više linija u intervalu između 9400 nm i 10600 nm

Često se u literaturi [1, 2] specijalna stakla dele u tri grupe, slika 2:

¹ YAG - Yttrium aluminium garnet $(Y_3Al_5O_{12})$

- <u>Prva grupa</u> ovih stakala su fluoridna stakla koja su bazirana na ZrF₄ ili HfF₄.
- <u>Drugu grupu</u> stakala sačinjavaju halkogenidna stakla to su sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe periodnog sistema, npr. As S, As Se, Ge Ga S, As Se Te, koji se mogu kombinovati i sa drugim elementima periodnog sistema.
- U <u>treću grupu</u> spadaju oksidi teških metala, kao što su GeO₂ PbO, TeO₂ PbO₂, TeO₂ – ZnO i dr.



Slika 1.1: Granične talasne dužine optičke apsorpcije za kvarcno i specijalna stakla [1]

Istraživanja sintetisanih specijalnih stakala odigravaju se u nekoliko etapa, koje obuhvataju proces sinteze i veoma obimno ispitivanje fizičkih i hemijskih osobina dobijenih stakala. Dobijeni rezultati istraživanja preporučuju da se dobijena stakla upotrebljavaju kao pasivni (ogledala, prizme, ...) ili kao aktivni (optička vlakna za pojačanje signala, laseri) optički materijali u onim sistemima u kojima se ne mogu koristiti kvarcna stakla ili njihova svojstva nisu odgovarajuća [3-6].

Ovo je neophodno jer su aplikativne sposobnosti ovih materijala vezane upravo za njihove fizičko-hemijske osobine.

Prva istraživanja halkogenidnih stakala javila su se pedesetih godina dvadesetog veka, a vezana su za sintezu dvokomponentnog stakla As_2S_3 i utvrđivanje pojave velike transparencije u bliskoj i srednjoj infracrvenoj oblasti spektra. Grupe istraživača na čelu sa Kolomiets-om, Eaton-om, Ovshinsky-m i Pearson-om su 1960-tih godina ispitujući električna svojstva nekih halkogenidnih stakala detektovala pojavu "switching" efekta [6-9].



Slika 1.2: Vrste specijalnih stakala i njihova aplikacija

Nakon ovih istraživanja, usledio je period intenzivnog istraživanja halkogenidnih stakala. Razvila su se stakla u kojima je broj komponenti varirao:

- binarna stakla $A^{IV} B^{V}$ ili $A^{V} B^{VI}$
- trokomponentna stakla $A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$ ili $M-A^{V}-B^{VI}$
- četvorokomponentna stakla $M A^{V} B^{VI} C^{VII}$ ili još složenija gde su A^{V} -P, As, Sb; B^{VI} - S, Se, Te; C^{VII} - Cl, Br, I) a M je bilo koji element iz periodnog sistema.

Početkom 70-tih godina istraživanja halkogenidnih stakala odvijaju se u dva pravca:

- prvi pravac je bio posvećen istraživanju stakala, čije optičke osobine bi bile pogodne za upotrebi u srednjoj i dalekoj infracrvenoj oblasti elektromagnetskog spektra (npr. As₂Se₃, Ge-As-Se, Ge-Te-Se) i
- drugi pravac je bio posvećen istraživanju materijala koji imaju izražen prag za prekidački efekat (memory switching) i u ovom pravcu započela su istraživanja amorfnih slojeva koji sadrže telur.

Međutim, danas je pažnja posvećena proučavanju halkogenidnih stakala kao nosioca jona retkih zemalja i njihova višestruka primena u optoelektronici za:

- · izradu optičkih vlakana u infracrvenoj oblasti spektra,
- prenos snage Er: YAG, CO i CO₂ lasera,
- izradu laserskih vlakana i
- nelinearnu optiku [1, 10].

Ovaj rad je rezultat istraživanja fizičko-hemijskih osobina halkogenidnog kvazibinarnog sistema $As_2S_3 - GeS_2$, u čiju matricu je uvođen element iz grupe retkih zemalja. Odabrani element koji se uvodio (dopirao) bio je erbijum - Er. Istraživanja Lezala na staklima sistema: As_2S_3 , As_2Se_3 , $Ge_{25}Ga_{10}S_{65}$, $Ge_{25}Ga_5As_5S_{65}$ su ukazala da je optimalna koncentracija retkih zemalja u njima između 0.5 - 1.5 at% [1, 2]. Pri ovim koncentracijama stakla su homogena i bez prisustva klastera. Na bazi ovih istraživanja, za kvazibinarni sistem $As_2S_3 - GeS_2$ odabrana je početna koncentracija erbijuma (Er) od 1 at%, a potom se pristupilo pronalaženju najpogodnije matrice, odabranog sistema, za dopiranje.

Ispitivanja su započeta sa dve matrice kvazibinarnog sistema: $(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}$ i $(As_2S_3)_{40}(GeS_2)_{60}$ u koje je dopiran 1 at% erbijuma. Rezultati neposredno nakon sinteze, su ukazala na prisustvo mehaničkih napregnutosti i pojavu klastera u oba sistema [11]. Ova naprezanja su, međutim, bila manje izražena u sistemu $(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}$ i ovo je uticalo na odluku da dalji predmet istraživanja budu stakla iz ovog sistema u koja će se varirati koncentracija erbijuma. Registrovana mehanička naprezanja, već pri koncentraciji erbijuma od 1 at%, su ukazala da pomenuta koncentracija dopiranog elementa ne sme biti premašena ukoliko se žele dobiti homogena stakla. Odabrane koncentracije erbijuma su iznosile 0.01, 0.1, 0.5 i 1 at%. Kvazibinarna matrica u koju je dopiran erbijum je tako postao sistem oblika [$(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}$]_{1-x} $(Er_2S_3)_x$. S obzirom, da je istraživanje bilo usmereno na praćenje uticaja Er na fizičko-hemijske parametre sistema i njegove fluorescentne osobine, staklo koje nije sadržalo Er u tekstu je označeno kao c=0 at% Er pri čemu je u tom slučaju podrazumevana samo matrica stakla (As_2S_3)₃₀(GeS_2)₇₀.

Nakon sinteze, određeni su fizički parametri značajni za primenu ovih stakala i utvrđena je funkcionalna zavisnosti parametara od koncentracije erbijuma u matrici stakla. Istraživanje je sprovedeno kako bi se analizirao uticaj sadržaja (koncentracije) dopiranog elementa u izabranoj matrici stakla u cilju mogućih specifičnih aplikacija. Kako se aplikacije prvenstveno očekuju u optoelektronici, istraživanja su prvenstveno obuhvatila optičke osobine: određivanje širine zabranjene zone na osnovu transparencije stakala, određivanje disperzije indeksa prelamanja, detekciju fluorescentnog prelaza Er u staklu, određivanje kvantnog pojačanja, analizu Ramanovih spektrara. Nakon kojih je usledilo i ispitivanje mehaničkih osobina koje u velikoj meri utiču na primenljivost materijala koji se izučavaju. I na kraju, izvršeno je i ispitivanje električnih osobina, kako bi karakterizacija materijala bila potpunija.

Sinteza stakala i najveći deo istraživanja izvršen je u Centru za materijale, Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Merenja kvantnog pojačanja stakala, električnih parametara i mikrotvrdoće izvršena su na Fakultetu tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu, na Katedri za optoelektroniku i Katedri za materijale. Snimanje fluorescentnih spektara, karakterističnih za retke zemlje, izvršeno je na Institutu za nuklearna istraživanja "VINČA" u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku.

1.2 RETKE ZEMLJE U HALKOGENIDNIM STAKLIMA

Hemijski elementi koji pripadaju grupi retkih zemalja - lantanidi predstavljaju grupu hemijskih elemenata od lantana do lutecijuma (Z = 57 - 71) uključujući skandijum i itrijum, slika 1.3. Za ove elemente je karakteristično da imaju nepopunjenu nižu f-podljusku, te se stoga nazivaju i unutrašnji prelazni elementi ili f-elementi. Elektronska konfiguracija ove grupe elemenata je 4f ⁿ 5s² 5p⁶ 6s². Naime, kod ovih elemenata dolazi do popunjavanja 4f ljuske, dok su 5s, 5p i 6s već popunjene. Upravo ovakva hemijska struktura je uzrok velike sličnosti između ovih elemenata.

Lantanidi u jedinjenja ulaze kao dvo- ili tro-valentni joni, koji se formiraju uklanjanjem 6s elektrona, ostavljajući optički aktivne 4f orbitale unutar popunjenih 5s i 5p ljuski. Joni Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Lu³⁺, koji nemaju slobodnih 4f elektrona, nemaju ni elektronske nivoe koji mogu uzrokovati ekscitaciju ili luminescencu u vidiljivoj oblasti spektra. Nasuprot tome, joni od Ce³⁺ do Yb³⁺, čije su 4f orbitale delimično popunjene, imaju vrednosti energetskih nivoa takve da se pri prelazima između njih emituju fotoni u vidljivoj i bliskoj IC oblasti spektara [4].



58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>

Slika 1.3 Periodni sistem elemenata na kojem su uokvireni elementi koji pripadaju grupi retkih zemalja

1.3 MODELI 4 $f^n - 4f^{n-1}$ 5d SPEKTARA

Zbog zaštićenosti 4f orbitala, prilikom ubacivanja jona retkih zemalja u matricu stakla uticaj kristalnog polja na te jone je mali [12 - 14]. Međutim, i ako je uticaj kristalnog polja mali, energetski nivoi slobodnih jona retkih zemalja se razdvajaju na više finih termova usled spin-orbitalne interakcije. Nastali termovi su određeni kvantnim brojevima L, S i J. Vrednost orbitalnog kvantnog broja 1 = 3 za f podljusku, što ukazuje da magnetni orbitalni kavantni broj ima sedam vrednosti (m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3). Vrednosti energija ovih orbitala se veoma bliske (razlikuju se za vrednost osnovne jedinice $h/2\pi$, i znose mh/2 π) [13, 15]. U osnovnom stanju, raspored elektrona je takav da je njihov spinski moment maksimalan, te se on kombinuje sa orbitalnim momentom. Ovakvo spin-orbitalno mešanje momenata je neznatno izraženo kod nivoa bliskih osnovnom stanju, ali je za pobuđena stanja veoma izraženo.

Interakcije između jezgra i 5d, 6p i 6s orbitala su čvršće nego između jezgara i 4f orbitala, jer su ove orbitale zaštićene spoljnim orbitalama, te je uticaj na njih znatno oslabljen.

Ovo rezultira time da energije među nivoima $4^{f n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$ i $4f^{n-1}6p$ postaju mnogo jače. Praćenje sistemskih promena $4f^{n-1}$ - 5d energetskih nivoa izvršeno je izučavanjem apsorpcionih spektara trovalentnih jona retkih zemalja u kristalu CaF₂ [16, 17].

Osim ovih istraživanja, vršeno je teorijsko modelovanje energija najnižih stanja trovalentnih jona na osnovu eksperimentalnih rezultata, i unutrašnje strukture $4f^{n}-4f^{n-1}5d$ prelaza jona retkih zemalja u LiY₄ i YPO₄ [18].

Na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja i teorijskih modela, izračunate su vrednosti energije najnižeg stanja trovalentnih jona retkih zemalja, i one su grafički prikazane na slici 1.4.

Na osnovu termodinamičkih i spektroskopskih podataka Brewer je 1971. god. izračunao najniže energije za slobodne dvovalentne (\mathbb{R}^{2+}) i trovalentne jone (\mathbb{R}^{3+}) prve polovine grupe retkih zemalja (od Ce³⁺ do Eu³⁺), sa konfiguracijama 4fⁿ⁻¹5d, 4fⁿ⁻¹5s i 4fⁿ⁻¹5p, tabela 1.1 [19, 20].

Analizom vrednosti iz tabele uočava se da vrednosti energija značajno osciluju od atoma do atoma i ne postoji zavisnost vrednosti najniže energije od rednog broja elementa, što se vizuelno može primetiti i na slici 1.4. Međutim, potreba da se uspostavi neka veza između vrednosti najniže energije i rednog broja elementa bila je prisutna, te su se javili modeli koji su pokušali da je uspostave. Jednostavan model dao je Dorenbos 2000-te godine [10, 21, 22]. U njegovom modelu je predviđeno postojanje energetskih minimuma i dobijena je odlična saglasnost sa eksperimentalno određenim najnižim energijama slobodnih jona. Grafička zavisnost energije od rednog broja, modela Dorenbos-a je identična sa zavisnošću prikazanom na slici 1.4.

R ²⁺	Konfiguracija	<i>Najniži</i> multiplet	10 ³ (cm ⁻¹)	R ³⁺	Konfiguracija	<i>Najniži</i> multiplet	$10^{3} (\text{cm}^{-1})$
Ce ²⁺	4f5d	$^{1}G_{4}$	3.277	Ce ³⁺	5d	${}^{2}D_{3/2}$	49.737
	4f5s	${}^{3}F_{2}$	19.236		5s	${}^{1}S_{1/2}$	86.602
Pr ²⁺	4f ² 5d	$^{2}H_{9/2}$	12.847	Pr ³⁺	4f5d	${}^{1}G_{4}$	61.171
	$4f^25s$	⁴ H _{7/2}	28.399		4f5s	${}^{3}F_{2}$	100.259
	4f ² 5p	⁴ H _{7/2}	58.158		4f5p	${}^{3}F_{3}$	136.851
Nd ²⁺	4f ³ 5d	⁵ L ₆	16.0	Nd ³⁺	4f ² 5d	${}^{4}I_{9/2}$	71.5
	$4f^35s$	⁵ I ₄	30.5		$4f^25s$	${}^{4}\text{H}_{7/2}$	110.0
	4f ³ 5p	⁵ K ₅	61.2		4f ² 5p	${}^{4}I_{9/2}$	147.0
Sm ²⁺	4f ⁵ 5d	$^{7}K_{4}$	24.5	Sm ³⁺	4f ⁴ 5d	⁶ L _{11/2}	76.0
	4f ⁵ 5s	${}^{7}H_{2}$	36.0		$4f^45s$	⁶ I _{7/2}	113.0
	4f ⁵ 5p	⁷ I ₃	67.5		4f ⁴ 5p	⁶ K _{9/2}	152.5
Eu ²⁺	4f ⁶ 5d	⁸ H _{3/2}	34.5	Eu ³⁺	4f ⁶ 5d	${}^{7}K_{4}$	85.5
	4f ⁶ 5s	⁸ H _{1/2}	45.0		4f ⁶ 5s	${}^{7}H_{2}$	120.0
	4f ⁶ 5p	⁸ H _{1/2}	78.0		4f ⁶ 5p	${}^{7}I_{3}$	160.0

Tabela 1.1 Prora*čunate najniže energije 4f^n stanja za slobodne dvo- i tro- valentne slobodne jone retkih zemalja [19]*



Slika 1.4 Energije najnižeg stanja trovalentnih jona retkih zemalja [6, 18]



Slika 1.5. Dieke-ov dijagram energetskih nivoa trovalentnih jona R³⁺ lantanida [10, 23]

Nakon Loh-ovih istraživanja spektara trovalentnih jona retkih zemalja [17], usledilo je detaljno ispitivanje energetskih nivoa 4f elektrona od strane Dieke-a i njegovih saradnika [23], što je rezultatiralo nastankom Dieke-ovog dijagram, slika 1.5. Dieke-ov dijagram predstavlja grafički prikaz energetskih nivoe za sve R³⁺ jone retkih zemalja, dok je širina svakog nivoa indikacija opsega cepanja [10, 24, 25]. Dijagram je dobijen eksperimentalno na osnovu optičkih spektara svih jona pojedinačno dopiranih u kristal LaCl₃.

Luminescenca, čije je poreklo u elektronskim prelazima između 4f nivoa, uglavno je posledica električnih dipolnih i magnetnih dipolnih interakcija. Pomenuti f-f prelazi, električnih dipola kod 4f slobodnih jona, su zabranjeni po parnosti koji pod uticajem kristalnog polja, međutim, mogu postati delimično dozvoljeni. Ovaj efekat nastaje kada jon okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverzionu simetriju, a nastali prelazi se nazivaju prinudni prelazi električnih dipola [12, 13].

Ukoliko je prilikom prelaza $\Delta J = 0, \pm 2$ javljaju se prelazi koji su veoma osetljivi na simetriju kristalnog polja. Ovakvi prelazi mogu se u spektru javljati sa velikim intenzitetom i u slučaju malog odstupanja od inverzione simetrije [12]. Na f-f prelaze magnetnih dipola, međutim, veoma malo utiče simetrija kristalnog polja, zato što su ovi prelazi dozvoljeni po parnosti ($\Delta J = 0, \pm 1$, osim prelaza $J = 0 \rightarrow J = 0$ koji je zabranjen) [12, 13].

Na osnovu izloženog, za luminescentne spektre jona retkih zemalja se može reći da se oni sastoje od grupa ili nekoliko oštrih linija, od kojih svaka odgovara jednom karakterističnom prelazu.

Na osnovu Dieke-ovog dijagrama se može odrediti između kojih nivoa je izvršen detektovan prelaz. Prelazi 4f-4f su "zabranjeni prelazi" i zbog toga je vreme života emisije ovih prelaza reda veličine milisekunde [12, 24, 25].

1.4. ENERGETSKI TRANSFERI

Najverovatnija interakcija pri prolasku monohromatske svetlosti kroz uzorak je da bude apsorbovana od strane elektrona koji usled toga prelaze u pobuđeno stanje, u kome se zadržavaju veoma kratko a zatim se vraćaju na osnovno, emitujući svetlost iste talasne dužine – Rayleigh²-ovo rasejanje, slika 1.6.b.

Pored ove pojave, ali znatno slabijeg intenziteta u spektru zračenja se zapažaju i diskretne linije manjih i većih vrednosti talasnih dužina od talasne dužine inicijalnog zračenja – Ramanovo³ rasejanje. Ova pojava potiče od molekulskih vibracija, tačnije od neelastične interakcije upadnog fotona svetlosti sa njima [26, 27].

Kao rezultat interakcije moguća su dva slučaja: da nakon interakcije sa molekulom foton izgubi deo svoje energije (tačno onoliko koliko je molekulu potrebno da iz osnovnog vibracionog stanja pređe u pobuđeno) i tada se u spektru javlja linija sa većom talasnom dužinom – Stokes-ovo rasejanje, slika 1.6.a.

Manje je verovatan obrnuti slučaj, da foton svetlosti interaguje sa molekulom koji je na višem nivou i oduzme mu deo energije.

Tada se u spektru pojavljuje linija sa manjom talasanom dužinom – anti Stoke⁴sovo rasejanje (up-conversion), slika 1.6.c.

² Lord Rayleighu (1842-1919) – engleski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade 1904. god.

³ Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) - indijski fizičar, dobitnik Nobelove nagrade 1930. god

⁴ Sir George Gabriel Stokes (1819-1903) – engleski matematičar i fizičar.



Slika 1.6. Slučajevi interakcije fotona svetlosti sa materijom

Obe ove pojave su posledice molekulskih vibracija. U prvoj polovini 20-tog veka anti-Stokes-ove linije, za koje se znalo, mogle su se veoma teško detektovati, samo ukoliko se omogući povećanje energije od nekoliko kT.

Danas je, međutim, moguće izvršiti povećanje eksitacione energije od 10 do 100 kT. To je omogućilo dobijanje anti-Stokes-ovih linija većeg intenziteta kao i njihovu aplikaciju. Pobuđivanjem jona retkih zemalja elektromagnetnim talasima infracrvene oblasti, javljaju se anti-Stokes-ove linije u vidljivom delu spektra (Eu³⁺: ${}^{7}F_{0} - {}^{5}D_{1} - 580$ nm, Pr^{3+} : ${}^{3}F_{4} - {}^{1}D_{2} - 605,977$ nm, Er^{3+} : ${}^{2}H_{11/2} - {}^{4}I_{15/2} - 532$ nm, ...) [10].

Prva takva aplikacija bio je up-conversion prelaz fosfora koja je prezentovana tokom 1970.-tih godina [28 - 30]. Od tada se lasersko pobuđivanje u infracrvenoj oblasti spektra toliko razvilo da je danas veoma lako postići up-conversion u svim materijalima koja se dopiraju jonima retkih zemalja.

U nastavku će biti date teorijske osnove ovog procesa.

1.4.1 Energetski transferi jona retkih zemalja

Mogući procesi transfera energije između dva jona retkih zemalja, prijemnika - P (apsorbera, eng. sensitizer) i "aktivatora" - A (emitera, eng. activator), prikazani su na slici 1.7.

Svi prelazi se mogu podeliti na radijacione prelaze, slika 1.7.a, neradijacione prelaze, slika 1.7.b, višefononski prelaz sa pojavom energije transfera 1.7.c i višefononski prelaz koji može dovesti do pojave samogašenja fotona, slika 1.7.d. Nakon dejstva svetlosti na uzorak, jon koji je prvi prešao u pobuđeno stanje naziva se "prijemnik" (P), neki ga nazivaju i donator, dok se jon na koji se energija prenosi i koji emituje izlazne fotone naziva "aktivator" (A) [10].

U slučaju radijacionog prelaza, slika 1.7.a, fotoni emitovani sa P jona se apsorbuju od strane bilo kog jona A koji se nađe na putanji emitovanog fotona. S obzirom da ne postoji privilegovani pravac putanje, emitovan foton može, ali ne mora biti apsorbovan. Apsorbcija će se desiti samo ukoliko se na njegovoj putanji nađe atom A. Zbog toga radijacioni prelaz zavisi od oblika uzorka. Pored toga, zavisno od stepena preklapanja između emisionog spektra jona P i apsorpcionog spektra jona A, uočeno je da se struktura emisionog spektra P menja sa koncentracijom jona A. Nasuprot tome, koncentracija jona A ne utiče na vreme života jona P. Navedene tri činjenice, pri izučavanju radijacionog prelaza, upotrebljene su za razlikovanje radijacionih i neradijacionih prelaza [10].



Slika 1.7 Procesi *transfera energije između dva jona: a) rez*onantni radijacioni prelaz,
b) rezonantni ne-radijacioni prelaz, c) fononski prelaz sa energijom transfera i
d) relaksacioni prelaz – *samogašenje* fotona [10]

Verovatnoću da dođe do opisanog transfera energije na velikom rastojanju (R) izučavao je Auzel sa saradnicima. Rezultat njihovih istraživanja predstavlja matematički izraz koji je dat 1980. god. [10, 31]:

$$p_{PA}(R) = \frac{\sigma_{A}}{4\pi R^{2}} \frac{1}{\tau_{P}} \int g_{P}(v) g_{A}(v) dv \qquad 1.2$$

gde je:

 $\tau_{\rm P}\,$ - vreme života jona P,

 $\sigma_{\rm A}$ - sve apsorbcije jona A,

integral $\int g_P(v) g_A(v) dv$ - predstavlja stepen preklapanja emisionog spektra jona P i apsorpcionog spektra jona A.

Na osnovu jednačine 1.2 učljivo je da verovatnoća transfera opada sa kvadratom rastojanja ($p_{PA}(R) \approx R^{-2}$). Ovaj rezultat je značajan jer ukazuje da se ovakav rezonantni prelaz može preneti na identične jone koji se nalaze i na velikim rastojanjima, kao što je ranije posmatrano u gasu [32, 33], ali da verovatnoća tog prelaza opada sa kvadratom rastojanja. Zbog toga se ono mora meriti na tankim i veoma slabo dopiranim uzorcima. Ovo je naročito izraženo kod Cr³⁺ i Yb³⁺ [34 - 36].

Slučaj neradijacionog prelaza, slika 1.7.b, se javlja kada postoje dva jona, takva da su im pobuđeni nivoi na približno istim energijama. Može se desiti da pobuđeni elektron sa jona P pređe na jon A, pre nego što jon P stigne da ga vrati u osnovni nivo fluorescencijom. Ovaj tip prelaza prvi je pretpostavio i teorijski razmatrao Föster, 1948. god. na osnovu kvantno-mehaničke teorije, a pri proračunima je uzeta u obzir interakcija dipola. Föster je pretpostavio da je interakcija najjača ukoliko je prelaz dozvoljen. Energija

interakcije ovog procesa je obrnuto proporcionalna sa trećim stepenom međujonskih rastojanja, a verovatnoća prelaza je data jednačinom [10, 31]:

$$p_{PA} = \frac{2\pi_{A}}{h} \left| \left\langle P^{*} A^{0} \left| H_{PA} \right| P^{0} A^{*} \right\rangle \right|^{2} \rho_{E}$$
 1.3

gde je:

H_{PA} - Hamiltonijan dipol-dipol interakcije,

 $ho_{\rm E}$ - gustina vibracionih stanja (ona doprinosi širenju linija).

Talasna funkcija uzima u obzir početno stanje jona P koje je pobuđeno, kao i osnovno stanje jona A. Uzimajući sve u obzir, jednačina 1.3 se može napisati kao:

$$p_{PA} = \frac{1}{\tau_{P}} \left(\frac{R_{0}}{R}\right)^{6}$$
 1.4

gde je:

- $\tau_{\rm P}\,$ vreme života jona P, uključujući i višefononske radijacione prelaze i
- R₀ je granično rastojanje za koje prelaz elektrona i spontana deaktiviacija imaju jednaku verovatnoću [36].

Miyakawa i Dexter [37] su pokazali da je verovatnoća prenosa energije, data jednačinom 1.3, uvek primenljiva ukoliko se gustina vibracionih stanja (ρ_E) zameni sa funkcijom preklapanja emisionog spektara jona P i apsorpcionog spektra jona A (S_{PA}). Funkcija preklapanja uključuje i fononske prelaze između jona P i A. U proračun verovatnoće je potrebno uzeti sva, pa i delimična, preklapanja funkcija emisionog jona P i apsorpcionog jona A. Prvi eksperimentalni dokaz ovakvog prelaza dao je Auzel [38]. On je dokazao postojanje višefononskih prelaza kod trovalentnih jona retkih zemalja, primenom laserke eksitacione spektroskopije, što objašnjava zbog čega se ovakav prelaz nije mogo ranije uočiti.

Ukoliko postoje dva jona čija **pobuđena stanja imaju različitu energiju,** slika 1.7.c, verovatnoća prelaza bi trebalo da je nula, zato što je integral preklapanja $\int g_P(v) g_A(v) dv = 0$. Nasuprot ovim teorijskim pretpostavkama, eksperimentalno je utvrđeno da je moguć energertski prelaz i bez elektronskih preklapanja, pod uslovom da je energija proizvodnje ili anihilacije fonona $\approx k \Theta_d$ ($\Theta_d \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ - Debye-va temperatura). Kod jona retkih zemalja, međutim, ova energija iznosi i nekoliko stotina cm⁻¹, što ukazuje da je ovaj prelaz kod njih nemoguć. Međutim, istraživanja Miyakow-a i Dextera [10, 37] su pokazala da je i kod jona retkih zemalja ovakav prelaz ipak moguć. Oni su modifikovali jednačinu 1.3, tako što su umesto ρ_E stavili parametar S_{PA}, odnosno, posmatrali su preklapanje delova funkcije za emisioni jon P i apsorpcioni jon A. Pri tome je bilo neohodno uzeti u obzir sva delimična preklapanja između m-fononskih emisionih lnija jona P i n-fononskih apsorpcionih linija jona A.

Poseban značaj ovim matematičkim pretpostavkama dali su eksperimentalni dokazi Auzel-a [10, 31]. Oni su teorijski ukazali na postojanje višefononskih prelaza kod trovalentnih jona retkih zemalja (RE³⁺), iako ovi prelazi nisu eksplicitno uočeni u apsorpcionim spektrima. Pomenuti višefononski prelazi su, međutim, registrovani kada su kao izvori pobuđenja počeli da se koriste laseri velike snage. Parametar S_{PA} ima oblik [32]:

$$S_{PA} = \sum_{N} e^{-(S_{0P} + S_{0A})} \frac{(S_{0P} + S_{0A})^{N}}{N!} \sigma_{PA}(0, 0, E) \delta(N, \Delta E / \hbar \omega)$$
 1.5

gde je:

 $\mathbf{S}_{0\mathbf{P}}\,$ i $\,\mathbf{S}_{0\mathbf{A}}$ - konstante parametara rešetki jona P i A,

- N red višefononskog prelaza (N = $\Delta E / \hbar \omega$, gde je ΔE -energetska razlika pobuđenih stanja jona P i A),
- $\sigma_{PA}(0,0,E)$ preklapanje ne fononskih interakcija jona P i A.

Ukoliko je vrednost razlike energija (ΔE) pobuđenih stanja P i A mala, jednačina 1.5 se svodi na [32]:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{PA}}(\Delta \mathbf{E}) = \mathbf{S}_{\mathbf{PA}}(0) \mathbf{e}^{-\beta \Delta \mathbf{E}} \qquad 1.6$$

gde je $S_{PA}(0)$ - ne-fononski prelaz između stanja jona P i A kada im energije nisu jednake, a parametar β - je:

$$\beta = (\hbar \omega)^{-1} \log N / S_0(\overline{n} + 1) - \log \left(1 + \frac{S_{0A}}{S_{0P}}\right) \equiv \alpha_P - \gamma \approx \alpha_P - \log 2 \qquad 1.7$$

u kome je $\alpha_{\rm P}$ - parametar ne - radijacionog prelaza.

U jednačini 1.7 je pretpostavljeno da je parametar $\alpha_{\rm P}$ identičan za oba jona (P i A).

Relaksacioni prelaz, slika 1.7.d, uobičajeno obuhvata sve vrste prelaza na niža stanja ukoliko se dešava između identičnih jona (P = A). Ovakav prelaz može da dovede do povećanja procesa koji se već dešavaju između jona P i A kada su im pobuđena ista stanja, ili do njihovog samogašenja (self-quenching) ukoliko nisu pobuđena ista stanja. U prvom slučaju nema gubitka energije emitovanog fotona, dok u drugom postoji gubitak energije i dolazi do promene enrgije emitovanog fotona. Primer samogašenja utvrđen je kod jona Nd³⁺.

Ukoliko su joni Nd^{3+} u matrici $La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$, tada je efekat samogašenja proporcionalan koncentraciji jona Nd^{3+} . Ukoliko je, međutim, matrica $Y_3A_{15}O_{12}$ (YAG), tada je efekat samogašenja proporcionalan sa kvadratom koncentracije Nd^{3+} [10, 32].

1.4.2 Anti – Stokes-ovi (up-conversion) prelazi jona retkih zemalja

Opisani procesi, predstavljeni na slici 1.7, podrazumevaju da su joni A u osnovnom stanju. Auzel je, međutim, predložio još jedan slučaj. Predložio je da se razmatraju i slučajevi kada se jon A nalazi u pobuđenom stanju s obzirom da jon ima samo jedno osnovno stanje a više pobuđenih, slika 1.8. Ovakav njegov način razmišljanja je bio iniciran rezultatima Snitzer-a i Woocock-av [39]. Naime, u pokušaju da poboljšaju laser Er³⁺, vršeno je pobuđivanje laserom Yb³⁺ pri čemu su detektovali pojavu povećanja energije upadnog zračenja. U opisanom slučaju došlo je do pojave up-conversion.

Naime, energija pobuđenja je iznosila 970 nm (Yb³⁺ prelaz ${}^{2}F_{7/2} - {}^{2}F_{5/2}$) i pod dejstvom ove energije javila se zelena emisija Er³⁺ (Er³⁺ prelaz ${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{15/2}$ kome odgovara talasna dužina od 550 nm) [35]. Tokom pobuđenja, proces okarakterisan na slici 1.8 se ponavlja nekoliko puta.



Slika 1.8 Prenos energije sa pobuđenog jona S na pobuđeni jon A, gde je W_{SA} – verovatnoća prelaza sa S na A

Isti efekat je uočen i u sistemu Yb³⁺-Tm³⁺, kod kojeg je pod dejstvom zračenja iterbijuma (970 nm) došlo de emisije plave linije Tm³⁺ (475 nm). Objašnjenje za ovaj proces su preko dvo-fotonske apsorpcije teorijski dali Ovsynskin i Feofilov [10, 40] za jon Tm³⁺. Naime, jon Tm³⁺, koji se nalazi u osnovnom stanju, apsorbcijom dva fotona emitovana od jona Yb³⁺ prelazi u pobuđenjo stanje, sa koga pri povratku u osnovno emituje poznate plave linije Tm³⁺ (¹D₂ - ³F₄: 450 nm i ¹D₂ - ³H₆: 360 nm).

Kasnija objašnjenja ovog prelaza izvršena su uvođenjem metastabilnog stanja. Objašnjenje nastalo na ovaj način poznato je kao APTE⁵ proces (Hawes i Sarver) [10, 41]. Kasnije su se javili mnogobrojni pokušaji, koji su u manjoj ili većoj meri dali objašnjenje detektovanih up-conversion prelaza. Nazivi ovih procesa, kao i verovatnoće sa kojim se dešavaju, dati su na slici 1.9.

S obzirom da se radi o nelinearnim procesima, uobičajena verovatnoća izražena u procentima nije adekvatna (jer ona linearno zavisi od intenziteta energije pobuđenja), te se vrednosti verovatnoće up-conversion procesa izražavaju tako što se vrši normiranje na efikasnost koju daje 1 W fluksa po cm² materijala pri dvofononskom prelazu.

U opštem slučaju za n-fononske prelaze proces bi trebao da se izražava u (cm²/W)ⁿ⁻¹. Analizom energetskih mehanizama, uočava se da se oni veoma razlikuju po vrednosti efikasnosti fluksa, odnosno verovatnoći dešavanja.

Najveća verovatnoća je za proces APTE, ali i drugi mehanizmi, bez obzira što imaju manju verovatnoću dešavanja, uspevaju da daju odgovarajuća objašnjenja ovog procesa [10].

⁵ APTE – Additian de Photon par Transfers d'Energie



Slika 1.9. Tumačenja procesa up-conversion [10]

Nakon pojave više teorijskih modela up-conversion procesa, usledio je "sukob" između modela APTE kao najverovatnijeg procesa, i drugih modela. Naime, težilo se ukazivanju na postojanje eventualnih nedostataka modela APTE, koji su se očekivali pri primeni ovog modela na uzorke koji sadrže male koncentarcije jona retkih zemalja.

Primer za to je objašnjenje procesa up-conversion Er^{3+} jona (koncentracije 70 ppm [42]) koji se pobuđuju elektromagnetnim talasima talasne dužine od 1400 – 1600 nm na sobnoj temperaturi, usled čega dolazi do emisije više fotona različitih talasnih dužina u vidljivoj oblasti (${}^{2}\text{H}_{9/2} - {}^{4}\text{I}_{15/2}$: 410 nm, ${}^{4}\text{S}_{3/2} - {}^{4}\text{I}_{15/2}$: 550 nm i ${}^{4}\text{F}_{9/2} - {}^{4}\text{I}_{15/2}$: 660 nm). Tumačenje ovih eksperimentalnih rezultata izvršeno je primenom dva modela up-conversion: procesom APTE i kooperativnim procesom. Oba modela bazirana su na višefononskom pobuđivanju (n = 1 - 5), a rezultati do kojih su došli prikazani su na slici 1.10.

Kooperativni proces uključuje nekoliko J stanja, dok APTE proces obuhvata samo stanja J = 15/2 i 13/2 [43], međutim oba procesa uspešno objašnjavaju pojavu up-conversion kod jona Er^{3+} . Opisani mehanizmi ne isključuju da se istovremeno mogu dešavati i procesi okarakterisani sa shemom na slici 1.9. Naprotiv, predviđaju da bi pri tome oni, ukoliko se dese, mogli da izvrše pojačanje izlaznog signala.

Zbog toga, a u cilju objašnjenja eksperimentalnih rezultata izučavani su mehnaizmi kombinacije 2-fotonske apsorpcije i kooperacije jona [10, 41], kao i kooperacija jona i SHG⁶ mehanizam [44 - 46]. Ovakvo razmišljanje je dovelo do objašnjenja pojačanja snage signala kod mnogih dvojonskih sistema.

Eksperimentalna istraživanja Mita i saradnika [47] na sistemu BaY_2F_8 koji je dopiran sa dva jona retkih zemalja Yb-Tm (Yb-Tm: BaY_2F_8)pokazala su pojačanje snage signala. Ista istraživanja su vršili Pelle-a i Goldner-a [48] na sistemu CsCdBr₃ dopiranom sa Yb-Er (Yb-Er: CsCdBr₃).

U oba slučaja javilo se dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa teorijskim tumačenjima koja su bazirana na pretpostavci da se joni retkih zemalja grupišu u parove čak i pri veoma niskim koncentracijama [49].

⁶ SHG – Second Harmonic Generation



Slika 1.10 Mehanizmi up-conversion za n-fotonsku (n = 1-5) apsorpciju kod jona Er^{3+} a) Kooperativni i b) APTE mehanizam

Na osnovu prethodnih rezultata, Auzel je ukazao na nekoliko budućih pravaca u kojima će se razvijati aplikacija up-conversion procesa [32]:

- izrada up-conversion lasera ovde se teži dobijanju velike gustine snage kojom se vrši pobuđenje kako bi se dobila što kraća (up-conversion) talasna dužina izlazne svetlosti,
- *istraživanja* novih materijala za detekciju IR signala malog intenziteta detektor koji je do sada upotrebljavan je GaAs u oblasti talasnih dužina 760 1200 nm. Kod halkogenidnih stakala sistema GeS₂-Ga₃S₃ dopiranih jonima retkih zemalja utvrđeno je da mogu da detektuju veoma male IR signale u području talasnih dužina 1000 1500 nm [50],
- up-conversion *bistabilni optički ma*terijali grupa istraživača na čelu sa Gudelom [51] utvrdili su da luminescencija kod Yb³⁺: Cs₃Y₂Br₉ i Cs₃-Y₂Br₉ u vidljivoj oblasti spektar pokazuje histereznu petlju promene intenziteta svetlosti na temperaturama između 11 i 31 K,
- topla emisija i lavina ponovo dopiranih sistema ispitujući up-conversion YAG lasera dopiranog Nd³⁺-Yb³⁺ javile su se linije iz vidljivog dela spektra, čiji je intenzitet opadao sa smanjenjem temperature (otuda naziv topla emisija) [52],

biološke primene – up-conversion prelaz Yb-Er upotrebljen je u medicinskoj dijagnostici za detekciju ćelija i tkiva u kojima je povišen broj antigena (to su supstanse sposobne da reaguju sa antitelima pri čemu ona ne moraju i da iza-zivaju stvaranje antitela). Dopiranjem fosfornih kristala veličine 200-400 nm sa Yb-Er vrši se njihovo pobuđenje sa talasnim dužinama koje ne izazivaju pobuđenje prirodnih bioloških materijala i tako se dobija bolja kontrasnost pri detekciji [53].

1.4.3 Jon Er³⁺

Jon Er^{3+} je bio prvi jon retkih zemalja čija je energetska shema napravljena i kod kojeg je uočen efekat up-conversion. Međutim, i danas on predstavlja jon čije ponašanje se najviše istražuje i čini se i da veoma obimne studije nisu iscrpele njegova svojstva.

Interesovanje za karakteristike i primene erbijuma su obnovljene 1980. god., kada je upotrebljen u laserima, gde je pokazao znatno bolje osobine od jona Nd³⁺. Potvrđena je njegova uloga u LiYF₄: Er i ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) laserskim vlaknima na 2,7 µm [54, 55]. Posebno je značajna optimizacija kod ZBLAN kaskadnog lasera na 1,72 i 2,7 µm koja je ostvarena na dva načina. Prvi način optimizacije je ostvaren dopiranjem uzoraka samo jonima Er, čija je koncentracija bila u intervalu od 0,25 do 8,75%, a drugi način optimizacije izvršen je sa dvojonskim Er-Pr dopiranjem uzoraka, u koncentracijama od 0,25 do 1,65 %. Teorijske osnove koje su dale objašnjenje rada ZBLAN kaskadnog lasera, bazirane su na procesu APTE, i na taj način je izvršena optimizaciju vremena života elektrona na nivoima ⁴I_{11/2} i ⁴I_{13/2}. U tom periodu posmatrani su i klasični laserski materijali: YAG: Er, [56], YSGG: Er, [57] i YAlO₃ [58], za koje su razmatrani modeli upconversion (ESA ili APTE), kao i stehiometrijski materijal $Cs_3Er_2X_9$ (X = Cl, Br, I) [56, 59]. Posebno interesantni rezultati za optička pojačanja su dobijeni u halkogenidnom staklu sistema $70Ga_2S_3$ - $30La_2O_3$ koji je dopiran sa dva jona retkih zemalja (Yb (0,5%) -Er (0,1%)). Pobuđenjem je vršeno talasnom dužinom od 1,06 µm na temperaturi 165 °C i dobijeno je maksimalno pojačanje signala, za faktor 10 ili 0,012 dB/mW, na talasnoj dužini od 555 nm [60].

Osim procesa up-conversion, posebno je sa aplikativnog stanovišta bitan prelaz jona erbijuma između stanja ${}^{4}I_{13/2}$ i ${}^{4}I_{15/2}$ kojem odgovara talasna dužina od 1500 nm, slika 1.10. Fluorescencija u ovoj oblast spektra je veoma značajna u optoelektronici, i ogleda se u izradi optičkih vlakna dopiranih jonima erbijuma u cilju optičkog pojačanja signala koji prolazi kroz vlakno.

1.5 JONI RETKIH ZEMALJA U OPTOELEKTRONICI

Intenzivina istraživanja materijala se sprovode kako bi se pronašli pogodni materijala za primenu u optoelektronici. Osnovna ideja (ova ideja se prvi put pojavila 1960-tih godina) optoelektronike je da se razvije dobra "integrisana optika" koja će zameniti elektronske komponente u optičkim komunikacionim sistemima. Na taj način bi se povećala brzina i kvalitet prenosa podataka, smanjila disperzija signala kroz vlakno i takođe, smanjio šum između vlakana. Novonastala "integrisana optika " treba da omogući da se neophodne intervencije na optičkim signalima, kao što su pojačanje, modulacija i razdvajanje svetlosti, obave u jednom integrisanom kolu i time isključe gubici koji nastaju pri prelazu između različitih uređaja analogno integrisanim čipovima u elektronskim kolima [61-64].

Naime, istraživanja su ukazala da neki novi materijali, mogu da zamene pojedine elektronske komponente u optičkim komunikacionim sistemima i izvrše pojačanje optičkog signala bez konverzije u električni signal i na taj način da se formira integrisana optika. Ključni problem u ostvarivanju integrisane optike je pronaći materijal koji može da se koristi za više funkcija neophodnih pri obradi optičkog signala. Funkcionalnost svakog ovakvog uređaja je prvenstveno definisana optičkim karakteristikama materijala. Tako npr., visoka vrednost indeksa prelamanja materijala ograničava put svetlosnog zraka kroz jezgro optičkog vlakna, dok postojanje visoke nelinearnosti omogućava primenu materijala kao elektro-optičkog modulatora. Novi materijali obuhvataju više tipova stakala, među kojima se nalaze i halkogenidna stakla, dopirana jonima retkih zemalja. Aplikativna mogućnost halkogenidnih stakala inicirala je intenzivna istraživanja u cilju iznalaženja

Zadovoljenje više potrebnih osobina pokazala su optička vlakna dopirana erbijumom. Posebna karakteristika erbijuma je postojanje fluorescentnog prelaza na talasnoj dužini od 1500 nm. Ovaj prelaz erbijuma je upotrebljen za izradu pojačavača u erbijum dopiranim vlaknima (EDFA) [61, 64]. Najznačajnije prednosti EDFA su: nizak šum, linearno povećanje intenziteta signala i termička stabilnost. Dostignuća i prednosti EDFA imala su značajan uticaj na razvoj optičkih mreža kakve danas postoje i postavio je standard na talasnoj dužini od 1550 nm u telekomunikacijama [65]. Na ovaj način formirani pojačavači optičkih signala dobili su naziv EDWA (erbium-doped waveguide amplifier).

Usledila su istraživanja koja su tražila odgovor na pitanje koji materijal je najpogodniji za dopiranje erbijumom. U tom cilju izučavana su silicijumska stakla, fosfatna stakla, Al₂O₃ stakla i halkogenidna stakla.

Silicijumska stakla pri dopiranju jona retkih zemalja pokazuju veliku tendenciju ka nastanku klastera, te je za postizanje pojačanja neophodna velika koncentracija ovih jona (veća od 10²⁴ jona/m³). Formirani klasteri umanjuju pojačanja signala u materijalu. Pored toga vrednosti indeksa prelamanja ovih materijala su relativno niske [61, 65].

Fosfatna stakla su pokazala bolje performanse od silicijumskih stakala te su upotrebljena u komercijalne svrhe. Formiranje klastera kod ove grupe materijala nije uzrokovalo smanjenje pojačavačkih karakteristika, jer je kod njih manja verovatnoća jon-jon interakcije koja smanjuje pojačavačke karakteristike. Međutim, nedostatak ovih materijala se ogledao u hemijskoj nepostojanosti [61, 65].

 Al_2O_3 stakla pokazuju niz dobrih osobina koje ih ističu kao dobre matrice za EDWA. Posebno je važno što je veoma dobro razvijena tehnologija dobijanja ovih optičkih vlakana. Pored toga, oni poseduju neke fizičke karakteristike koje ih preporučuju za

upotrebu. To je prvenstveno vrednost indeksa prelamanja (1.64-1.76) [65], ali i struktura Al_2O_3 , koja je slična strukturi Er_2O_3 , što omogućava da se u matricu Al_2O_3 stakla dopira veća koncentracija erbijuma [61, 66].

Halkogenidna stakla pokazuju karakteristike koje ukazuju na mogućnost primene za veliki broj funkcija u optičkim sistemima. Kako su istraživanja na njima napredovala tokom godina, tako su ova stakla sve više dolazila do izražaja. Ključnu ulogu u tome odigrale su neke dobro poznate osobine ovih materijala kao što su visoka transparentnost u infracrvenoj oblasti i sposobnost strukturnih promene tokom osvetljenja materijala (foto-indukovane promene) [61, 67 - 69].

U tabeli 1.2 [61] su prikazani ključni parametri, za sve tri vrste stakala, koji preporučuju ove materijale kao matricu u koju će se dopirati joni erbijuma.

	Silicijumska stakla	Fosfatna stakla	Al ₂ O ₃ stakla	Halkogenidna stakla
Indeks prelamanja (n)	1,5	1,52	1,64	2,32
Efikasni presek (σ _e) [m ²]	5·10 ⁻²⁵	9·10 ⁻²⁵	6·10 ⁻²³	1,58.10-24
<i>Pojačanje</i> po cm [dB/cm]	1	4,2	1,33	15,5 ⁽¹⁾
<i>Odgovarajuće</i> koncentracije Er [m ⁻³]	$1,4 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^{26}$	$2,7 \cdot 10^{26}$	$2,26 \cdot 10^{26}$

Tabela 1.2 Ključni parametri matrice stakla za EDWA pojačavače

⁽¹⁾ Teorijski izračunato maksimalno pojačanje

Ispitivanja se sprovode radi pronalaženja stakla koje ima optimalne mehaničke i optičke karakteristike za pojedina očekivana rešenja u optoelektronici, tako što se varira matrica stakla sa izabranim elementom retke zemlje, ili se u odabranoj matrici stakla varira koncentracija elementa retke zemlje.

Stakla sistema As-S-Ge su halkogenidna trokomponentna stakla koja odlikuje velika transparencija u bliskoj i srednjoj IC oblasti elektromagnetnog spektra [1, 4, 16, 70, 71], te su kao takva pogodna matrica u koju će se dopirati retke zemlje (La, Pr, Nd, Eu, Er,Dy i drugi). Aplikacija ovih materijala u optoelektronici je uslovljena unutrašnjim prelazima u jonima retkih zemalja koji se nalaze u IC oblasti spektra u kojoj matrice stakala nema apsorpcione pikove.

2. TEHNOLOGIJA SINTEZE UZORAKA

Stakla su materijali koja nemaju tačno određenu temperaturu topljenja već tokom zagrevanja prolaze kroz fazu razmekšavanja tokom koje su sastavne komponente stakla podložne oksidaciji i hidrolizi. Zbog toga se sinteza mora sprovesti u zatvorenoj kvarcnoj ampuli iz koje se izvuče vazduh. Uslovi, način sinteze i maksimalne temperature variraju u zavisnosti od sastava stakla. Tako, npr. stakla koja sadrže arsen se dobijaju zagrevanjem do temperatura u rasponu od 700 do 750 °C, stakla sa germanijumom do temperaura u rasponu od 900 do 950 °C u zavisnosti od ostalih komponenti koje ulaze u sastav. Maksimane temperature sinteze su ograničene temperaturom razmekšavanja kvarcne ampula koja izmnosi 1200 - 1250 °C [1, 71, 72].

Do maksimalne temperature sinteze stakla može se postići na dva načina:

- kontinualnim zagrevanjem i
- kaskadnim zagrevanjem.

Prvi način zagrevanja se ostvaruje tako što se uzorak optimalnom brzinom zagreva do temperature pogodne za reakciju između komponenata, na njoj se zadržava nekoliko časova, nakon čega se ampula vadi iz peći na sobnu temperaturu. Ovakav postupak dobijanja stakala uzrokuje nastanak mehaničkih naprezanja, i zbog toga je nakon hlađenja potrebno dodatno zagrevanje dobijenog uzorka. Zagrevanje se vrši do temperature koja je malo ispod temperature kristalizacije ekvivalentnog kristalnog materijala.

Sistem kaskadnog zagrevanja sadrži više temperaturnih platoa, koji su određeni karakteristikama elemenata koji ulaze u sastav stakla. Temperaturni plato se određuje temperaturama pogodnim za odvijanje reakcija između komponenti u različitim fazama, a u cilju formiranja odgovarajućih strukturnih jedinica i smanjenju pritiska gasova komponenti [73 - 75]. Nakon postizanja maksimalne temperature moguća su dva procesa:

- ampula se može relativno sporo hladiti u peći ukoliko se sintetišu stakla koja imaju malu tendenciju ka kristalizaciji, kao što su stakla As₂S_{3 i} As₂Se₃, ili
- se vrši kaljenje stakla, vađenjem ampule sa maksimalne temperature iz peći na vazduh ili čak stavljanjem ampule u mešavinu leda i vode.

Masivni uzorci halkogenidnih stakala ("balk") dobijaju se najčešće kaljenjem iz rastopa, a u nekim slučajevima i sol-gel metodom [76]. Postupkom kaljenja se teži očuvanju homogenosti i izotropnosti koja je karakteristična za rastope, pri čemu se istovremeno otežava ili čak onemogućava formiranje kristalizacionih klica i proces kristalizacije.

U praksi je veoma teško, ali istovremeno i veoma važno sintetisati uzorke stakla koja ne sadrže fizičke i hemijske nečistoće. Prisustvo nečistoća u manjoj ili većoj meri, utiče na optičke i mehaničke karakteristike stakla, ali i na topljivost jona retkih zemalja. Fizičkim nečistoćama se smatra prisustvo pukotina, mikrokristalnih faza i dr., dok se hemijskim nečistoćama smatra prisustvo oksida, hidrida⁷, karbonata⁸ i ugljenika u staklu. Prisustvo fizičkih nečistoća uzrokuje raspršenje zračenja, a hemijske nečistoće uzrokuju pojavu apsorpcionih linija u područjima gde ih "čista" stakla nemaju [1]. Da bi sintetisana stakla bila "stakla", tj. da su amorfna i bez apsorpcionih linija u spektru, definisane su maksimalne vrednosti nečistoća koje se mogu nalaziti u staklima, a da stakla još uvek mogu da se smatraju "čistim staklima".

Maksimalne vrednosti hemijskih nečistoća su različite za različita jedinjenja, i kreću se od 10^{-5} mol% do 10 mol%. Tako npr. za hidride ona iznosi 5-10mol%, za okside 6-10 mol%, za silicijum i ugljenik 5·10⁻⁵ mol%, dok je maksimalna koncentracija fizičkih nedostataka $10^2 - 10^3$ cm⁻³ [1, 77].

2.1 SINTEZA STAKALA DOPIRANIH RETKIM ZEMLJAMA

Stakla dopirana jonima retkih zemalja (Eu, Er, Dy, Nd, ...), koja su veoma pogodna za primenu u laserskim sistemima kao radna tela lasera ili kao optička vlakana, moraju da ispoštuju veoma strog kriterijum čistoće stakla. Kod ovih stakala se zahteva koncentracija nečistoća hidrida i oksida u itervalu od 3-10 mol%, a fizičke nečistoće da iznose maksimalno 10² cm⁻³ [1].

Uobičajena procedura sinteze izabranog sistema počinje odmeravanjem polaznih elementarnih komponenti visokog stepena čistoće (najčešće 99,999%). Kada je, međutim, aplikacija stakala namenjena optoelektronici potrebno je izvršiti dodatno prečišćavanje polaznih komponenti.

Glavni izvori nečistoća su elementi S, Se, As, Te, Ge, Ga dr., i zbog toga se pre sinteze vrši njihovo prečišćavanje. Prečišćavanje S, Se i Te se vrši sublimacijom u reaktivnoj atmosferi (SCl₂), a može se vršiti i u vakumu. Prečišćavanje Ge i Ga vrši se zagrevanjem ovih komponenti u visokom vakuumu do temperature od 950 °C. Sistem kvarcne ampula sa komorama A i D u kojima se odigrava proces prečišćavanja prikazan je na slici 2.1 [1, 77]. Deo A predstavlja komoru u kojoj se vrši sublimacija ili destilacija S, Se, As i drugih lako isparljivih elemenata, dok se u komori D vrši zagrevanje Ge i Ga. Ova dva dela kvarcne ampule razdvojena su tankim, krhkim zidom koji se lako uklanja klinom C i

⁷ Hidridi - jedinjenja hemijskih elemenata sa vodonikom (HF, HCl, SrH₂, BaH₂)

⁸ Karbonati – *jedinjenja koja sadrže* anion (CO₃)²⁻

zaptivačima S. Nakon prečišćavanja lako isparljivih komponenti u komori A vrši se njihovo uvođenje u komoru D u kojoj se vrši konačna sinteza stakala. Kompletna tehnologija sinteze "čistih" stakala, za primenu u optoelektronici, razrađena je i opisana od grupe istraživača na čelu sa Lezal-om [1, 76, 77]. Osim ove grupe autora, u literaturi se može naći još procedura za preparaciju "čistih" stakala [78, 79].



Slika 2.1: Specijalna kvarcna ampula za sintezu stakala izuzetne čistoće

Drugi problem koji se javlja pri sintezi stakala dopiranih retkim zemljama predstavljaju izuzetno visoke temperature topljenja ovih elemenata. One su za većinu ovih elemenata preko 1000 [°]C, a za mnoge i preko 1500 [°]C, što je iznad temperature razmekšavanje kvarcne ampule. Primera radi, neke od ovih vrednosti su: $T_t(Er) = 1529$ [°]C, $T_t(Ho) = 1470$ [°]C, $T_t(Eu) = 1522$ [°]C, $T_t(Te) = 1356$ [°]C, $T_t(Tm) = 1545$ [°]C

2.2 SINTEZA STAKLA SISTEMA [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Stakla sistema As-S-Ge odlikuje velika transparencija u bliskoj i srednjoj IC oblasti spektra, kao i u širokom delu vidljive oblasti, dok je vrednost indeksa prelamanja ~ 2.4 [80]. Ove osobine ga preporučuju kao potencijalno veoma pogodna za matricu u koju će se dopirati Er, kako bi se dobila pogodnog stakla za primenu u optoelektronici. S obzirom da je za odabran sistem predviđeno da se izvrši krakterizacija, određivanjem fizičkih parametara ključnih za njegovu aplikaciju u optoelektronici, a ne i sama izrada optičkih vlakana i tela lasera, nije izvršena sinteza stakala izuzetne čistoće na način opisan u prethodnom poglavlju, već je sinteza vršena iz elementarnih komponenti velike čistoće koja se nisu naknadno prečišćavala.

Čistoće polaznih elemenata su iznosile:

- As 99.99%,
- S 99.999%,
- Ge 99.99% i
- Er 99.999%.

Mase polaznih komponenti su izmerene analitičkom vagom Mettler B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g i stavljene su u kvarcnu ampulu koja je potom vakuumirana do pritiska ~ 10^{-3} Pa i zatopljena.

Ampula je zatim stavljena u metalni cilindar u peći i podvrgnuta režimu kaskadnog zagrevanja tokom 20 h, slika 2.2.



Slika 2.2: *Režim sinteze* stakala sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Prilikom određivanja režima sinteze uzete su u obzir karakteristične temperature elementarnih komponenti, koje ulaze u sastav željenog stakla, kao i strukturnih jedinica koje bi mogle biti osnovni elementi strukturne mreže.

Veoma bitan parametra pri tome su temperature topljenja i ključanja polaznih elemenata.

U tabeli 2.1 su date temperature topljenja i ključanja polaznih elemenata odabranog sistema.

Hemijski element	T _t [K]	Т _к [K]
S	388,21	717,72
As	887	1090
Ge	1211	3093
Er	1802	3141

Tabela 2.1: Temperature topljenja i ključanja polaznih elemenata

U fazi izbora procesa sinteze odgovarajući temperaturni plato se bira zavisno od temperatura pogodnih za odvijanje reakcije između komponenti u različitim fazama, a u cilju formiranja odgovarajućih strukturnih jedinica i smanjuje pritiska gasova lako isparljivih komponenti [74]. Režim sinteze halkogenidnih materijala čije su karakteristike date u ovom radu se odvijao na sledeći naćin: temperatura je sa sobne temperature brzinom od 2 ^oC/min podignuta na 50 ^oC i na toj vrednosti je zadržana 30 min zbog velike inercije peći. Nakon toga je brzina zagrevanja povećana na 10 ^oC/min i vršeno je zagrevanje do 250 ^oC na kojoj se zadržava dva sata. Na ovoj temperaturi sumpor se potpuno istopio. Dalje se vrši zagrevanje do 650 ^oC brzinom od 10 ^oC/min i na toj temperature se zadržava dva sata. Na ovom platou arsen se otopio a sumpor je već prešao u gasovito stanje. Zadržavanje temperature na ovom platou je neophodno kako bi pare sumpora izreagovale sa ostalim komponentama i time se smanjio pritisak u ampuli čime se sprečava eventualno pucanje ampule tokom sinteze. Dalje zagrevanje do 850 ^oC i konačno do 1050 ^oC se vrši istom brzinom. Ovako visoka temperatura sinteze je neophodna zbog prisustva Er u sastavu stakla koji ima veoma visoku temperaturu topljenja [11, 70, 81]. Na maksimalnoj temperaturi sinteze ampula se drži deset sati da bi se postigla dobra homogenizacije rastopa.

Kada se završi proces homogenizacije, ampula je sa maksimalne temperature vađena iz peći na sobnu temperaturu pri čemu dolazi do naglog sniženja temperature, odnosno vrši se kaljenje na vazduhu. Ovako naglo sniženje temperature rastopa je neophodno kako bi se temperatura brzo spustila ispod temperature likvidusa i tako sprečilo nastajanje kristalnih klica. Eksperimentalno je utvrđeno da je sklonost ka formiranju stakla pri očvršćavanju veća ako njegova viskoznost pri hlađenju brže raste i ukoliko je njena vrednost viša u oblasti temperature krive likvidusa [74].

Nakon toga se još veoma topla ampula spušta u prah glinice Al_2O_3 do potpunog hlađenja. Glinica je materijal koji zadržava temperaturu ampule i uzorka kako bi se dalji proces hlađenja odigravao sporije i tako smanjila mehanička naprezanja u staklu, koja se dešavaju usled naglog hlađenja. Ovo je uobičajeni postupak da bi se smanjilo mehaničko naprezanje u staklu koje se javlja tokom kaljenja [75, 82]. Potpuno ohlađena ampula se na kraju seče i iz nje vadi sintetisano staklo.

Polazeći od činjenice da sinteza svakog amorfnog materijala predstavlja eksperimentalno umeće i izazov, a da se u literaturi pominju različite poteškoće u radu sa elementima iz grupe retkih zemalja, prilikom izbora metodike

dobijanja uzoraka iz sistema sa erbijumom, najpre se prišlo izradi peći posebne kontrukcije koja je trebalo da obezbedi kvalitetne i homogene uzorke bez prisustva fizičkih nečistoća [1, 77]. Takođe je neophodno da se obezbedi stalno mešanje rastopa u ampuli tokom sinteze.

Ovakav postupkak dovodi do povećala interakcija elemenata koja ulaze u sastav stakla i tako utiče na homogenizaciju sintetisanih uzorka. Stalno mešanje je moguće obezbediti samo oscilovanjem ampule tokom procesa sinteze, a za to je neophodno da osciluje peć u kojoj se nalazi ampula.

Kako bi se to ostvarilo izvršena je konstrukcija specijalne peći za sintezu, slika 2.3 [82].

Konstruisana peć je dobro termički izolovana i poseduje kontrolnu elektroniku koja omogućava programiranje grejanja zadatom brzinom kao i termostatiranje na zadatom platou.



Slika 2.3: *Peć za* homogenizaciju uzoraka tokom procesa sinteze

Peć je pričvršćena krutom vezom za motor koji tokom sinteze pokreće peć u vertikalnoj ravni za $30^0 - 40^0$.

Kretanjem peći tokom sinteze kreće se i uzorak u ampuli. Ovakva konstrukcija omogućava stalno mešanje polaznih komponenti i tako povećanja interakcije među njima, kako bi se smanjile mehaničke napregnutosti i pojava klastera do kojih dovode joni retkih zemalja.

Međutim, ovako velika kretanja peći su pri sintezi stakala ispitivanog sistema dovela do mehanički napregnutih uzoraka već pri koncentraciji erbijuma od 1 at%, a nekoliko puta čak i do pucanje ampule tokom procesa sinteze. Zbog navedenih problema prilikom sinteze, izvršena je modifikacija peći, slika 2.4.

Peć (1) je tada postavljena na novi, posebno konstruisani nosač (2), koji je polugom (3) pričvršćen za motor.

Nova konstrukcija je postavljena tako da je ampula baš u centra mase peći, a motor ne dovodi do vertikalnih kretanja peći već samo do njenog oscilovanja oko centra mase sa periodom oscilovanja T = 60 s. U peći se nalazi metalni cilindar (4) koji služi za ravnomerno zagrevanje ampule tokom sinteze i kao štitnik u slučaju eksplozije ampule.

Opisana modifikacija peći za sintezu uticala je na promenu nekih parametara koja su važna za rad peći.

U tabeli 2.2 su date uporedne vrednosti nekih parametara pre i posle modifikacije peći. Poređenjem parametara uočava se da je kod modifikovane peći smanjen broj oscilacija, ali je postignuto da nema kretanja peći u vertikalnoj ravni čime je prestala potreba za mehaničkom zaštitom ampule.



Slika 2.4: *Modifikovana peć za* sintezu uzoraka stakala dopiranih retkim zemljama:1) telo peći, 2) nosač, 3) poluga i 4) metalni cilindar sa ampulom

Parametri <i>peći</i>	Pre modifikacije	Nakon modifikacije
Broj oscilacija u minuti [min ⁻¹]	10	1
Horizontalan hod ampule [cm]	20	0
Potrebna mehanička zaštita ampule	da	ne
Nazivna snaga motora [W]	1400	30

Tabela 2.2: Vrednosti nekih parametara pre i posle modifikacije peći

Pored ovih parametara koji su značajni za sam proces sinteze, došlo je i do promene potrebne snage motora koji pokreće peć. Nakon modifikacije ta snaga iznosi svega 30 W, što je svega 2% od snage motora pre modifikacije.

Sinteza stakala ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ sa sadržajem erbijuma od Er = 0, 0.01, 0.1, 0.5 i 1 at.% izvršena je u opisanoj modifikovanoj peći. Ovakav način oznake ispitivanog sistema, gde u indeksu formule ostaje x a izražava se koncentracija erbijuma, odabran je jer je u matrici stakla posebno značajna koncentracija jona ove retke zemlje. Proračun, kojim se određuje potrebna količina polaznih komponenti, daje za vrednost indeksa – x - broj koji nije ceo broj, te da bi se izbegao način pisanja decimalnih brojeva sa više cifara, u formuli će ostati da figuriše x dok će se naglašavati koncentracija erbijuma. Naime, istraživanje je upravo usmereno na izučavanje fizičkih osobina novosintetisanih stakala, pri čemu se posebno prati koncentracijska zavisnost pojedinih fizičkih parametara.

2.3 OPŠTE OSOBINE STAKALA SISTEMA [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Sintetisani uzorci su bili kompaktni a boja uzoraka se menjala od žute za sastav stakla bez Er, do žuto-braon za koncentraciju od 1 at % Er. Vizuelnom kontrolom uzoraka uočava se karakterističan »školjkast« izlom kao posledica postojanja mehaničkog naprezanja stakala usled naglog hlađenja [83]. Uočen »školjkast" izlom, ukazuje na amorfni karakter sintetisanih stakala, ali svakako ne može sa apsolutnom sigurnošću da ga i potvrdi. Zbog toga je neophodna provera homogenosti uzoraka metodama koje to mogu da potvrde. Provera homogenosti uzoraka je vršena u dve etape.

Tokom prve etape provere homogenosti, tanki obrađeni uzorci su posmatrani na polarizacionom mikroskopu Zeiss Axioskop 40A i pri tome nisu uočeni optički aktivni centri u materijalu. Vidno polje je tokom okretanja predmetnog stočića ostalo ravnomerno osvetljeno, što ukazuje na odsustvo kristalnih centara.

Za dodatnu kontrolu amorfnosti izvršena je rendgenska analiza na automatskom difraktometarskom sistemu PW 1373-PW1965/50 (Philips) upotrebom x-zraka $\lambda(Cu_{K\alpha}) = 0.154$ nm. Rezultati rendgenske analize uzoraka iz sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x sa sadržajem Er od 0, 0,01; 0,1; 0,5 i 1 at% je prikazani su na slici 2.5.

Na dobijenim difraktogramima, kod svih pet uzoraka, su se pojavili široki pikovi slabog intenziteta. Njihovi mali intenziteti ukazuju da je formiran mali broj kristalnih centara i da je većina materijala u amorfnom stanju. Procesom identifikacije pikova (na slici 2.5 označenih strelicama) utvrđeno je da odgovaraju kristalnim strukturnim jedinicama As₂S₃, koje su se formirale tokom procesa kaljenja uzoraka.

Ovakvi rezultati se mogu smatrati očekivanim, budući da je poznato da halkogenidna stakla sa sumporom imaju veliku tendenciju ka kristalizaciji [73], te se pojava kristalnih centara veoma teško može izbeći i pored veoma pažljivo vođenog procesa sinteze.



 $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

2.3.1. Zapreminska masa

U okviru istraživanja fizičkih osobina materijala određene su vrednost zapreminske mase uzoraka iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, Arhimedovom metodom sa hidrostatičkom vagom. Masa uzoraka odmeravana je na analitičkoj vagi Mettler B-6. Merenja su vršena u vazduhu i destilovanoj vodi, a izvršena je i korekcija na potisak vazduha. Kalkulisane vrednosti gustina stakala sa odgovarajućim greškama prikazane su u tabeli 2.3.

Funkcionalna zavisnost gustine stakala ispitivanog sistema od sadržaja Er je prikazana na slici 2.6. Može se primetiti linearan trend blagog rasta gustine ispitivanih stakala sa porastom udela Er. Monotona funkcionalna zavisnost ukazuje da je reč o čvrstim rastvorima [73, 84].

<i>Sadržaj Er</i> [at.%]	ρ [kg/m ³]
0	2945,4(6)
0.01	2945,5(6)
0.1	2947,3(4)
0.5	2957,6(7)
1	2969(2)

Fabela	2.3	Vrednosti	zapremins	ske	mase	stakala
	[(/	$As2S3)_{30}(C)$	$[GeS_2)_{70}]_{1-x}$	(Er	$_{2}S_{3})_{x}$	

Analitički oblik funkcije koja opisuje zavisnost gustine stakala od udela Er u njemu je:

$$\rho = 2945.25(3) + 24.67(9) \cdot c$$

gde je c - koncentracija Er u at.%.

Linearna zavisnost gustine od koncentracije dopiranog elementa je primećena i kod velikog broja halogenidnih stakala različitog sastava [75, 85 - 87].



Slika 2.6: Zavisnost gustine od udela Er u staklima sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

2.3.2. Fizički defekti u staklu

Poznato je da su stakla metastabilni sistemi. Zbog toga je uobičajeno da se pažljivo prati "starenje" materijala, posebno kada se počinje rad sa potpuno novim materijalima. Tako je zapaženo da su se već nakon nekoliko dana od sinteze pojavile pukotine, na uzo-rku sa 1 at%Er, koje su bile jasno uočljive pod optičkim mikroskopom, slika 2.7.,što je ukazivalo na mehaničku napregnutost sintetisanog stakla [11].

Prisustvo fizičkih nečistoća, odnosno defekata, kao što su pukotine, koje nastaju usled mehaničkog naprezanja u materijalu, i pojava klastera, u staklima dopiranih retkim zemljama uočeni su i kod drugih stakala sličnog, ali i potpuno različitog sastava [1, 88]. Zapaženi rezultati uticali su da se nastave istraživanja, u cilju nalaženja optimalne ili maksimalne koncentracije retkih zemalja koje se mogu dopirati u odabranu matricu stakla, a da se ne pojave mehanička naprezanja i klasteri u njima.

Rezultati sprovedenih istraživanja su pokazali da maksimalna koncentracija jona retkih zemalja varira u zavisnosti od matrice stakla. Pokazano je da je optimalna koncentracija jona erbijuma u halkogenidnim staklima kod različitih matrica oko 1 at% [89, 90], ali se u literaturi nalaze i stakala, npr. Ge-Ga-As-S, u kojima je maksimalna koncentracija jona erbijuma 7.4 at% [91].

Rezultati istraživanja baziranih na trokomponentnim staklima sistema As-S-Ge, ukazuju da je maksimalna koncentracija erbijuma u matrici stakla do 1.5 at%, a najčešće koncentracije su 1 at% [1,76].



Slika 2.7 Mikroskopski snimak stakla: $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x \text{ sa } 1 \text{ at.}\% \text{ Er}$

3. MEHANIČKE OSOBINE

3.1 MEHANIČKE OSOBINE STAKALA

Određivanje mehaničkih karakteristika stakala, kako i kod kristalnih čvrstih tela, je neophodno pri karakterizaciji materijala, jer pored ostalih fizičkih osobina, one u velikoj meri utiču na primenljivost materijala koji se izučavaju. Ove karakteristike, odnosno njihova sposobnost da su manje ili više otporni na spoljašnja mehanička dejstva su uslovljena: jačinom hemijske veze u samom materijalu, načinu pakovanja strukturnih jedinica, načinu dobijanja samih materijala i dr. Drugim rečima, poznavanje mehaničkih osobina direktno daje ograničenja primenljivosti ispitivanog materijala.

Interesovanje za izučavanje halkogenidnih stakala je prvenstveno uslovljeno njihovom transparencijom u IC oblasti spektra, ali i u drugim, prvenstveno optičkim karakteristikama po kojima su jedinstveni u poređenju sa ostalim materijalima. Primena ovih stakala bilo u obliku filmova (tankih slojeva debljine ~ 1 μ m) ili u obliku balkova (masivnih uzoraka), međutim, veoma je ograničena zbog njihove slabe mehaničke otpornosti i visoke krtosti. Kontaktna oštećenja na površini mogu da smanjuju njihovu teorijsku tvrdoću čak za nekoliko redova veličine, pri čemu je unutrašnja tvrdoća ostala veoma velika [92, 93]. Ovo ukazuje na izuzetno veliku važnost poznavanja mehaničkih osobina i njihovih promena pri oštećenjima, kako bi tokom primene ovi materijali mogli da zadovolje tražene zahteve. Posebno je značajno pronalaženje načina za poboljšanje mehaničkih osobina.

Uobičajena mehanička svojstva preko kojih se vrši mehanička karakterizacija materijala, pa i stakala su: elastičnost, unutrašnje trenje, čvrstoća, tvrdoća, krtost i žilavost loma [94, 95].

Elastičnost se definiše kao mogućnost čvrstog tela da se nakon prestanka dejstva spoljašnje sile na njega, vrati u prvobitan oblik.

Ona se izražava uz pomoć četiri parametra: Young-ovog modula elastičnosti (E), Poisson-ovog koeficijenta (μ), modula smicanja (G) i koeficijenta stišljivosti (B).

<u>Young-ov modul *elastičnosti*</u> – E se definiše za oblast, od 0 do tačke **a** (slika 3.1), kao količnik normalne sile koja deluje po jedinici površine tela koje je podvrgnuto deformaciji i relativne deformacije izduženja ili sabijanja ($\varepsilon = \Delta 1/1$ gde je $\Delta 1$ - apsolutna promena dužine a 1 - početna dužina) koja pri tome nastaje:
$$E = \frac{\frac{F}{S}}{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$
 3.1

Što je veća vrednost Young-ovog modula elastičnosti (E), potrebna je veća sila za izazivanje iste deformacije [95].



Slika 3.1. Dijagram zavisnosti napona i deformacije

Na slici 3.1 su prikazane različite zavisnosti između napona (σ) i relativne deformacije (ε).

Pravolinijski deo zavisnosti do tačke **a** je oblast važenja Hookovog zakona, odnosno direktne srazmernosti između σ i ε . Tačka **b** označava granicu iza koje se telo počinje trajno deformisati. Nakon tačke **c** nalazi se oblast olakšanih plastičnih deformacija, a tački **d** odgovaraju vrednosti napona i deformacija pri kojima dolazi do kidanja, razaranja materijala.

<u>Poisson-ov koeficijent</u> - μ , se definiše kao količnik relativne deformacije suženja cilindričnog uzorka i njenog relativnog izduženja pri delovanju normalne sile na nju:

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta \ell / \ell} \,. \tag{3.2}$$

<u>Modul smicanja</u> - G, uspostavlja vezu između tangencijalne sile primenjene po jedinici površine tela i ugla smicanja.

Pomenuti parametri elastičnosti su međusobno povezani sledećim relacijama [95, 96]:

$$E = 2G(1+\mu) \implies G = \frac{E}{2(1+\mu)}.$$
 3.3

<u>Koeficijent stišljivosti</u> - B je takođe povezan sa navedenim parametrima elastičnosti preko relacije [93 - 95]:

$$B = \frac{3(1-\mu)}{E} \qquad \Rightarrow \qquad B = \frac{3(1-\mu)}{2G(1+\mu)} \qquad 3.4$$

Navedene elastične osobine čvrstih tela često se određuju primenom akustičnih metoda, jer se prenos energije pri prostiranju zvučnih talasa kroz čvrsta tela (kristalna i

amorfna) vrši u vidu longitudinalnih i transverzalnih talasa. Brzine širenja ovih talasa u čvrstim telima pružaju osnovne informacije vezane za veličine koje karakterišu elastična svojstva materijala. Ovo je posledica toga što na širenje mehaničkih talasa presudan uticaj imaju sledeći faktori: faktor povezanosti strukturne matrice, jačina hemijskih veza, gustina pakovanja čestica, koordinacija u najbližem okruženju. Prema tome, ispitivanja ovih svojstava u zavisnosti od sastava ili neke druge fizičke osobine daju značajan doprinos izučavanju karakteristika strukture.

Od navedenih parametata samo dva su nezavisna, Young-ov modul elestičnosti i Poisson-ov koeficijent, pa se zbog toga kao elastične osobine materijala najčešće i navode ta dva parametra.

Unutrašnje trenje u čvrstim telima se definiše preko neelastičnog otpora deformacijama koji se javlja kao posledica prostiranja mehaničkih talasa i praćen je gubicima energije. Veće unutrašnje trenje znači i brže opadanje amplitude mehaničkih talasa i raniji prestanak oscilacija čestica sredine.

Pokazatelji unutrašnjeg trenja mogu biti različiti, što zavisi od metode određivanja i svi su oni povezani međusobno. Najčešće su to sledeći parametri: faktor dobrote (Q), logaritamski dekrement prigušenja (δ), tangens ugla gubitaka (tg φ) ili koeficijent mehaničkih gubitaka (κ) [95,96].

Na vrednosti ovih parametara, kao i drugih mehaničkih osobina, presudan uticaj ima sastav i stepen strukturne povezanosti. Međutim, kod amorfnih stakala dolaze do izražaja i drugi faktori kao što su: naprezanja i nehomogenosti građe, deformacije strukturne matrice i toplotna relaksacija, tj. relaksacija mreže stakla u oblasti ostakljavanja (omekšavanja) [95].

Čvrstoća materijala predstavlja otpor koji materijal pruža mehaničkom razaranju i u direktnoj je proporcionalnosti sa površinskim naponom (γ) i Young-ovim modulom elastičnosti (E). Otpor razaranju se može javiti u različitom obliku (kidanje, sabijanje, savijanje, udar, uvijanje, ...), tako se i pokazatelji čvrstoće, koji se na njih odnose, među-sobno veoma razlikuju.

Čvrstoća materijala prvenstveno zavisi od vrste i jačine hemijskih veza unutar gradivnih elemenata materijala, ali i od drugih faktora kao što su atmosferska (površinska) vlaga, oštećenja površine, režim termičke obrade materijala (kaljenje, odgrevanje, ...), oblik ispitivanog uzorka materijala, itd. Da bi se uticaj ovih "drugih" faktora eliminisao, ili bar maksimalno umanjio, poklanja se velika pažnja preparaciji uzoraka materijala.

Temeljna preparacija je neophodna kako bi se dobijene vrednosti parametara ispitivanja mogli direktno povezati sa uticajem same strukture [95].

Tvrdoća, kao jedna od najznačajnijih mehaničkih karakteristika, predstavlja sposobnost materijala da pruži otpor prodiranju drugog tela.

Razvijene su mnogobrojne metode koje na različit način posmatraju koliko, veoma precizno definisano, izabrano telo prodire u materijal. Raznovrsnost metoda i način izražavanja tvrdoće u mnogome otežavaju međusobno upoređivanje rezultata dobijenih tim metodama [95, 96].

Podela metoda koje se koriste za ispitivanja tvrdoće prikazana je u tabeli 3.1.

Metode ispitivanja tvrdoće				
statičke dinamičke				
Brinelova metoda (H _B)	Metoda Poldijevog čekića ili metoda upoređenja			
Vikersova metoda (H _v)	Skleroskopska metoda			
Rokvelova metoda (H _R)	Duroskopska metoda			

Tabela 3.1 Metode ispitivanja tvrdoće

Usvojena oznaka za tvrdoću je H i uobičajeno je da se pored oznake stavi i drugo slovo koje ukazuje na upotrebljenu metodu određivanja tvrdoće (H_B , H_V , H_R). Kod statičkih metoda tvrdoća se izražava odnosom sile po jedinici površine otiska ili merenjem dubine otiska koju napravi utiskivač u materijalu izražen u odgovarajućim jedinicama za tvrdoću. Kod dinamičkih metoda tvrdoća se izražava odnosom sile po jedinici površine otiska kod nekih metoda ili je neimenovan broj izražen u jedinicama nazvanim po pronalazaču odgovarajuće metode za merenje tvrdoće [97].

Neke od metoda su: sklerometarska tvrdoća, abrazivna tvrdoća, indentaciona tvrdoća, itd. Sklerometarska tvrdoća je određena širinom traga, koji proizvodi opterećen šiljak od tvrdog materijala, na ispitivanom uzorku. Abrazivna tvrdoća se određuje preko gubitka mase brušenog uzorka upotrebom određene količine abrazivnog praha.

Indentaciona metoda je najrasprostranjenija metoda određivanja tvrdoće materijala. Ona se određuje na osnovu otiska koji u uzorku ostavi telo određenog geometrijskog oblika (indentor) kada se na njega deluje određenom silom.

U zavisnosti od sile opterećenja na indentor, razlikujemo tzv. "mikrotvrdoću" (sila opterećenja ≤ 2 N), "tvrdoću malih opterećenja" (low-load hardness) i "normalnu tvrdoću" (sila opterećenja > 20 N) [98].

Indentori se najčešće prave od dijamanta ili čelika ekstremno visoke tvrdoće. Razvijeno je više indentacionih metoda u zavisnosti od oblika indentora. U metodi merenja tvrdoće po Brinell-u indentor je sfera, u fundamentalnim ispitivanjima najrasprostranjenija je Vickers-ova metoda u kojoj je indentor piramida sa kvadratnom osnovom, Rockwellova metoda koristi indentor konusnog oblika sa zaobljenim vrhom, u metodi po Knoop-u utiskuje se piramida sa rombičnom osnovom, dok se u metodi po Berkovich-u kao indentor koriste piramide sa trougaonom osnovom.

Tvrdoća, tačnije mikrotvrdoća, stakala se određuje iz odnosa sile opterećenja na indentor F(u N) i kontaktne (ili projektovane na ravan) površine nastalog mikrootiska:

$$H = \frac{F}{S} = k \frac{F}{d^2}$$
 3.5

gde je:

d – veličina otiska, a

k – konstanta koja zavisi od geometrijskog oblika indentora.

Utiskivanje indentora u ispitivani materijal dovodi do nastanka permanentnog otiska. Objašnjenje za nastali otisak i mikroproces koji se pri tome dešava može se različito tumačiti. Bastick, npr. tvrdi da prilikom delovanja indentora na materijale (kristale ili stakla) dolazi do zagrevanja u mikorooblasti na mestu kontakta što dovodi do lokalnog viskoznog kretanja [99], dok drugi autori [100] smatraju da dolazi do naglog opadanja viskoznosti pri uticaju opterećenja. Međutim, prilikom tumačenja permanentnog otiska kod stakla, rasprostranjena je podela stakala na "normalna" i "anomalna" stakla [101]. Kod "normalnih" stakala pod uticajem spoljašnje sile na telo dolazi do smicanja, dok se kod "anomalnih" stakala javlja "plastično" zgrušavanje pod uticajem spoljašnje sile koja prevazilazi neku graničnu vrednost za pojavu samo elastičnih deformacija [101].

Efekat "anomalnih" stakala detektovan je kod topljenog SiO2.

Zgušnjavanje materijala je posledica lokalnih deformacija strukturne mreže u okolini indentora [97]. Upravo zbog toga je mikrotvrdoća neuređenih sistema veoma zavisna od unutrašnje građe, odnosno načina povezivanja strukturnih jedinica, te je vrednost mikrotvrdoće značajan parametar sa aspekta izučavanja strukture stakala [102].

Međutim, na dobijene vrednosti mikrotvrdoće utiču i eksperimentalni uslovi kao što su: temperatura uzorka, opterećenje na indentor, stanje površine prepariranog uzorka, vreme i brzina utiskivanja indentora. Eksperimentalno je pokazano da sa povišenjem temperature, kod nekih uzoraka veličina H_V opada [103], dok kod nekih ona ima promenljiv karakter i nekoliko prelomnih tačaka [104], slika 3.2. Jasno izražene prelomne tačke su posledica odgovarajućih promenama u strukturi materijala.

Uočeno ponašanje materijala, uslovljeno porastom temperature, posledica je promene dominantnog procesa koji se dešava u materijalu opterećenog spoljašnjom silom. Naima,

porastom temperature brzina deformacije više zavisi od viskoznog ponašanje materijala nego od procesa zgrušavanja.

Vrednost sile opterećenja na indentor takođe utiče na vrednost mikrotvrdoće. Ovaj uticaj se naziva "efekat veličine otiska" (Indentation Size Effect - ISE) i praktično je prisutan kod skoro svih materijala [105- 108].

Razlikuju se normalan ISE i obrnuti ISE. Ukoliko je vrednost mikrotvrdoće velika pri malim opterećenjima i ukoliko opada sa porastom sile, reč je o normalnom ISE. U obrnutom slučaju, kada mikrotvrdoća raste sa porastom sile opte-



Slika 3.2. Zavisnost $\ln H_v = f(1/T)$ kod silikatnog stakla [107].

rećenja – prisutan je obrnuti ISE (reverse ISE). Objašnjenje za ovakvu zavisnost mogu biti različita i mogu se podeliti u dve grupe. Prva grupa objašnjenja uključuje eksperimentalne greške koje nastaju prilikom merenja dimenzija malih otisaka i sile opterećenja indentora [109]. Pod ovim se podrazumeva rezolucija sočiva objektiva [110, 111] i osetljivost mehanizma za opterećivanje indentora (load cell) [109].

Druga grupa uključuje osobine ispitivanog materijala na rezultate mikrotvrdoće kao što su: elastični oporavak otiska, reakcija elastično/plastične deformacije materijala, oštećenje površine za vreme poliranja uzorka, minimalno opterećenje potrebno za stvaranje plastičnog otiska, efekti brzine naprezanja, otpor trenja između indentora i uzorka i dr [104, 105, 112 - 115].

Uočeno je da postoji i ISE efekat pri merenju mikrotvrdoće po Knoop-u (H_K) u različitim sredinama, kao što je primer uzorka kvarcnog stakla SiO₂, prikazan na slici 3.3 [116].



Slika 3.3. Zavisnost mikrotvrdoće H_K od sile opterećenja za stakla SiO₂ u različitim sredinama [117]

Mehaničke karakteristike materijala su povezane međusobno i/ili sa drugim fizičkim osobinama, jer su sve one uslovljene načinom povezivanja strukturnih jedinica u materijalu.

Uočena je veza između mikrotvrdoće i Young-ovog modula elastičnosti [94], mikrotvrdoće i koeficijenta viskoznosti [117], mikrotvrdoće i modula smicanja i konačno mikrotvrdoće i temperature ostakljavanja [118]. Međusobna zavisnost mikrotvrdoće H_V i koeficijenta viskoznosti η dat je sledećom jednačinom:

$$H = A \ln \eta - H_0 \qquad 3.6$$

gde su: A i H_o – konstante.

3.2. MIKROTVRDOĆA STAKALA SISTEMA [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Na ispitivanom sistemu stakala $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ u kojem je varirana koncentarcija Er =0;0.01; 0.1; 0.5 i 1 at% izvršena su indentaciona merenja mikrotvrdoće po Vickers-u H_v.

Indentor u Vickers-ovoj indenticionoj metodi je dijamantska piramida sa kvadratnom osnovom, čiji uglovi između pljosni zaklapaju ugao od 136⁰, slika 3.4.



Slika 3.4. Geometrija Vickers-ovog indentora; a) Vickers-ova indentacija, b) merenje dijagonala otisaka, d₁, d₂ – dijagonale otiska, h – dubina. otiska.

Ovaj indentor se utiskuje u uzorak i na osnovu dimenzija otiska d (srednja vrednost dužina dijagonala u [μ m]; d = (d₁ + d₂)/2) i određene sile opterećenja F(u [N]) se određuje veličina mikrotvrdoće, prema relaciji:

$$H_{v} = \frac{F}{S} = \frac{2F\cos 22^{\circ}}{d^{2}} \approx 1.8544 \frac{F}{d^{2}}$$
 [GPa] 3.7

gde je: 1.8544 vrednost konstante k iz relacije 3.5, koja opisuje geometriju indentora.

Dugogodišnje iskustvo u radu sa različitim materijalima pokazalo je da svaki tip materijala zahteva određene modifikacije standardnih eksperimentalnih tehnika.

U slučaju karakterizacije mehaničkih osobina halkogenida pokazalo se da je činjenica da na vrednost mikrotvrdoće, tj. izmerene veličine otiska, utiče niz eksperimentalnih faktora. To je dovelo do potrebe da se pri izvođenju eksperimenta sprovede sledeća procedura: odaberu se takvi komadi stakla čija je debljine veća od 2 mm i površina oko 20 mm², ovakvi komadi se zatapaju u dvokomponentni akrilat (ili neki drugi sličan materijal koji drži uzorak) pomoću kalupa oblika prstena prečnika 7 cm i nakon stvrdnjavanja akrilata počinje mehanička obrada, tj. vrši se poliranje do ogledalskog sjaja pomoću abrazivnih prahova različite krupnoće zrna. Ogledalski sjaj uzoraka je neophodan kako bi se bolje očitala granica otiska i nakon toga preciznije izmerila dijagonala.

U poglavlju 3.1 je navedano da veličina otiska zavisi od brzine opterećenja i rasterećenja indentora kao i od vremena zadržavanja sile opterećenja.

Da bi se izbegle greške usled ovih faktora uobičajeno je da se na indentor deluje silom ne kraće od 15–20 s, a da brzina skidanja, otpuštanja ne bude veća od 1 μ m/s. Kraća vremena delovanja indentora rezultuje pojavu manjih otisaka, a brže rasterećivanje ostavlja veće otiske [118].

Merenja su vršena za različite mase opterećenja (5.2, 10, 15, 20, 25, 30 i 35 g). Broj napravljenih otisaka za svako opterećenje je minimalno 4–5, a rezultati su statistički obrađeni. Nakon pojave prvih pukotina oko otisaka, sila opterećenja nije dalje povećavana kod datog uzorka.

Merenje dijagonala otisaka (d) vršeno je korišćenjem metalurškog optičkog mikroskopa tipa Reichert MeF₂, sa odgovarajućim dodatnim priborom. Dobijene vrednosti su bile veoma bliske za sve uzorke iz ispitivanog sistema, što je i očekivano, s obzirom da su promene koncentarcija erbijuma u intervalu od 0 do 1 at%. Međutim, vrednosti H_v kod dva uzorka su bila u intervalu greške, što je ukazalo da je, zbog preciznosti, neophodno izvršiti merenje dijagonale otisaka elektronskim mikroskopom – SEM-om. Nakon toga je izvršena kvalitativna ocena "efekta veličine otiska" (ISE) korišćenjem često primenjivanih modela.

3.2.1. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće dobijeni optičkim mikroskopom

Eksperimentalne vrednosti opterećenja, srednje vrednosti dijagonala otisaka očitanih pomoću optičkog mikroskopom kao i izračunate vrednosti Vickers-ove mikrotvrdoće, sa odgovarajućim statističkim greškama, na uzorcima stakala iz sistema $[(As_2S_5)_{30}$ $(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ (Er₂S₃)_x (Er = 0; 0.01; 0.1; 0.5 i 1 at. %) navedene su u tabeli 3.2.

Uočava se izuzetno blago povećanje veličine H_V sa povećanjem koncentracije Er u sistemu, što ukazuje da dopirani atomi, u ispitivanom intervalu koncentracija, ne menjaju značajnije matricu stakla. Ovo se može uočiti na slici 3.5, na kojoj su date vrednosti H_V za svaki ispitivani uzorak stakla pri različitim opterećenjima indentora.

Kod svih uzoraka iz ispitivanog sistema zapažen je tzv. "efekat veličine otiska" (ISE), koji je uobičajen za stakla i druge amorfne materijale, ali se zapaža i kod mnogih kristalnih struktura.

S obzirom da je funkcija $H_V = f(F)$, opadajuća funkcija prisutan je normalan "efekat veličine otiska" (normalan ISE). Ukoliko se posmatra zavisnost vrednosti H_V kao funkcija koncentarcije Er za svaki uzorak ispitivanog sistema pri maksimalnom opterećenju (F = 343,35 mN), slika 3.6, uočava se linearna zavisnost.

	m (g)	5.2	10	15	20	25	30	35
sadržaj Er (at%)	F (mN)	51.01	98.1	147.15	196.2	245.25	294.3	343.35
0	d (µm)	5.29(3)	7.56(4)	9.49(4)	11.26(4)	13.02(5)	14.33(5)	15.48(5)
U	H _V (GPa)	3.380(5)	3.183(5)	3.029(5)	2.870(5)	2.683(6)	2.659(6)	2.657(6)
0.01	d (µm)	5.12(4)	7.52(3)	9.44(4)	11.17(4)	12.94(5)	14.20(6)	15.46(6)
0.01	H _V (GPa)	3.609(5)	3.217(5)	3.062(5)	2.916(6)	2.716(7)	2.710(7)	2.664(6)
0.1	d (µm)	5.11(3)	7.39(4)	9.29(4)	11.10(5)	12.86(5)	14.13(6)	15.29(6)
	H _V (GPa)	3.623(6)	3.331(5)	3.162(6)	2.953(6)	2.750(7)	2.733(7)	2.723(7)
0.5	d (µm)	4.79(4)	6.89(4)	8.90(5)	10.75(5)	12.52(6)	13.99(6)	15.23(5)
0.5	H _V (GPa)	4.123(6)	3.832(6)	3.444(6)	3.148(7)	2.901(7)	2.790(8)	2.745(7)
1	d (µm)	4.62(4)	6.75(4)	8.65(4)	10.50(5)	12.42(5)	13.96(6)	15.25(5)
	H _V (GPa)	4.432(7)	3.993(7)	3.647(7)	3.300(8)	2.948(8)	2.802(8)	2.774(8)

Tabela 3.2. *Mikrotvrdoća stakla sistema* [(As₂S₅)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x za različita opterećenja izračunata iz podataka zabeleženih optičkim mikroskopom



Slika 3.5. Zavisnost mikrotvrdoće H_v od sile opterećenja F uzoraka stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-y}(Er_2S_3)_y$ dobijene iz podataka zabeleženih optičkim mikroskopom



Slika 3.6. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od sadržaja Er u staklima sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dobijene *iz podataka zabeleženih* optičkim mikroskopom

Analitički oblik prave je:

$$H_v = 2.663(5) - 0.113(9)c$$
 [GPa] 3.8

gde je: c – koncentracija Er u at%.

3.2.2. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće dobijeni SEM-om

Rezultati određivanja mikrotvrdoće optičkim mikroskopom uzoraka iz sistema $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ ukazuju na veoma bliske vrednosti H_v, koje se pri većim vrednostima opterećenja nalaze u intervalu greške.

Kako bi se izvršila verifikacija ovih vrednosti izvršeno je očitavanje dijagonale otisaka na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM-u) JOEL JSM 6460LV. Vrednosti uvećanja mikroskopa su se menjale u zavisnosti od veličine otiska u intervalu od 500 do 1500. Zavisnost vrednosti H_v kao funkcija sile opterećenja za uzorak ispitivanog sistema sa 0 at% Er sa SEM slikama, koje odgovaraju otisku prikazana je na slici 3.7.

Izmerene vrednosti dužine dijagonale, sa elektronskim mikroskopom -SEM-om, i na osnovu njih izračunate vrednosti Vickers-ove mikrotvrdoće, sa odgovarajućim statističkim greškama, na uzorcima stakala iz sistema $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ (Er = 0; 0.01; 0.1; 0.5 i 1 at. %) navedeni su u tabeli 3.3. Uočena razlika u merenju dijagonale otisaka su posledica preciznijeg očitavanja dijagonale na SEM-u, naime, usled većeg uvećanja na SEM-u moguće je preciznije odrediti "početak" i "kraj" dijagonale. Shodno tome, javile su se i razlike u vrednosti H_v.

Vrednosti H_v dobijene korišćenjem SEM-a su nešto niže od odgovarajućih vrednosti dobijenih optičkim mikroskopom. Vrednosti H_v za sve uzorke iz ispitivanog sistema su veoma bliske, tabela 3.3, i nalaze se u intervalu 2.571 - 2.694 GPa. Grafička zavisnost Vickers-ove mikrotvrdoće H_v, očitane korišćenjem SEM-a, kao funkcije sile opterećenja ispitivanog sistema prikazana je na slici 3.7.

$\overline{\}$	m (g)	5.2	10	15	20	25	30
sadržaj Er (at%)	F (mN)	51.01	98.1	147.15	196.2	245.25	294.3
0	d (µm)	5.49(1)	7.76(1)	9.69(1)	11.40(1)	13.20(2)	14.57(2)
U	H _V (GPa)	3.139(7)	3.019(7)	2.908(6)	2.800(6)	2.610 (5)	2.571(4)
0.01	d (<i>µ</i> m)	5.40(1)	7.73(3)	9.58(4)	11.28(4)	13.01(5)	14.56(6)
0.01	H _V (GPa)	3.244(7)	3.039(7)	2.971(7)	2.858(7)	2.687(6)	2.574(6)
0.1	d (µm)	5.30(1)	7.46(4)	9.39(4)	11.16(5)	12.88(5)	14.53(6)
0.1	H _V (GPa)	3.488(7)	3.269(7)	3.095(6)	2.920(6)	2.740(5)	2.585(5)
0.5	d (µm)	4.89(4)	7.30(4)	9.30(5)	11.00(5)	12.85(6)	14.42(6)
0.5	H _V (GPa)	3.956(7)	3.414(7)	3.156 (7)	3.007(6)	2.754 (5)	2.626(5)
1	d (µm)	4.72 (4)	7.09(4)	8.81(4)	10.73(5)	12.68(5)	14.23(6)
1	H _V (GPa)	4.240(7)	3.616(6)	3.463(5)	3.152(5)	2.839(4)	2.694(4)

Tabela 3.3. Mikrotvrdoća stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ za različitaopterećenja izračunata iz podataka zabeleženih SEM-om



Slika 3.7. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od od sadržaja Er u staklima sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dobijene iz podataka zabeleženih SEM-om

Na slici 3.8 prikazana je zavisnost $H_V = f(F)$ za uzorak sa 1 at% Er sa odabranim slikama odgovarajućih otisaka. Pored svake slike otiska naznačeno je i uvećanje mikro-skopa pod kojim je očitana vrednost dijagonale.



Slika 3.8. Zavisnost mikrotvrdoće H_V sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ pri koncentraciji Er = 1 at% sa odgovarajućim SEM otiscima

Osim mogućnosti da se na SEM-u preciznije izvrši očitavanje, veliko uvećanje omogućava i jasniju sliku otisaka. Tako je primećena pojava pukotina na otiscima koji su odgovarali sili opterećenja od 343.35 mN, te su ovi rezultati odbačeni

Tendencija izuzetno blagog povećanje veličine H_V sa povećanjem koncentracije Er u sistemu je očuvana.

Takođe, ukoliko se posmatra zavisnost vrednosti H_V kao funkcija koncentarcije Er za svaki uzorak stakla pri maksimalnom opterećenju (F = 294.3 mN), slika 3.9, uočava se linearna zavisnost.



Slika 3.9. Zavisnost mikrotvrdoće H_V od od sadržaja Er u staklima sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dobijene iz podataka zabeleženih SEM-om

Analitički oblik prave je:

$$H_v = 2.571(4) + 0.120(9)c$$
 [GPa] 3.9

gde je:

c – koncentracija Er u at%.

Analitički oblici zavisnosti mikrotvrdoće od sadržaja Er u ispitivanom sistemu $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ dati relacijama 3.8 i 3.9 ukazuju na skoro identičnu vrednost koeficijenta pravaca prave, što se može i vizuelno proveriti na slici 3.10.

Poznavanje analitičog izraza posmatrane zavisnosti omogućava da se interpolacijom i ekstrapolacijom (u bliskom okruženju ispitivane koncentracija) predvide vrednosti mikrotvrdoće za one koncentracije Er koje nisu obuhvaćene ovom studijom.

Treba istaći da su vrednosti mikrotvrdoće u uobičajenom opsegu za ovaj tip jedinjenja što govori o tome da su preovladajuće hemijske veze između strukturnih jedinica, kao i kod drugih halkogenidnih stakala sličnog sastava. Prema literaturnim podacima mikrotvrdoća stakla sistema As_2Se_3 ima vrednost H_V 1.44 GPa [108, 119-121], za stakla sistema As_2S_3 ona iznosi 1.50 GPa [122], dok u složenijim sistemima vrednost H_V može znatno da varira. Na primer, stakla As-Se-Ge-S imaju vrednost H_V u intervalu od 1.9 do 8 GPa u zavisnosti od koncentracije GeS₂ u sistemu [123, 124], pri čemu se koncentracija GeS₂ menja u intervalu od 25-75 at%.



Slika 3.10. Zavisnost mikrotvrdoće H_v od od sadržaja Er u staklima sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dobijene iz podataka zabeleženih a) otičkim mikroskopom i b) SEM-om

3.2.3 ISE anliza uzoraka stakala sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Eksperimentalni rezultati merenja mikrotvrdoće po Vikers-u omogućili su i detaljniju ISE analizu. Naime, kao što je već istaknuto, promena mikrotvrdoće sa silom opterećenja često pokazuje tzv. zavisnost "efekat veličine otiska" (ISE). U slučaju ispitivanih stakala pokazano je da je funkcija $H_V = f(F)$ opadajuća, tj. da se vrednosti mikrotvrdoće smanjuju sa povećanjem sile opterećenja, odnosno da se radi o normalnom ISE.

Primenom različitih modela koji se sreću u literaturi izvršena je ISE analize uzoraka iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$:

- Mayer-ova analiza,
- analiza prema modelu elastično-plastične deformacije,
- analiza prema modelu Hays-a i Kendall-a,
- analiza prema modelu "otpora proporcionalnog uzorku"Li-ja i Bradt-a i
- analiza modifikovanog modela "otpora proporcionalnog uzorku".

Poređenje rezultata primenom navedenih modela ISE anlize sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima funkcije $H_V = f(F)$ za stakla ispitivanog sistema sprovedeno je u cilju karakterizacije elastičnih osobina ispitivanog materijala pri mehaničkim naprezanjima.

Mayer-ova analiza ISE

Funkcija koja daje analitički oblik zavisnosti sile opterećenja i dijagonale otiska poznata je kao Mayer-ov zakon [125]:

$$F = Ad^{n} 3.10$$

gde je:

A – konstanta karakteristična za materijal,

n - Meyer-ov ili logaritamski eksponent koji izražava stepen zakrivljenosti krive H = f(F), slika 3.11 [125].

Najpre je ova zakonitost, jednačina 3.10, bila primenjena na Brinell-ovoj metodi određivanja tvrdoće, da bi se kasnije sa zadovoljavajućom tačnošću primenila i na Vickers-ovoj, a naročito Knoop-ovoj metodi za određivanje mikrotvrdoće.

Za vrednost parametra A se uzima ona vrednost tvrdoće koja odgovara referentnoj vrednosti dijagonale otiska d [126], dok se vrednost eksponenta n nalazi u intervalu 1< n <2 [127] i on karakteriše tvrdoću materijala. Ukoliko je njegova vrednost niža, to je teže plastično deformisati materijal. Ako je n = 2 vrednost tvrdoće se ne menja sa promenom sile opterećenja, za n < 2 tvrdoća opada sa porastom opterećenja (normalni ISE), dok za n > 2 tvrdoća raste sa porastom sile (obrnuti ISE).

Ova razmatranja ukazuju na to da ISE predstavlja odstupanje vrednosti indeksa n od broja 2, odnosno na tendenciju promene tvrdoće pri promeni sile opterećenja. Na slici 3.11 je prikazana uobičajena zavisnost H = f(F), na kojoj se uočava tačka (F_c) posle koje tvrdoća postaje približno konstantna (H_c), tj. nezavisna od opterećenja.

Parametri koji definišu njen položaj su F_c – odgovarajuća veličine sile i d_c – dijagonala otiska. Iznad vrednosti opterećenja F_c, oko otiska se javljaju deformacije materijala, koje se pretvaraju u pukotinu [126, 128, 129]. Zbog toga, mikrotvrdoća ispitivanog materijala ustvari ne dostiže svoju pravu vrednost (H_T), već nešto ranije postaje konstanta, tj. realno





ima nešto višu vrednost. Ovo tumačenje objašnjava zašto se za vrednost mikrotvrdoće dobijaju nešto veće vrednosti od onih koje predviđaju ISE analize.

Određivanje koordinata pomenute diskretne tačke (F_c , d_c i H_c), koja omogućava ISE analizu prema Meyer-u za ispitivana stakla iz sistema [(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x izvršeno je linearnim fitovanjem zavisnosti $H_V = f(F)$ iz tabele 3.3.

Linerni fit za vrednosti d < d_c obuhvatio je eksperimentalne tačake kod kojih je evidentirano da vrednost H_v opada sa povećanjem sile. Dok je linearni fit za vrednosti d > d_c, obuhvatio eksperimentalne tačke kod kojih je vrednost H_v nezavisna od sile opterećenja, slika 3.12. U preseku ove dve prave, dobijena je vrednost granične sile F_c i granične mikrotvrdoće H_c. Uzimanjem da je H = H_c može se odrediti vrednost odgovarajuće dijagonale d_c.

Vrednosti parametara F_c , H_c i d_c za uzorke iz ispitivanog sistema su prikazani u tabeli 3.4.

Eksperimentalne vrednosti, tabela 3.3, omogućile su da se linearizacijom Mayerovog zakona, (jednačina 3.10):

$$\log F = \log A + n \log d \qquad 3.11$$

izvrši ISE analiza ispitivanog sistema. Grafička zavisnost $\log F = f(\log d)$ je prikazana na slici 3.13



Slika 3.12. *Grafičko određivanje tačke posle koje je vrednost* H_V konstantna za uzorke stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Er [at.%]	H _{Vc} [GPa]	F _c [N]	d _c [µm]
0	2.571	0.2744	14.68
0.01	2.574	0.2904	14.46
0.1	2.585	0.2835	14.26
0.5	2.626	0.2541	13.40
1	2.694	0.2621	13.43

Tabela 3.4. Vrednosti parametara F_c, H_c i d_c Meyer-ove analize ISE stakala iz sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

-0,5 log F [N] $E_r = 0.0 \ at\%$ -0,6 $E_r = 0.01 \ at\%$ $E_r = 0.1 \ at\%$ -0,7 $E_r = 0.5 \ at\%$ -0,8 $E_r = 1.0 \ at\%$ -0,9 -1,0 -1,1 -1,2 -1,3 -1,4 -5,4 -5,4 -5,4 -5,4 -5,4 -5,4 -5,4 log d [m]

Slika 3.13. *Grafička zavisnost log F* = $f(\log d)$ stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ na osnovu koje se određuje Meyer-ov eksponent i parametar A

Koefiicjent korelacije je u svim jednačinama imao veoma visoke vrednosti od 0.998 – 0.999.

Vrednosti Meyer-ovih indeksa (n) za sve uzorke iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ (Er₂S₃)_x su znatno manje od 2 i vrednost im opada sa povećanjem koncentracije Er. Takođe, kao i vrednosti indeksa n, i parametar A za sve uzorke sistema opada sa povećanjem koncentracije Er u sistemu, dok se istovremeno povećavaju vrednosti Vickers-ove mikrotvrdoće H_v.

Funkcionalna zavisnost je omogućila da se iz nagiba prave i njenog preseka sa ordinatom odrede parametri A i n. Vrednosti parametara su date u tabeli 3.5.

Er [at.%]	A [10 ⁸ Nm ⁻ⁿ]	n
0	1.318	1.790
0.01	1.180	1.776
0.1	0.624	1.719
0.5	0.226	1.628
1	0.156	1.593

Tabela 3.5. Parametri A i n Meyer-ov	e analize ISE stakala
iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_7$	$_{0}]_{1-x}(Er_{2}S_{3})_{x}$

Međusobna zavisnost veličina n i A prikazani su na slici 3.14.

Grafička zavisnost n = $f(\log A)$ je linearna funkcije čiji koeficijent korelacije iznosi 0.99984, i eksplicitno se može izraziti jednačinom:

$$n = 0.078 + 0.211 \cdot \log A.$$
 3.12

Sa grafika 3.14 se uočava da se vrednosti Meyer-ovog eksponenta n povećavaju sa porastom parametra A, što je evidentirano i u drugim halkogenidnim staklima [130, 131].



Slika 3.14. *Grafička zavisnost* n = f(log A) Meyer-ove analize ISE za stakla sistema $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

U literaturi se međutim, može primetiti da zavisnost n = $f(\log A)$, može da ima obrnut trend [132]. Analiza je ukazala za vrednost parametra A zavisi od jedinica u kojima se izražavaju podaci indentacije. Osnovni neodstatak Mayer-ovog zakona ogleda sa u činjenici da eksponent n, ali i međusobna zavisnost parametara n i A [133], nema fizički smisao. Kao posledica toga, pojavili su se novi modeli analize mikrotvrdoće koji analiziraju ISE, kao što su: model elastično-plastične deformacije, model ISE Hays-a i Kendall-a, model ISE "otpora proporcionalnog uzorku" Li-ja i Bradt-a i konačno modifikovani model "otpora proporcionalnog uzorku".

Model elastično-plastične deformacije

Model elastično/plastične deformacije (EPD) ili model elastičnog oporavka je jedan od modela koji tumači pojavu ISE. Ovaj model se zasniva na anlizi otiska koji je indentor ostavio u materijalu nakon skidanja identora. Naime, nakon skidanja indentora sa uzorka dolazi do delimičnog smanjenjem otiska usled elastičnog oporavka materijala [134], čime se povećava vrednost kalkulisane tvrdoće.

Razmatrajući ovaj efekat, Tarkanian je sa saradnicima [135] predložio korekciju izmerene dijagonale otiska d za vrednost d_0 . Tako je uveden pojam "stvarne tvrdoće" H_T materijala, dat relacijom:

$$H_{T} = k \frac{F}{(d + d_{o})^{2}}$$
 3.13

gde je: k – konstanta koja zavisi od oblika indentora.

Na sličan način su razmišljali i drugi autori koji su uzimali u obzir pojavu elastičnog oporavka novostvorenih slojeva plastične deformacije [136] i/ili tupost (blunting) indentora [137], kako bi poboljšali analizu ISE.

Njihova istraživanja dovela su do sledeće jednačine:

$$F = B(d + d_o)^2 \qquad 3.14$$

gde je: B = H_T/k konstanta koja karakteriše stvarnu tvrdoću i nezavisna je od opterećenja, a parametar d_o je parametar korekcije dijagonale i definiše se kao razlika između dužine dijagonale otiska pre i posle relaksacije. Ona, ustvari, predstavlja susceptibilnost materijala u pogledu ISE, i njegova vrednost je nezavisna veličina od opterećenja i predstavlja karakteristiku materijala.

Za većinu materijala njegova vrednost iznosi od $1\div 2 \mu m$ i pokazuje da pri većim opterećenjima indentora i većim otiscima uticaj ISE na merenje tvrdoće brzo opada.

Model elastično/plastične deformacije (EPD), primenjen na stakla sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ izvršen je grafički, nakon linearizacije jednačine 3.14:

$$F^{1/2} = B^{1/2}d_0 + B^{1/2}d 3.15$$

Posmatrana je funkcionalna zavisnosti $F^{1/2} = f(d)$, slika 3.15, i na osnovu nje, a preko parametara prave određeni su EPD parametri B i d₀., tabela 3.6. Koeficijent korelacije za sve prave je u intervalu od 0.9971 – 0.9989.

Korekcije dijagonale otiska d_o, za sva stakla iz ispitivanog sistema, imaju pozitivne i približno iste vrednosti.



Slika 3.15. EPD model ISE za stakla sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Isto ponašanje je zapaženo i u keramikama, što ukazuje na postojanje sličnih mehanizama koji uzrokuju ISE u staklima i u keramikama. Veličina d_o, se sa druge strane, povećava sa povećanjem tvrdoće stakla H_V odnosno sa porastom koncentracije Er. Dakle, najveći elastični oporavak za stakla iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ je detektovan pri koncentraciji Er = 1 at%.

Kao rezultat EPD analize dobijene su i vrednosti parametra B na osnovu kojih su izračunate stvarne tvrdoće H_T stakala iz ispitivanog sistema.

Vrednosti H_T su u poređenju sa vrednostima H_V , datim u tabeli 3.2, niže za 10 do 25 %. Ovo odstupanje postaje sve veće kako se povećava koncentracija Er u sistemu ali i vrednost parametra elastičnog oporavka d_0 .

Er [at.%]	B [10 ⁸ Pa]	d <i>o</i> [10 ⁻⁶ m]	H _T = kB [GPa]
0	12.020	1.224	2.229
0.01	11.973	1.292	2.221
0.1	11.700	1.590	2.170
0.5	11.090	2.080	2.057
1	11.096	2.370	2.032

Tabela 3.6. Parametri B i d_o iz EPD analize ISE za stakla u sistemu $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Rezultati EPD analize ukazuju da se pri merenjima ne dostižu prave vrednosti mikrotvrdoće zbog elastičnog oporavka (otisci su manji nego što bi realno trebalo da budu), međutim, treba imati u vidu da se javljaju i drugi efekti koji mogu uticati na prerano postizanje konstantne vrednosti na krivoj $H_V = f(F)$, kao što su pojava mikropukotina oko i/ili ispod otiska.

Model ISE Hays-a i Kendall-a

Model Hays-a i Kendall-a je rezultat ispitivanja uticaja ISE pri merenjima mikrotvrdoće po Knoop-u na brojnim materijalima [138]. Ova ispitivanja su dovela do predviđanja postojanje izvesnog minimalnog opterećenja na indentor W (tzv. otpor testiranog uzorka – test-specimen resistance) ispod kojeg se ne javlja permanentni plastični otisak u materijalu, već samo elastična deformacija, kao što su zapazili Gane i Bowden [139].

Oni su uveli pojam efektivne sile opterećenja F_{eff} koja predstavlja razliku između primenjene sile u eksperimentu i parametra W i koja je u direktnoj vezi sa dijagonalom otiska preko relacije:

$$F_{\rm eff} = F - W = Kd^2 \qquad 3.16$$

gde je K – konstanta nezavisna od opterećenja.

Ova jednačina ukazuje na fundamentalnost Kick-ovog zakona [140] i da Meyer-ov indeks n uvek ima vrednost 2 (ako se uzme u obzir postojanje efekta W).

Ovakvo razmišljanje dovodi do toga da je eksponent n veličina koja nema fizičkog značaja i nije osobina materijala [107], dok je veličina W mera zgrušavanja strukturne mreže, koja ima za posledicu smanjenje površinske viskoznosti [141].

U cilju ISE analize prema modelu Hays-a i Kendall-a, za stakla ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, grafički je prikazana zavisnost primenjene sile opterećenja na indentor od kvadrata dijagonale otiska, slika 3.16.

Analiza linearnih zavisnosti omogućava određivanje vrednosti parametara W i K, tabela 5.7, a visoki korelacioni faktori (od 0.995 do 0.998) ukazuju na to da jednačina 3.16 prilično uspešno opisuje pojavu ISE.

Vrednosti dobijenog parametra W, tabela 3.7, se povećavaju sa porastom koncentracije Er u matrici stakla. Njegova vednost je skoro dva puta veća za staklo sa 1 at% Er u odnosu na staklo sa 0 at% Er, što ukazuje na veliko zgrušavanje u matrici stakla usled dopiranja Er. Ovako veliki skok vrednosti parametra W za veoma malu promenu koncentracije dopiranog elementa je iznenađujuća.

Međutim, i u drugim istraživajima [107, 142] je registrovano slično ponašanje. Tako su Li i Bradt kod kvarcnog stakla [107] registrovali da se permanentni otisak javlja pri opterećenju od samo 0.04 g, pri čemu vrednost parametra W iznosi 0.06 N. Ovi rezultati ukazuju da se kod nekih materijala modu dobiti veliki plastični mikrootisci i pri veoma malim silama opterećenja.



Slika 3.16. Hays-a i Kendall-ov sa model ISE za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Vrednosti H_T dobijeni primenom modela ISE Hays-a i Kendall-a su za oko 0.2 GPa niže u odnosu na eksperimentalne vrednosti H_V date u tabeli 3.2.

Ovi rezultati se zbog slabog slaganja sa eksperimentalnim rezultatima, ali i zbog registrovanog naglog porasta parametra W pri maloj promeni koncentarcije, sugerišu da ovaj model treba posmatrati sa velikom rezervom.

Er [at.%]	W [10 ⁻³ N]	K [10 ⁸ Pa]	H _T =kK [GPa]
0	1.789	13.20	2.448
0.01	1.926	13.20	2.448
0.1	2.370	13.213	2.450
0.5	2.780	13.29	2.464
1	3.270	13.30	2.466

Tabela 3.7. Parametri Hays-a i Kendall-ove analize ISE za stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Model ISE "otpora proporcionalnog uzorku" Li-ja i Bradt-a

Primenjeni modeli za analizu efekta ISE (model Mayer-a, model elastičnoplastične deformacije i model Hays-a i Kendall-a) davali su popravke na otisak koji su ili dodati izmerenoj vrednosti, a potom kvadrirani, jednačina 3.14, ili je popravka vršena odmah na kvadrat dijagonale otiska, a potom je računata efektivna sila, jednačina 3.16. Kako ni jedan od navedenih modela kod nekih uzoraka, međutim, nije davao zadovoljavajuću saglasnost sa eksperimentalnim rezultatima [142, 143], nastavljeno je traženje novih modela za bolju analizu ISE. Kao rezultati istraživanja pojavila su se dva nova modela: model "zakona održanja energije" (energy-balance model) i model "otpora proporcionalnog uzorku" (PSR – proportional specimen resistance).

Kod oba ova modela razrađivana je nova ideja koju je dao Bückle [144], prikazujući osnovnu zavisnost sile opterećenja na indentor (F = f(d)) od dimenzije otiska u obliku polinomnog reda:

$$F = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 + \dots + a_n d^n \qquad 3.17$$

gde su: a_i (i = 0, 1, 2, ..., n) konstante.

Parametar a₀ predstavlja graničnu silu opterećenja nakon koje ostaje permanentni otisak u materijalu. Njegova vrednost je najčešće tako mala da se u većini slučajeva može zanemariti.

Primena jednačine 3.17 je, međutim, bila veoma složena, te su Bernhardt, a kasnije Fröhlich [108] i Li i Bradt [141] ograničili niz na samo dva člana i predstavili ga relacijom:

$$F = a_1 d + a_2 d^2$$
. 3.18

Model zakona održanja energije, u idealnom slučaju, kada nema gubitaka energije, posmatra da se ukupan rad, koji se izvrši prilikom utiskivanja indentora u materijal, potroši na formiranje permanentnog plastičnog otiska.

Ukoliko je izvršeni rad indentora A = F d, tada iz transformisane osnovne relacije za mikrotvrdoću, jednačina 3.5, sledi:

$$Fd = \frac{Hd^3}{k} = \beta Hd^3 \qquad 3.19$$

Međutim, u realnim slučajevima uvek postoji neki gubitak energije prilikom pravljenja otiska. Uzroci gubitaka su višestruki, a jedan od njih je da se prilikom utiskivanja indentora na mestu njegovog kontakta sa materijalom veoma malo povećava površina uzorka. Osim toga, površina se može povećati i kao posledica pojavljivanja mikropukotine u produžetku dijagonala i/ili ispod otiska, i eventualno formiranje nabora (pile-ups) blizu otiska, migracije granica zrna, deformacije pora, pojave unutrašnjih defekata prilikom indentacije [145, 146].

Povećanje površine se u prvoj aproksimaciji uzima da je proporcionalno sa d², tako da jednačina zakona održanja energije ima oblik:

$$Fd = \alpha d^{2} + \beta H_{T} d^{3} \qquad 3.20$$

Jednačina 3.20 je ekvivalentna jednačini 3.18, pri čemu je, međutim, članovima u jednačini 3.20 pripisan fizički smisao.

Član α d² prezentuje komponentu energije koju utiskivanje indentora potroši uglavnom na gubitke prilikom promene površine uzorka i stvaranja pukotina, dok član β H_T d³ prezentuje doprinos stvaranju permanentnog otiska, odnosno povezan je sa tvrdoćom nezavisnom od opterećenja [147].

Na slici 3.17. je prikazana je zavisnost F/d = f(d), na osnovu koje je izvršena ISE analiza, stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, prema modelu Li-ja i Bradt-a.

Koeficjent korelacije za sve prave sa grafika 3.17 je veoma visok i nalazi se u intervalu od 0.9888 - 0.9942. Na osnovu ovih linearnih zavisnosti određeni su parametri a_1 i a_2 , koji su navedeni u tabeli 3.8.

Er [at.%]	a_1 [10 ³ Nm ⁻¹]	a2 [10 ⁹ Pa]	H _T = ka ₂ [GPa]
0	3.303	1.180	2.1882
0.01	3.521	1.182	2.1919
0.1	4.335	1.141	2.1159
0.5	5.171	1.050	1.9471
1	6.403	1.030	1.9100

Tabela 3.8. PSR model ISE za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Zavisnost parametara a_1 i a_2 , koji predstavljaju elastične i plastične osobine uzorka, je linearna i odgovara joj jednačina:

$$a_1 = 23.5 - 16.97a_2 \qquad \qquad 3.21$$

sa korelacionim faktorom 0.96211, slika 3.18.

Ovakva zavisnost je uočena i kod drugih materijala [129, 148] i veoma je značajna za procenu vrednosti ovih parametara, a time i vrednost mikrotvrdoće H_T , ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀ (GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x, za one koncentracije erbijuma koje se nalaze unutar posmatranog intervala koncentracija, a koje nisu obuhvaćene ovim istraživanjem.

Veličine "stvarne tvrdoće" H_T izračunate preko ka₂ su znatno manje ($H_T < H_V$ za prosečno 0.54 GPa) od eksperimentalno izmerenih vrednosti za H_V (za vrednost F = 0,2943 N, kada tvrdoća postaje nezavisna od F, tabela 3.2).

Zavisnosti H_T od koncentracije Er, kalkulisane preko parametra a_2 , ne pokazuje očekivanu tendenciju. Naime, sa porastom koncentracije Er vrednost H_T počinje da raste, da bi ubrzo počela da opada. Uzrok ovog neslaganja je najverovatnije nepostojanje elastičnog oporavka kod ispitivanih uzoraka, koji je uključen u jednačinu 3.18 [95].



Slika 3.17. PSR model ISE Li-ja i Bradt-a za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$



Slika 3.18. Korelacija parametara a_1 i a_2 saglasno sa PSR modelom ISE Li-ja i Bradt-a za stakla sistema $[(As_2S_5)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Za razliku od Γ .M Бартенев-а, Γ . Роусон [149] predviđa da su ovakve greške zbog optičke rezolucije objektiva mikroskopa. Analize pomenuta dva autora ukazuju na različite uzroke neusaglašenosti modela ISE prema Li-ju i Bradt-u, i na taj način uvode sumnju u adekvatnost opisivanja ISE zavisnosti ovom metodom.

Model Li-ja i Bradt-a [107, 141] baziran je na modelu Haysa i Kendalla u analizi ISE. Oni su uveli postojanje neke efektivne sile opterećenja, koja je povezana sa d² (preko Kick-ovog zakona), koja predstavlja razliku primenjene sile i nekog parametra, jednačina 3.16. Ovaj parametar, međutim, nije konstantan za razliku od veličina prema modelu Haysa i Kendalla, već je direktno proporcionalan dimenziji otiska:

$$F_{eff} = (F - a_1 d) = a_2 d^2$$
 3.22

Jednačina 3.22 je nakon transformacije identična sa jednačinom 3.18 koja predstavlja zakon održanja energije Bernhardt-a i Fröhlich-a. Razlika ove dve jednačine koje su istog oblika je u fizičkoj interpretaciji konstanti a_1 i a_2 .

Veličina a₁d je prema PSR modelu "otpor proporcionalan uzorku" materijala i javlja se kao rezultat dva efekta:

elastičnog otpora uzorka i

- trenja između pljosni piramidalnog indentora i uzorka.

U prvoj aproksimaciji, a_1d se može predstaviti kao elastični otpor opruge a dijagonala otiska je u vezi sa njegovom dubinom preko geometrije indentora.

Član a_2d^2 je nezavisan od opterećenja, odnosno predstavlja tzv. "stvarnu tvr-doću".

Uočene nedostatke modela "otpora proporcionalnog uzorku" treba da eliminiše **modifikovani model "otpora proporcionalnog uzorku**". Ovaj model zasniva se na detaljnoj analizi funkcije F/d = f(d) na kojoj se mogu uočiti odstupanja od linernosti. Pažljiva analiza je ukazala da je moguće izdvojiti dve oblasti skupova tačaka u kojima funkcija menja nagib. To su oblasti u kojima postoji zavisnost mikrotvrdoće od sile opterećenja (F < F_c), odnosno, oblast u kojoj mikrotvrdoća ne zavisi od sile optrećenja (F > F_c). Linearizacijom svake od navedenih oblasti dobija se par pravih čija presečna tačka određuje vrednost sile i njoj odgovarajuću dijagonalu otiska kada vrednost mikrotvrdoće postaje nezavisna od sile opterećenja [130, 135].

Ovaj metod, se nažalost nije mogao primeniti na stakla iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$. Razlog tome leži u nedovoljnom broju tačaka čije su eksperimentalne vrednosti mikrotvrdoće nezavisne od sile opterećenja. Naime, u ispitivanom sistemu, kod svih uzoraka postoji samo jedna tačka u ovoj oblasti, jer je pri povećanju sile došlo do pucanja stakla. Ovo ukazuje na izuzetnu krtost stakala iz ispitivanog sistema, što otežava njihovu upotrebu., bez obzira na optičke karakteristike koje ga čine veoma interesantnim u optoelektronici

3.2.4 Komparacija ISE anlize uzoraka sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Uporedne analize različitih modela (Mayer-ovog, EPD, Hays-Kendall-ovog, PSR i modifikovanog PSR) koji opisuju promenu mikrotvrdoće sa silom opterećenja (ISE analiza), izvršene su za sve uzorke ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$. Analiza je obuhvatila prikazivanje eksperimentalno dobijenih vrednosti Vikersove mikro-tvrdoće, kojoj odgovara eksponencijalna funkcija oblika $H_v = a \exp(-F/b) + c$, kao i odgovarajuće krive H=f(F) izračunate upotrebom jednačina 3.11, 3.12, 3.15, i 3.20, koje daju pojedini modeli (isprekidane linije). Rezultati za dva uzorka, sa graničnim koncentracijama erbijuma (Er = 0 i 1 at%) su prikazani na slikama 3.19 i 3.20.

Najveće odstupanje kalkulisanih vrednosti H_V od eksperimentalnih je kod PSR modela. Manje odstupanje je registrovano kod modela Hays-a i Kendall-a i modela EPD, dok je najmanje odstupanje kod modela Meyer-a.

Model Mayer-a, koji opisuje promenu mikrotvrdoće sa silom opterećenja kod svih uzoraka pokazuje da se skoro potpuno poklapa sa eksperimentalnim tačkama. Ovo je posledica izuzetne krtosti materijala, naime, svi ostali modeli u manjoj ili većoj meri uzimaju u obzir elastični oporavak materijala, koji se kod ispitivanog sistema očigledno ne dešava.



Slika 3.19. Prikaz modela analize ISE na eksperimentalne podatke mikrotvrdoće $H_V = f(F)$ kod uzorka stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, gde je Er = 0 at%



Slika 3.20. *Prikaz modela analize ISE na eksperimentalne podatke mikrotvrdoće* $H_V = f(F)$ kod uzorka stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, gde je Er = 1 at%

4. ELEKTRIČNE OSOBINE

Proces sinteze amorfnih materijala uslovljava nastanak pozitivnih i negativnih defeknih centara, koji su odgovorni za specifične električne osobine ovih materijala.

Tumačenje električnih svojstva amorfnih i staklastih struktura uspešno je rešeno polazeći od teorije zona, koje su karakteristične za kristalne materijale, i uvođenjem specifičnosti amorfne strukture [150].

Naime, amorfne materijale odlikuje i geometrijska i strukturna neuređenost. Geometrijska neuređenost nastaje usled nagomilavanja deformacija u rasporedu strukturnih elemenata i time, naravno, odstupanja od dužina atomskih veza i uglova između njih. Ova odstupanja se javljaju čim se posmatraju rastojanja van prve koordinacione sfere. Strukturna neuređenost se javlja, usled prekinutih veza, pojava dvostrukih veza i modifikovanih osnovnih strukturnih jedinica, koji predstavljaju tzv. defektne centre. Ove geometrijske i strukturne fluktuacije uzrokuju "razvlačenja" stanja u procepu između ivica zone, te se kod amorfnih materijala ne može govoriti o postojanju zabranjeme zone u klasičnom smislu [151].

Pojava lokalizovanih stanja je verovatnija što je veći stepen neuređenosti, pa se lokalizovana stanja prvenstveno javljaju u repovima valentne i provodne zone, a njihova širina zavisi od karaktera hemijskih veza. Na granici između lokalizovanih stanja u repovima i delokalizovanih stanja valentne ili provodne zone dolazi do skokovite izmene pokretljivosti nosilaca naelektrisanja μ usled različitog mehanizma transporta nosioca naelektrisanja.

Tumačenje električna svojstva amorfnih i staklastih materijala se vrši uvođenjem više modela:

Model Cohen-a, Fritzsche-a i Ovshinsky-a (CFO model [152]) uvodi termin procep pokretljivosti kao analog pojma zabranjene zone kod kristalnih poluprovodnika. Ovo je izuzetno značajno, jer bi u realnim sistemima moglo da se dogodi da repovi lokalizovanih stanja u potpunosti prekriju interval između zona, te bi zabranjena zona bila eliminisana. Još jedna osobenost njihovog pristupa ogleda se u mogućnosti da rep valentne zone može da ima energiju koja je viša od repa provodne zone. Pored izuzetnog napretka u objašnjenju teorije zona amorfnih materijala, kao i kvalitativnog objašnjenja niza eksperimentalnih rezultata, ovaj model je imao i izvesne nedostatke. Nedostaci CFO teorije su se pokazali u pokušaju objašnjenja provodljivost u promenljivim električnim poljima kao i

temperaturnu zavisnost ovakve provodljivosti. Osim toga, javljaju se i problemi pri interpretaciji visoke transparencije stakala.

Daviss i Mott su otišli korak dalje u formiranju slike o energetskoj raspodele lokalizovanih stanja, kako bi prevazišli uočene nedostatke CFO teorije [151 - 153]. Na osnovu brojnih eksperimenata koji svedoče o učvršćenju Fermijevog nivoa u okolini sredine procepa, oni su predvideli postojanje veoma uzane zone (oko 0.1 eV) lokalizovanih stanja u sredini pukotine pokretljivosti, slika 4.1. Postojanje ovih stanja je posledica defekata u strukturi (prekinute veze, primese) koja opet zavise od metode dobijanja uzoraka. Na bazi ovog modela objašnjava se mehanizam provođenja pri naizmeničnoj struji, skokovitu



Slika 4.1. Energetski spektar amorfnih materijala prema modelu Daviss-a i Mott-a

promenu provodljivosti pri jednosmernoj struji na niskim temperaturama, kao i razliku između optičke i električne aktivacione energije ($E_{el} \sim 1/2 E_{opt}$) [154, 155].

Novi model Marshall-a, Owen-a i Mott-a [151, 156] predstavlja dalju razradu modela Daviss-a i Mott-a. U ovom modelu se u energetski spektar amorfnih materijala

uvode akceptorska i donorska stanja kao posledice cepanja stanja u okolini Fermi nivoa, slika 4.2. Do cepanja ovih stanja dolazi usled interakcije lutajućih veza sa elektronima. Lutajuće veze predstavljaju tačkaste defekte na kojima se ne može ostvariti uobičajena koordinacija zbog ograničenja lokalnog okruženja.

To znači da neutralna lutajuća veza sadrži nesparen elektron, koji se aktivacijom može prevesti u provodnu zonu, pa nivo na kojem se nalazi lutajuća veza odgovara donorskom nivou. Nasuprot ovome, zahvat drugog elektrona od strane lutajuće veze ekvivalentan je emisiji šupljine, pa nivo sa kojeg se zahvata elektron odgovara akceptorskom nivou.



Slika 4.2. Energetski spektar amorfnih materijala prema modelu Marshall-a, Owen-a i Mott-a

Model KAF (Kastner-a, Adler-a i Fritzhcze-a) [157] predviđa postojanje lokalizovana stanja u halkogenidnim staklima, koja potiču od defektih centara sa negativnom korelacionom energijom ili tzv. U- centara. Nastanak ovih centara je posledica elektronfonon interakcije.

Osim tačkastih defekata, kod amorfnih poluprovodnika se javljaju i kvazimolekularni i hipervalentni defektni centri, pa gustina elektronskih stanja ima niz razdvojenih maksimuma unutar pukotine pokretljivosti [156, 158].

4.1. ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST KOD JEDNOSMERNE STRUJE

Postojanje lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti kod halkogenidnih stakala ima za posledicu mogućnost transporta nosilaca naelektrisanja na tri različita mehanizma [154]:

- prelaz nosioca naelektrisanja po delokalizovanim stanjima u provodnoj (E>E_C) i valentnoj (E<E_V) zoni, slika 4.1,
- prelaz nosioca naelektrisanja u repovima zona $E_A < E < E_C$ i $E_V < E < E_B$
- prelaz nosioca naelektrisanja koji tuneluju između lokalizovanih stanja u sredini gepa $E_A < E < E_B$, koji je karakterističan za materijale sa velikim brojem defekata

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

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$
 4.1

gde je:

 σ - ukupna provodljivost,

 σ_0 - je predeksponencijalni faktor, i

 ΔE - energija aktivacije procesa provođenja.

Ukupna provodljivost predstavlja zbir doprinosa sva tri mehanizma provođenja, dok pojedinačni udeo zavisi od temperaturskog intervala u kojem se ispitivani materijal tretira.

Vrednost aktivacione energije ne može direktno ukazati na karakter provodljivosti, s obzirom da se različiti mehanizmi transporta nosioca naelektrisanja mogu odvijati simultano, naročito na nižim temperaturama. Stoga su Mott i Davis [159] predložili kriterijum razdvajanja mehanizama provođenja prema vrednosti predeksponencijalnog faktora σ_0 . Naime, usled manje gustine stanja i smanjene pokretljivosti nosilaca naelektrisanja, faktor σ_0 treba biti za 2-3 reda veličine manji pri provođenju između lokalizovanih stanja u odnosu na σ_0 za delokalizovana stanja. Vrednost faktora σ_0 pri preskocima u okolini Fermi nivoa obično iznosi oko 1 Ω^{-1} m⁻¹ [159].

Jasno je da mehanizam prenosa zavisi od elektrona koji u njemu učestvujuju, te postoji i drugačiji pristup analitičkom tretmanu.

➢ Na dovoljno visokim temperaturama provodljivosti je najvećim delom rezultat preskoka nosioca naelektrisanja između delokalizovanih stanja koji su termički aktivirani, analogno kao u kristalima. Temperaturska zavisnost specifične provodnosti ovog mehanizma data je relacijom [154, 160]:

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

gde je:

 σ_{01} - predeksponencijalni faktor,

 ΔE_{σ} - predstavlja širinu zabranjene zone kod kristala ($\Delta E_{\sigma} = E_{C} - E_{F}$ ili $\Delta E_{\sigma} = E_{F} - E_{V}$), odnosno pukotinu pokretljivosti kod amorfnih poluprovodnika,

k – Bolcmanova konstanta i

T – apsolutna temperatura.

Veličina ΔE_{σ} odgovara energiji aktivacije, a predeksponencijalni faktor je definisan kao:

$$\sigma_{01} = e N_{eff} k T \mu_1$$
 4.3

gde je:

Neff - efektivna gustina stanja na nivou Ec (ili Ev ako su u pitanju šupljine) i

 μ_1 - pokretljivost nosilaca naelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja. Njegova vrednost za većinu materijala ima vrednost između 10 000 i 50 000 Ω^{-1} m⁻¹[151].

Ukoliko je E_C-E_F linearna funkcija od temperarture u datom temperaturnom intervalu, grafik ln $\sigma = f(1/T)$ je prava linija koja se može predstaviti relacijom:

$$\mathbf{E}_{\mathrm{C}} - \mathbf{E}_{\mathrm{F}} = \mathbf{E}_{\mathrm{a}}(0) - \gamma \mathbf{T} \tag{4.4}$$

gde je:

 E_a – aktivaciona energija pri T = 0 K, a

γ - temparaturni koeficijent aktivacione energije.

Presek funkcije ln $\sigma = f(1/T)$ sa ordinatom ($\sigma_{01} \exp(\gamma/T)$) pruža informaciju o vrednosti predeksponencijalnog faktora a određivanje koeficijenta pravca prave (E_a/k) omogućava izračunavanje energije aktivacije.

Ovaj vid provodljivosti je dominantan pri višim temperaturama i malim vrednostima aktivacione energije.

Na nižim temperaturama su dominantna i druga dva mehanizma provođenja.

Provodljivost koja je rezultat prelaza između lokalizovanih stanja na ivicama zona opisuje se sledećom relacijom [161]:

$$\sigma = \sigma_{02} e^{\frac{E_A - E_F + \Delta W_1}{kT}}$$
4.5

u kojoj je:

 σ_{02} - predeksponencijalni faktor,

 ΔW_1 - aktivaciona energija skoka,

E_A - energija kraja zone (uz pretpostavku da se provodnost realizuje elektronima).

Predeksponencijalni član je definisan

$$\sigma_{02} = e N_T k T \mu_2,$$

gde je:

NT - gustina lokalizovanih stanja u repovima provodne ili valentne zone a

 μ_2 pokretljivost nosilaca naelektrisanja u ovom mehanizmu provođenja.

Ukoliko je dominantna provodljivost šupljinskog tipa, analogna relacija 4.5 sadrži energiju kraja zone E_B . Provodljivost uslovljena ovim mehanizmom ima aktivacioni karakter, s obzirom da se svaki put kada elektron (ili šupljina) prelazi sa jednog lokalizovanog mesta na drugo vrši razmena energije sa fononima. Aktivaciona energija skoka ΔW_1 pokazuje temperaturnu zavisnost, tj. njena vrednost opada sa povećanjem temperature.

Polazeći od činjenice da je gustina elektronskih stanja u repovima zona manja, manja je i pokretljivost elektrona, te se procenjuje da je vrednost σ_{02} za nekoliko redova veličine manja od σ_{01} .

Pokretljivost nosilaca u slučaju preskočnog mehanizma po lokalizovanim stanjima u repovima zona je [160]:

$$\mu_2 = \frac{eD}{kT} = \frac{e}{kT} \left(\frac{1}{6}R^2p\right) = \frac{eR^2}{6kT} \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta W_1}{kT}\right) = \mu_{02} \exp\left(-\frac{\Delta W_1}{kT}\right)$$
 4.6

gde je:

 $v_{\rm ph}$ – fononska učestanost,

R – dužina preskoka približno jednaka međuatomskom rastojanju,

p - verovatnoća preskoka između dva stanja,

exp(-2aR) – faktor zavisan od prekrivanja talasnih funkcija (približno je jednak jedinici, ako je prekrivanje značajno),

a – veličina koja karakteriše slabljenje talasne funkcije sa povećanjem rastojanja,

 ΔW_1 – energija aktivacije preskoka, koju nosioci razmenjuju sa fononima.

Temperaturska zavisnost specifične provodljivosti koja se realizuje prelazima između lokalizovanih stanja u blizini Fermi nivoa data je relacijom [160]:

$$\sigma = \sigma_{03} e^{-\frac{\Delta W_2}{kT}}$$
 4.7

gde je:

 σ_{03} - predeksponencijalni faktor i

 ΔW_2 - energija aktivacije skoka.

Predeksponencijalni član je definisan

$$\sigma_{03} = eN(E_F) kT\mu_3,$$

gde je:

N(E_F) - gustina lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa i

 μ_3 - pokretljivost nosilaca naelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja.

Temperaturna zavisnost $\ln \sigma$ je linearna samo ukoliko se preskoci dešavaju između najbližih suseda.

Verovatnoća tunelovanja se povećava sa smanjenjem temperature. Vrednost energije ΔW_2 približno odgovara poluširini zone defekata i iznosi ≈ 0.1 eV.

Devis i Mott su u svoj model uključili i usku zonu lokalizovanih stanja (širine oko 0.1 eV) oko sredine pukotine provodljivosti.

Gustina ovog primesnog nivoa je veoma velika što dovodi do vezivanja Fermijevog nivoa za ovaj nivo u širokom intervalu temperatura [160, 163].

Uvođenjem ovog nivoa Devis i Mott su uspeli da objasne vezu koja je detektovana između energija optičke i električne aktivacije ($E_{el} = 1/2 E_{opt}$).

Pri niskim temperaturama (kada je kT manje od širine zone lokalizovanih stanja) smanjuje se energija i broj fonona te su stimulisani fononski prelazi sve manje povoljni. Tada za nosioce naelektrisanja postaji pogodniji prelazi na veća rastojanja do čvorova bližih po energijama od najbližih suseda. Ovakav mehanizam se naziva mehanizmom prelaza sa promenljivom dužinom.

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

$$\sigma = \sigma_{04}(\mathbf{T}) e^{-\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{T}^{1/4}}}$$
 4.8

gde je B - parametar koji karakteriše opadanje talasne funkcije sa povećanjem rastojanja od centra, odnosno sa dužinom skoka i definisan je kao:

$$B = 2[\alpha^3 / kN(E)]^{1/4}$$

gde je:

 α - broj lokalizovanih stanja, a

N(E) – gustina energetskih stanja [159, 162].

Merenjem provodnosti jednosmerne struje u širem temperaturskom intervalu, iz nagiba zavisnosti ln σ od (1/T) moguće je odrediti vrednosti faktora σ_0 i aktivacione energije E_{σ} , a na taj način i predvideti dominantne mehanizme provodnosti u odgovarajućim temperaturskim intervalima.

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

4.2. REZULTATI MERENJA DC PROVODLJIVOSTI STAKALA SISTEMA $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Merenje električne provodljivosti pri jednosmernoj struji (DC provodljivost) ispitivanih stakala izvršeno je u stacionarnom režimu.

Priprema stakala iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ koncentarcija c(Er) = 0, 0.01, 0.1, 0.5 i 1 at.% izvršena je mehaničkim tretmanoma pomoću abrazivnih prahova različite krupnoće do forme paralelograma približno dimenzija 5 x 4 x 2 mm. Plo-čice su potom premazane slojem srebrne paste koji ima ulogu elektroda.

Tokom procesa merenja uzorci su termički tretirani u temperaturnom intervalu od sobne temperature (300 K) do 532 K.

Halkogenidna stakla odlikuje velika otpornost, tako da je pri merenjima provodljivosti neophodno koristiti instrument sa što većim opsegom merenja visokih otpornosti, odnosno malih struja. Jedan od instrumenata koji ima ovu karakteristiku je instrument HP 4329A, Hewlett - Pacard Japan, Ltd. (high resistance meter) koji pokriva opseg merenih električnih otpornosti od $(5 \cdot 10^5 \Omega - 2 \cdot 10^{16} \Omega)$ i struja reda od pA do μ A. Dovođenjem poznatog jednosmernog napona na krajeve uzorka meri se jačina struje pomoću preciznog piko-ampermetra. Napon se može varirati u opsegu od 10 do 1000 V. Aparatura sa kojom je izvršeno merenje DC provodljivosti je prikazana na slici 4.3.

Uređaj je vezan za računar, čime je omogućeno da se dobijene vrednosti veoma jednostavno skladište i koriste u daljoj analizi.



Slika 4.3 Aparatura za merenje DC provodljivosti

Veoma važan dodatak opremi predstavlja temperaturna komora RIIC VLT-2 čija je skica data na slici 4.4. Ona omogućava praćenje promene provodljivosti uzorka sa temperaturom u intervalu od 77 K do 523 K. Merenja u temperaturnom intervalu od 77 K do 300 K (sobna temperatura) postižu se hlađenjem tečnim azotom koji se uvodi u šuplju cev nosača, dok se merenja na temperaturama većim od 300 K (od 300 K do 532 K) postižu zagrevanjem grejačem sa autotransformatorskim napajanjem. Ovo napajanje omogućava kontinualno i regulisano zagrevanje uzorka podesivom brzinom (0.5-10 K/min) do maksimalno temperature.

Precizno podešavanje i održavanje željene temperature omogućava temperaturni kontrolerom Beckman model CTC 250 (PID tipa).

Ispitivani uzorak se postavi između planparalelnih ploča u nosač te se preko nanete srebrne paste uspostavlja kontakt. Na ovaj način se sa uzorkom formira kondenzator koji omogućava da se merenje otpora uzorka vrši kondenzatorskom metodom. Ova metoda je jedna od najkorišćenijih, najtačnijih i najjednostavnijih metoda merenja električnih i dielektričnih karakteristika uzoraka, na nižim i srednjim frekvencijama (frekvencije do 10 MHz) [163].

Pre početka merenja potrebno je utvrditi važenje Omov zakon u primenjenom intervalu napona. Naime, električna provodljivost na datoj temperaturi može da se meri samo u Omskoj oblasti, jer je tada njena vrednost (ali i vrednost otpora) konstantna. Na sobnoj temperaturi je snimljena zavisnost I = f(U) za uzorke iz



ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.5.

Uočena volt-amperska karakteristika je uobičajena za halkogenidna stakala i filmove različitog sastava [164 - 167]. Karakteristično je pojavljivanje dve oblasti sa različitim zavisnostima između struje i napona. Oblast linearne zavisnosti (do napona od 100 V) u kojoj je struja proporcionalna naponu I ~ U, tzv. Omska oblast i oblast eksponencijalne zavisnosti struje od napona (iznad 100 V) koja je uslovljena Poole-Frankel-ovom mehanizmom provođenja za koji je zavisnost struje od napona data jednačinom Jonsher-a i Hill-a⁹ [164 - 167].

Rezultati volt-amperske karakteristike (I = f(U)) su značajni jer definišu neophodne uslove pri merenju DC provodljivosti. Naime, neophodno je da se merenje vrši u Omskoj oblasti. Vrednosti napona, koji se može podesiti sa instrumentom, su diskretne i iznose: 10, 25, 50, 100, 250, 500 i 1000 V. Granica između linearne i eksponencijalne oblasti volt-amperske karakteristike kod uzoraka ispitivanog sistema se razlikuju, ali napon do kog se uočava linearna zavisnost za sve uzorke je 100 V. Zbog toga je izdvojena volt-amperska karakteristika ispitivanog sistema do 100 V, slika 4.6.

⁹ I = I_{PF} exp($\beta V^{1/2}/kT$), gde je $\beta = (e^3/4\pi \varepsilon_0 d)^{1/2}$



Slika 4.5. Volt-amperska karakteristika ispitivanih uzoraka sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ *u širokom intervalu primenjenog napona*



Slika 4.6. Volt-amperska karakteristika ispitivanih uzoraka sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ do 100 V
Ovi rezultati su opredelili osnovne postavke daljih eksperimentalnih istraživanja. Shodno tome, za merenje DC provodljivosti ispitivanog sistema izabrana je konstantna vrednost napona od U = 10 V.

DC provodljivost određena je na osnovu merenja vrednosti omskog otpora, u električnom polju konstantne vrednosti, i dimenzija uzoraka koristeći jednačinu:

$$\sigma = \frac{d}{RS}$$
 4.8

gde su:

d – debljina pločice,

S - površina pločice uzorka, i

R - otpornost.

Kod svih uzoraka iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ registrovana su dva mehanizma provođenja, slika 4.7, što je uobičajeno za halkogenidna stakla koja ne sadrže metalne primese [168, 169]. Oba mehanizma su posledica termičke aktivacije, na koju nam ukazuje eksponencijalni porast provodljivosti sa temperaturom.

To ukazuje da provodljivosti ispitivanih stakala zadovoljava Arhenius-ov tip temperaturske zavisnosti, dat jednačinom 4.1 [170].



Slika 4.7. Zavisnost $\log \sigma_{DC}$ od 1/T stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Određivanje parametara σ_0 i E_{σ} , sa ciljem detektovanja mehanizma prelaza, vrši se linearizacijom zavisnosti log σ_{DC} =f(1/T):

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - 5.04 \cdot E_\sigma \frac{1000}{T} \qquad . \tag{4.9}$$

Parametar σ_0 , za oba mehanizma provođenja, određuju se iz preseka linearnog dela funkcije sa ordinatnom osom, a energija E_{σ} se određuje kao koeficijent pravca prave, prema jednačini 4.9.Izračunate vrednosti ovih parametara, za stakla iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ kao i vrednosti provodljivosti na sobnoj temperaturi (T = 300 K) predstavljeni su u tabeli 4.1. Kod oba mehanizma provođenja, zapaža se blago povećanja provodljivosti i predeksponencijalnog faktora sa povećanjem sadržaja Er u matrici stakla, dok vrednost aktivacione energije ne trpi značajne promene. Izračunate vrednosti aktivacione energije i vrednosti provodljivosti su veoma značajne jer direktno ili indirektno ukazuju na mehanizam provođenja.

Tabela 4.1 Vrednosti predeksponencijalnog faktora i energije aktivacije za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

	Er [at. %]	$\frac{\sigma_{\rm 300K}}{[\boldsymbol{\varOmega}^{\cdot 1} \mathrm{m}^{\cdot 1}]}$	⊿E _σ [eV]	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle 0} \ [{oldsymbol \varOmega}^{ ext{-1}} \mathrm{m}^{ ext{-1}}]$	
	0.01	$4.49 \cdot 10^{-14}$	0.795	0.99	
-	0.1	$6.00 \cdot 10^{-14}$	0.797	1.43	
I	0.5	9.20.10-14	0.802	2.66	
	1	$20.45 \cdot 10^{-14}$	0.815	9.77	
п	0.01	$2.14 \cdot 10^{-11}$	0.145	5.81 10-9	
	0.1	$2.69 \cdot 10^{-11}$	0.140	6.02 10 ⁻⁹	
	0.5	5.16.10-11	0.131	8.15 10-9	
	1	8.86.10 ⁻¹¹	0.125	11.1 10-9	

Naime, vrednost aktivacione energije koja odgovara I mehanizmu prelaza varira oko 0,8 eV dok je njena vrednost za II tip prelaza malo iznad 0.1 eV.

Dobijene vrednosti aktivacione energije su u intervalu vrednosti koje su dobijene za druge materijale (keramike sa retkih zemaljama [166, 171]) dopirane retkim zemljama, kao i za halkogenidna stakla sličnog sastava [165].

Uvažavajući kriterijume Daviss-a i Mott-a [159], vrednosti aktivacione energije za I tip prelaza ($\approx 0.8 \text{ eV}$), koji se javlja u intervalu temperatura od 373 K do 523 K, odgovara vrednostima koje su karakteristične za prelaze u lokalizovanim stanjima na ivicama zona [151, 159].

Vrednosti aktivacione energije za II tip prelaza ($\approx 0.1 \text{ eV}$), koji se javlja u intervalu temperatura od 300 K do 373 K, prema istom kriterijumu, karakteristične su za prelaze između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa.

Na osnovu izloženog, može se zaključiti da je provodljivost stakala ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ rezultat provođenja sa dva različita mehanizma i može se napistai kao:

$$\sigma_0 = \sigma_{02} + \sigma_{03} \tag{4.10}$$

gde je:

 $\sigma_{\scriptscriptstyle 02}\,$ - provodljivost u lokalizovanim stanjima na ivicama zona i

 $\sigma_{\rm 03}$ - provodljivost kao posledica prelaza između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa.

Dopiranjem halkogenidnih stakala jonima retkih zemalja, koji u matricu stakla ulaze kao trovalentni joni, nije detektovano narušavanje ravnoteže između D^- i D^+ centara. Nasuprot njima, kod halkogenidnih stakala dopiranih metalnim trovalentnim primesama (M^{3+}), registrovano je da dolazi do formiranja negativno naelektrisanih D centara što narušava ravnotežu između D^- i D^+ centara [172].

Usled toga dolazi do "pomeranja" Fermijevog nivoa ka provodnoj zoni i smanjenja DC aktivacione energije, što na kraju rezultira promenom karaktera provodljivosti iz p- u n-tip. Smanjenje aktivacione energije nije detektovano sa porastom koncentracije erbijuma u ispitivanom sistemu $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ ne javlja se ni promena karaktera provodljivosti.

Pored toga, veoma malo povećanje DC provodljivosti, uslovljeno prelazima u lokalizovanim stanjima na ivicama zona, može biti posledica povećanja udela preskočne provodljivosti između defektnih stanja (uzrokovano širenjem lokalizovanih stanja) nastalih dopiranjem primesnih atoma (erbijuma) u amorfnu matricu. [151, 159].

Rezultati merenja električne provodljivoste u jednosmernom režimu, koji su ukazali na blago povećanje ove veličine sa promenom koncentracije erbijuma, su u skladu sa rezultatima određivanja širine optički zabranjene zone. Naime, rezultati određivanja širine optički zabranjene zone, koji su dati u nastavku (poglavlje 5, tabela 5.4), će pokazati veoma blago smanjenje širine optički zabranjene zone sa uvođenjem erbijuma u matricu stakla.

Koncentracijske zavisnosti provodljivosti za oba mehanizma provođenja prikazane su na slici 4.8

Bez obzira što se vrednosti provodljivosti na 300 K razlikuju za nekoliko redova veličina, kod oba registrovana mehanizma provođenja koncentracijska zavisnost se može dobro aproksimirati linearnim funkcijama:

$$\sigma_{300} \cdot 10^{-11} = 1.99 + 6.77 \cdot c$$

$$\sigma_{300} \cdot 10^{-14} = 3.76 + 15.58 \cdot c$$
4.11

gde je:

c – koncentracija Er u at%.

Monotona funkcionalna zavisnost nekog parametra od sadržaja, kao što je poznato, upućuje na formiranje čvrstih rastvora.



Slika 4.8. Koncentraciona zavisnost provodljivosti za: a) prelaze između lokalizovanih stanja b) prelaze u blizini Fermijevog nivoa

5. OPTIČKE OSOBINE

a) Opšte karakteristike transparencije i apsorpcione granice halkogenidnih stakala

Aplikativni značaj halkogenidnih stakala u optici proizilazi iz vrednosti njihovih optičkih parametara. Prvenstveno su to: koeficijent apsorpcije (α), optička transparencija (T) i indeks prelamanja (n) [72, 75, 79, 173], što dolazi do izražaja pri izradi pasivnih optičkih elemenata (prizmi, sočiva, ogledala), a u novije vreme posebno su dobili na značaju kako je počela primena halkogenidnih stakala kao aktivnih optičkih elemenata (lasera, pojačavača).

Pažljivim izborom vrste i odnosa elementarnih komponenti u višekomponentnim halkogenidnim staklima, kao i optimalnim postupkom dobijanja stakla, mogu se sinte-tizovati materijali sa vrlo visokim vrednostima indeksa prelamanja ($n \ge 3,5$) [174 - 176], ali i drugim željenim optičkim parametrima.

Stakla sistema As-S-Se(S) dopirana jonima retkih zemalja imaju veliki aplikativni značaj u optoelektronici i drugim sferama tehnike. Od njih se izraduju optička vlakana za prenos signala u IC oblasti spektra, zatim raznovrsna laserska oprema [24, 177 - 183], optički pirometari i termovizijske kamere [180, 184, 185-187], upotrebljavaju se u medicinskoj dijagnostici i, konačno, kao senzori pri analizi gasova [183, 185, 188 - 192].

Pored stakala ovog sistema, značajna aplikativna svojstva u optoelektronici uočena su i kod stakla u čiji sastav ulaze Ge i Ga. To su stakla sistema GeGaAsS [193], GeGa AsSe [194] i GaLaS [195].

Opsežna istraživanja, velikog broja halkogenidnih stakala različitog sastava, se sprovode u cilju pronalaženja stakla čije karakteristike bi bile neprevaziđene za njihovu aplikaciju u optoelektronici ali i u drugim oblastima nauke i tehnike.

Optički parametri ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ kao što su koeficijent apsorpcije, indeks prelamanja i pojava fluorescencije upravo su parametri

koji treba da ih preporuče kao značajne aplikativne materijale, posebno, kao materijale pogodne za izradu optičkih vlakana ili optički aktivnih elemenate (lasera).

Visoka transparencija halkogenidnih stakala (kod nekih halkogenida i preko 80 %) u vidljivom i infracrvenom delu spektra je osnovna karakteristika ovih materijala, i jedna od karakteristika kojim su halkogenidna stakla našla svoje mesto pri proizvodnji različitih optičkih uređaja [196, 197].

Na slici 5.1 je prikazan transparentni spektar stakla Ge₂₀As₁₄S₁₂Se₄₀I₁₄ [198, 199]. Ovo je tipičan spektar za složene amorfne halkogenide. Na njemu se mogu uočiti karakteristike koje su specifične za većinu halkogenidnih stakala: visoka transparencija u infracrvenoj oblasti, jasno izražena kratkotalasna granica, veoma malo apsorpcionih pikova u srednjoj IC oblasti, i konačno apsorpcija u dalekoj IC oblasti spektra.



Uzroci apsorpcije u navedenim oblastima su različiti.

Slika 5.1. Transparentni spektar amorfnog Ge₂₀As₁₄S₁₂Se₄₀I₁₄

U oblasti vidljivog zračenja javlja se kratkotalasna apsorpciona granica. Ona je uslovljena prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica naziva se apsorpciona granica i odgovara širini optički zabranjene zone, koja se za halkogenide kreće u intervalu 1.3-2.6 eV [200 - 202].

Ova oblast spektra je veoma interesantna, jer osvetljavanjem halkogenidnog stakla svetlošću talasne dužine koja je bliska apsorpcionoj granici, moguće je izazvati različite reverzibilne i nereverzibilne efekte kao što su: fotoprovodnost, fotoluminescencija, fotohemijske reakcije, fotostrukturne transformacije i druge. Izučavanjem pomenutih pojava ukazuje se na mogućnost primene ovih materijala u praksi koje nisu uvek svojstvene za njihove kristalne analoge [197, 203, 204]. IC oblast spektra između vidljive oblasti i 3 µm nema apsorpcionih linija i traka te je transparencija uglavno konstantna. U srednjoj IC oblasti mogu se javiti apsorpcione trake. Frekvencija ovih vibracija zavisi od vrste konstituenata i jačine hemijske veze između njih. Kako je za stakla karakteristično postojanje uređenosti kratkog dometa, vibracione linije dobijaju izgled trake usled variranja dužine veza i uglova između njih [160, 197]. Apsorpcija u dalekoj IC oblasti je posledica kontinualne fononske apsorpcije, koja nastaje kao rezultat višefononskih apsorpcija unutar strukturnih jedinica u bliskom okruženju.

Izgled kratkotalasne apsorpcione granice za halkogenidna stakla prikazan je na slici 5.2. Tu su jasno izražene tri oblasti:

Oblast I - oblast visoke apsorpcije u kojoj koeficijent apsorpcije dostiže vrednosti $\alpha \ge 10^4$ cm⁻¹. Apsorpcija u ovoj oblasati je uslovljena prelazima elektrona između delokalizovanih stanja valentne i provodne zone i u opštem slučaju se može prikazati jednačinom:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}})^r}{\hbar\omega}$$
 5.1

gde je:

 $\hbar\omega$ – energija fotona,

E^{opt}_g – širina optički zabranjene zone, a

r – koeficijent koji uzima različite vrednosti u zavisnosti od toga da li je prelaz dozvoljen ili nedozvoljen, i da li je direktan ili indirektan.

Ukoliko je prelaz dozvoljen i direktan (to je prelaz koji se dešava uz očuvanje talasnog vektora) koeficijent r ima vrednost 1/2, a ukoliko je dozvoljen i indirektan (prelaz je praćen promenom talasnog vektora)

vrednost 2. Za prelaz koji je zabranjen i direktan ta vrednost je 3/2, i za zabranjen i indirektan 3.

Za većina halkogenidnih stakala koeficijen r ima vrednost 2, i tada jednačina 5.1 postaje ista kao i jednačina koju je Tauc dobio za indirektne prelaze između zona čije su ivice opisane paraboličnom funkcijom [196]:

$$\sqrt{\alpha \hbar \omega} = B(\hbar \omega - E_g^{opt}).$$
 5.2

Konstanta B je nezavisna od energije i iz jednačine 5.2 se vidi da predstavlja koeficijent pravca ili tzv. Taucov nagib. Njena vrednost zavisi



Slika 5.2. Izgled apsorpcione granice kod halkogenidnih stakala

od verovatnoće elektronskih prelaza i povezana je sa strukturnom neuređenošću amorfnih materijala.

Kod amorfnih materijala, za razliku od kristalnih, širina optički zabranjene zone nije precizno definisana. Granice provodne i valentne zone postepeno prelaze u tzv. "repove" lokalizovanih stanja unutar procepa. Širina "repova" zavisi od stepena neuređenosti i od karaktera hemijskih veza. Uzrok postojanja ovih lokalizovanih stanja je posledica slabljenja hemijske veze kod amofnih materijala tj. odstupanje od idealne dužine i ugla između konstituenata. Usvojeno je da se granica između lokalizovanih stanja u repovima i delokalizovanih stanja u zonama obeleži sa E_C i E_V , a granice lokalizovanih stanja u repovima unutar procepa se obeleže sa E_A (blizu dna provodne zone) i sa E_B (blizu vrha valentne zone)¹⁰ [205].

Drugačije objašnjenje ove apsorpcije dali su Mott i Devis [151].

U radovima ovih autora, polazi se od pretpostavke da je gustina energetskih stanja N(E) na krajevima zone linearna funkcija energije i da je:

$$N(E_{c}) = N(E_{v})$$
 $E_{c} - E_{A} = E_{v} - E_{v} = \Delta E_{tail}$ 5.3

gde je ΔE_{tail} parametar koji predstavlja meru širine repova lokalizovanih stanja (slika 4.3).

Uzevši zatim prelaze između lokalizovanih stanja repova i lokalizovanih stanja zona, ali i prelaze između samih repova, dobija se sledeća jednačina:

$$\alpha(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})^2}{\hbar\omega}$$
 5.4

Pri tome E_g^{opt} u jednačini 5.4 predstavlja razliku između $(E_A - E_V)$ i $(E_C - E_B)$ a konstanta B je:

$$\mathbf{B} = \frac{4\pi\sigma_0}{\mathbf{n}(0)\mathbf{c}\Delta\mathbf{E}_{\text{tail}}}$$
5.5

gde je:

 σ_0 – ekstrapolisana vrednost DC provodljivosti za T $\rightarrow \infty$,

c – brzina svetlosti u vakuumu i

n(0) – vrednost indeksa prelamanja kada energija upadnih fotona $\hbar\omega \rightarrow 0$.

Oblast II – (slika 5.2) je oblast u kojoj su vrednosti koeficijenta apsorpcije u intervalu $10 \le \alpha \le 10^4$ cm⁻¹. Apsorpcija u ovoj oblasti je rezultat prelaza elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone.

Ova oblast je poznata kao Urbach-ov rep i primetna je eksponencijalna zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije upadnih fotona:

¹⁰ Energetske zone amorfnih materijala *obrađene su* u poglavlju 4 (*električne* osobine)

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\gamma'(\hbar\omega - E_g^{opt}(T))}{kT}\right)$$
 5.6

gde je:

 α_0 – koeficijent apsorpcije za energiju upadnog fotona $\hbar\omega = E_g^{opt}$,

 γ' – konstanta i

T – apsolutna temperatura sve dok je ona viša od $T_0 \sim 100$ K, a ispod ove vrednosti ona se izjednačava sa T_0 [206].

Ovo znači da eksponencijalni deo apsorpcione granice u oblasti niskih temperatura



apsorpcione granice za InN [209]

ne zavisi od temperature, dok na višim temperaturama pokazuje određenu zavisnost, slika 5.3 [207].

Prisustvo temperature u jednačini 5.6 ukazuje da širina optičkog procepa, koja prvenstveno zavisi od sastava amorfnog materijala i uslova sinteze (maksimalne temperature rastopa i brzine hlađenja), zavisi i od spoljašnjih faktora kao što je temperatura. Ova zavisnost ukazuje na postojanje veze između optičkog procepa i Urbach-ovog nagiba preko elektron-fononske interakcije [208].

Kako je strukturna neuređenost dominantna, Urbach-ova zavisnost (jednačina 5.6) u oblasti apsorpcione granice pri konstantnoj temperaturi se može napisati kao:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{\hbar \omega}{E_e} \qquad 5.7$$

gde je E_e parametar koji predstavlja stepen neuređenosti strukture i reprezentuje širinu repova lokalizovanih stanja, tzv.Urbahov nagib. Njegova vrednost je konstantna sve do neke granične temperature kada dolazi do promene širine optičkog procepa usled nelinearnosti [209, 210].

Pod uticajem temperature dolazi do prekidanja hemijskih veza i njihovog drugačijeg aranžmana, što rezultuje promenama u lokalnoj strukturi stakla [211]. Temperaturna zavisnost optičkog procepa najčešće se prikazuje preko tri modela: linearnog modela, modela Varshni-ja i jednooscilatornog modela ili modela Fan-a.

Linearni model – prema kojem se linearnom zavisnošću prikazuje zavisnost širine optički zabranjene zone od temperature:

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \gamma T \qquad 5.8$$

gde je:

 $E_{\sigma}(0)$ – širina optički zabranjene zone na temperaturi T = 0 K,

 γ – koeficijent linearne temperaturne zavisnosti optičkog procepa.

Ovaj model je primenio Urbach-a [206], prilikom tumačenja temperaturne zavisnosti tzv. Urbach-ovog kraja.

Modela Varshni-ja [212] je zavisnost definisao empirijskom jednačinom:

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \frac{\mu T^{2}}{T + \beta}$$
 5.9

gde su μ i β konstante koje zavise od vrste materijala i one nemaju fizički smisao.

Kada je ispunjen uslov da je temperatura T >> β , model Varshni-ja prelazi u linearni model.

Jednooscilatorni model (modela Fan-a) [213, 214] baziran je na jednofononskoj aproksimaciji i dat je jednačinom:

$$E_{g}^{opt}(T) = E_{g}^{opt}(0) - \frac{A}{\exp(\hbar\omega/\kappa T) - 1}$$
5.10

gde je:

A - konstanta koja zavisna od vrste materijala,

k – Boltzmann-ova konstanta, a

 $\hbar \omega$ – predstavlja energiju fonona.

Do danas nema jedinstvenog tumačenja temperaturne zavisnosti apsorpcione granice. Ona je prema nekim autorima uslovljena interakcijom vezanog eksitona sa osilacijama rešetke [215], dok je prema drugima [216] uslovljena postojanjem unutrašnjih mikropolja, koja uzrokuju širenje eksitonske apsorpcione linije.

U oblasti visokih temperatura, kada je ispunjen uslov $kT \gg \hbar\omega$, uz određene aproksimacije postoji ekvivalentnost između modela Varshini-ja i modela Fan-a, pa čak i njihova ekvivalencija sa linearnom zavisnošću [210].

Na slici 5.4 je prikazana temperaturna zavisnost širine optički zabranjene zone sva tri modela, primenjenih na nekoliko halkogenida u formi balka i filma. Najbolje poklapanje sa eksperimentalnim podacima pokazuje funkcija Fan-a.

Smatra se da je temperaturna zavisnost širine optički zabranjene zone posledica strukturne neuređenosti tj. ekspanzija kristalne rešetke i termičke neuređenosti tj. fononske komponente [211].

Pored uticaja na temperaturnu zavisnost, strukturna neuređenost utiče i na strminu Urbach-ovog nagiba, međutim, mnoga istraživanja su pokazala da u širem temperaturskom intervalu nagib apsorpcione granice ostaje konstantan [211].



Slika 5.4: *Temperaurna zavisnost širine zabranjene zone* za nekoliko halkogenida u formi: a) filma i b) balka

Oblast III (slika 5.2) – oblast slabe apsorpcije u kojoj je $\alpha \le 1 \text{ cm}^{-1}$ [196, 217]. Apsorpcija u ovoj oblasti je posledica prelaza elektrona iz lokalizovanih stanja duboko u procepu u delokalizovana stanja provodne zone. Zavisnost koeficijenta apsorpcije u ovoj oblasti je eksponencijalna, ali je nagib prave manji nego kod Urbach-ovog repa:

$$\alpha = C \exp \frac{\hbar \omega}{E_t}$$
 5.11

gde je:

 E_t – mera nagiba eksponencijalne zavisnosti i povezan je sa defektnim stanjima u materijalu. Ovaj parametar zavisi od optičke homogenosti i čistoće amorfnog materijala.

Širina optički zabranjene zone predstavlja meru jačine veza u halkogenidnim staklima. Međutim, strukturne jedinica u amorfnim materijalima su statistički raspoređene, te pri analizi treba posmatrati energiju koja odgovara prosečnoj jačinu veze za ispitivani sastav, a to istovremeno omogućava određivanje broja mogućih veza i njihov karakter.

Da bi objasnili strukturu i osobine različitih halkogenidnih stakala, Bicerno i Ovshinski [218, 219] su uveli neke pretpostavke:

- Atomi jedne vrste teže da se kombinuju sa atomima različite vrste čime se favorizuje formiranje staklaste strukture sa povećanjem temperature razmekšavanja T_g. Veze između atoma iste vrste javiće se samo u slučevima kada postoji višak jedne vrste atoma.
- Formirane veze dovode do opadanja energije veze sve dok se sve raspoložive valence atoma ne zadovolje.

 Svaki konstituentni atom je okružen sa (8 - N) atoma, gde je N broj valentnih elektrona.

Za određivanje vrednosti širine optički zabranjene zone u praksi se susreću dva postupka: metoda Stukea i metod ekstrapolacije linearnog dela kraja apsorpcije.

Metoda Stuke-a za određivanje širine optički zabranjene zone E_g^{opt} predlaže da to bude ona energija upadnih fotona pri kojoj koeficijent apsorpcije α dostiže vrednost 10⁴ cm⁻¹, i obeležava se kao E_g^{04} [220], slika 5.5.a. Međutim, nakon unošenja popravke za zavisnost procepa sa temperaturom, položaj praga pokretljivosti kod mnogih halkogenida odgovara koeficijentu apsorpcije reda veličine 10³ cm⁻¹, koji se obeležava kao E_g^{03} [154].

Energija koja odgovara širini optički zabranjene zone pruža informaciju o energije aktivacije provodljivosti. Naime, vrednost širine optički zabranjene zone je dvostruko veća od energije aktivacije provodljivosti [160].



Slika 5.5. Metoda određivanja širine optički zabranjene zone a) metoda Štukea b) ekstrapolacija linearnog dela – Taucov procep

Drugi metod određivanja širine optički zabranjene zone je **ekstrapolacija linearnog** dela funkcije $(\alpha h \nu)^{l/r} = f(h\nu)$ do preseka sa apscisom tzv. Taucov procep, slika 5.5.b [221]. Koeficijent r, kao što je spomenuto kod amorfnih materijala kod kojih preovladavaju indirektni prelazi između zona koje imaju parabolični izgled, uzima vrednost r = 2.

Metod Štukea se upotrebljava kada je vrednost koeficijenta apsorbcije ispitivanog uzorka dovoljno velika. Međutim, kod uzoraka kod kojih nije moguće dobiti dovoljno velike vrednosti koeficijenta apsorpcije, širina optički zabranjene zone se može proceniti i ekstrapolacijom linearnog dela krive apsorpcije do preseka sa apscisom za različite debljine uzoraka.

b) Transparencija stakala ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x u oblasti apsorpcionog kraja

Transparentni spektri ispitivanog stakala iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ snimljeni su na spektrofotometru NIR Perkin Elmer, model LAMBDA – 950, slika 5.6. Uređaj omogućava merenje transparencije, difuzne i ogledalske refleksije u intervalu talasnih dužina od 175 – 3300 nm, sa rezolucijom od 0.05 nm u UV oblasti i 0.20 nm u bliskoj IC oblasti spektra. UV WinLab softver obezbeđuje prikaz rezultata na PC monitoru, ali i njihovu analizu.

Odabrani uzorci ispitivanog stakla, bez vidljivih nehomogenosti i defekata su za potrebe snimanja transparencije mehanički oblikovani abrazivnim sredstvima različite krupnoće zrna i na kraju polirani do ogledalskog sjaja prahom Al₃O₃ na svilenoj tkanini. Snimanje transparencije je vršeno za više debljina pločica stanjivanjem od početne vrednosti do debljina između 0,1 - 0.35 mm.



Slika 5.6: Fotografija uređaja LAMBDA 950

Snimanje transparentnih spektara uzoraka ispitivanog sistema izvršeno je u širokom intervalu talasnih dužina. Od celokupnog spektra, međutim, za određivanje širine optički zabranjene zone, kao izuzetno značajnog parametra halkogenidnih stakala, važna je oblast kratkotalasne granice. Ona je posledica prelaza između delokalizovanih stanja valentne i provodne zone.

Na slici 5.7 prikazan je transparentni spektar u oblasti kratkotalasne apsorpcione granice uzoraka ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$. Mehaničkom obradom

najtanji uzorci su bili debljina 0.31 mm, 0.22 mm, 0.11 mm, 0.37 mm i 0.18 mm, za stakla sa 0, 0.01, 0.1, 0.5 i 1 at% Er, respektivno. Sa slike se može uočiti da je povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla došlo do pomeranja kratkotalasne granice ka većim talasnim dužinama. Za svaki uzorak iz sistema oblast kratkotalasne granice će biti detaljno posmatrana u poglavlju 5.1.



Slika 5.7 Kratkotalasna apsorpciona granica najtanjih uzoraka ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x.

5.1. ŠIRINA OPTIČKI ZABRANJENE ZONE STAKALA SISTEMA [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x} (Er₂S₃)_x

Snimljeni spektri transparencije stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$ su upotrebljeni za određivanje zavisnosti koeficijenta apsorpcije od talasne dužine $\alpha = f(E)$, te na osnovu toga za određivanje širine optički zabranjene zone. Naime, za određivanje koeficijenta apsorpcije u oblasti apsorpcione granice i za normalan snop upadnog zračenja talasna optika daje sledeće jednačine za koeficijent refleksije (R), transparencije (T) i apsorpcije (A) [72]:

$$R = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}}$$
 5.12

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}}$$
 5.13

$$A = (1 - r)^{2} \frac{1 - e^{-\alpha d}}{1 - re^{-\alpha d}}$$
 5.14

gde je:

- d debljina uzorka
- r koeficijent jednostruke refleksije
- n indeks prelamanja i
- k konstanta apsorpcije (koeficijent ekstincije).

Koefiicjent jednostruke refleksije je sa indeksom prelamanja i konstantom apsorpcije povezan relacijom:

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
5.15

Iz jednačine 5.15 se može uočiti da vrednost veličine k praktično ne utiče na r dok je ispunjen uslov da je k ≤ 0 , odnosno $\alpha \lambda \leq 1$.

Za oblasti u kojima je vrednosti koeficijenta apsorpcije $\alpha \le 10^{-2}$ jednačine 5.12 - 5.14 se svode na:

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2+1} \qquad T = \frac{2n}{n^2+1} \equiv T_0 \qquad \text{ako je } A = 0. \qquad 5.16$$

Ukoliko je, međutim, $\alpha\lambda > 1$ (oblast apsorpcije) iz jednačina 5.12 sledi da je R = r, odnosno, doprinos vezan za višestruku refleksiju nestaje zbog jake apsorpcije u materijalu.

Transparencija je tada data jednačinom:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}.$$
 5.17

Tada se vrednost koeficijenta apsorpcije α , ukoliko su poznate vrednosti transparencije T i refleksije R može izračunati kao [222, 223]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T}.$$
 5.18

Ukoliko vrednost koeficijenta refleksije nije poznata, a radi se o materijalu koje odlikuje mali koeficijentom refleksije i relativno visoka transparencija, koeficijent apsorpcije se može izračunati na osnovu podataka o transparenciji kao:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$
 5.19

Jednačina 5.19 omogućuje da se vrednosti koeficijenta apsorpcije odrediti samo na osnovu poznavanja transparencije uzoraka koji su u obliku planparalelnih pločica i male debljine.

Na slikama 5.8 – 5.12 prikazane su krive apsorpcije stakala iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ u oblasti apsorpcionog kraja za različite debljine uzoraka. Zapaža se da se kod većine sastava krive »slažu« i daju mogućnost procene tendencije. Izuzetak je sastav sa 0.1 at% Er, u kom se javlja odstupanje za dve debljine uzorka (d₃ i d₄).



Slika 5.9. Apsorpcione krive uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ sa 0.01 at% Er



Slika 5.10 Apsorpcione krive uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ sa 0.1 at% Er



Slika 5.11 Apsorpcione krive uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ sa 0.5 at% Er



Slika 5.12 Apsorpcione krive uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} \ (GeS_2)_{70}]_{1\text{-}x}(Er_2S_3)_x \text{ sa 1 at\% Er}$

Uporedni prikaz zavisnosti koeficijenata apsorpcije $\alpha = f(E)$ za najtanje uzorke iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ prikazan je na slici 5.13.



Slika 5.13 Apsorpcione krive najtanjih uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Na osnovu spektara apsorpcije su ekstrapolacijom linernih oblasti iz grafika zavisnosti $\alpha = f(E)$, prema Urbahovom pravilu [206], određene vrednosti širine optički zabranjene zone za ispitivane uzorke[224]. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 5.1.

x [at % Er]	E_g^{opt} [eV]
0	2.582 (7)
0.01	2.576 (9)
0.1	2.546 (9)
0.5	2.51 (1)
1	2.423 (8)

Tabela 5.1. *Vrednosti širine optički zabranje zone* uzoraka sistema [(As₂S₃)₃₀ (GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Na osnovu vrednosti iz tabele 5.1 može se uočiti da je sa povećanjem udela Er u matrici stakla došlo do malog smanjenja širine optički zabranjene zone. Naime, povećanje sadržaja erbijuma za 1 at% uzrokovalo je smanjenje optički zabranjene zone za 0.159 eV. Koncentracijska zavisnost se sa zadovoljavajućom tačnošću može predstaviti linearnom funkcijom u posmatranom intervalu koncentracije erbijuma, slika 5.14.



Slika 5.14 Koncentraciona zavisnost širine zabranjene zone kod stakala iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Analitički oblik funkcije dobijen metodom najmanjih kvadrata je:

$$E_g^{opt} = 2.577(5) - 0.152(9)c$$

gde je c - koncentracija erbijuma izražena u atomskim procentima.

Smanjenju širine zabranjene zone sa povećanjem koncentracije dopiranog elementa, prema modelu Davison-a i Mott-a, može biti posledica dva procesa:

- dopiranje je indukovalo lokalizovana stanja u repovima zona, ili su
- dopirani joni obrazovali primesni nivo u optičkom procepu [151].

Kako bi se utvrdilo koji od pomenuta dva mehanizma je uzrok smanjenju širine optički zabranjene u ispitivanom sistemu izvršeno je fitovanje linearnog dela zavisnosti jednačine 5.7 $(\ln \alpha = \ln \alpha' + (1/E_e)h\nu)$ za najtanje uzorke ispitivanog sistema, slika 5.15. Ovaj postupak omogućava da se odredi vrednost Urbach-ovog nagiba E_e koji karakteriše širinu repova lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti. Kako je širenje repova posledica neuređenosti u strukturi stakla, preko veličine E_e može izvršiti procena neuređenosti strukture [151].

Sa slike 5.15 se uočava da su nagibi linearnog delova zavisnosti $\ln \alpha = f(h\nu)$ za sve uzorke ispitivanog sistema približno isti. Vrednosti parametra E_e koji su određeni fitovanjem linearnog dela zavisnosti prikazani su u tabeli 5.2. Njihove vrednosti se postepeno povećavaju sa povećanjem sadržajem Er u sistemu, što ukazuje da dopirani element povećava stepen neuređenosti strukture i povećava širine repova zone. Osim toga rezultati DC provodljivosti su pokazala da se sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla povećava i poluširina lokalizovanih stanja oko Fermijevog nivoa (tabela 4.1).

Na bazi rezultata datih na slici 5.15 i rezultata DC provodljivosti, može se zaključiti da je u ispitivanom sistemu došlo i do povećanja širine

repova i do širenja zone oko Fermi-jevog nivoa što je posledica formiranja novih defektnih stanja. Ova širenja su uzrokovala smanjnje širine optički zabranjene zone.

Posmatrajući zavisnost $E_e = f(c)$, slika 5.16, gde c predstavlja koncentraciju Er u %, uočava se pojava zasićenja, što navodi na zaključak da bi dalje povećanje sadržaja Er u matrici stakla veoma malo uticalo na promenu neuređenosti sistema.

Ovo saznanje se podudara sa prethodnim razmatranjima [84, 225, 226] u kojima je ukazano da je optimalna koncentracija jona retkih zemalja u halkogenidnim staklima baziranim na trokomponentnom sistemu As-Ge-S do 1.5 at%.

Tabela 5.2 Vrednosti *širine repova* lokalizovanih stanja E_e stakala ispitivanog sistema

c (at % Er)	E _e (meV)		
0	91.9		
0.01	104.3		
0.1	105.3		
0.5	127.7		
1	130.9		



Slika 5.15 Zavisnost $\ln \alpha = f(E)$ za uzoraka iz sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$



Slika 5.16 Zavisnost parametra E_e od sadržaja Eru ispitivanom sistemu $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

5.2. DISPERZIJA INDEKSA PRELAMANJA

Zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine svetlosti, odnosno disperzija indeksa prelamanja, kao i rasejanje, apsorpcija i emisija svetlosti rezultat su uzajamnog dejstva elektromagnetnog polja upadnog zračenja sa naelektrisanim česticama posmatrane supstance. Informacije koje pruža merenje disperzije indeksa prelamanja i njegova temperaturna zavisnost omogućavaju da se izvrši modifikacija stakla u cilju dobijanja željenih osobina. Tu se prvenstveno misli na promenu režima sinteze (maksimalnu temperaturu sinteze i promenu brzine hlađenja) ali i na promenu sastavnih komponenti [227]. Variranjem sastava i uslova sinteze moguće je dobiti halkogenidne amorfne poluprovodničke materijale sa negativnim ili pozitivnim temperaturnim koeficijentom indeksa prelamanja. Pokazano je da se kod halkogenidnih stakala sa povećanjem maksimlne temperature sinteze(T_{max}) i brzine hlađenja (q) vrednosti indeksa prelamanja materijala smanjuju, slika 5.17 [228, 229].

Disperziona kriva za optičke materijale može biti normalana i anomalna. Normalna disperziona kriva odgovara materijalima kod kojih vrednost indeksa prelamanja opada sa povećanjem talasne dužine, (dn/d λ < 0), i karakteristična je za oblasti optičke transparencije materijala, slika 5.18 [230]. U oblastima intenzivne apsorpcije obično se javlja anomalna disperzija, (dn/d λ > 0), a to znači vrednost indeksa prelamanja raste sa povećanjem talasne dužine elektromagnetnog polja [72, 231]. Prvi korak u objašnjenje disperzije bio je kombinacija Maxvellove teorije i odgovarajućih tumačenja iz atomske fizike. Rezultat ovakvog kombinovanja je formiranje modela oscilovanja elektrona [232].



Slika 5.17 Disperzione krive stakla As_2S_3 pri različitim režimima sinteze - maksimalnoj temperaturi T_{max} *i brzini hlađenja q*



Slika 5.18 Disperzija temperaturne promene indeksa prelamanja za stakla $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$

Model oscilovanja elektrona se bazira na pretpostavci da elektroni osciluju oko svojih ravnotežnih položaja pod uticajem "kvazielastiče" sile i električnog polja upadne svetlosti, koja se javlja kao prinudna sila. Dejstvom ovih sila se tumači normalna disperzija svetlosti, dok se za tumačenje anomalne disperzije uvodi još jedna sila – tzv.,,otporna sila". Pri tome se ne postavlja pitanje o prirodi ovih sila koje deluju na elektrone i uzima se da se elektroni pokoravaju zakonima klasične fizike.

Naravno, potpuno tumačenje disperzije svetlosti je moguće samo na bazi kvantne mehanike, s obzirom da ne postoje nikave "kvazielastiče" ili "otporne" sile. Potpuna teorija disperzije uzima u razmatranje samo sila koje realno postoje. Rezultati, na ovaj način formirane teorije, su pokazali da supstanca predstavlja skup linearnih oscilatora koji osciluju sa različitim sopstvenim frekvencijama i različitim koeficijentima amortizacije koji se pokoravaju zakonima klasične mehanike [231].

Pokušaji objašnjenja promene vrednosti indeksa prelamanja sa talasnom dužinom rezultirali su formiranju nekoliko modela.

Cauchy-jev model¹¹ disperzije indeksa prelamanja opisuje disperziju sa tri parametra [231]:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$
 5.20

gde su: a, b i c Cauchy-evi parametri koji predstavljaju karakteristiku materijala.

Ovim parametrima je veoma teško pripisati fizički smisao, te ovaj model nije našao širu primenu kod amorfnih materijala.

¹¹ Augustin-Louis Cauchy (1789 –1857) – francuski matematičar

Ovaj model, međutim, veoma dobro opisuje krivu disperzije u širokom intervalu talasnih dužina [72].

Selmeierov model (Sellmeier¹²) disperzije je baziran na teoriji da supstanca predstavlja skup linearnih elektronskih oscilatora.

Opšti oblik jednačine koji daje ovaj model je:

$$n^{2} - 1 = \sum_{i} A_{i} \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{i}^{2}}$$
 5.21

gde je:

 λ_i - talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama oscilacijama elektrona,

 λ - je talasna dužina upotrebljenog elektromagnetnog polja i

 λ_i je empirijski koeficijent proporcionalnosti za koji se u literaturi koristi naziv "sila oscilatora" [231].

Jasno je da na parametre A_i i λ_i , pa prema tome i na disperziju bitno utiče struktura materijala, uslovi sinteze, kao i spoljašnji uticaji (prvenstveno temperatura) [232, 233].

Obzirom da halkogenidna stakla imaju vrlo složen sastav i strukturu, veoma je teško ustanoviti odgovarajuće korelacije. Da bi se modeliralo optičko ponašanje ispitivanih stakala na bazi teorije elektronskih oscilatora koji osciluju u vidljivoj i UV oblasti, posmatra se idealno staklo.

Ova pretpostavka podrazumeva da valentni elektroni koji su dominantni osciluju sa veoma bliskim, praktično istim frekvencijama, dok se vezani i lokalizovani elektroni isključuju iz razmatranja.

Tada se jednačina 5.21 svodi na algebarsku jednačinu:

$$n^{2} - 1 = \sum_{i} A_{i} \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{i}^{2}} = A \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{0}^{2}}$$
 5.22

gde je:

A - ukupna sila oscilatora elektronskog sistema, a

 λ_0 – talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija.

Wemple i DiDomenico su 60- tih godina prošlog veka predložili novi model koji opisuje disperziju indeksa prelamanja. Njihovom model disperzije je ustvari jednooscilatorni model i predstavlja modifikovan Sellmeirov model [234, 235].

Ovaj model je najčešće korišćen za opisivanje zavisnosti $n(\lambda)$, a njegov matematički izraz je:

$$n^{2} - 1 = \frac{E_{d} E_{0}}{E_{0}^{2} - E^{2}}$$
 5.23

gde je:

E – energija upadnih fotona,

¹² Wolfgang Sellmeier - nemački matematičar i fizičar

 E_d – disperzioni parametar koji prestavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza E_o – energetska razlika između sredine provodne i sredine valentne zone, slika 5.19.

Ovaj model se nametnuo za upotrebu, jer fitovanjem eksperimentalnih rezultata indeksa prelamanja moguće je odrediti parametre koji karakterišu strukturu [236]. Tako npr. parametar prosečne veličine procepa daje informaciju o strukturi zone i razlikuje se od Taucovog optičkog procepa koji definiše optičke osobine u blizini apsorpcione granice materijala. Lokalizovana stanja u blizini provodne i valentne zone kod neuređenih stanja, kakva su stakla, mogu imati veliki uticaj na apsorpciju svetlosti i tako smanjiti optički procep (E_g^{opt}). Međutim, mala polarizibilnost ovih stanja uticaće na povećanje Urbahovog repa na krivoj apsorpcije, ali će na prosečan procep veoma malo uticati [236].

U literaturi je pokazano da se između parmetara E_0 i E_g^{opt} može uspostaviti proporcionalnost [237, 238]:

$$E_0 \approx 2E_g^{opt}.$$
 5.24

Dvodimenzioni model, zavisnosti date jednačinom 5.24, prikazan je na slici 5.19 [236]. Ovakva zavisnost registrovana je i kod halkogenidnih tankih filmova [239]. Drugi parametar iz jednačine 5.23 - E_d je disperzioni parametar. On ne zavisi od pomenutih parametara i za mnoga jedinjenja zadovoljava empirijsku relaciju [234, 235]:

$$E_{d} = \beta N_{c} Z_{a} N_{e}$$
 5.25

gde je:

 β - koeficijent čija vrednost zavisi od toga da li je jedinjenje jonsko ili kovalentno,

N_c – koordinacioni broj katjona,

Za – valenca anjona i

 N_e – efektivni broj valentnih elektrona po anjonu.

Koeficijent β ima vrednost 0.37±0.04 eV za jedinjenja sa kovalentnom vezom, a za jedinjenja sa jonskom vezom njegova vrednost je 0.26±0.03 eV [234, 235]. Na vrednost parametra E_d najviše utiču atomi u prvoj koordinacionoj sferi. Nedostatak uređenosti udaljavanjem od prve koordinacione sfere, koji je karakterističan za amorfne materijale, nema efekte na vrednosti parametara E_d, a time i na optičke osobine [235].

Primena ovog modela je ograničena na oblast visoke transparencije materijala, dok se približavanjem apsorpcionoj granici javljaju odstupanja [240].



Slika 5.19 Dvodimezioni model poluprovodnika: E_g^{opt} - *optički procep*, E_0 - *prosečni procep i* Δ - *širina zone* [236]

Za procenu aplikativnih svojstava materijala, od značaja je termotalasna konstanta. Samo stakla sa veoma malom vrednošću termotalasne konstante su pogodna za izradu specijalnih optičkih sistema. Ako temperatura u celoj zapremini stakla nije konstantna, tada dolazi do deformacije talasnog fronta i pogoršava se kvalitet slike.

Ovakva deformacija se naziva termotalasna aberacija [241].

Promena talasnog fronta uslovljena nehomogenom raspodelom temperature u materijalu utiče na promenu indeksa prelamanja.

U prvoj aproksimaciji može se vrednost termotalasne konstante (W) prikazati relacijom [241]:

$$W = \gamma + \alpha_{\rm L}(n-1)$$
 5.26

gde je:

 γ - termički koeficijent indeksa prelamanja $\Delta n / \Delta T$,

 $\alpha_{\rm L}$ - termički koeficijent linearnog širenja.

Temperaturna promena indeksa prelamanja za amorfne halkogenide može se prikazati jednačinom [242]:

$$\frac{1}{n^{3}}\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{R}\frac{\Delta R}{\Delta T} - 3\frac{1}{1}\frac{\Delta l}{\Delta T} \right]$$
 5.27

gde je:

R - indeks refrakcije atoma

 $\Delta l /(l\Delta T)$ - koeficijent linearnog širenja.

Prvi član u jednačini 5.27 pokazuje kako se indeks prelamanja n menja u zavisnosti od promene refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, dok drugi član pokazuje kako se materijal toplotno širi.

5.2.1 Disperzija indeksa prelamanja stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$

Vrednosti indeksa prelamanja halkogenidnih stakala su po pravilu veoma velike, čak i preko 3 [243 - 245], što predstavlja problem određivanja indeksa prelamanja klasičnim refraktometarskim metodama. Zbog toga se za određivanje indeksa prelamanja upotrebljavaju indirektne metode. Jedna od metoda sa kojim je moguće odrediti vrednost indeksa prelamanja je metoda skretanja zraka na pravogaonoj prizmi pripremljenoj od ispitivanog halkogenidnog stakla [155].

Disperzija indeksa prelamanja stakla koja su bila predmet istraživanja prikazanih u ovoj disertaciji, određena je upotrebom laboratorijske aparature prikazane na slici 5.20.

Kao izvor elektromagnetnog zračenja upotrebljena je ksenonska lampa pod visokim pritiskom Osram XBO 450W. Ova svetlost se zatim sabirnim sočivom fokusira na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2 (Carl Zeiss, Jena) sa optičkom rešetkom. Nakon izlaska iz monohromatora svetlost se sistemom sočiva fokusira na pravougaonu prizmu, napravljenu od ispitivanog materijala koja se postavi na goniometarsku glavu i centrira. Prelomljen zrak koji izlazi iz prizme detektuju dve fotodiode: Si fotodioda za interval talasnih dužina 500 – 1200 nm i Ge fotodioda za opseg od 1200 – 1800 nm. Fotodiode su vezane za pokretni deo XY pisača Philips PM 8120.



Slika 5.20 *Šem*a aparature za merenje disperzije indeksa prelamanja direktnom metodom prizme: 1-*ksenonska lampa, 2, 6 i 7 sočiva. 3 i 5 ulazna i izlazna pukotina, 4*-monohromator 8-uzorak u obliku polirane prizme, 9-fotodiode, 10-*pisač*

Na ovaj način je omogućeno da se fotodioda pomera duž x-ose plotera. Signal sa fotodiode se dovodi na y - osu plotera što uzrokuje njegovo pomeranja kada fotodioda uhvati signal snopa svetlosti koji je skenuo nakon prolaska kroz prizmu. Ugao skretanja δ se određuje merenjem rastojanja od prizme do fotodiode l i rastojanja između zapisanih linija na ploteru (s) koje potiču od direktnog i prelomljnog snopa kao:

$$\delta = \arctan \frac{s}{1}.$$
 5.28

Eksperiment zahteva preciznu izradu pravougle trostrane prizme od ispitivanog materijala sa izuzetno dobro obrađenim i poliranim površinama. Ovo se može ispuniti korišćenjem specijalnog držača i abrazivnih sredstava. Držač je konstruisan tako da ima definisan ugao nagiba od oko 16⁰.

Ukoliko se obezbedi da zrak pada normalnona stranicu prizme, standardna jednačina prelamanja se transformiše u oblik:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi} \,. \tag{5.29}$$

Pažljivo odabran komad stakla se oblikuje i polira do ogledalskog sjaja upotrebom abraziva različite granulacije (260 – 28 µm). Ugao prizme φ (ugao između poliranih površina) je izmeren na dvokružnim optičkim goniometru Enraf Nonus Y-881, sa tačnošću od ± 1'. Vrednosti ugla prizme su ograničene na maksimalno 19,5⁰ (ukoliko je vrednost indeksa prelamanja 3 u vidljivoj oblasti spektra) [251] kako ne bi došlo do totalne refleksije u prizmi. U tabeli 5.3 su date vrednosti uglova prizmi za stakla ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀ (GeS₂)₇₀]_{1-x} (Er₂S₃)_x. Vrednosti indeksa prelamanja stakala ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$ date su u tabeli 5.4, a odgovarajuće disperzione krive $n(\lambda)$ prikazane su na slici 5.21.

at% Er	φ (°)
0	15.70
0.01	15.35
0.1	15.10
0.5	15.53
1	15.03

Tabela 5.3 Uglovi prizmi stakla sistema
$[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Tabela 5.4. Vrednosti indeksa prelamanja ispitivanog sistema	
$[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$	

	n							
2 ()	Koncentracija erbijuma							
λ (nm)	[at%]							
	0	0.01	0.1	0.5	1			
500	2.348(6)	2.353(7)						
520	2.334(6)	2.342(7)	2.367(7)	2.408(5)	2.512(5)			
540	2.326(5)	2.331(7)	2.356(7)	2.400(5)	2.503(5)			
560	2.320(5)	2.326(7)	2.350(6)	2.393(5)	2.498(5)			
580	2.315(5)	2.320(7)	2.344(6)	2.386(5)	2.494(5)			
600	2.308(6)	2.315(7)	2.338(6)	2.378(5)	2.489(5)			
650	2.304(6)	2.309(7)	2.332(6)	2.374(6)	2.485(5)			
700	2.298(6)	2.303(6)	2.326(6)	2.370(6)	2,480(5)			
750	2.293(6)	2.298(6)	2.321(6)	2.362(6)	2,476(5)			
800	2.287(5)	2.292(6)	2.315(5)	2.355(6)	2,471(5)			
850	2.281(6)	2.286(6)	2.309(5)	2.350(6)	2.465(5)			
900	2.276(6)	2.281(6)	2.303(5)	2.347(6)	2.459(6)			
950	2.270(6)	2.275(6)	2.297(5)	2.343(6)	2.452(6)			
1000	2.266(6)	2.,271(6)	2.291(5)	2.339(6)	2.444(6)			
1100	2.261(6)	2.268(5)	2.279(5)	2.331(6)	2.437(6)			
1200	2.247(6)	2.256(5)	2.267(7)	2.327(6)	2.433(6)			
1300	2.246(7)	2,251(5)	2.261(7)	2.321(7)	2.429(6)			
1400	2.239(7)	2.245(5)	2.257(7)	2.318(7)	2.427(6)			
1500	2.235(7)	2.243(6)	2.255(7)	2.315(7)	2.424(6)			
1600	2.232(7)	2.240(6)	2.251(7)	2.313(7)	2.430(7)			
1700	2.228(7)	2.237(6)	2.248(7)	2.310(6)	2.427(7)			
1800	2.223(8)	2.235(7)	2.246(6)	2.306(6)	2.426(7)			



Slika 5.21 Disperzione krive sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x} (Er₂S₃)_x

Disperzione krive svih uzoraka iz ispitivanog sistema pokazuju normalnu disperziju, a vrednosti indeksa prelamanja su u okviru karakterističnih vrednosti za halkogenidna stakla sličnog sastava [1, 73, 245]. Sa povećanjem sadržaja Er u matrici stakla povećava se i vrednost indeksa prelamanja. Na slici 5.22 prikazane su promene indeksa prelamanja u funkciji sadržaja erbijuma pri tri konstantne vrednosti talasne dužine ($\lambda = 600$ nm, 1000 nm i 1500 nm).

Primetno je da se indeks prelamanja na jednoj talasnoj dužini može aproksimirati linearnom funkcijom od koncentracije erbijuma.

Analitički oblici zavisnosti su:

n (600 nm) = 2.311(3)+0.173(6) c n (1000 nm) = 2.267(3)+0.178(7) c n (1500 nm) = 2.226(3)+0.193(76) c



Slika 5.22 Zavisnost indeksa prelamanja od sastava stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x za odabrane talasne dužine$

5.2.2 Disperziona analiza indeksa prelamanja

U ovom poglavlju su dati rezultati analize eksperimentalnih vrednosti indeksa prelamanja prema modelima opisanimi u uvodnom delu poglavlja 5.2.

Odabrani modeli se sreću u literaturi pri analizi disperzije indeksa prelamanja halkogenidnih stakala [231 -235].

Cauchy-jev model

Razmatranje dobijenih vrednosti indeksa prelamanja podvrgnuta je analizi nakon transformacije jednačine 5.20.

Jednačina je transformisana u polinom četvrtog stepena oblika:

$$n\lambda^4 = a\lambda^4 + b\lambda^2 + c \qquad 5.30$$

Eksperimentalni rezultati, prikazani u tabeli 5.4, su transformisani u skladu sa jednačinom 5.30. Ovo je omogućilo analizu prema Cauchy-jevom modelu, odnosno određivanje Cauchy-jevih parametara ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$. Na slici 5.23 su, za tri odabrabna uzorka, prikazane odgovarajuće krive. S obzirom da se vrednosti indeksa prelamanja malo razlikuju za sve ispitivane uzorke i dobijene krive su veoma bliske.



Slika 5.23 Zavisnost indeksa prelamanja od sastava stakla $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$ za proizvoljno odabrane talasne dužine

Fitovanjem ovih krivih su dobijeni Cauchy - jevi parametri, čije vrednosti su date u tabeli 5.5.

at% Er	а	b (10 ⁵ nm ²)	c (10 ¹⁰ nm ⁴)
0	2.1987	-0.8797	1.757
0.01	2.2157	-0.6540	0.997
0.1	2.2254	-0.6852	0.8097
0.5	2.2884	-0.6385	1.1635
1	2.3908	-0.6040	1.1923

Tabela 5.5. Parametri Cauchy-jeve disperzione analize stakala $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1\text{-}x} \ (Er_2S_3)_x$

Koeficijent a predstavlja vrednost indeksa prelamanja stakla za beskonačnu vrednost talasne dužine ($\lambda \rightarrow \infty$), dok preostala dva parametra (b i c) nemaju fizičkog smisla, međutim, njiho poznavanje je veoma značajno. Naime, korišćenjem vrednosti ovih parametara može se sa zadovoljavajućom tačnošću, interpolacijom ili ekstrapolacijom, odrediti vrednost indeksa prelamanja u oblastima talasnih dužina u kojima nisu vršena merenja. Ovaj postupak je iskorišćen za korekciju apsorpcionih krivih (slike 5.8-5.12) prema jednačini 5.18. Naime, apsorpcione krive su dobijene iz transparentnog spektra bez uzimanja u razmatranje postojanje refleksije, a kako do pojave refleksije na planparalelnim pločicama dolazi uvek, u manjoj ili većoj meri, potrebno ju je izračunati (jednačina 5.16) za šta je neophodno poznavati vrednost indeksa prelamanja. Kako vrednosti indeksa prelamanja nisu merena na svim vrednostima talasnih dužina na kojima su vršena merenja transparencije, potrebno je izvršiti interpolaciju prema nekom od disperzionih modela.

Sellmeir - ov model

Sellmeir-ov model disperzije dat je jednačinom 5.21. U cilju dalje analize prema Sellmeir-ovom modelu i određivanju parametara A i λ_0 , neophodno je transformisati jednačinu 5.21 u jednačinu oblika:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A}\lambda^2 - \frac{1}{A}\lambda_0^2$$
 5.31

Na osnovu eksperimentalnih rezultata, a prema jednačini 5.31 izvršena je analiza prema Sellmeier-ovom modelu. Na slici 5.24 su prikazane zavisnosti $\lambda^2/(n^2-1)=f(\lambda^2)$ za stakla ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x} (Er₂S₃)_x, iz kojih su, na osnovu nagiba prave i njenog preseka sa ordinatom dobijeni Sellmeie-rovi koeficijenati. Njihove vrednosti su date u tabeli 5.6. Koeficijenti korelacije kod svih pravih su izuzetno visoki i kreću se u intervalu od 0.99995 – 0.99999.

Na osnovu vrednosti Sellmeir-ovih parametara proračunate su vrednosti: srednje frekvencije (ν_0) i energije (E₀) elektronskih oscilatora, kao i indeks prelamanja za talasnu dužinu $\lambda \rightarrow \infty$ (statički indeks prelamanja) prema jednačini:

$$n_{\infty} = \sqrt{1 + A}$$
 5.32

Srednja frekvencija i energija su izračunate na osnovu veze energije i talasne dužine fotona $E_0 = h v_0 = hc / \lambda_0$, gde je c – brzina svetlosti a h –Plankova konstanta.

 $v_0 (10^{14} \text{ Hz})$ at% Er A λ_0 (nm) **E**₀ (eV) n_∞ 0 3.914 (9) 422 (11) 7.11 2.94 (3) 2.217 (2) 0.01 3.959 (6) 432 (9) 5.30 2.227 (4) 2.19 (5) 0.1 3.997 (8) 435 (9) 5.15 2.13 (5) 2.235 (6) 0.5 4.288 (6) 451 (8) 4.61 1.91 (6) 2.300 (2) 1 4.840(7) 468 (11) 4.13 1.71 (8) 2.417 (6)

Tabela 5.6 Parametri Sellmeier-ove disperzione analize stakala $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$



Slika 5.24 Zavisnost $\lambda^2/(n^2-1) = f(\lambda^2)$ za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$

Sve vrednosti talasnih dužina λ_0 , a time i odgovarajućih frekvencija, nalaze se u vidljivom delu spektra. Dobijene vrednosti su u saglasnosti sa postavkama ovog modela prema kojem je optičko ponašanje stakla posledica elektronskih oscilatora čije oscilacije se dešavaju u vidljivoj i UV oblasti spektra [247]. Slaganje sa teorijskim postavkama ovog modela uočeno je kod halkogenidnih stakala različitog sastava [248, 249].

Vrednosti statičkog indeksa prelamanja n_{∞} imaju tendenciju porasta sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla. Poređenjem dobijenih vrednosti statističkog indeksa prelamanja Selmeir-ovim modelom (tabela 5.6) sa istim vrednostima dobijenim Cauchy-jevim modelom (vrednost parametra a iz tabele 5.5) zapaža se veoma malo odstupanje, što ukazuje da postoji dobro slaganje ova dva modela pri određivanju vrednosti statičkog indeksa prelamanja.

Wemple – DiDomenic - ov model

U savremenoj literaturi, Wemple - DiDomenic-ov model se najčešće upotrebljava pri analizi halkogenidnih stakala.

Analiza prema ovom modelu zahteva transformaciju jednačine 5.23 u sledeći oblik:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{1}{E_0 E_d} E^2$$
 5.33

Kako je jednačina 5.33 linearna funkcija($1/n^2 - 1 = f(E^2)$) ona omogućava da se nakon grafičkog predstavljanja ove zavisnosti odrede parametari jednačine, odnosno koeficijijenti E_d i E_0 (Wemple – DiDomenic-ovi parametri).

Na slici 5.25 su predstavljene navedene zavisnosti koje su dobijene iz eksperimentalnih rezultata, dok su u tabeli 5.7 date vrednosti Wemple-DiDomenico-vih parametara.

at% Er	E ₀ (eV)	E _d (eV)	E _d /E ₀ =A	n _∞	E_g^0 (eV)	$\mathbf{E}_{0}/\mathbf{E}_{g}^{0}$
0	5.48(5)	21.43(19)	3.91	2.216(2)	2.582(7)	2.12(5)
0.01	5.55(5)	21.81(12)	3.93	2.234(2)	2.576(9)	2.15(5)
0.1	5.71(4)	22.90(10)	4.01	2.238(2)	2.546(7)	2.19(5)
0.5	6.74(2)	27.98(11)	4.15	2.270(3)	2.51(1)	2.68(7)
1	6.97(4)	33.47(13)	4.80	2.408(3)	2.423(8)	2.87(8)

Tabela 5.7 Parametri Wemple-DiDomenic-ove disperzione analize stakala $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} \ (Er_2S_3)_x$

Određivanje ovih parametara je veoma značajno jer oni imaju fizičkog smisla. Disperzioni parametar E_d predstavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza, a parametar E_o predstavlja energetsku razliku između sredine provodne i sredine valentne zone.

Model Wemple – DiDomenic-a je ograničen na primenu u oblasti spektra u kojoj su srednje i visoke vrednosti transparencije ispitivanih uzoraka. Zbog ovog ograničenja, na slici 5.25 su odbačene tačke (sivo obojene) čije vrednosti se nalaze u blizini apsorpcione granice stakla.

Parametar E_o pokazuje tendenciju porasta sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla. Kako je vrednost ovog parametra uslovljena sastavom i strukturnom uređenošću, odnosno prosečnom energijom hemijske veze obračunatoj po molu komponenata koje ulaze u sastav stakla, na osnovu njegove vrednosti može se pretpostaviti nastanak pojedinih strukturnih jedinica [250].

Za stakla ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$, a na osnovu vrednosti iz tabele 5.7, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- ➢ Ni jedan od parametara ne pokazuje nagle promene.
- Uočava se da se sa povećanjem sadržaja Er u matrici javlja odstupanja od očekivane vrednosti 2 odnosa E₀ / E^{opt}_gkoje je posebno izraženo kod stakla sa 1 at% Er.
- Vrednost drugog parametra koji sledi iz modela Wemple-a i DiDomenic-a disperzioni parametar (E_d) se povećava sa povećanjem sadržaja Er u matrici stakla.



Slika 5.25 Zavisnost $1/(n^2 - 1) = f(E^2)$ za stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$

Vrednosti Wemlpe-DiDomenic-ovih parametara, stakala ispitivanog sistema, pri uvođenju erbijuma ne pokazuju nagle promene, što ukazuje da u matrici stakla nije došlo do značajnih promena strukture koje bi uzrokovale promene u hemijskim vezama. Ranija istraživanja binarnih sistema AsS₃ i GeS₂ ukazuju da se u ispitivanim staklima može očekivati formiranje sledećih strukturnih jedinica GeS₄ (ili GeS_{4/2}) i AsS₃ (ili AsS_{3/2}) [73, 122]. U ovim jedinicama tetraedarske veze Ge će stabilizovati staklastu strukturu, čak i ukoliko postoje značajniji viškovi sumpora. Uvođenjem elemenata iz grupe retkih zemalja u halkogenidna stakla dolazi do formiranja strukturnih jedinica samo sa halkogenidima i to najčešće oblika $Ln_2Ch_3^{13}$ pri čemu se značajno ne menja postojeća struktura stakla [122, 251, 252]. Ovakvo ponašanje je potvrđeno kod ispitivanog sistema. Naime, uvođenjem Er registrovanoe su veoma blage promene fizičkih osobina (gustine, tvrdoće, DC provodljivosti,...) što ukazuje da se značajno ne menja postojeća struktura stakla. Međutim, dopirani element najverovatnije dovodi do formiranja tačkastih defekata koji uslovljavaju nastanak lutajućih veza sa elektronima i usled toga širenje postojećih energetskih zona u staklu.

Kod velikog broja halkogenidnih stakala zapažena je povezanost razlike sredine provodne i sredine valentne zone (E_0) i veličine širine optički zabranjene zone (E_g^{opt}) . Ta je veza najčešće oblika $E_0 \approx 2E_g^{opt}$, mada je vrednost odnosa veoma zavisna od metode kojom se određuje vrednost širine zabranjene zone [236, 253, 254]. Tako su kod nekih halkogeni-

¹³ Ln – oznaka za lantanide a Ch – oznaka za halkogenidni element

dnih filmova registrovane čak i vrednost 3 [255]. Odstupanja od očekivane vrednosti 2 (posledna kolona tabele 5.7) koje je registrovane kod stakala ispitivanog sistema je najverovatnije posledica formiranja akceptorskog i donorskog nivoa u procepu pokretljivosti, što uslovljava veće razvlačenje provodne i sredine valentne zone i time dovodi do odstupanje od očekivanog odnosa 2.

Kada je reč o disperzionom parametru E_d uzroci povećanja njegove vrednosti mogu biti višestruki, a koji je najdominantniji dobiće se analizom empirijske relacije $E_d = \beta N_c Z_a N_e$. Na promenu vrednosti E_d najviše utiču promene u najbližem okruženju, koje se izražavaju preko koeficijenata β i N_c. Vrednost koeficijenta β je poznata ukoliko se zna da li su u pitanju jedinjenja sa jonskom ili kovalentnom vezom. Parametar N_c predstavlja koordinacioni broj katjona, te promene u broja atoma koji imaju ulogu katjona dovode do promene njegove vrednosti, pa i vrednosti Ed. Polazeći od toga da se u jednu dobro poznatu kvazibinarnu matricu halkogenida As₂S₃-GeS₂ dopira element iz grupe retkih zemalja, za očekivanje je da njegove osobine imaju veliki značaj. U tom smislu, važno je napomenuti da atomi Er ulaze u veze kao trovalentni joni (Er³⁺), te tako utiču na broj katjona koji čine najbliže susede anjonima u strukturi mreže, ali utiču i na polarnost hemijskih veza. Osim toga povećanje broja atoma koji imaju ulogu katjona utiče i na efektivni broj valentnih elektrona po jednom anjonu – parametar Ne, ali i na valentnost anjona – parametar Za. U literaturi [256 - 258] se mogu sresti primeri gde su teorijski proračunate vrednosti pomenutih parametara i na osnovu njih izračunata vrednost disperzionog parametra E_d^{cal}. Poređenje teorijski i eksperimentalno dobijenih vrednosti koeficijenta disperzije pruža mogućnost utvrđivanja dominantnih faktora. Za uspešne teorijske proračune naophodno je poznavati koji atomi su "katjoni" a koji "anjoni", i naravno koje strukturne jedinice se nalaze u matrici.

U ispitivanom četvorokomponentnom sistemu $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$ teorijski proračun zbog složenosti ne može da se sprovede, te je i veoma teško predvideti koji parametar je najdominantniji pri povećanju vrednosti koeficijenta disperzije sa povećanjem sadržaja Er. U literaraturi se mogu naći teorijski proračuni parametara N_e, Z_a i E_d^{cal} samo kod nekih dvo- i tro- komponentnih tankih filmova (As-Se, Ge-As-Se [258], Ge-Sb-S [256, 257]) i u tim slučajevima dobijeno je dobro slaganje sa eksperimentalno određenim vrednostima.

Kalkulisane vrednosti statičkog indeksa prelamanja n_{∞} , koji odgovara beskonačnoj talasnoj dužini $\lambda \to \infty$, dobijene primenom modela Wemlpe-DiDomenic -a prema relaciji:

$$n_{\infty} = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}}$$
 5.34

prikazane su petoj koloni tabele 5.7 Vrednosti kalkulisanih parametara se veoma malo razlikuju od vrednosti istih parametara dobijenih modelom Sellmeier-a.
U četvrtoj koloni tabele 5.7 prikazane su vrednosti odnosa parametara E_d/E_0 , koji po značenju predstavljaju ekvivalent parametra A u modelu Sellmeier-a, tabela 5.6. Poređenjem ovih vrednosti, koje su dobijene primenom različitih modela, može se konstatovati da su im vrednosti skoro identične, a razlike koje su se pojavile su u intervalu greške.

Komparacije odgovarajućih proračuna prema modelima disperzije indeksa prelamanja, sa eksperimentalnim vrednostima, su izvršene za sve uzorake ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$. Slaganja eksperimentalnih vrednosti sa jedne strane, i primenjenih teorijskih modela sa druge strane, su ukazala na velika odstupanja Couchy-jevog modela pri kraćim vrednostima talasnih dužina kod svih uzoraka. Model Vemlde-DiDomenik-a ima, takođe odlično slaganje u delu spektra nakon talasne dužine od 1200 nm za sve uzorke sistema, međutim i kod njega je prisutno odstupanje pri kraćim vrednostima talasnih dužina što se i moglo očekivati, budući da je ovaj model ograničen na primenu u oblasti spektra u kojoj su srednje i visoke vrednosti transparencije. Kod ispitivanog sistema najbolje slaganje je pokazao Sellmeir-ov model, mada je i kod njega uočeno malo odstupanje u oblasti kraćih talasnih dužina.

Na slici 5.26 su prikazane disperzione krive $n = f(\lambda)$ dobijene primenom Couchyjevog, Sellmeier-ovog i Wemple-DiDomenic-ovog modela na eksperimentalne vrednosti uzoraka sa koncentracijom Er = 1 at %. Za sve ostale uzorke ispitivanog sistema situacija je veoma slična.



Slika 5.26 Disperzione krive n = $f(\lambda)$ različitih modela za uzorak iz sistema [$(As_2S_3)_{30}$ (GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x sa 1at% Er

5.2.3 Korekcija apsorpcionih krivih

Apsorpcione krive stakala ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, slike 5.8-5.12, su dobijene iz transparentnog spektra bez uzimanja u razmatranje postojanja refleksije. Naime, prilikom snimanja na planparelnim pločicama stakla uvek dolazi do manje ili veće refleksije. Refleksija se može proračunati preko jednačine 5.18 pri čemu je neophodno poznavanje vrednosti indeksa prelamanja.

Kako vrednosti indeksa prelamanja nisu merene na svim vrednostima talasnih dužina na kojima su vršena merenja transparencije, bilo je potrebno izvršiti interpolaciju prema nekom od disperzionih modela. Model Cauchy-ja je odbačen zbog slabog slaganja sa eksperimentalnim vrednostima upravo u oblasti apsorpcije stakla. Model Wemple-DiDomenico nije iskorišćen pošto je primena ovog modela ograničena na oblasti srednje i visoke transparencije, što ne odgovara primeni u blizini apsorpcione granice. Zbog toga je model Sellmeier-a upotrebljen za određivanje vrednosti indeksa prelamanja oko apsorpcione granice. Na osnovu dobijenih vrednosti, upotrebom jednačine 5.18, su određene korigovane vrednosti koeficijenta apsorpcije $\alpha^{kor}(E)$, slika 5.27.



Slika 5.27 Apsorpcione krive $\alpha^{kor}(E)$ za uzorke ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Fitovanjem linearnih delova krive apsorpcije u oblasti apsorpcione granice i ekstrapolacijom linearnog dela krive $\alpha^{kor} = f(E)$ do preseka sa apscisom, izračunate su vrednosti korigovane širine zabranjene zone $E_g^{opt-kor}$. Rezultati su prikazani u tabeli 5.8. Dobijene razlike su minimalne, što ukazuje na činjenicu da se aproksimativni izraz 5.19 može uspešno koristiti kod ispitivanog sistema.

x [at % Er]	E_g^{opt} [eV]	E ^{opt-kor} [eV]		
0	2.582 (7)	2.581 (6)		
0.01	2.576 (9)	2.574 (8)		
0.1	2.546 (9)	2.542 (9)		
0.5	2.51 (1)	2.508 (10)		
1	2.423 (8)	2.422 (9)		

Tabela 5.8 Vrednosti širine optički zabranje zone E_g^{opt} i $E_g^{opt-kor}$ uzoraka sistema [(As₂S₃)₃₀ (GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

5.3 LUMINESCENCIJA

Opšte je poznato da se pod pojmom luminescencija podrzumeva tzv. hladna emisija, odnosno kada nakon netermičke eksitacije molekula dolazi do emitovanja elektromagnetnog zračenja. Ona nije posledica termičkog kretanja molekula i zbog toga ne podleže zakonima toplotnog zračenja. Luminescencija je registrovana i pri veoma niskim temperaturama: na temperaturi tečnog azota (77 K) i temperaturi tečnog helijuma (4.2 K), i u svim agregatnim stanjima. U zavisnosti od načina pobuđivanja molekula razlikuje se više vrsta luminescence: fotoluminescencija, katodoluminescencija, elektroluminescencija, sonoluminescencija, radioluminescencija, triboluminescencija, hemiluminescencija i bioluminescencija [13, 258].

Fotoluminescencija je uslovljena apsorpcijom elektromagnetnog zračenja, katodoluminescencija je uslovljena dejstvom katodnih zraka, tj. elektrona, elektroluminescenciju izaziva električna struja dok je sonoluminescencija pobuđivanje ultrazvukom. Radioluminescencija je posledica ekscitacije česticama velike energije, dok je triboluminescencija izazvana mehanički – deformacijom ili mrvljenjem. U nekim hemijskim reakcijama može doći do pobuđivanja molekula i tada se registruje hemiluminescencija. Ukoliko do pobuđivanja molekula dođe u živim organizmima kao posledice određenih metaboličkih procesa dobija se bioluminescencija.

Podela luminescencije se, međutim, ne vrši samo prema načinu eksitacije molekula. Još jedan vid podele luminescencije je prema vremenu trajanja pobuđenog stanja, odnosno prema vremenu trajanja luminescentne emisije nakon prestanka njenog pobuđenja. Ukoliko je to vreme manje od 10^{-4} s luminescencija se naziva fluorescencija, a ukoliko je vreme veće od 10^{-4} s luminescencija se naziva fosforescencija.

Obično fosforescencija traje od nekoliko delova sekunde do nekoliko sekundi.

5.3.1 Fotoluminescencija

Fotoluminescencija, kao što je rečeno, predstavlja proces emisije svetlosti nakon pobuđenja molekula elektromagnetnim zračenjem. Pri ovom procesu emitovano fluorescentno zračenje ima manju energiju od zračenja koje je izazvalo pobuđenje molekula. Energetsku shemu pojave luminescencije dao je Aleksandar Jablonski, slika 5.28 [13], te se pomoću nje i objašnjava mehanizam fotoluminescence. Kako bi se razumeo pomenuti mehanizam veoma skraćeno će biti objašnjena multipletnost molekula i pojam singletnog i tripletnog stanja.

Multipletnost molekula se računa kao:

$$M = 2S + 1$$
, 5.35

gde je S spinski kvantni broj molekula koji predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu.



Slika 5.28 Shema Jablonskog [13]

Kod molekula koji imaju paran broj elektrona S = 0, dok je, prema jednačini 5.35, multipletnost M = 1. Ovakvo stanje se naziva singletno. Ukoliko, međutim, u ovakvom molekulu jedan elektron pri eksitaciji obrne spin, spinski kvantni broj molekula je S = 1, a multipletnost je M = 3, odnosno formira se tripletno stanje [13, 258]. Tripletno stanje sa najnižom energijom obeležava se sa T₁.

Apsorpcijom elektromagnetnog zračenja molekul sa osnovnog singletnog stanja (S₀) prelazi u neko od pobuđenih elektronskih stanja (S₁, S₂...) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Ukoliko je molekul prešao na pobuđeni nivo S₂, on će za vrlo kratko vreme (~10⁻¹² s), unutrašnjom relaksacijom predati energiju višim vibracionim stanjima prvog pobuđenog elektronskog stanja (S₁). Nakon toga, u sudarima sa molekulima okoline, dolazi do brzih (~10⁻¹² s) vibracionih relaksacija koje se završavaju na stanju sa najnižom vibracionom energijom. Procesi unutrašnje i vibracione relaksacije su veoma brzi procesi zbog kojih se na najnižim vibracionim nivoima pobuđenog stanja javlja velika naseljenost. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje radijacionim procesom (fluorescencijom) ili neradijativnim procesom (*singletno gašenje* S₁ \rightarrow S₀) [13, 258, 259]. Radijacioni prelaz S₁ \rightarrow S₀ je dozvoljen prelaz po spinu (jer se prelaz vrši između stanja iste multipletnosti) i zato se odvija brzo (10⁻¹² - 10⁻⁹ s).

Pored opisanog mehanizma, u kondenzovanim sredinama, veoma često se sreće i druga mogućnost. Pojedini molekuli pređu, međusistemskim prelazom (sa paralelnim spinovima), na pobuđeni vibracioni nivo koje predstavlja tripletno stanje. Sa pobuđenog vibracionog stanja molekul za kratko vreme (~10⁻¹² s) stigne do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog tripleta procesom vibracione relaksacije. Proces prelaska sa najnižeg vibracionog stanja T₁ na stanje S₀ praćen je radijacionim procesom (fosforescencija) ili neradijativnim procesom (*tripletno gašenje* T₁ \rightarrow S₀). Radijacioni prelaz T₁ \rightarrow S₀ nije dozvoljen (prelazi između nivoa različite multipletnosti su zabranjeni po spinu) i zbog toga je vreme života neradijacionog prelaza dugo (oko 10⁻⁴ s), kao kod fosforescencije.

Zbog opisanih gubitaka energije (procesa relaksacije), fluorescentni spektar je pomeren ka većim talasnim dužinama (Stokesovo pomeranje) u odnosu na apsorpcioni spektar, slika 5.29.

Prilikom fotoluminescentnog pobuđivanja molekula, deekscitacija se može odigrati na više načina. U zavisnosti od toga da li se deeksitacija može spektroskopski detektovati, razlikuju se dva mehanizma – spoljašnji i unutrašnji mehanizmi prenosa energije. Kod spoljašnjeg mehanizma energija pobuđenog molekula se predaje drugom molekulu putem sudara, tako da apsorbovana energija ne napušta sredinu i ne može se direktno detektovati.

Unutrašnjim mehanizmom prenosa energije pobuđenog molekula energija se pretvara u toplotu, ili se predaje okolini u vidu elektromagnetnog zračenja i može se detektovati.

Fotoluminescencija jona retkih zemalja, koja je uzrokovana prelazima između 4f nivoa je detaljno izučena od strane Dieke-a i njegovih saradnika [23].

Njihova istraživanja su rezultirala nastanak Dieke-ovog dijagrama¹⁴ na osnovu kojeg se može identifikovati između kojih nivoa je detektovan prelaz izvršen.



Slika 5.29 Prikaz apsorpcionog i fluorescentnog spektra

5.3.2 Fotoluminescentni spektri stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$

Analiza luminescentnih spektara vrši se tzv. fotoluminescentnom spektroskopijom (PL - Photoluminescence Spectroscopy). Fotoluminescentna spektroskopija obuhvata snimanje dva tipa spektara: ekscitacionog, gde se intenzitet luminescence posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, i emisioni, gde se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini. Luminescentni spektri uzoraka ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x} (Er₂S₃)_x su snimljeni pomoću spektrofotometra Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon) čija je shema data na slici 5.30.

Izvor zračenja je snažna ksenonska lampa koja emituje zračenje u širokom opsegu talasnih dužina. Ovaj uređaj poseduje dve ksenonske lampe – kontinualnu, koja se koristi pri snimanja luminescentnih spektara u statičkom režimu, i pulsnu, koja se koristi pri merenju vremenski razlučenih luminescentnih spektara i vremena života radijacionih pre-

¹⁴ Detaljno obrađeno u poglavlju 1.3

laza. Svetlost se iz izvora preko sistema sočiva usmerava na ekscitacioni filter, koji izdvaja monohromatsko ili zračenje veoma uskog opsega talasnih dužina za pobuđivanje uzorka. Specifičnost ovog uređaja je što poseduje dva monohromatora vezana u red, i tako omogućava dobijanje veoma precizno definisanog snopa zračenja. Nakon prolaska kroz filtere svetlost pada na uzorak.



Slika 5.30 Shema luminescentnog spektrofotometra Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin- Yvon)

Odabrani uzorci stakala ispitivanog sistema, prilikom snimanja luminescentnih spektara, nisu posebno obrađivani, jer rezultati snimanja ne zavise od oblika uzoraka, već isključivo od sastava.

Emisioni spektrometar, koji prati emitovano zračenje, nalazi se pod uglom od 90° u odnosu na osu ekscitacionog spektrometra. Ova geometrija je veoma važna jer se smetnje koje potiču od propuštenog ili rasejanog zračenja svode na minimum. U sklopu uređaja FL3-221 postoje dva emisiona spektrometra, slika 5.30. Jedan spektrometar se koristi za snimanje u ultraljubičastoj i vidljivoj oblast spektra (200 – 850 nm), dok drugi pokriva blisku infracrvenu oblast (800 – 1600 nm). Na izlazu iz spektrometara nalaze se detektori. Oni u sebi sadrže fotomultiplikatore iz kojih signal ide direktno na računar i na ekranu iscrtava fotoluminescentni spektar. U zavisnosti od toga da li se snima emisioni spektar ili meri vreme života prelaza, u ovom uređaju koriste se detektori – fotomultiplikatori tipa

R928 i TBX. Kao detektor za infracrvenu oblast koristi se poluprovodnički fotodetektor (InGaAs) ohlađen na temperaturu tečnog azota.

Eksitacioni spektar ispitivanog sistema je posmatran kao funkcija eksciujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj duži od 1500 nm i na dobijenom spektru je uočen veoma mali pik na talasnoj dužini od 537 nm. Ova vrednost talasne dužine odgovara prelazu jona erbijuma sa stanja ${}^{2}H_{11/2}$ na osnovno stanje ${}^{4}I_{15/2}$, slika 5.31 [12, 260].

Iako je intenzitet ovog pika bio veoma mali, bio je veoma značajan jer je definisao talasnu dužinu koja će se koristiti pri snimanju emisionog spektra.

Emisioni spektar ispitivanog si-



Slika 5.31 Energetski nivoi Er³⁺ jona emisioni i neemisioni prelazi [266]

stema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}$ $(Er_2S_3)_x$ koji predstavlja intenzitet emisije kao funkciju talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini, je snimljen za sve uzorke ispitivanog sistema pri eksitujućoj talasnoj dužini od 537 nm.

Dobijeni spektri su prikazani na slikama 5.32 i 5.33.



Slika 5.32 Fluorescentri spektar uzoraka $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1\text{-y}} (Er_2S_3)_y \text{ sa } 0.01 \text{ i } 0.1 \text{ at}\% \text{ Er}$



Slika 5.33 Fuorescentni spektar uzoraka $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x} (Er_2S_3)_x$ sa 0.5 i 1 at% Er

Pri snimanju fotoluminescentnih (PL) spektara upotrebljen je poluprovodnički fotodetektor ohlađen na temperaturu tečnog azota, s obzirom da se emisioni spektar jona Er^{3+} nalazi u infracrvenoj oblasti spektra (na talasnoj dužini ≈ 1500 nm).

Na slici 5.32, su prikazani fluorescentni spektri uzoraka ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}$ (Er₂S₃)_x sa sadržajem erbijuma od 0.01 i 0.1 at%. Uočljivo je odsustvo fluorescentnog pika Er na talasnoj dužini ≈1500 nm.

Međutim, povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla detektuje se ovaj dobro poznat i aplikativno veoma značajan prelaz jona erbijuma. Ovaj prelaz odgovara prelasku elektrona sa ${}^{4}I_{13/2}$ na ${}^{4}I_{15/2}$ nivo unutar 4f ljuske. Detektovani pikovi su široki oko 50 nm i obuhvataju interval talasnih dužina od 1500-1550 nm, slika 5.33. Egzistencija trake umesto individualnih pikova u spektru je posledica amorfnog okruženja jona Er [1, 259, 261, 262].

Rezultati proistekli iz fluorescentnih spektara su veoma značajni, jer su ukazali na aplikativne sposobnosti sintetisanih stakala kao aktivnih komponenti u optoelektronici. Naime, detektovani fluorescentni pikovi u ispitivanom sistemu sa 0.5 i 1 at% Er su ukazali da se merenje optičkog pojačanja signala može očekivati samo kod uzoraka sa značajnijim sadržajem erbijuma.

5.4. RAMANOVA SPEKTROSKOPLJA

Analiza molekulskih vibracionih spektara je veoma moćna spektroskopska metoda iz koje se dobija niz veoma značajnih podataka o ispitivanom sistemu. Prema svojoj energiji, molekulske vibracije se javljaju u infracrvenom delu spektra i karakterišu ih znatno uže i mnogobrojnije apsorpcine trake u poređenju sa apsorpcionim spektrima u vidljivoj i ultarljubičastoj oblasti. Upravo zbog toga, oni daju veći broj podataka o ispitivanom sistemu kao što je jednoznačna identifikacija prisutnih jedinjenja, struktura molekula, njihovo stanje i dr [263].

Razvijene su dve vrste spektroskopija koje proučavaju spektre nastale usled vibracija molekula: infracrvena (IC) i Ramanova spektroskopija. Ove dve metode analize vibracionih spektara se ne suprotstavljaju jedna drugoj, već naprotiv dopunjuju. Naime, IC spektri ne mogu da detektuju vibracije koje su simetrične u odnosu na centar simetrije molekula, te se ovakve vibracije detektuju Ramanovom spektroskopijom. Nasuprot ovome, vibracije koje su asimetrične u odnosu na centar mase molekula ne mogu se detektovati Ramanovom spektroskopijom, i one se detektuju IC spektroskopijom [264].

Energija koja se manifestuje kao oscilovanje (vibriranje) atoma oko ravnotežnog položaja naziva se energija vibracije. Frekvencija ovih vibracija, za dvoatomni molekul, određena je masama atoma koji ulaze u sastav molekula i jačinom veze između njih:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
 5.36

gde je:

k - konstanta međuatomske sile koja drži atome u molekulu na okupu

 μ - redukovana masa molekula ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) u kojoj m_1 i m_2 pred-stavljaju mase atoma.

Frekvencija v_0 , određena jednačinom 5.36, je osnovna frekvencija koja prema kvantnoj teoriji određuje i energetski nivo molekula koji može da ima samo diskretne vrednosti određene jednačinom:

$$E_{v} = h v_0 \left(\upsilon + \frac{1}{2} \right)$$
 5.37

gde je:

h - Plankova konstanta i

 $\upsilon\,$ - vibracioni kvantni broj koji ima vrednosti 0, 1, 2, 3...

Za v = 0 jednačina 5.37 se svodi na

$$E_0 = \frac{h \nu_0}{2}.$$
 5.38

Jednačina 5.38 predstavlja osnovno stanje molekula, tj. najnižu energiju koja mu se ne može oduzeti ni na temperaturi apsolutne nule. Apsorpcijom odgovarajućeg fotona, molekul može preći u stanje sa v = 1, odnosno energijom E_1 da bi pri povratku u osnovno stanje on emitovao foton frekvencije ν ($\nu = (E_1 - E_0)/h$) koja se naziva osnovna vibracija molekula. Ostali prelazi, između osnovnog stanja i stanja viših kvantnih brojeva, imaju višestruke vrednosti frekvencija i zovu se viši harmonici [263 - 265].

Ukoliko molekul sadrži N atoma, tada oni imaju 3N-6 osnovnih vibracija i isto toliko vibracionih kvantnih brojeva, te se energija može dati kao:

$$E_{(v_1, v_2, v_3...)} = h v_{01} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h v_{02} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + h v_{03} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + ..., \qquad 5.39$$

gde su:

 v_{01} , v_{01} , v_{01} , ...- osnovne frekvencije svakog od N atoma,

 v_1, v_1, v_1, \dots - vibracioni kvantni brojevi.

Svaki molekul ima karakterističan vibracioni spektar koji zavisi od strukture molekula i njegovog stanja. Tako da se spektroskopskim istraživanjem vibracionih spektara molekula upoznaje i struktura i građa molekula.

Prilikom rasejanja svetlosti na molekululu može doći do više procesa. Svetlost može biti apsorbovana od strane elektrona koji usled toga prelaze u pobuđeno stanje i pri povratku na osnovno emitujue svetlost iste talasne dužine – Rayleigh-ovo rasejanje. Pored ovog procesa, u spektru se mogu pojaviti i disktne linije čija je talasna dužina manja ili veća od vrednosti talasne dužine inicajalnog zračenja – Ramanovo rasejanje. Ove linije su posledica postojanja molekulskih vibracionih nivoa, slika 5.6.1.

Razlika energije između upadnog i rasejanog fotna jednaka je energiji vibracija molekula na kojem se vrši rasejanje. Zbog toga, određivanje grafičke zavisnosti intenziteta rasejane svetlosti u funkciji razlike energija (Ramanov spektar) može da se upotrebi za jednoznačnu identifikaciju prisutnih jedinjenja.

Osim identifikacije, Ramanov spektar daje veoma precizna podatke o strukturi molekula i vrši identifikaciju njihovih stanja [264, 265].

5.4.1 Teorijske osnove nastanka Ramanovih spektara

Uslov za nastanak Ramanovog rasejanja je da vibracija proizvodi promenu polarizibilnosti molekula. Zbog toga su u Ramanovoj spektroskopiji aktivne i potpuno simetrične vibracije [264, 266].

Pojava Ramanovih spektara se može objasniti polazeći od klasične elektromagnetne teorije. Pod dejstvom elektromagnetnog talasa \overline{E} indukuje se promena dipolnog momenta molekula \overline{P} , prema jednačini

$$\overline{\mathbf{P}} = \overline{\alpha}\overline{\mathbf{E}}$$
. 5.40

gde je $\overline{\alpha}$ - tenzor polarizacije, i jednačina 5.40 u tenzorskom obliku je:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}_{\mathbf{x}} \\ \mathbf{P}_{\mathbf{y}} \\ \mathbf{P}_{\mathbf{z}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{\mathbf{xx}} & \alpha_{\mathbf{xy}} & \alpha_{\mathbf{xz}} \\ \alpha_{\mathbf{yx}} & \alpha_{\mathbf{yy}} & \alpha_{\mathbf{yz}} \\ \alpha_{\mathbf{zx}} & \alpha_{\mathbf{zy}} & \alpha_{\mathbf{zz}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{\mathbf{x}} \\ \mathbf{E}_{\mathbf{y}} \\ \mathbf{E}_{\mathbf{z}} \end{bmatrix}$$
 5.41

Koeficijenti α_{ij} su komponente tenzora. Pojavu polarizibilnosti je najlakše razumeti ukoliko se tenzor polarizibilnosti posmatra u koordinatnom sistemu koji je normalan na pomeranje (pri oscilovanju) molekula, Q_k , u kome se indeks k odnosi na svaki molekul ponaosob. Pri interakciji molekula sa fotonom energije E dolazi do promene vibracija molekula i time promene tenzora polarizacije, čija se vrednost dobija razvojem u Tajlorov red (oko ravnotežnog položaja):

$$\alpha_{ij} = \left(\alpha_{ij}\right)_0 + \sum_k \left(\frac{\alpha_{ij}}{Q_k}\right)_0 Q_k$$
 5.42

gde indeks 0 označava ravnotežni položaj molekula.

Ukoliko se uvede oznaka za promenu tenzora polarizacije oko ravnotežnog položaja:

$$\left(\alpha_{ij}\right)_{0}^{i} = \left(\frac{\alpha_{ij}}{Q_{k}}\right)_{0}$$
5.43

jednačina 5.42 se može napisati kao:

$$\alpha_{ij} \approx \left(\alpha_{ij}\right)_0 + \left(\alpha_{ij}\right)_0 Q_k$$
 5.44

Kako je pomeraj Qk normalan na oscilovanje molekula, može se napisati:

$$Q_k = Q_k \cos(\omega_k t + \phi)$$
 5.45

a električno polje kao:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 \mathbf{t} \,. \tag{5.46}$$

Ukoliko se jednačine 5.44, 5.45 i 5.46 uvrste u jednačinu 5.40 dobija se:

$$\overline{\mathbf{P}} = \left(\overline{\alpha} + \overline{\alpha} \, \mathbf{Q}_{k0} \cos(\omega_k t + \phi)\right) \overline{\mathbf{E}}_0 \cos\omega_0 t \qquad 5.47$$

što predstavlja izraz za promenu dipolnog momenta molekula.

Primenom trigonometrijske transformacije jednačina 5.47 se može napisati kao:

$$\overline{\mathbf{P}} = \overline{\alpha}\overline{\mathbf{E}}_{0}\cos\omega_{0}\mathbf{t} + \frac{1}{2}\overline{\alpha}^{'}\mathbf{Q}_{k0}\overline{\mathbf{E}}_{0}\left(\cos(\omega_{0} + \omega_{k})\mathbf{t} + \phi\right) + \left(\cos(\omega_{0} - \omega_{k})\mathbf{t} + \phi\right) \qquad 5.48$$

Na osnovu jednačine 5.48 jasno je da oscilujuće električno polje ne stvara samo dipolni moment čije frekvencije oscilovanja su identične sa frekvencijom upadnog zračenja, već se javljaju i dipolni momenti čije su frekvencije malo pomerene u odnosu na frekvenciju upadnog zračenja, slika 5.34. Komponenta kojoj odgovara ista frekvencija oscilovanja sa frekvencijom upadnog fotona (prvi član u jednačini 5.48), formira Rayleighev-o rasejanje, dok preostale komponente, čije su frekvencije malo pomerene u poređenju sa frekvencijom upadnog zračenja, formiraju Ramanovo rasejanje (drugi i treći član u jednačini 5.48). Pri tome, drugi član obrazuje liniju čija je frekvencija veća od frekvencije upadnog fotona i predstavlja tzv. Anti - Stokesovu (up-conversion) liniju.

Treći član u jednačini 5.48 odgovoran je za obrazovanje linije čija je frekvencija manja od frekvencije upadnog fotona i predstavlja Stokesovu liniju [264, 265, 267].

Poseban značaj, jednačine 5.48, je što matematički ukazuje na mogućnost da dođe do Ramanovog rasejanja. Naime, Ramanovo rasejanje će se desiti samo samo ukoliko je proizvod $\overline{\alpha}$ \overline{E} različit od nule [264, 267], odnosno prema jednačini 5.43 kada je:



Slika 5.34 Ramanov spektar molekula CCl_4 pobuđiven talasnom dužinom λ =488,0 nm

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{Q}} \neq 0.$$
 5.49

U jednačini 5.44, prilikom prethodnog razmatranja, odbačeni su svi članovi višeg reda, a koji bi se teorijski mogli pojaviti čak i kada je prvi član polarizabilnost jednak nuli. Nastanak ovakvog rasejanja je eksperimentalno potvrđeno i poznato je kao hiper-Ramanovo rasejanje [267].

5.4.2. Intenzitet Ramanovih linija u spektru

Sa slike 5.34 je uočljivo da je intenzitet anti-Stokesovih linija znatno slabijeg intenziteta od intenziteta Stokesovih linija. Intenziteta Ramanovih linija, na bazi opisane torije, koji se dešava prilikom prelaza između dva vibraciona stanja n i m [267] je:

$$I_{\text{Stoks}} = CN_{n} A_{\text{hm}} h(\omega_{0} - \omega_{k}) I_{0}$$
$$I_{\text{anti-Stoks}} = CN_{m} A_{\text{hm}} h(\omega_{0} + \omega_{k}) I_{0}$$
5.50

gde je:

I Stokes - intenzitet Stokesove linije

I_{anti-Stoks} - intenzitet anti-Stokesove linije

 N_n i N_m - broj molekula koji se nalaze na vibracionim nivoima n i m između kojih se vrši prelaz

A_{nm} i A_{mn} - Ajnštajnovi koeficijenti (predstavljaju verovatnoću prelaza sa jednog na drugi nivo)

C - konstanta koja zavisi od tipa molekula

 ω_0 i ω_k - energije vibracionih stanja.

Broj molekula na energetskom nivou dat je Bolcmanovom raspodelom:

$$N_{i} = kNg_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right),$$
5.51

u kojoj je:

k – konstanta

N – ukupan broj molekula

g_i - stepen degeneracije energije

E_i – energija datog nivoa i

T – temparatura.

Ajnštajnovi koeficijenti su dati kao:

$$A_{nm} = \frac{4h(\omega_0 - \omega_k)^3}{c^3} B_{nm}$$
$$A_{mn} = \frac{4h(\omega_0 + \omega_k)^3}{c^3} B_{mn}, \qquad 5.52$$

gde su B_{nm} i B_{mn} - konstante.

Između konstanti B_{nm} i B_{mn} , iz jednačine 5.52 i stepena degeneracije (g) postoji veza:

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn} . 5.53$$

Ukoliko se u jednačinu 5.50 uvrste jednačine 5.51, 5.52 i 5.53, kao i veza $\omega = 2\pi v$, dobija se jednačina za intenzitet Ramanovih linija:

$$I_{\text{Stoks}} = \frac{8\pi}{c^3} C \text{KNI}_{o} g_n B_{nm} h^2 (\nu_0 - \nu_k)^4 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$
$$I_{\text{anti-Stoks}} = \frac{8\pi}{c^3} C \text{KNI}_{o} g_n B_{nm} h^2 (\nu_0 + \nu_k)^4 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$
5.54

Odnos intenziteta Stokesovih i anti-Stokesovih linija, zavisi od naseljenosti viših energetskih nivoa molekula koji opet zavisi od temperature, je tada:

$$\frac{I_{\text{Stoks}}}{I_{\text{anti-Stoks}}} = \frac{\left(\nu_0 - \nu_k\right)^4}{\left(\nu_0 + \nu_k\right)^4} \exp\left(-\frac{h\nu_s}{kT}\right)$$
5.55

gde je $\Delta E = E_n - E_m = h v_k$.

Uobičajen način pobuđenja Ramanovih spektara, danas se vrši zelenim, crvenim ili infracrvenim laserskim zračenjem. Upotreba ovih talasnih dužina, pri Ramanovom rasejanju, je neophodna jer su one manje od talasnih dužina prvih elektronskih prelaza većine molekula. Situacija se, međutim, potpuno menja ako se za eksitaciju upotrebi talasna dužina koja odgovara elektronskim prelazima molekula. Tada se u Ramanovom spektru javljaju linije čiji je intenzitet veći za faktor 10^2-10^4 [267]. Ukoliko upadni foton dovede do male promena polarizibilnosti, intenzitet Ramanove linije će biti veoma nizak. Ovakva je npr. OH veza koja se kao nečistoća može pojaviti u matrici stakla.

5.4.3. Međusobna dopuna infracrvene (IC) i Ramanove spektroskopije

Vibracije atoma u molekulima, slika 5.35, mogu biti istežuće (valentne) kada se dešavaju u pravcu hemijske veze (produženje ili skraćenje) i mogu biti savijajuće (deformacione) kada dolazi do promene ugla veze.



Slika 5.35 Vrste molekulskih vibracija molekula CO₂

Savijajuće vibracije mogu biti makazaste, uvijajuće, ljujajuće. Istežuće vibracije mogu biti simetrične ili asimetrične. Simetrične vibracije su ukoliko se obe veze jednog atoma u isto vreme ili produžavaju ili skraćuju, dok asimetrične vibracije nastaju kada se jedna veza skraćuje a druga produžava. Usled asimetričnih vibracija dolazi do promene dipolnog momenta molekula ($\partial \mu / \partial Q \neq 0$). Ovaj vibracioni dipolni momenat je u stanju da apsorbuje kvantne energije karakteristične za dati molekul i za vrstu veze između atoma.

Ovo je osnovni uslov za dobijanje infracrvenog spektra. Naime, neophodno je da postoje asimetrične vibracije, koje su inače karakteristika heteronuklearnih molekula [266]. Međutim, kod simetričnih heteronuklearnih molekula postoje i simetrične i asimetrične istežuće vibracije. Simetrične vibracije se ne vide u IC spektru, ali se zato veoma dobro mogu uočiti Ramanovom spektroskopijom.

U IC spektroskopiji vidljive su samo vibracije kod kojih se registruje promena dipolnog momenta, ali ne i polarizibilnost molekula, dok su u Ramanovoj spektroskopiji upravo vidljivi obrnuti slučajevi. Naime, potrebno je da je $\partial \alpha / \partial Q \neq 0$, a ono se javlja i kod simetričnih vibracija. Primer dopunjavanja ove dve spekroskopske metode je prikazan na primeru molekula As₂S₃, slika 5.36.

Ramanova spektroskopija zahteva izvor velikog intenziteta. U prošlosti to su bile živine lampe niskog i srednjeg pritiska, dok se danas upotrebljavaju laseri velike snage.

Uobičajena postavka je takva da je ugao između laserskog zraka i Ramanog rasejanja koje se detektuje 90°. Ovakva postavka je neophodna kako bi se smanjile smetnje koje uzrokuje laser [268, 269].



Slika 5.36 a) infracrveni i b) Ramanov spektar molekula As₂S₃ [270]

5.4.4 Ramanovi spektri stakala sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Snimanje Ramanovih spektara je izvršeno na ispitivanom sistemu stakala $[(As_2S_5)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_5)_x$ u kojem je koncentarcija erbijuma 0, 0.01; 0.1; 0.5 i 1 at%. Osnovni cilj je bio da se analizom spektara utvrdi koje strukturne jedinice predstavljaju osnovu amorfne mreže. Pri tome se pošlo od činjenice da su strukturne jedinice As_2S_3 već detektovane rendgenskom difrakcijom.

Principijalna shema uređaja sa kojim se vrši snimanje Ramanovih spektara je prikazana na slici 5.37.



Slika 5.37 Principielna shema uređaja za snimanje Ramanovih spektara

Uzorci ispitivanog sistema su snimljeni na Ramanovom spektrometru OceanOptics Qeb65000. Kao izvor pobuđenja upotrebljena je GaAs laserska dioda snage 120 mW koja emituje infracrveno zračenje talasne dužine 783,5 nm. Vreme eksponiranja svih uzoraka je iznosilo 20 s. Sprašeni uzorci stakla su pomešani sa prahom kalijum bromida (KBr) i potom presovani u formu tablete. Naime, poznato je da se u spektroskopiji KBr zbog svojih pozitivnih optičkih karakteristika standardno upotrebljava kao nosač.

Posebno je snimljen spektar KBr, i potom je oduzet od spektra uzorka kako bi se eliminisali pikovi u spektru koji eventualno potiču od njega. Na slikama 5.38 a i 5.38.b je prikazan ovaj postupak.

Na slikama 5.39 - 5.42 prikazani su Ramanovi spektri preostalih uzorka (0.01, 0.1, 0.5 i 1 at% Er) iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30} (GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$.



Slika 5.38 Ramanov spektar uzorka iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, sa 0 at% Er:a) uzorak sa KBr i b) *obrađen spektar uzorka*



Slika 5.39 Ramanov spektar uzorka iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, sa 0.01 at% Er



Slika 5.40 Ramanov spektar uzorka iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, sa 0.1 at% Er



Slika 5.41 Ramanov spektar uzorka iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, sa 0.5 at% Er





Na svim slikama, (od 5.38-5.42) strelicama su označeni registrovani pikovi u Ramanovom spektru i izvršena je njihova identifikacija.

Detaljno istraživanje strukturnih jedinica koje nastaju u dvokomponentnom kristalu As-S izvršio je R. Forneris 1969. god. [270]. Svoja istraživanja je sproveo paralelnim snimanjem IC i Ramanovih spektara uzoraka. Snimanje Ramanovih spektara je vršeno u intervalu od 0 – 700 cm⁻¹. Prilikom identifikacije spektralnih linija uzimao je u obzir i mogućnosti postojanja viših harmonika pojedinih Ramanovih linija. Npr. veoma intenzivan pik na 345 cm⁻¹ (v_1) posledica je istezanju veze As-S, dok je detektovan pik na 690 cm⁻¹ protumačio kao viši harmonik, tj. $2v_1$ cm⁻¹. Osim toga, neke od linija u spektru je tumačio kao zbir ili razliku druga dva pika (pri čemu je intenzitet ovakvih linija uvek veoma mali), što ukazuje na istovremeno dešavanje dva događaja (istezanje, sabijanje, savijanje,...) u molekulu. Npr. pik veoma malog intetziteta na 587 cm⁻¹ je interpretirao kao zbir dva prethodna događaja na 203 cm⁻¹ i 384 cm⁻¹ (203+384=587).

Najintenzivniji pikovi u Ramanovom spektru, kog halkogenidnih stakala koja sadrže As-S-Ge, su rezultat istezanja veze As-S u molekulima AsS₃ (one se nalaze na oko 345 cm⁻¹ (ν_1) i 310 cm⁻¹ (ν_3)), i istezanja veze Ge-S u molekulima GeS₂ (one se nalaze na oko 345 cm⁻¹ (ν_1) i 367 cm⁻¹ (ν_2)) [4, 271]. Istraživanja drugih autora [4, 272], pokazuju da su najintenzivnija Ramanova pomeranja As-S karakteristična za vezu As₄S₄ koja se nalazi u intervalu 330-370 cm⁻¹, dok se drugi po intenzitetu pik nalazi u oblasti 170 cm⁻¹ - 240 cm⁻¹. Kod halkogenidnih stakala koja sadrže S u većim koncentracijama, mogu se u Ramanovom spektru detektovati pikovi na oko 420 i 475 cm⁻¹ koji potiču od istežućih S-S veza u prstenu S₈ [4, 273 - 277]. U polikristalnom uzorku Er₂S₃ javljaju se široki Ramanovi pikovi na oko 580 cm⁻¹ i 670 cm⁻¹ [273]. Formiranjem strukturnih jedinica As₄S₄ i As₄S₃, prema nekim autorima, poboljšava se tendencija atoma Ge ka vezivanju sa četiri atoma S, što znači da mreža koja se stvara oko Ge može biti veoma dobro uređena [4, 277]. Ovo uređenje dovodi do Ramanovog širenja prve linije (oko 350 cm⁻¹). To znači da se unutar mreže stakla, u kome su formirane piramide AsS₃ i tetraedri GeS₄, mogu formirati S₈ prstenovi ili "zakrivljenja" koja liče na raspršeni S₈ prsten.

Kod svih uzoraka ispitivanog sistema detektovan je intenzavan pik na ~345 cm⁻¹. Kako ovaj prelaz može biti posledica prisusta veza As-S u AsS₃ i veza Ge-S u GeS₂, može se pretpostaviti da je njegov intenzitet rezultat superponiranja postojanja pomenutih veza [4, 271, 274, 275]. Pored ovog intenzivnog pika, registrovano je više pikova veoma malog intenziteta koji su označeni strelicama na slikama 5.38 - 5.42. Pik na oko 250 cm⁻¹, prema grupi autora [274-277], je posledica oscilovanja veze između atoma germanijuma u struktrurnoj jedinici tipa etana (Ge₂S₆). Ovu pretpostavku je prvo izneo Lucovsky [275] kada je registrovao Ramanov pik na 258 cm⁻¹. Nakon toga, je Jackson [276] teorijski proračunao da prilikom formiranja molekula GeS_n dolazi i do formiranja strukture etanskog tipa koja u Ramanovom spektru formira pikove na 254 cm⁻¹ i 366 cm⁻¹. Ovaj proračun je praktično potvrdio Cai [277] registrujući pik na 258 cm⁻¹. Osim toga, registrovano je i cepanje ovo pika na dva kojima odgovaraju vrednosti ~ 243 i ~ 258 cm-1 [274]. Pikovi slabog intenziteta kojima odgovara vrednost ~ 420 cm⁻¹ i ~ 490 cm⁻¹ posledica su formiranja prstena S₈, dok su pikovi na 587 cm⁻¹ i 668 cm⁻¹ posledica istezanja veza Er-S u molekulu Er₂S₃. Kod uzorka koji ne sadrži erbijum registrovan je pik slabog intenziteta na 587 cm⁻¹ a rezultat je istovremenog istezanja Ge-Ge i Ge-S veza u molekulu GeS_n. Rezultati analize Ramanovih spektara ispitivanog sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x sa odgovarajućim strukturnim jedinicama dati su u tabeli 5.9, a na slici 5.43 prikazani su Ramanovi spektri svih uzoraka ispitivanog sistema. Poređenjem spektara na slici 5.43, može se uočiti da se sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla dolazi do pomeranja pika na ~ 250 cm⁻¹ (od 246 do 267 cm⁻¹) i njegovog potpunog izostanka pri sadržaju Er od 1 at%. Uočava se i izostajanje pikova koji odgovaraju prstenu S₈ (~ 420 i 493 cm⁻¹) pri koncentraciji erbijuma od 1 at%. Ovo iščezavanje prstena S₈, može biti posledica vezivanja sumpora sa dopiranom retkom zemljom, usled čega ostaje manji broj atoma sumpra za formiranje prstena S₈.

Naime, iz literature je poznato da uvođenjem male koncentracije jona retkih zemalja (Ln) u halkogenidnu matricu, koja sadrži 50-75 % halkogenida (Ch), dolazi do formiranja velikog broja strukturnih jedinica između halkogenida i jona retke zemalje, odnosno formiraju se veza Ln-Ch. Ukoliko je, međutim, koncentracija jona retkih zemalja velika, tada izostaju veze sa halkogenidnim elementom [121,252].



Slika 5.43 Ramanov spektar uzorka iz sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$, sa 1 at% Er

Tabela 5.9 Položaji maksimuma u Ramanovom spektru za stakla u sistemu $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$

Konc. Er	Položaji maksimuma u Ramanovom spektru									
[at.%]	[cm ⁻¹]									
Redni broj pika	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	246	338	367	420	489	587			676	
0.01	255	343	367	428	489					
0.1	267	343	367	420	493		587		684	
0.5	267	347	363	418	493		587	668	706	
1.0		347	363				587	668		
	V_1	, Vı	ν_2, ν_1	ν_1	v_2	$v_1 + v_2$	ν_1^*	ν_2^*	$2v_1$	
Talasni broj	243 i 258	345	366	418	493	588 i 603	590	670	690	
[cm ⁻¹]	[277]	[270]	[277]	[273]	[273]	[270]	[273]	[273]	[270]	
Tip vibracije	Ge-Ge istezanje u molekulu GeS _n	As-S istezanje u molekulu AsS ₃	Ge-Ge, Ge-S istezanja u molekulima GeS _n	S-S istezanje u prstenu S ₈	S-S istezanje u prstenu S ₈	~ <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₂	Er-S istezanje u molekulu Er ₂ S ₃	Er-S istezanje u molekulu Er ₂ S ₃	harmonik	

6. OPTOELEKTRONIKA

Optoelektronika je oblast tehnike i fizike koja se razvila krajem 20-tog veka, a obuhvata proučavanje različitih elektronskih uređaja koji se koriste kao izvori, detektori i kontrolori svetlosti. Pri čemu se pod "svetlom" podrazumeva veoma širok spektar elektromagnetnog zračenja: x-zraci, γ-zraci, UV zračenje, IC- zračenje, raditalasno i naravno vidljivo zračenje. Najznačjnije otkriće, koje je dovelo do razvoja ove oblasti, je otkriće lasera 1960. godine, jer je pružilo nove mogućnosti u razvoju telekomunikacija.

U telekomunikacijama su do kraja 20-tog veka bila razvijena dva načina prenosa informacija: pomoću provodnika i putem radio-talasa.

Međutim, otkrićem lasera, počeli su da se razvijaju "provodnici" svetlosti, koji predstavljaju novi način prenosa informacija u telekomunikacijama. Od početka istraživanja do danas za njih se koriste različiti nazivi: svetlosni vodovi, svetlovodi i optički kablovi ili vlakna [278].



Slika 6.1. Svetlosni vod koji radi na principu refleksije

Svetlosni vod – koji radi na principu refleksije prikazan je na slici 6.1.

Kod ovih nosioca svetlosnih signala, ideja je bila da se svetlosni zrak pod uglom ubaci u staklenu ili metalnu cev, a nakon toga refleksijom od zidova putuje kroz vod tako da mu je putanja izlomljena linija.

U istraživačke svrhe, pravljene su staklene cevi dužine 100 m i prečnika 2 cm, koje je sa unutrašnje strane bile prekrivene tankim reflektujućim slojem. Kroz cev je pušten laserski zrak iz He-Ne lasera sa početnom divergencijom od 0.2^{0} . Gubici su pri tome iznosili 57 dB/km (gubici u optoelektronici se računaju kao 10 log(P_{iz}/P_{ul})/L i otuda jednica dB/km), što je za praktičnu primenu potpuno neprihvatljivo, međutim odigralo je značajnu istorijsku ulogu u promociji novog načina prenosa signala [278, 279].

Svetlovodi na principu dijafragmi su konstruisani koristeći činjenice da se ultrakratki radio talasi prostiru sa malom divergencijom [278]. Ukoliko se na divergencija pri tome još i utiče može se dobiti dovoljno konvergentan snop, slika 6.2.

Principijalno, način rada i konstrukcija rešenja za svetlovode mogu se opisati na sledeći način: diskovi sa otvorom u sredini (dijafragma) se postavljaju na rastojanja D i kroz ove diskove prolazi samo svetlost koja padne na dijafragmu. Nakon izlaska iz dijafragme ona se širi (divergira), ali nailazi na sledeću dijafragmu itd.



Slika 6.2. Svetlovod koji radi na principu dijafragmi

Gubici svetlosti, pri ovakvom prostiranju, zavise od: frekvencije svetlosti (f), površina otvora dijafragme (S) i od rastojanja između njih (D), a izražavaju se kao zavisnost gubitaka od Sf/D, slika 6.3.

Ukoliko se dijafragme postave na rastojanja od 5 m a njihov prečnik iznosi 3.4 cm, tada se za laserski zrak talasne dužine 1 µm dobijaju gubici od 1 dB/km.

Ovakvi svetlovodi su predstavljali veliki napredak, međutim, kod njih se javio ozbiljan problem pri promeni pravca voda, kada je trebalo izvršiti skretanje svetlosnog zraka. Jedan način promene smera svetlosti se ostvaruje pomoću sočiva, a drugi pomoću ogledala, slika 6.4. Sočiva i ogledala omogućavaju konstrukciju svetlovoda iskrivljenog oblika.

Uvođenje ovih optičkih komponenti, međutim, dovodi i do pojave drugih efekata kao što su: refleksija svetlosti od površine sočiva i ogledala, iskrivljenost oblika zraka ali i promena faze. Međutim, pravolinijski svetlovod na bazi sočiva pokazuje odličnu korekciju faze ukoliko se upotrebe tanka sočiva čije je fokusno rastojanje jednako polovini



Slika 6.3. Gubici u svetlovodu na bazi: *a) dijafragmi i b) konfokalnih sočiv*a



Slika 6.4. Svetlovod na bazi: *a) sočiva i b) ogledala*

rastojanja između sočiva. Ukoliko se površina otvora svetlovoda obeleži sa S, rastojanje između sočiva sa D, tada difuzioni gubici frekvencije f odgovaraju krivoj b na slici 6.4. Gubici su se ovom konstrukcijom sveli na ispod 1 dB/km. Tako je npr. izgrađen svetlovod "Fort Mounth", koji je postavljen iznad zemljeu dužini od 1 km, imao fokusno rastojanje 50 m, a radijus krivine 100 m, sveo gubitke na 0,5 dB/km [278, 279].

Na osnovu velikog broja tehničkih rešenja i mnogostrukih pokušaja, od kojih je samo deo ovde obrađen, došlo se do definitivnog zaključka da je najbolje za put svetlosti koristiti optička vlakna koja rade na principu totalne refleksije [278 - 280].

6.1. OPTIČKA VLAKNA

6.1.1 Osnovni pojmovi o optičkim vlaknima

Optičko vlakno je u stvari svetlosni vod koji radi na principu totalne refleksije, slika 6.5. Ono se sastoji iz jezgra indeksa prelamanja n_1 i omotača indeksa prelamanja n_2 , pri čemu je neophodno da je ispunjen uslov da je indeks prelamanja jezgra veći od indeksa prelamanja

omotača ($n_1 > n_2$). Svetlosni zrak ulazi iz spoljne sredine (najčešće je to vazduh, indeksa prelamanja $n_0 = 1$) u jezgro vlakna pod uglom φ_0 . Na granici dve sredine (_{vazduh}jezgro) dolazi do prelamanja zraka i on nastavlja kretanje kroz jezgro vlakna do granice između jezgra i omotača.



Slika 6.5 Optičko vlakno

Ukoliko je ispunjen uslov za nastanak totalne refleksije (upadni ugao φ_2 veći od graničnog ugla totalne refleksije za granicu sa indeksima prelamanja n_1 i n_2) zrak se reflektuje od omotača, kreće se ponovo kroz jezgro do omotača, gde ponovo nastupa totalna refleksije i na taj način putuje kroz vlakno. Putanja svetlosti kroz vlakno je izlomljena kao i pri kretanju svetlosti kroz svetlosni vod [278].

Da bi unutar vlakna bio ispunjen uslov za totalnu refleksiju, neophodno je dobro odrediti ugao φ_2 , odnosno ugao φ_0 pod kojim se zrak pušta u vlakno.

Maksimalna vrednost ugla pri kojoj još dolazi do totalne refleksije određuje se veličinom koja se naziva – *numerička apertura* (NA) a definiše se:

$$NA = n_0 \cdot \sin \varphi_{0m}, \qquad 6.1$$

gde je φ_{0m} – maksimalni upadni ugao pri kojem još dolazi do totalne refleksije.

Primenom zakona prelamanja na putanji zraka kroz vlakno se dobija:

$$n_0 \sin \varphi_0 = n_1 \sin \varphi_1$$
 (a) $n_1 \sin \varphi_2 = n_2 \sin \varphi_3$. (b) 6.2

Ukoliko nastupi totalna refleksija ($\varphi_3 = 90^{\circ}$) jednačina 6.2.b se svodi na:

$$n_1 \sin \varphi_{2m} = n_2$$
 ili $n_1 \cos \varphi_{1m} = n_2$, 6.3

oznaka m u indeksu uglova označava maksimalnu vrednost ugla.

Na osnovu trigonometrijske tranformacije $\sin^2 \varphi_1 = 1 - \cos^2 \varphi_1$ i jednačine 6.3 sledi:

$$\sin^2 \varphi_1 = 1 - \frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2}$$
 6.4

Uzimajući u obzir uslov za totalnu refleksiju, jednačine 6.2.a. i 6.4, jednačina 6.1 se svodi na:

NA =
$$n_0 \cdot \sin \varphi_{0m} = n_1 \sin \varphi_{1m} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$
. 6.5

Upotrebom jednačine 6.5 vrednost numeričke aperture se jednostavno izračunava za sva optička vlakna poznavanjem indeksa prelamanja jezgra i omotača vlakna [278 - 280].

6.1.2 Slabljenje signala u optičkim kablovima

Prolaskom svetlosnog zraka kroz optičko vlakno neminovno dolazi do različitih fizičkih pojava koje dovode do gubitaka snage signala i zbog toga snaga signala slabi. Rasejanje i apsorpcija su mehanizmi koji u optičkom vlaknu prouzrokuju progresivno prigušenje svetlosnog signala. Ovo se manifestuje smanjenjem intenziteta što uzrkuje probleme kod prijemnika koji treba da ih pravilno protumači. U nekom trenutku se, zbog toga, signali moraju pojačati. Tradicionalno ovo je rađeno uz pomoć regeneratora koji vrši konvertovanje optičkog signala u električni, nakon čega se pojačava ovaj električni signal i onda se on ponovo konvertuje u optički signal za dalji prenos duž veze. Razvoj novih materijala, koji imaju mogućnost da se koriste kao optički pojačavači, uticao je na formiranje novog načina pojačanja koji se potpuno dešava u optičkom domenu. Naime, optički pojačavači su preuzeli ulogu pojačanja signala, bez potrebe da se vrši konvertovanje optičkog signala u električni i obrnuto, i tako potpuno isključili iz upotrebe regeneratore. Na ovaj način su optički pojačavači postali neophodne komponente visokih performansi u optičkim komunikacionim vezama [278 -282].

Ispitivanja efekata koji utiču na slabljenje intenziteta signala su pokazala da postoji zavisnost slabljenja signala od talasne dužine upotrebljene laserske svetlost [280, 281, 282], slika 6.6.

Na krivoj sa slike 6.6 [283] je uočljivo prisustvo ekstrema na kojima su gubici signala maksimalni, odnosno minimalni. Naravno, istraživanja su usmerena na pronalaženje minimalnih gubitaka. Prvi minimum se nalazi na talasnoj dužini oko 850 nm i naziva se "prvi prozor" ili "A - band". Drugi minimum je između 1200 i 1300 nm i naziva se "drugi prozor" ili "B - band ", dok je treći minimum na 1500 nm i on se naziva "treći prozor" ili "C-band". Oznake "A, B i C –band" su date abecednim redom. Međutim, potreba da se izvrši podela na uže oblasti unutar "band"-a, ali i prodor u oblast većih talasnih dužina (1600 nm) dovela je do novih oznaka koje su uvedene kao skraćenice za nazive tih područja na engleskom [284 - 287].



Slika 6.6 Slabljenje signala kroz optičko vlakno [283]

U tabeli 6.1 date su oznake "band"-ova, njihovi engleski naziv na osnovu kojih su izvedene oznake kao i interval talasnih dužina u kojima se nalaze. Sa slike 6.6 očigledno je da su treći i četvrti minimum najpovoljniji, jer je pri tim vrednostima talasnih dužina slabljenje signala najmanje. Međutim, još uvek se u praksi koristi prvi i drugi minimum, a opsežna istraživanja se sprovode u cilju pomeranja tehničkog osposobljavanja koja će omogućiti da se koristi treći minimum [284 - 288].

Band	Poreklo oznake	Interval talasnih dužina [nm]
0	Original	1260 - 1360
E	Extended	1360 - 1460
S	Short wavelenghts	1460 - 1530
С	Conventional	1530 - 1565
L	Long wavelenghts	1565 - 1625
U	Ultralong wavelenghts	1625 - 1675

Tabela 6.1 Nazivi "band"-ova i opsezi talasnih dužina u kojima se nalaze

Slabljenje signala se definiše preko koeficijenta slabljenja (α) kao:

$$\alpha = 10\log\frac{P_{iz} / P_{ul}}{L}$$
6.6

gde je: P_{ul} - ulazna snaga svetlosnog signala u optičko vlakno,

 \mathbf{P}_{iz} - izlazna snaga svetlosnog signala iz optičkog vlakna i

L - dužina vlakna.

Slabljenje snage je rezultat više različitih fizičkih procesa koji se dešavaju u optičkom vlaknu prilikom prolaska svetlosti kroz njega.

Osnovni uzročnici slabljenja su:

- apsorpcija u vlaknu
- rasipanje svetlosti
- disperzija u optičkom vlaknu
- zračenje u okolinu zbog savijanja optičkog vlakna
- efekti zavisnosti od omotača optičkog vlakna

Apsorpcija u vlaknu je posledica interakcije fotona svetlosti sa atomima sredine, i kao rezultat toga je pretvaranje dela energije fotona u unutrašnju energiju vlakna. Apsorpcija se javlja u svim oblastima spektra elektromagnetnog zračenja, a posledica je različitih efekata. Tako je apsorpcija u UV oblasti spektra je posledica pobuđivanja nekog atoma iz strukture stakla. Ovo slabljenje se određuje po empirijskom Urbahovom (Urbach) zakonu:

$$\alpha = \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}^{\mathbf{W}/\mathbf{W}_0} \tag{6.7}$$

gde je W - energija fotona, a C i W_0 empirijske konstante. Apsorpcija u IC oblasti spektra rezultat je pretvaranja energije fotona u oscilatornu energiju atoma stakla.

Ova energija se takođe određuje iz Urbahovog zakona [278, 284, 288].

Rasipanje svetlosti nastaje zbog postojanja makroskopskih promena gustine u materijalu koje su posledica strukturne nesavršenost, što uzrokuje fluktuacije indeksa prelamanja. Razlikuje se: materijalna disperzija i disperzija u optičkom vlaknu.

Materijalna disperzija (intramodularna disperzija) je zavisnost talasne dužine svetlosti i grupne brzine modova, a posledica je varijacije indeksa prelamanja u materijalu (staklu), slika 6.7.a. Javlja se usled "zamrzavanja" fluktuacija koje se formiraju u procesu očvršćavanja stakla, što dovodi do Rayleigh-jevog rasejanja svetlosti na njima i tako uzrokuje slabljenje koje je obrnuto proporcionalno četvrtom stepenu talasne dužine svetlosti (~ $1/\lambda^4$). Za jedno komponentna stakla slabljenje signala usled intramodularne disperzije dato je jednačinom [278, 289, 290]:

$$\alpha_{\rm d} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n-1) kT\beta$$
 6.8

gde je:

k - Bolcmanova konstanta,

 β - izotermska stišljivost na temperaturi T,

T - temperatura na kojoj staklo može postići stanje toplotne ravnoteže (bliska je temperaturi razmekšavanja stakla)

n - indeks prelamanja vlakna.

Iz jednačine 6.8 se vidi da disperzioni gubici brzo opadaju sa porastom talasne dužine svetlosti. Proračuni pokazuju da za kvarcno staklo na temperaturi od t = $1500 \, {}^{0}\text{C}$ i pri λ = 820 nm gubici α_{d} iznose 1.7 dB/km, što se dobro slaže sa eksperimentalnim rezultatima [278, 284]. U optičkim vlaknima zapažaju se i gubici koji su posledica varijacije prečnika jezgra vlakna, slika 6.7.b., tokom procesa izvlačenja vlakana, što uzrokuje razmenu energije između dva usmerena moda. Ukoliko se kroz vlakno prostiru dva moda sa određenim konstantama rasprostiranja, tada će bilo koja promena koja dovodi do interakcije između modova prouzrokovati razmenu energije. Na primer, ukoliko se sistematski menja debljina jezgra optičkog vlakna za 0.1 %, u odnosu na nominalnu vrednost, potpuna razmena energije između modova odvija se na dužini od 5 cm u optičkom vlaknu. Zavisnost konstante rasprostiranja β od poluprečnika jezgra vlakna (r) i talasne dužine svetlosti (λ) naziva se disperzija u *optičkom vlaknu* [281, 282, 284, 285].



Slika 6.7. Gubici u optičkim vlaknima:a) materijalna disperzija, b) disperzija u vlaknu i c) zračenje u okolinu zbog savijanja optičkog vlakna [284]

Zračenje u okolinu zbog savijanja optičkog vlakna, slika 6.7.c, se javlja jer se na mestima gde je vlakno savijeno, javlja i promena indeksa prelamanja svetlosti. Na jednoj strani savijenog vlakna gustina stakla je veća, a na suprotnoj je manja, te zbog toga modovi prodiru u omotač. Istraživanja su pokazala da ovi gubici zavise od poluprečnika krivine optičkog vlakna i od razlike indeksa prelamanja svetlosti jezgra i omotača. Ukoliko je razlika indeksa prelamanja mala, npr. 0.001 tada je dozvoljeno savijanje do poluprečnika R = 1 cm, pri čemu su gubici tada zanemarljivi. Ukoliko je, međutim, razlika u indeksima prelamanja veća onda je i znatno veći dozvoljeni poluprečnik krivine optičkog vlakna [280, 281, 284].

Prema zakonima geometrijske optike elektromagnetno zračenje iz jezgra ne prodire u omotač, ukoliko je ispunjen uslov za nastanak totalne energije, međutim, upotrebom Frenelovih¹⁵ jednačina, a na bazi talasne prirode svetlosti, može se dokazati da deo energije modova delimično prodire u omotač vlakna.

Ovo se objašnjava činjenicom da optička sredina omotača (n_2) ima određenu vrednost koeficijenta apsorpcije, te apsorbuje deo talasa koji prodre u ovu sredinu.

Kako omotač nije beskonačno debeo a izvan njega se nalazi vazduh od kog se totalno reflektuje deo energije koja je prodrla, omotač se ponaša kao sekundarni talasovod. Inverzna predaja energije od modova u omotaču modovima u jezgru, takođe može imati neželjene efekte koji utiču na grupno zadržavanje signala. Glog i drugi istraživači [287, 289] su proračunali optimalnu debljinu omotača tako da slabljenje u omotaču bude ispod 1 dB/km. Njihovi proračuni pokazuju da je za polimodno optičko vlakno, normirane frekvencije 50 Hz, u kojem 90% modova ima gubitke u omotaču ispod 1 dB/km, poluprečnik omotača mora da iznosi 1.4 r, gde je r poluprečnik jezgra vlakna [284, 285, 288, 291]. Krive slabljenja monomodnog vlakna usled navedenih efekata su prikazane na slici 6.8.



Slika 6.8 Krive slabljenje signala kroz monomodno optičko vlakno:
A) eksperimentalna kriva, B) teorijska kriva, C) ultraljubičasta apsorpcija,
D) nesavršenosti vlakna i E) infracrvena apsorpcija [287]

Monomodna vlakna (singlemode - SMF) su veoma tanka vlakna koja omogućavaju prostiranje samo jednog svetlosnog zraka. Za razliku od njih multimodna (multimode - MMF) vlakna su deblja i omogućavaju istovremeno prostiranje više optičkih signala (zraka) koja potiču od različitih izvora. U tehnološkom procesu je mnogo jednostavnije (time i jeftinije) proizvesti vlakno većeg prečnika jezgra. To je razlog zbog kog se multimodna vlakna češće koriste [284, 286].

¹⁵ Frenel (1788-1827) – francuski fizičar

6.1.3 Mehanizam pojačanja signala u optičkim vlaknima

Mehanizam optičkog pojačanja snage signala bazira se na procesu stimulisane emisije zračenja. Potreban uslov za nastanak stimulisane emisije je da postoji inverzna naseljenost materijala, što znači da se više elektrona mora nalaziti u pobuđenom nego u osnovnom stanju, na koji dolazi neki spoljašnji stimulans, kao što je foton signala. Ovaj stimulans izaziva pobuđeni elektron koji se nalazi na višem energetskom nivou da se vrati na osnovno stanje emitujući foton iste energije (odnosno talasne dužine) kao inicijalni signalni foton, slika 6.9. Ova dva fotona su u fazi što omogućava da se njihove amplitude sabiraju i tako povećavaju intenzitet (snagu) svetlosnog signala [178, 279, 284, 291]. Na grafičkom prikazu sa E je obeležena energije, sa N broj elektrona, a indeksi (u rastućem nizu) na nivo energetskog stanja.



Slika 6.9. Mehanizmi kvantnih prelaza: (a) rezonantana apsorpcija, (b) spontano zračenje i (c) stimulisano zračenje gde su N₁ i N₂ – naseljenosti u osnovnom i pobuđenom stanju, a E₁ i E₂ energije stanja

Optičko pobuđenje materijala je proces koji zahteva upotrebu tri ili četiri energetska nivoa, slika 6.10. Najviši energetski nivo (3) na koji se podiže elektron mora biti energetski iznad poželjnog generisanog nivoa (2). Posle dostizanja svog ekscitovanog stanja, elektron mora izgubiti deo svoje energije i spustiti se na poželjni nivo. Sa ovog nivoa, signalni foton može pokrenuti ekscitovani elektron u stimulisanu emisiju, pri čemu elektron oslobađa preostalu energiju u obliku fotona sa identičnom talasnom dužinom koju ima i foton signala.

Navedeno je da je neophodan uslov za proces stimulisane emisije postojanje inverzne naseljenosti u materijalu. Kako ovo stanje nije normalno stanje, inverzna populacija se postiže procesom pumpanja, odnosno procesom dodavanja spoljašnje energije koja se koristi za pobuđenje elektrona, i njihov prelaz na viši energetski nivo. Proces "pumpanja" može biti električni i optički. Razvoj optoelektronike ide u pravcu optičkog pobuđenja, te će se samo ono i razmatrati. Principijalna shema sistema koji radi na principu optičkog pobuđenja prikazana je na slici 6.11 [292, 293]. S obzirom da foton koji se koristi za pumpanje mora imati veću energiju od fotona signala, talasna dužina pumpe je kraća od talasne dužine signala [292 - 294].



Slika 6.10 Mehanizam stimulisane emisije sa: a) tri nivoa i b) četiri nivoa [294]



Slika 6.11. Principijalna shema optičkih pojačavača.

Dodavanja spoljašnje energije, neophodne za pobuđenje elektrona u optički aktivnom materijalu, dobija se iz izvora (pumpe). Kao izvori upotrebljavaju se laseri velike snage, čija talasna dužina odgovara optički aktivnom materijalu. Apsorbujući energiju iz lasera, u materijalu se vrši pobuđenje atoma i formira se inverzna naseljenost. Upadni fotoni signala aktiviraće pobuđene elektrone, koji će prelaziti na osnovni energetski nivo u procesu stimulisane emisije i pri tome emitovati foton iste talasne dužine i faze kao upadni foton, što dovodi do pojačanja signala. Širine metastabilnog i osnovnog nivoa omogućavaju visok nivo stimulisane emisije. Najvažniji parametar koji karakteriše opisan proces pojačanje signala je **pojačanje** (G) koje se definiše kao [292 - 295]:

$$G = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \exp[L(\sigma_e N_2 - \sigma_a N_1)], \qquad 6.9$$

gde su:

Pin i Pout - ulazna i izlazna snaga optičkog signala koji se pojačava,

L – dužina optički aktivnog vlakna

 $\sigma_{\rm e}$ i $\sigma_{\rm a}$ - efikasni preseci za emisiju i apsorpciju

N1 i N2- naseljenosti u osnovnom i pobuđenom stanju.

Uobičajeno je da se ulazna i izlazna snaga signala izražavaju u dB, ali i u dBm¹⁶ i tada jednačina 6.9 dobija oblik:

$$G [dBm] = P_{out} [dBm] - P_{in} [dBm].$$

$$6.10$$

Do danas su razvijena tri tehnologije optičkih pojačavača:

- poluprovodnički optički pojačavači (SOA semiconductor optical amplifier),
- dopirani optički pojačavači (DFA doped fiber amplifier) i
- Raman-ovi pojačavači.

Poluprovodnički optički pojačavači (SOA) se zasnivaju na istim operativnim principima kao laserske diode. SOA je u suštini InGaAsP laser. Zasnovan je na standardnim poluprovodničkim tehnologijama, te se lako integriše na istu podlogu kao i drugi optički uređaji i kola (npr. spojnice, optički izolatori i prijemna kola) i kao takav može biti smešten u standardno 14-pinsko kućište. Upotrebljavaju se i kao komutatori i kao kola za obradu signala. Najnovija aplikacija SOA je konverzija optičkih signala iz jedne u drugu talasnu dužinu bez pretvaranja signala u električni. Može da radi u svakom vlaknu u opsegu talasnih dužina od 1280nm u O-opsegu do 1650nm u U-opsegu. U poređenju sa dopiranim optičkim pojačavačima, SOA troši manje energije ali pri tome unosi veće gubitke. Pored toga, SOA je veoma osjetljiv na polarizaciju [282, 296, 297].

Osim nevedenih prednosti SOA ima i veliki broj ograničenja. Tu prvenstveno treba istaći njegovu veoma brzu reakciju do brzine promene signala od nekoliko gigabita po sekundi, koja uzrokuje varijaciju pojačanja na određenoj talasnoj dužini. Nastala varijacija dovodi do izobličenja optičkog signala. Stoga upotreba SOA nije pogodna za WDM¹⁷ (Wavelenght Multiplex - multipleksiranje talasne dužine) sisteme optičkih komunikacija.

Dopirani optički pojačavači (DFA) koriste optički aktivna vlakna kao pojačavački mehanizam. Aktivni medijum u pojačavačkom optičkom vlaknu predstavlja silicijumsko staklo na fluoridnoj bazi koje je dopirano retkim zemljama. Najčešće se dopiraju erbijum (Er), iterbijum (Yb), neodijum (Nd) ili prazeodijum (Pr) u malim koncentarcijama [10, 281, 288, 293]. Dužina vlakna je nekoliko metara.

Materijal koji se upotrebljava za dugolinijske (long-haul) telekomunikaciona vlakna je silicijumsko vlakno dopirano erbijumom, koje je poznato kao erbijum-dopirani optički pojačavač ili EDFA. Rad EDFA optičkih vlakana ograničen je isključivo na "Cband" (oblast od 1530 do 1565 nm), jer se u toj oblasti nalazi fluorescentni prelaz atoma erbijuma (poglavlje 3.4) sa stanja ${}^{4}I_{13/2}$ na stanje ${}^{4}I_{15/2}$ unutar 4f ljuske [224, 298]. Izvan ove oblasti, u "L-band-u", pojačanje je gotovo beznačajno (iznosi svega 20% od pojačanja u "C-band"). Međutim, nedavna poboljšanja u konstrukciji EDFA i primena lasera velike

¹⁶ dBm se čita kao dB dodeljen milivatu i predstavlja meru emitovane optičke snage. Veza između dB i dBm je $P[dBm] = 10 \log_{10} P[mW]$. Ukoliko je snaga 1mW odgovarajuća vrednost u dBm bi bila 0.

¹⁷ WDM je sistem u kojem se više optičkih nosača različitih talasa moduliše pomoću nezavisnih protoka bitova, a tek zatim prenosi preko istog vlakna. Optički signal se u prijemniku demultipleksira u odvojene kanale pomoću optičke tehnike.

snage (high-power pump lasers) koji rade na talasnim dužinama koje se razlikuju od onih kod lasera koji se koriste u "C-band-u", dozvolile su proširenje primene EDFA u "L-band-u" [286, 287].

Mehanizam kod EDFA pojačanja

Da bi se fenomenološki razumeo kako EDFA radi, neophodno je osvrnuti se na strukturu energetskih nivoa erbijuma.

Dva glavna nivoa za telekomunikacione primene su metastabilni nivo ${}^{4}I_{13/2}$ i nivo ${}^{4}I_{11/2}$ na koji se vrši pobuđenje elektrona prilikom "pumpanja", proces 1 na slici 6.12. Najviši energetski nivo na koji se podiže elektron mora biti energetski iznad metastabilnog nivoa. Posle podizanja elektrona na ekscitovano stanje (${}^{4}I_{11/2}$) elektron izgubi deo energije neemisionim prelazom i spusti se na metastabilni nivo (${}^{4}I_{13/2}$), proces 2. Metastabilno stanje je veoma bitno, jer je vreme života za prelaz iz ovog stanja u osnovno stanje veoma dugo (jer je ovaj prelaz tzv. zabranjeni prelaz) i na taj način se postiže inverzna naseljenost koja je neophodna za stimulisanu emisiju svetlosti. Sa ovog nivoa, signalni foton može pokrenuti ekscitovani elektron u stimulisanu emisiju, pri čemu elektron oslobađa preostalu energiju u obliku fotona sa identičnom talasnom dužinom koju ima i signalni foton [10, 287, 295].

EDFA pojačavači koriste pojačanje na principu tri nivoa. Razlika energija između osnovnog ${}^{4}I_{15/2}$ i metastabilnog nivoa ${}^{4}I_{13/2}$ jona erbijuma je od 0,814 eV na dnu nivoa (što odgovara fotonu talasne dužine 1527 nm) do 0,841 eV na vrhu (što odgovara fotonu 1477 nm). Razlika energija između osnovnog i pobuđenog nivoa (${}^{4}I_{11/2}$) je 1,27 eV (što odgovara talasnoj dužini 980 nm). Pobuđeni nivo je prilično uzan, tako da talasna dužina pumpanja mora biti tačno u rasponu od nekoliko nanometara.



Slika 6.12 Shema mehanizma kvantnih prelaza kod Er³⁺jona [295]

Druga moguća talasna dužina "pumpanja" je 1480 nm. Energija fotona je tada veoma bliska energiji signalnog fotona. Apsorpcijom fotona vrši se ekscituja elektrona sa osnovnog nivoa direktno na slabo naseljen vrh metastabilnog niva, proces 3. Ovi elektroni tada teže da se premeste na više naseljen donji kraj metastabilnog nivoa (proces 4). Neki od jona koji se nalaze na metastabilnom nivou mogu da se vrate nazad na osnovno stanje – spontana emisija - u odsustvu spoljašnjeg fluksa stimulirajućih fotona, kao što je prikazano procesom 5. Još dve vrste prelaza javljaju se kada kroz uređaj prolazi fluks signalnih fotona koji imaju energiju koja odgovara rastojanju između osnovnog i metastabilnog nivoa. Prvo, joni koji su još u osnovnom stanju apsorbovaće mali broj spoljašnjih fotona i preći na metastabilni nivo, kao što je prikazano prelaznim procesom 6. Drugo, u procesu stimulisane emisije (prelaz 7) signalni foton deluje na ekscitovani elektron da se vrati na osnovni nivo, emitovanjem novog fotona iste energije, istog pravca i polarizacije kao signalni foton [287, 293, 299]. Međutim kod Er⁺³ i drugi prelazi su se pokazali interesantnim za stimulisanu emisiju. To je prelaz između ${}^{4}I_{15/2}$ i ${}^{4}F_{9/2}$ kome odgovara talasna dužina od oko 650 nm. Ovaj prelaz su iskoristili Horiguchi, Yoshino, Shimizu i Yamada, u silicijumskom staklu dopiranom erbijumom, i registrovali su pojačanje od 33 dB sa pumpajućom snagom od 27 mW na talasnoj dužini 670 nm [300].

Šum u EDFA pojačavačima

U EDFA pojačavačima javljaju se optički šumovi čije poreklo je različito, ali koje je neophodno razmotriti upravo zbog aplikacije ovih materijala.

Sačma šum u fotodetektoru – je neželjeni signali koji se dodaje idealnom signalu u proizvoljnim vremenskim trenucima, a potiče od slučajne fluktuacije struje signalnog fotona i prouzrokuje veliki doprinos šumu. Kvadrat jačine struje sačma šuma je [284, 287]:

$$i_{\rm shot}^2 = 2qRGP_{\rm in}B$$

gde je: q - naelektrisanje elektrona, R - osetljivost fotodiode, G - pojačanje, P_{in} - ulazna snaga pojačavača, i B - krajnji prijemnik električnog protoka.

- Dodatni šum sačme fotodetektora nastaje od fotona generisanih stimulisanom emisijom u glavni optički signal. Ovaj šum, međutim, može skoro potpuno da se eliminiše upotrebom uskog optičkog filtera na prijemniku.
- Termički šum fotodetektora može se zanemariti kada je pojačanje pojačavača dovoljno veliko.
- Efekat koji predstavlja šum kao posledicu interferencije različitih optičkih frekvencija koje su sadržane u svetlosnom signalu i ASE¹⁸. Kvadrat jačine struje za ovaj efekat je [284, 287]:

$$i_{s-ASE}^{2} = 2qRGP_{in}B[2\eta n_{sp}(1-G)]$$

$$6.12$$

¹⁸ Ovaj šum, koji je poznat kao šum pojačane spontane emisije (ASE - amplified spontaneous emission), smanjuje odnos signal-šum pojačanog signala.
gde su: η - kvantna efikasnost fotodetektora i n_{sp} - faktor spontane emisije ili inverzne populacije. Uobičajene vrednosti za n_{sp} su oko 2.

 Šum koji je posledica interferencije ASE šuma sa samim sobom, što uzrokuje pojavu širokopojasnih struja koje se suprotstavljaju šumu. Kako je snaga pojačanog signala mnogo veći od snage ASE šuma, ovaj šum je znatno manji i može se zanemariti [280, 281].

Uzevši u obzir pojave šumova dobija se jednačina za odnos signal-šum na izlazu fotodetektora [281]:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{out} = \frac{R^2 G^2 P_{s,in}^2}{\sigma_{total}^2} \approx \frac{R P_{s,in}}{2q B} \frac{G}{1 + 2\eta n_{sp} (G-1)}$$

$$6.13$$

Primenom jednačine 6.13 može se odrediti šum optičkog pojačavača kao odnos šumova na ulazu i na izlazu, dobija se:

Savršeni pojačavač ima $\eta n_{sp} = 1$ sa šumom 2 ili 3 dB. Ovo bi, korišćenjem idealnog prijemnika sa savršenim pojačavačem umanjilo S/N faktor za 2. U realnom EDFA, na primer, $\eta n_{sp} \approx 2$, tako da je ulaz S/N umanjen za oko 4. Osnovna mana EDFA je u tome što zahtevaju veoma snažne lasere za postizanje inverzne naseljenosti. Za razliku od njih, Ramanovi pojačavači koriste optičko vlakno u kome je postignuta nelinearnost i pri tome nije neophodna upotreba snažnih lasera. Druga značajna prednost Ramanovih pojačavača ogleda se u njihovoj sposobnosti da se Ramanovo pojačanje dobro prenosi duž optičkog vlakna desetinama kilometara, čime se smanjuju gubici prenosa [301].

Raman-ovi pojačavači [302] svoj rad zasnivaju na efektu poznatom kao stimulirano Ramanovo rasejanje. Ovaj efekat je posledica interakcije između optičkog energetskog polja i vibracija u strukturi materijala. Atomi koji ulaze u sastav materijala prvo apsorbuju fotone jedne energije, a zatim emituju foton niže energije, odnosno emitovani foton je veće talasne dužine od apsorbovanog. Razlika između energija emitovanog i apsorbovanog fotona se transformiše u fonon, koji je vibracioni mod materijala. Prenos snage rezultira povećanje talasne dužine za 80 do 100 nm i poznat je kao Stokesov pomeranje, slika 6.13 [282, 285, 302, 303].

U Ramanovim pojačavačima ovaj proces pretvara optičku energiju iz laserskog snopa jake pumpe u slabiji prenosni signal, koji ima talasnu dužinu veću za 80 do 100 nm od talasne dužine pumpanja. Na slici 6.14 prikazan je spektar Ramanovog pojačanja za četiri laserske pumpe na različitim talasnim dužinama [302, 303]. Prikazan spektar ukazuje da se upotrebom pumpi odgovarajućih talasnih dužina može ostvariti pojačanje preko bilo kog željenog spektralnog opsega. Ovi pojačavači, međutim, pojačavaju ulazni signal za manje od 20 dB.



Slika 6.13. Stokes-ovo pomeranje i rezultujući Raman-ov spektar pojačanja iz laserske pumpe na 1445 nm



Slika 6.14. Raman-ov spektar pojačanja za četiri laserske pumpe koje rade na različitim talasnim dužinama [302]

Za Ramanovo pojačanje u "C" i "L" band-u neophodne su laserske pumpe velikih izlaznih snaga (do 300 mW) u opsegu oko 1400 nm [302].

6.2. OPTIČKA VLAKNA DOPIRANA RETKIM ZEMLJAMA KAO POJAČAVAČI OPTIČKIH SIGNALA

Halkogenidna stakla dopirana retkim zemaljama nalaze široku primenu u telekomunikacijama i optoelektronici, a očekuje se njihov sve veći i brži razvoj [289, 292]. Opsežna istraživanja su pokazala da su halkogenidna stakla, zbog velike transparencije u IC oblasti spektra i velikih vrednosti indeksa prelamanja veoma pogodna kao matrični materijali za dopiranje jonima retkih zemalja. Transparencija im je bez apsorpcionih prelaza u IC oblasti spektra u kojoj joni retkih zemalja imaju emisione prelaze [10, 283, 284, 286, 287]. Ovo interesovanje je prvenstveno vezano za prelaze unutar 4f orbitale jona retke zemlje, koji se nalaze u bliskoj ili srednjoj oblasti IC spektra.

Halkogenidna stakla dopirana sa Er³⁺ jonima upotrebljavaju se i kao pasivna i kao aktivna optička vlakna.

Kao pasivna vlakna se upotrebljavaju u sistemima prenosa snage, dok se kao aktivna koriste za izradu tela lasera (Er: YAG - 2,97 μ m, CO - 5,3 μ m, CO₂ - 10,6 μ m) [10, 283, 285]. Zbog neminovnog slabljenja optičkih signala prilikom prolaska kroz optičko vlakno, njihov domet prostiranje je ograničen [295]. Primenom optičkih pojačavača, daljine za prenos optičkih signala se mogu značajno povećati. Ključna primena pojačavača sa vlaknima dopiranih Er³⁺ jonima je prenos DWDM (Dense Wavelength-Division Multiplexing) optičkih signala na veće daljine. Mehanizam pojačanja je uslovljen prelazima Er³⁺ jona na talasnoj dužini oko 1540 nm, a to je talasna dužina na kojoj je najmanje slabljenje i koja se koristi u DWDM [303, 285]. Pojavom WDM-a jedan EDFA se koristi za pojačavanje velikog broja kanala istovremeno. Naime, WDM signal, koji se prostire kroz više EDFA optičkih vlakana, može preći udaljenosti veće od 1000 km [281, 303].

Kao što ranije ukazano, upotreba halkogednih stakala dopiranih Er^{3+} jonima, kao pojačavača zasniva se na njegovim 4f prelazima koji se nalaze u "C-band-u" [285 - 289]. Prodor u ove oblasti talasnih dužina je od velikog značaja u optoelektronici jer su tu slabljenja u vlaknima najmanja [283, 267], te se smatra da će halkogenidna stakla dopirana retkim zemljama preuzeti vodeću ulogu optičkih pojačavača, kao što je u doba razvoja elektronike imao tranzistor. Istraživanja se usmeravaju tako da se pojačanje signala vrši bez njegove konverzije u električni imuls, tj. da se pojačanje vrši optičkim putem – stimulisanjem emisija u pojačavačkom medijumu, što prouzrokuje pojačanje dolazećeg optičkog signala. Pojačavači koji na ovaj način pojačavaju optički signal nazivaju se optički pojačavači. Za pobuđenje jona erbijuma (Er^{3+}) kao pumpa se upotrebljava laser talasnih dužina 980 nm i 1480 nm [285, 299, 300].

Osnovni elementi optičkih pojačavača u optičkim vlaknima (OFA - Optical Fiber Amplifier) su laser za pobuđenje (pumpanje), multiplekser u domenu talasnih dužina (Wavelength Division Multiplexer - WDM) i dopirano optičko vlakno, kao što je prikazano na slici 6.15 [304].

Ulazni signal, koji predstavlja koristan signal, i svetlost pumpajućeg lasera se spajaju u "aktivnom" vlaknu pomoću WDM-a. Pojačanje signala se ostvaruje interakcijom korisnog signala sa energijom pumpajućeg signala unutar prenosnog vlakna. Pumpavajući signal može biti uključen u prenosno vlakno u istom smeru kao i korisni signal (codirectional pumping), u suprotnom smeru (contradirectional pumping) ili u oba smera [305].



Slika 6.15 Princip rada fiber-*optičkih pojačavača pojačavača sa* erbijumom dopiranim vlaknom

Vlakno optičkog pojačavača se može realizovati kao jedinstven modul, i tada se naziva koncentrisani (looped) sistem, ili kao prenosno vlakno, tzv. distribuirani (distributed) sistem, koje može biti veoma veliko i predstavljati deo nekog optičkog kabla. Laser može biti postavljen u blizini vlakna i tada se govori o lokalnom pumpanju, u suprotnom se radi o daljinskom pumpanju.

U zavisnosti od zahteva primene, ovi sistemi mogu da sadrže više lasera za pumpanje, izolatore, cirkulatore, dopirana vlakna i druge komponente. Osnovni tipovi vlakna optičkih pojačavača su: pojačavač sa dopiranim vlaknom, vlakna sa disperzijom i parametarski pojačavači.

Pobuđenje jona retkih zemalja treba da se vrši pumpom koja predstavlja laserski zrak određene talasne dužine. Talasna dužina lasera zavisi od jona retke zemlje koji se pobuđuje, a određuje se na osnovu termske sheme jona. Pobuđeni joni prilikom povratka u osnovno stanje emituju elektromagnetno zračenje talasne dužine koja odgovara talasnoj dužini korisnog signala (što reguliše selekcioni filter) sa kojima interferira na određen način i pojačava ga. Na ovaj način bi se ostvarila "integrisana optika " koja omogućava optičko pojačanje svetlosnog signala bez konverzije u električni signal [278 -281, 305].

Vrednost pojačanja koja se postiže kod halkogenidnih stakala različitog sastava pokazuje zavisnost i od pumpajuće snage lasera i od dužine vlakna (EDFA). Pri povećanju pumpajuće snage lasera vrednost pojačanja raste do neke vrednosti kada postiže plato, te dalje povećanje pupajuće snage ne utiče na vrednost pojačanja, slika 6.16. Pri povećanju dužine erbijum dopiranog vlakna, vrednost pojačanja se linearno povećava, dostiže maksimum, i potom njena vrednost opada, slika 6.17 [61, 306].

Uočene zavisnosti pojačanja sugerišu da se za svako vlakno sintetisano od

halkogenidnog stakla dopiranog erbijumom, treba utvrditi minimalnu pumpajuću snagu koja će dati maksimalno pojačanje, kao i potrebnu dužinu vlakna za koju će se javiti maksimalno pojačanje.

Maksimalno pojačanje kod halkogednih stakala sistema GaGeSe i GaGeS, teorijski izračunato od strane Trevor-a, na bazi eksperimentalnih rezultata Higuchi, Takahashi i Kawamoto [306], iznosi 15.5 dB po centimetru dužine vlakna [61]. Snaga pumpanja je pri tome iznosila 300 mW. Ova vrednost pojačanja je znatno iznad vrednosti koje se dobijaju za druge tipove stakala, kod kojih je maksimalno pojačanje limitirano na 4.9 dB po cm dužine. Dobijene izuzetno velike vrednost maksimalnog pojačanja za stakla sistema GaGeSe i GaGeS potvrđuju značaj istraživanja halkogenidnih stakala kao matrica u koje će se dopirati jone retkih zemalja.







Slika 6.17. Zavisnost pojačanja signala od dužine optički aktivnog vlakna [287]

6.3. KVANTNO POJAČANJE U STAKLIMA SISTEMA [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x

Na snimljenim fluorescentnim spektrima uzoraka ispitivanog sistema (poglavlje 5.3) registrovani su fluorescentni pikovi samo kod uzoraka sa 0.5 i 1 at% Er, i zbog toga je ispitivanje mogućnosti pojačanja optičkih signala svedeno samo na ta dva uzorka.

Priprema stakala iz ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ koncentarcija c(Er) = 0.5 i 1 at.% izvršena je mehaničkim tretmanoma pomoću abrazivnih prahova različite granulacije zrna (200-28 µm) do forme paralelograma i potom poliranjem na svilenoj tkanini do visokog sjaja.

Uobičajeni postupak da se ulazni signal, koji predstavlja koristan signal, i svetlost pumpajućeg lasera spajaju u "aktivnom" vlaknu pomoću WDM-a nije urađen iz više razloga. Jedan od razloga je taj što od stakala ispitivanog sistema nisu do sada pravljena optička vlakna. Naime, ideja je bila da se proveri da li se kod stakala ovog sistema može postići kvantno pojačanje i ukoliko može koliko je ono. Rezultati istraživanja treba da ukažu na aplikativne mogućnost ispitivanog sistema kao EDFA optičkog vlakna koji bi se eventualno u budućnosti realizovao. Drugi razlog zbog kojeg nije sproveden uobičajeni postupak je taj što je na raspolaganju bio samo jedan laserski izvor (81949A) koji ima opseg talasnih dužina 1518 nm – 1630 nm (u koracima od 2 nm) i snage od 0.1 do 30 mW (u koracima od 0.1 mW). Postojanje jednog izvora, međutim, nije dovoljno da se obezbedi i koristan signal i signal za pumpanje. Kako bi se prevazišao problem sa potrebnom talasnom dužinom za pobuđivanje jona Er^{3+} , a ipak izvršilo ispitivanje kvantnog pojačanja na kvazibinarnim staklima As_2S_3 -GeS₂ koja su dopirana erbijumom, umesto lasera određene talasne dužine upotrebljena je ksenonska lampa Osram XBO 450W. Ova ksenonska lampa pripada halogenim lampama pod visokim pritiskom koja daje veoma intenzivnu kontinualnu svetlost u intervalu od 300 – 1800 nm. U ovom intervalu talasnih dužina se nalazi više vrednosti koje na osnovu termske sheme¹⁹ jona Er^{3+} mogu izvršiti njegovo pobuđenje.

Kroz pripremljene uzorake je duž jedne ose prolazila laserska svetlost koja simulira koristan signal, a duž ose koja je pod 90^0 u odnosu na lasersku vršeno je pobuđenje Er^{3+} jona sa ksenonskom lampom, slika 6.18.

Snaga laserske svetlosti koja je prošla kroz uzorak izmerena je meračem snage PM300 na koji je montiran optički senzor S122B [303].

Merenje je izvršeno za po dva preseka pripremljenih uzoraka, slika 6.19, u cilju praćenja pojačanja signala u funkciji dužine prolaska kroz uzorak.

Interval talasnih dužina na kojima je posmatrano pojačanje signala (od 1518 nm do 1540 nm) određen je na osnovu tehničkih mogućnosti uređaja i snimljenog spektra fluorescencije. Na fluorescentnim spektrima (slika 5.5.6) je jasno uočljiv širok fluorescentni pik koji se nalazi u intervalu talasnih dužina od 1500 do 1540 nm, dok laserski izvor svetlosti ima najmanju talasnu dužinu 1518 nm. Ova najmanja vrednost talsne dužine koju može da da laserski izvor je definisala donju granicu intervala merenja, dok je gornja granica određena fluorescentnim pikom i iznosi 1540 nm.



Slika 6.18 Postavka merne opreme pri merenju pojačanja snage: 1-ksenonska lampa,
2, 6 i 7 sočiva. 3 i 5 ulazna i izlazna pukotina, 4 -monohromator, 8 - uzorak
9 - goniometrijska glava, 10 - laser, 11 - laserski zrak, 12 - senzor

¹⁹ Termska shema jona erbijuma je data na slici 1.10



Slika 6.19 - Geometrije propuštanja signala kroz uzorak

6.3.1. Kvantno pojačanje kod uzorka sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dopiranog sa 0.5 at% Er

Dimenzije pripremljenog uzorak stakla sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ koji sadrži 0.5 at% Er su bile 5.22×1.19 ×4.33 mm. Pojačanje snage laserske svetlosti je mereno pri prolasku korisnog signala kroz uzorak dužine 5.22 mm i 1.19 mm, i za svaku dužinu je više puta menjana snaga korisnog signala. Merenja su vršena za snage (P) korisnog signala od 5, 7.5 mW, 10 mW i 15 mW. Za odabranu snagu i početnu vrednost talasne dužine izmerena je snaga korisnog signala nakon prolaska kroz uzorak (P₁) nakon čega je ponovljeno isto merenje snage ali je uzorak pobuđivan ksenonskom lampom (P₂). Razlika snaga P₂ i P₁ u tom slučaju predstavlja pojačanje snage korisnog signala koji je nastupio usled pobuđenja jona Er^{3+} u uzorku, odnosno u uzorku je došlo do kvantnog pojačanja.

a) Kvantno pojačanje pri prolasku kroz uzorak dužine 5.22 mm

Rezultati kvantnog pojačanja prilikom prolaska kroz uzorak koji sadrži 0.5 at% Er, dužine 5.22 mm su prikazani u tabeli 6.2.

Dobijeni rezultati pokazuju da je za sve vrednosti ulazne snage korisnog signala (5, 7.5, 10 i 15 mW) snaga signala nakon izlaska iz uzorka (uzorak se pri tome nije pobuđivao) smanjena za oko 50%. Ovi gubici su najverovatnije posledica improvizovane WDM-a, jer pri WDM multipleksiranju signal i zrak imaju posebne ulaze koji se potom optički sprežu za pobuđenje [293, 295].

Pri snazi ulaznog signala od P = 5 mW nije zapaženo kvantno pojačanje signala (osim na talasnim dužinama od 1526 i 1528 nm i znosio je 0.01 mW), dok je kod ostale tri snage registrovano. Najmanje kvantno pojačanje je registrovano pri snazi ulaznog signala od 7.5 mW i iznosilo je prosečno 0.02 mW. Kvantna pojačanja su se povećavala pri povećanju ulazne snage, a za ulaznu snagu od 10 mW prosečno povećanje snage iznosi 0,072 mW, dok je pri snazi od 15 mW prosečno povećanje 0,11 mW.

Grafički prikaz kvantnog pojačanja kao funkcije talasne dužine za tri snage ulaznog signala (P = 7.5, 10 i 15 mW), dat je na slici 6.20. Punim simbolima na slici su označene vrednosti snage kada je lampa uključena a praznim kada je isključena. Jasno je uočljivo da snaga izlaznog signala nije konstantna u ispitivanom intervalu talasnih dužina.

Maksimalno pojačanje je registrovano u intervalu talasnih dužina od 1528 – 1534 nm za snagu ulaznog signala od 15 mW i iznosilo je prosečno 0.85 mW.

	P = 5 mW		P = 7.5 mW		P = 10 mW		P = 15 mW	
λ (nm)	P ₁ (mW)	P ₂ (mW)						
1518	2.57	2.57	3.37	3.42	5.40	5.34	7.35	7.45
1520	2.50	2.50	3.49	3.51	5.41	5.44	7.47	7.57
1522	2.43	2.43	3.38	3.40	5.14	5.20	7.47	7.51
1524	2.28	2.28	3.10	3.12	5.03	5.04	7.79	7.80
1526	2.39	2.40	2.72	2.73	5.41	5.44	8.09	8.21
1528	2.47	2.48	2.59	2.60	5.36	5.39	8.08	8.16
1530	2.42	2.42	2.79	2.80	5.40	5.42	8.09	8.22
1532	2.45	2.45	2.97	2.99	5.40	5.44	8.20	8.28
1534	2.46	2.46	3.26	3.27	5.45	5.46	8.12	8.22
1536	2.44	2.44	3.54	3.56	5.28	5.30	7.95	7.99
1538	2.41	2.41	3.62	3.65	5.29	5.33	8.08	8.14
1540	2.45	2.45	3.53	3.55	5.26	5.28	8.25	8.26

Tabela 6.2. Vrednosti merenja snage sa i bez ksenonske lampe pri prolasku kro*z uzorak dužine* 5.22 mm

Kriva koja odgovara ulaznoj snazi od 7.5 mW ima talasast oblik dok krive za snage od 10 i 15 mW karakteriše postojanje platoa u intervalu talasnih dužina od 1526 do 1534 nm. Na tom platou je najveća vrednost izlaznog signala (oko 55% ulazne snage) i najveće pojačanje.

Dobijene vrednosti kvantnog pojačanja kroz uzorke su male u odnosu na vrednosti koje je Trevor proračunao [61], međutim, treba imati u vidu da je merenje izvršeno na uzorku malih dimenzija i da je dužina prolaska korisnog signala kroz kvantni pojačavač veoma mala. Ukoliko bi se od ovog stakla napravilo optičko vlakno za pojačanje signala, tada bi njegova dužina iznosila nekoliko metara a ne milimetara. Kako bi se izvršila procena kvantnog pojačanja kroz fiktivno vlakno dužine 1 m napravljeno od ispitivanog stakla, izražena su povećanja snage po dužini puta kroz uzorak. Za snagu od P = 7.5 mW kvantno pojačanje iznosi 0,004 mW/mm, za snagu od 10 mW pojačanje je 0,014 mW/mm, dok bi za snagu od 15 mW pojačanje bilo 0,021 mW/mm. Ukoliko bi se ova pojačanja po mm dužine izrazila kao pojačanje po metru, tada bi se dobila pojačanja od 4 mW/m, 14 mW/m i 21 mW/m. Dobijene vrednosti pojačanja ukazuju da bi se upotrebom ovih vlakana izvršilo pojačanje ulaznog signala što bi omogućilo (uz uobičajene gubitke u EDFA vlaknima) produženje putanje signala za nekoliko desetina kilometara [61, 279 - 281].



Slika 6.20 Pojačanje ulaznog lasreskog signala različite snage kroz uzorak dopiran sa 0,5 at% Er za dužinu puta l=5.22 mm. Punim simbolima (●◆▲) su označene vrednosti snage kada je izvor pobuđenja bio uključen a praznim (0 ◊△) kada je izvor pobuđenja bio isključen

Grafička zavisnost kvantnog pojačanja, izražena u mW/mm, kao funkcije snage ulaznog signala je prikazana na slici 6.21. Zbog malog broja tačaka na grafiku, ne može se potvrditi da li je postignut maksimum pojačanja očekivane eksponencijalne zavisnosti (slika 6.16, a na osnovu jednačine 6.9) ili je pojačanje još u linearnoj oblasti.



Slika 6.21 Kvantno pojačanje kao funkcija ulazne snage kroz uzorak dopiran sa 0,5 at% Er za dužinu puta kroz uzorak l=5.22 mm

Eksponencijalna zavisnost pojačanja od snage pumpanja je karakteristična za EDFA pojačavače izrađene od halkogenidnih stakala [279, 285, 287].

b) Kvantno pojačanje pri prolasku kroz uzorak dužine 1.19 mm

Rezultati kvantnog pojačanja prilikom prolaska kroz uzorak, koji sadrži 0.5 at% Er, dužine 1.19 mm su prikazani u tabeli 6.3, dok su grafičke zavisnosti P = $f(\lambda)$ date na slici 6.22. Pri crtanju grafičke zavisnosti zadržano je pravilo da se punim simbolima označavaju vrednosti snage kada je lampa uključena, a praznim kada je isključena. Kako je putanja korisnog signala kroz uzorak veoma mala (1 = 1,19 mm), kvantno pojačanje nije detektovano pri ulaznim signalima od 5 i 7.5 mW. Ono je registrovano tek pri većim snagama pumpanja (10 i 15 mW).

	P=10) mW	P=15 mW		
λ (nm)	P ₁ (mW)	P ₂ (mW)	P ₁ (mW)	P ₂ (mW)	
1518	5.91	5.93	7,35	7,45	
1520	5.86	5.88	7,47	7,57	
1522	5.90	5.91	7,47	7,51	
1524	5.94	5.95	7,79	7,8	
1526	6.01	6.02	8,11	8,14	
1528	6.15	6.16	8,08	8,16	
1530	6.34	6.35	8,09	8,18	
1532	6.21	6.24	8,2	8,28	
1534	6.30	6.30	8,12	8,22	
1536	6.48	6.49	7,95	7,97	
1538	6.25	6.26	7,94	7,95	
1540	6.01	6.02	7,94	7,96	

Tabela 6.3 Vrednosti merenja snage sa i bez ksenonske lampe pri prolasku *kroz uzorak dužine 1.19 mm*



Slika 6.22 Pojačanje ulaznog lasreskog signala različite snage kroz uzorak dopiran sa 0,5 at% Er za dužinu puta od l = 1.19 mm. Punim simbolima (●◆▲) su označene vrednosti snage kada je izvor pobuđenja bio uključen, a praznim (0 ◊△) kada je izvor pobuđenja bio isključen

Analiza vrednosti pojačanja izvršena je na isti način kao i za dužinu od 5.22 mm.

Kriva koja odgovara ulaznoj snazi od 10 mW je nepravilnog oblika, dok kriva ulazne snage 15 mW ima oblik koji se veoma sličan krivima sa grafika 6.20, odnosno karakteriše je postojanje platoa u intervalu talasnih dužina od 1526 do 1534 nm. Na tom platou je najveća vrednost izlaznog signala (oko 55% ulazne snage) i najveće pojačanje, što je potpuno identično i sa krivima za P = 10 i 15 mW sa slike 6.20. Gubici snage korisnog signala su i ovde uzrokovani eksperimentalnom postavkom koja predstavlja improvizovan mehanizam WDM-a.

Prosečna vrednost kvantnog pojačanja pri snazi od 10 mW je veoma mala i iznosi svega 0.01mW (ili 8 mW/m). Nešto veća vrednost prosečnog pojačanja je postignuta pri ulaznoj snazi od 15 mW kada je izmereno povećanje od 0,022 mW, ili 18 mW/m.

Pojačanje snage ulaznog laserskog signala za oba preseka uzorka i za dve ulazne snage na kojima je registrovano pojačanje prikazano na slici 6.23.

Može se zapaziti da je pri ulaznoj snazi od 10 mW veća snaga izlaznog signala ukoliko je put signala kroz uzorak 1,19 mm, nego ako je put kroz uzorak 5,22 mm. Ovo je posledica apsorpcije svetlosti od strane uzorka, i što je duži put svetlosti kroz uzorak veća je i apsorpcija. Ukoliko se, međutim, poveća snaga ulaznog signala na 15 mW, zavisnost apsorpcije od dužine prolaska kroz materijal je mnogo manja, dok je kvantno pojačanje veće.



Slika 6.23 *Pojačanje snage za uzor*ak sa 0.5 at% Er za dve *dužine puta i* dve ulazne snage signala

Kod uzoraka ispitivanog sistema sa sadržajem Er^{3+} od 0.5 at%, registrovana je zavisnost povećanja snage izlaznog signala, odnosno kvantnog pojačanja, od dužine prolaska signala kroz optički aktivan materijal (u ovom slučaju paralelogram, a u literaturi je to vlakno), što je u skladu sa literaturom [306 - 310]. Osim toga, registrovana je i očekivana zavisnost pojačanja snage izlaznog signala od pumpajuće snage izvora za pobuđivanje [288, 305, 311, 312].

Treba napomenuti da u ovom momentu nema tehničkih mogućnosti da se sintetiše optičko vlakno od halkogenidnog stakla ispitivanog sastava, te se ne moge utvrditi vrednosti optimalne dužine vlakna i pumpajuće snage koje bi rezultirale maksimalnim pojačanjem.

6.3.2. Kvantno pojačanje kod uzorka sistema [(As₂S₃)₃₀(GeS₂)₇₀]_{1-x}(Er₂S₃)_x dopiranog sa 1 at% Er

Nakon sinteze stakala sa 1 at% Er uočeni su delovi u kojima su bile jasno vidljive mehaničke napregnutosti (strana 29, slika 2.7), te tokom istraživanja od tih delova stakla nisu pripremani uzorci. S obziroma da je ispitivanje mogućnosti kvantnog pojačanja, kao veoma značajne aplikativne karakteristike sintetisanog sistema, prema istraživačkom planu, usledilo tek nakon utvrđivanja optičkih osobina, količina homogenog uzorka stakla koji sadrži 1 at% je bila veoma ograničena. Zbog toga su dimenzije ovog uzorka iznosile 2.26×2.03×0.54 mm. Pojačanje snage laserske svetlosti je mereno samo pri prolasku korisnog signala kroz uzorak dužine 2.26 mm, a snaga korisnog signala je iznosila 10 i 15

mW. Rezultati merenja su dati u tabeli 6.4, dok je zavisnost kvantnog pojačanja kao funkcije talasne dužine za obe snage korisnog signala prikazana na slici 6.24. I ovde su punim simbolima na slici su označene vrednosti snage kada je lampa uključena, a praznim kada je isključena.

2 (nm)	P = 1	0 mW	P = 15 mW		
λ (IIII)	P ₁ (mW)	P ₂ (mW)	P ₁ (mW)	P ₂ (mW)	
1518	2.50	2.51	3.18	3.18	
1520	2.57	2.57	3.55	3.59	
1522	2.67	2.68	3.90	4.00	
1524	2.75	2.76	4.22	4.23	
1526	2.72	2.72	4.19	4.19	
1528	2.63	2.63	3.95	3.96	
1530	2.42	2.43	3.40	3.41	
1532	2.22	2.22	3.17	3.18	
1534	2.18	2.18	3.20	3.21	
1536	2.20	2.21	3.17	3.18	
1538	2.32	2.32	3.20	3.28	
1540	2.68	2.69	4.05	4.06	

Tabela 6.4. Vrednosti merenja snage sa i bez ksenonske lampe pri prolasku kroz uzorak *dužine 2.26 mm*

Analizirajući rezultate prikazane u tabeli 6.4, uočava se da je za obe vrednosti ulazne snage korisnog signala (P = 10 i 15 mW) snaga nakon izlaska iz uzorka (uzorak se pri tome nije pobuđivao) smanjena za oko 70%. Ovo je najverovatnije uzrokovano, osim improvizovanog mehanizma WDM-a, mehaničkim napregnutostima u staklu i formiranim klasterima koji se nalaze u unutrašnjosti uzorka, a nisu bili uočeni. Usled toga dolazi do materijalne disperzije i uvećanja gubitaka [278, 284].

Kvantno pojačanje signala registrovano kod uzorka sa 1 at%Er je izuzetno malo (čak poređenjem sa uzorkom istog sistema koji sadrži 0.5 at% Er) i za ulazne snage od 10 i 15 mW, iznosi prosečno 0.005 mW tj. 0.002 mW/mm. Ukoliko bi se ova pojačanja po mm dužine izrazila kao pojačanje po metru, kao kod uzoraka sa 0.5 at% Er, dobilo bi se pojačanje od 2 mW/m.

Kao što je ranije ukazano na eksponencijalnu zavisnost pojačanja od pumpajuće snage [306 - 308], i kod uzorka ispitivanog sistema sa 1 at% Er se ona očekuje. Međutim, kod ovog uzorka to nije analizirano, s obzirom da je registrovano pojačanje samo za dve vrednosti pumpajuće snage.

Dobijene vrednosti kvantnog pojačanja za uzorke stakala ispitivanog sistema $[(As_2S_3)_{30}(GeS_2)_{70}]_{1-x}(Er_2S_3)_x$ koji sadrže 0.5 i 1 at% Er su pokazale vrednosti pojačanja znatno ispod vrednosti koje se javljaju u literaturi [61, 306 - 310]. U rezultatima simulacije pojačanja koje je prevideo Trevor [61], koristeći metod matrice transfera, za halkogenidna stakla sistema GaGeSe i GaGeS dopirana erbijumom su dobijene izuzetno velike vrednosti maksimalnog pojačanja (15.5 dB/cm). Do sada eksperimentalno nisu potvrđeni ovi proračuni ne samo u pomenutim halkogenidnim staklima nego ni u drugim sistemima halkogenidnih [313, 314] i kvarcnih stakala [310, 315]. Međutim, njegov teorijski proračun ukazuje da istraživanja na halkogenidnim staklima različitih sistema, u koja se dopiraju joni retkih zemalja, treba nastaviti u cilju pronalaženja matrice stakla koja će dati vrednost pojačanja signala prihvatljivu za aplikaciju.



Slika 6.24 Pojačanje ulaznog lasreskog signala različite snage kroz uzorak dopiran sa 1 at% Er za dužinu puta l= 2.26 mm. Punim simbolima (■•) su označene vrednosti snage kada je izvor pobuđenja bio uključen, a praznim (□ 0) kada je izvor pobuđenja bio isključen

7. ZAKLJUČAK

Halkogenidna stakla, kvazibinarnog sistema As_2S_3 - GeS_2 dopirana erbijumom, sintetisana su metodom kaskadnog zagrevanja, u modifikovanoj peći koja omogućava mešanje polaznih komponenti i kaljenjem na vazduhu. Koncentracija erbijuma u staklima je iznosila 0, 0.01, 0.1, 0.5 i 1 at%.

Provera amorfnosti uzoraka izvršena je posmatranjem uzoraka polarizacionim mikroskopom, pri čemu nisu uočeni optički aktivni centri u materijalu, i nakon toga rendgenskom difrakcijom. Na dobijenim difraktogramima, kod svih uzoraka, registrovani su široki pikovi slabog intenziteta. Njihov mali intenzitet ukazuje da se tokom sinteze formirao mali broj kristalnih centara dok je većina materijala u amorfnom stanju.

Praćenje vremenske stabilnosti sintetisanih uzoraka stakla pokazalo je da su se već nakon nekoliko dana kod uzorka sa sadržajem erbijuma od 1 at% pojavile pukotine koje su bile jasno uočljive pod optičkim mikroskopom. Ove pukotine su ukazale na prisustvo klastera i postojanje mehaničkih napregnutosti u staklu, te zbog toga nisu sintetisana stakla sa većim sadržajem erbijuma.

Pri ispitivanju mikotvrdoće Vikersovom metodom (H_v), registrovano je veoma blago povećanje H_v sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla. Vrednosti su u intervalu 2.571 GPa, za uzorak koji ne sadrži erbijum, do 2.694 GPa za uzorak sa 1 at% erbijuma. Izmerene vrednosti su u opsegu vrednosti koje su određene za halkogenidna stakala sličnog sastava. Pri merenju mikrotvrdoće kod svih uzoraka je detektovana promena mikrotvrdoće sa silom opterećenja (H_v = f(F)), tzv. "efekat veličine otiska" (ISE). U slučaju ispitivanih stakala utvrđeno je da je funkcija H_v = f(F) opadajuća, odnosno da se radi o normalnom ISE. Primenom više modela izvršena je ISE analiza, a najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti sa primenjenim modelima je dobijeno za model Mayer-a, čime je ukazano na veliku krtost sintetisanih stakala. Svi ostali modeli u manjoj ili većoj meri uzimaju u obzir elastični oporavak materijala, koji se kod ispitivanog sistema ne dešava.

Električna provodljivost stakala izmerena je u jednosmernom režimu i registrovana su dva mehanizma provodljivosti. Prvi mehanizam, koji se javlja u intervalu temperatura od 300 K do 373 K posledica je prelazia između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa, dok je drugi mehanizam, u intervalu temperatura od 373 K do 532 K, uslovljen prelazima između lokalizovanih stanjia na ivicama zona. Kod oba mehanizma provođenja, zapaža se blago povećanje provodljivosti i predeksponencijalnog faktora sa povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla, dok vrednost aktivacione energije ne trpi značajne promene. Vrednosti aktivacione energije za prvi mehanizam imaju vrednosti oko 0,8 eV, a za drugi mehanizam malo iznad 0.1 eV

Optički parametri su, kao i mehanički i električni, pokazali blagu koncentracijsku zavisnost pri uvođenju erbijuma u matricu stakla. Vrednost indeksa prelamanja se povećala sa 2.235 na 2.424 ($\lambda = 1500$ nm), dok se vrednost širine optički zabranjene zone smanjuje pri povećanju koncentracije erbijuma od 2.582 eV do 2.423 eV. Registrovano smanjenje širine optički zabranjene zone, i povećanje električne provodljivosti, usled dopiranja erbijuma, najverovatnije je uzrokovano povećanjem širine repova zona i širenjem zone oko Fermi-jevog nivoa usled formiranja novih defektnih stanja u strukturi stakla.

Koncentracijska zavisnost velikog broja parametara (zapreminske mase, mikrotvrdoće, provodljivosti, širine zabranjene zone) se sa zadovoljavajućom tačnošću može predstaviti linearnom funkcijom u posmatranom intervalu koncentracije erbijuma, što ukazuje da je reč o čvrstim rastvorima.

Ramanova spektroskopija je upotrebljena za identifikaciju prisutnih strukturnih jedinica u uzorcima ispitivanog sistema. Kod svih uzoraka detektovan je intenzavan pik na oko 345 cm⁻¹ koji je posledica prisusta istežućih veza As-S (u AsS₃) i Ge-S (u GeS₂). Pored ovog intenzivnog pika, registrovano je više pikova veoma malog intenziteta kod uzoraka sa 0, 0.01, 0.1 i 0.5 at% erbijuma, koji su posledica formiranja prstena S₈ i veze Ge-Ge u strukturi GeS_n, kao i pikova na 587 cm⁻¹ i 668 cm⁻¹ (kod uzoraka koji imaju veći sadržaj erbijuma (c= 0.1, 0.5 i 1at%)) koji su posledica istezanja veza Er-S u molekulu Er₂S₃.

Ekscitacioni spektar ispitivanog sistema je posmatran kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj duži od 1500 nm i na dobijenom spektru je uočen pik malog intenziteta na talasnoj dužini od 537 nm. Ova vrednost talasne dužine odgovara prelazu jona erbijuma sa stanja ${}^{2}H_{11/2}$ na osnovno stanje ${}^{4}I_{15/2}$ i definisala je eksitujuću talasnu dužinu koja se upotrebila pri snimanju emisionog spektra. U emisionim spektrima ispitivanog sistema kod uzoraka sa 0.01 i 0.1 at% erbijuma nije detektovan erbijumov fluorescentni pik na talasnoj dužini ~1500 nm. Međutim, povećanjem sadržaja erbijuma u matrici stakla (koncentracija erbijuma 0.5 i 1 at%) detektovan je ovaj dobro poznat i aplikativno veoma značajan prelaz jona erbijuma. Ovaj prelaz odgovara prelasku elektrona sa ${}^{4}I_{13/2}$ na ${}^{4}I_{15/2}$ nivo unutar 4f ljuske. Širina detektovanih pikova u oba slučaja je 50 nm i obuhvataju interval talasnih dužina od 1500-1550 nm.

Modifikovana metoda istraživanja u optoelektronici koja je usmerena na pronalaženje optičkih pojačavača koji imaju dobre pojačavačke karakteristike primenjena je na uzorke sa 0.5 i 1 at% erbijuma, jer su kod njih detektovani fluorescentni prelazi na 1500 nm. Kod oba uzorka je registrovano slabo kvantno pojačanje čije vrednosti su manje od vrednosti koje su uobičajene za halkogenidna vlakna dopirana erbijum. Ovakav rezultat se mogao očekivati s obzirom da je istraživanje kvantnog pojačanja vršena na malom uzorku stakla koji je bio u formi paralelograma, a ne vlakna, i to improvizovanom metodom WDM-a. Osim toga, registrovana je eksponencijalna zavisnost pojačanja od snage pumpanja, koja je karakteristična za EDFA pojačavače kod stakla ispitivanog sistema koji sadrži 0.5 at% Er. Istraživanja kvantnog pojačanja su ukazala na aplikativne mogućnosti ispitivanog sistema, čija primena bi se eventualno mogla realizovati u budućnosti.

8. LITERATURA

- [1] D. Lezal, J. Opt. Adv. Mat, 5, 1, 23, 2003
- [2] D. Lezal, P. Macko, Non-crystalline semiconductors, ALFA, Bratislava, 1989.
- [3] M. Poulain, Fluoride Glass Fiber Optics, Academic Press. Inc., Boston, 1991.
- [4] M. Štábl, L. Tichý, J. Opt. Adv. Mat, 6, 3, 781, Sep. 2004.
- [5] K. Tanaka, T. Nakawa, A. Odajima, Philos. Mag. Lett. 54, 23, 1980.
- [6] Б. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев. Радиотехника и электроника, 8, 2037 1963.
- [7] D. L. Eaton, J. Amer. Ceram. Soc. 47, 554, 1964.
- [8] S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21(20), 1450, 1968.
- [9] A. D. Pearson, IBMJ. Res. and Develop. 13, 510, 1969.
- [10] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Tsinghua University Press, Springer, New York, 2005.
- [11] V. B. Petrović, S. R. Lukić-Petrović, M. V. Šiljegović, F. Skuban, J. Opt. Adv. Mat, 9, 4, 825, 2007.
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [13] *** Phosphors Handbook 2nd Edition, editori W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, New York, 2006.
- [14] Z. Strand, Glass Science and Technology, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1986
- [15] D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
- [16] A. M. Andriesh, V. V. Ponomar, V. L.Smirnov, and A. V. Mironos, Sov. J. Quantum Electron., 16, 6, 721, 1986.
- [17] E. Loh, Phys.Rev. 147, 332, 1966.
- [18] L. van Pieterson, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, Phys. Rev. B 65, 045, 134, 2002.
- [19] L. Brewer Opt. Soc. Am. 61, 1666, 1971.
- [20] L. Brewer NATO ASI Series (Reidel Publishing Company), p.17, Boston, 1983.
- [21] P. Dorenbos, J. Lumin., 91, 91, 2000.
- [22] P. Dorenbos, J. Lumin., 91, 155, 2000.
- [23] G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience, 1968.
- [24] W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswithe, K. Rajnak, J. B. Mann, Systematics and the Properties of the Lanthanides, ed. S.P.Shina (D.Reideal Publishing Com.), 1983.
- [25] W.T. Carnall, Chem. Phys., 96, 8713, 1992.

- [26] E. B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [27] D. A. Long, Raman Spectroscopy. McGraw-Hill, 1977.
- [28] F. Auzel, D. Pecile, J. Lumin., 11, 321, 1976.
- [29] G. F. Garlick, Contemp. Phys., 17, 127, 1976.
- [30] J. Wright, Radiationess Process in Molecules and Condensed Phases, Topics and Applied Physis, 15, ed. F.K.Fong, Springer, NYC, 1976.
- [31] F. Auzel, Radiationless Process, eds. B.DiBartolo and V.Goldberg, Plenum Publishing Co., New York, 1980.
- [32] F. Auzel, Chem. Review., 104 (1), 139, 2004.
- [33] E. A. Milne, J. London Math. Soc., 1, 1, 1926.
- [34] F. Varsanyi, D.L. Wood, A.L. Schawlow, Phys. Rev. Lett., 3, 544, 1959.
- [35] F. Auzel, Ann. Telecom (France), 24, 363, 1969.
- [36] F. Auzel, F. Bonfigli, S. Gagliari, G. J. Baldacchini, J. Lumin., 94/95, 293, 2001.
- [37] T. Miyakowa, D.L. Dexter, Phys.Rev., B1, 70, 1971.
- [38] F. Auzel, Phys. Rev. B13, 2809, 1976.
- [39] E. Snitzer, R. Woocock, Appl. Phys. Lett., 6, 5, 1965.
- [40] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Письмах в ЖЭТФ, 4, 317, 1966.
- [41] R. A. Hawes, J. F. Sarver, Phys. Rev., 182, 427, 1969.
- [42] P. Blixt, J. Nilsson, J. Carlknäs, B. Jaskorzynska, IEEE Trans.Photon Techn., 3, 996, 1991.
- [43] J. R Rios Leite, C. B. de Araujo, Chem. Phys. Lett., 73, 71, 1980.
- [44] R. Bonneville, F. Auzel, Opt. Commun., 18, 51, 1976.
- [45] В. В. Овсянкин, А. А. Федоров, Оптика и Спектроскопия., 50, 565, 1981.
- [46] F. Auzel, D. Pecile, D. J. Morin, Electrochem. Soc., 122, 101, 1975.
- [47] Y. Mita, T. Ide, T. Katase, H. J. Yamamoto, J. Lumin., 72/74, 959, 1997.
- [48] P. Goldner, F. J. Pellé, J. Lumin., 60/61, 651, 1994.
- [49] W. J. C. Grant, Phys. Rev., 109, 648, 1958.
- [50] A. Tverjanovich, Y.G. Grioriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina, Yu.S. Tver'yanovich, J. Non-Cryst. Solids, 286, 89, 2001.
- [51] M.P. Hehlen, H.U.Gudel, Q.Shu, S.Rai, S.C.Rand, Phys. Rev. Lett., 73, 1103, 1994.
- [52] A. Bednarkiewicz, W.Strek, J. Phys D. Appl. Phys., 35, 2503, 2002.
- [53] H. J. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R.S. Niedbala, H.J. Tanke, Anal. Biochem., 267, 30, 1999.
- [54] M. Monerie, J.Y. Allain, H. Poignant, F. Auzel, Fluorescence, Up-conversion, and lasing in Er-doped quasi-single mode fluorozirconate fibres, Proceedings of ECOC'89, Gothenburg, Sweden, paper TuB12 6, Sept 1989.
- [55] D. Ronac'h, M. Guibert, F. Auzel, D. Meichenin, J.Y. Allain, H. Poignant, Electron. Lett., 27, 511, 1991.
- [56] A. J. Silversmith, J. Lumin., 60/61, 636, 1994.
- [57] S. R. Lüthi, M. Pollnau, H. Güdel, M. P. Hehlen, Phys. Rev., 60, 162, 1999.
- [58] M. Pollnau, E. Heumann, G. Huber, J. Appl. Phys., A54, 404, 1992.
- [59] M. P. Hehlen, K. Krämer, H. Güdel, R. A. McFarlane, R. N. Schartz, Phys. Rev., B49, 12475, 1994.

- [60] S. F. Felix, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. B. Sombra, A. S. J. Gouveia-Neto, J. Lumin., 87/89, 1020, 2000.
- [61] A. Trevor, Ph.D. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Kanada, 2004.
- [62] G. Keiser, Optical Fiber Communications, 3d ed., McGraw-Hill, Burr Ridge, Ill., hap. 11, 2000.
- [63] S. E. Miller, Bell System Tech. Journal, 48, 2059, 1969.
- [64] A. Polman, J. Appl. Phys., 82, 1, 1997.
- [65] R. Shankar, M.Sc. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, 2001.
- [66] R. H. French, H. Müllejans, D.J. Jones, J. Am.Ceram. Soc, 81 (10), 2549, 1998.
- [67] S. Jiang, T. Luo, B. Hwang, G. Nunzi-Conti, M. Myers, D. Rhonehouse, S. Honkanen, N. Peyghambarian, Opt. Eng., 37, 3282, 1998.
- [68] A. Shooshtari, P. Meshkinfam, T. Touam, M.P. Andrews, S.I. Najafi, Opt. Eng., 37, 1188, 1998.
- [69] С. В. Свечников, В. В Химинец, Н. И. Добгошей, Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды в оптоелектронике, Наукова думка, Киев, 1992.
- [70] S. R. Lukić, D. M. Petrović, I. O. Gut, M. I. Avramov, J. Res. Phys., 30, 2, 111, 2006.
- [71] M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, J. Opt. Adv. Mat., 3, 2, 341, 2001.
- [72] А. Фељц, Аморфные и стеклообразны неорганические тверы тела, Изд. "Мир", Москва, 1986.
- [73] M. Popescu, Non-crystalline Chalcogenide, Kluwer Academic Publisher, 2000, chap. 2.
- [74] D. Lezal, J. Pedlíková, J. Gurovi, Ceramics-Silikáty 40 (2), 55, 1996.
- [75] S. R. Lukić, D. M. Petrović, Složeni amorfni halkogenidi, Grafo atelje, Novi Sad, 2002.
- [76] D. Lezal, J. Pedlíková, M. Poulain, Infrared Glass Optical Fibers and Their Aplication, Proceedings of SPIE 3416, 43, Quebec, Canada, 1998.
- [77] J. Zavadil, D. Lezal, M. Poulain, SPIE vol. 4016, 478, 2000.
- [78] G.G. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, G.E. Snopatin, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, J. Non-Cryst. Solids, 256&257, 318, 1999.
- [79] X. Liu, B. B. Kale, V. K. Tikhomirov, A. Jha, J. Non-Cryst. Solids, 256&257, 294, 1999.
- [80] А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, А. А. Кикинеши, Д. Г. Семак, Сложные стеклообразные халькогениды, Издательское объединение «Виша школа», Львов, 1987.
- [81] S. J. Skuban, Ž. N. Cvejić, I. O. Gut, D. M. Petrović, ISIRR (International Symposium Interdisciplinary Regional Research Hungary – Romania – Yugoslavia), Novi Sad, 2002.
- [82] V. B. Petrović, I. O. Gúth, S. R. Lukić-Petrović, M. I. Avramov, 9th ISSIR (International Symposium Interdisciplinary Regional Research Hungary – Romania – Serbia), Novi Sad, 2007.
- [83] S. R. Lukić, F. Skuban, D. M. Petrović, J. Mat. Sci. 19, 139, 2000.
- [84] S. R. Skuban, S. R. Lukić, I. O. Guth, D. M. Petrović, J. Opt. Adv. Mat., 4, 3, 737, 2003.

- [85] S. R. Lukić, V. Mandić, B. Đurić-Stanojević, I.O. Guth, Zbornik abstrakata 10 kongres fizičara Srbije, Vrnjačka Banja, 2000.
- [86] L. Aljihmani, V. Vassilev, Advances in Natural Science: Theory and Applications, 1, 9, 2012.
- [87] N. Zotov, F. Bellido, M. Dominguez, R. Jimenez-Garay, A. C. Hannon, J. Phys.Chem. Sol., 58, 1625, 1997.
- [88] A. K. Mairaj, P. Hua, H. N. Rutt, D.W. Hewak, J. Lighwave Technol., 20, 8, 2002.
- [89]. D. A. Turnbull, B. G. Aitken, S. G. Bishop, J. Non-Cryst.Solids, 266, 876, 2000.
- [90] J. Sehgal, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids, 253, 126, 1999.
- [91] D. A. Turnbull, B. G. Aitken, S.G. Bishop, J. Non-Cryst.Solids., 244, 260, 1999.
- [92] D. A. Turnbull, J. S. Sanghera, V.Q. Nguyen, I.D. Aggarval, Mater. Lett., 58, 51, 2003.
- [93] R. H. Doremus, Glass Science, Wiley, New York, p. 281, 1973.
- [94] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, Micro- and Macro- Properties of Solids, Springer-Verlog Berlin Heidelberg, 2006.
- [95] Г. М. Бартенев, *Строение и механические свойства неорганических стекол*, Наука, Москва, 1966.
- [96] Б. М. Яворский, А. А. Детлаф, Справочник по физике, Наука, Москва, 1990.
- [97] Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск, 1982.
- [98] I. H. Bückle, Metall. Rev., 4, 49, 1959.
- [99] R. E. Bastick, J. Soc. Glass Techn., 34, 69, 1950.
- [100] R. W. Douglas, J. Soc. Glass Techn., 42, 206, 1958.
- [101] K. W. Peter, Glasstech. Ber., 37, 333, 1964.
- [102] C. T. Hach, K. Cerqua-Richardson, J.R. Varner, W.C. LaCourse, J. Non-Cryst. Solids, 209, 159, 1997.
- [103] E. Le Bourhis, P. Gadaud, J. P. Guin, N. Tournerie, X.H. Zhang, J. Lucas, T. Rouxel, Scripta Mater., 45, 317, 2001.
- [104] A. Petzold, Silikattechnik, 26, 8, 278, 1975.
- [105] B. W. Mott, Micro-indentation Hardness Testing, Butterworths Scientific Publication, London, 1956.
- [106] H. Bückle, in: The Science of Hardness Testing and its Research Application, Westbrook J.H., Conrad H. (Eds.), ASME, Metal Park, OH, 1973.
- [107] H. Li, R. C. Bradt, J. Mater. Sci., 28, 917, 1993.
- [108] F. Fröhlich, F. P. Grau, W. Grellmann., Phys. Status Solidi (a), 42, 79, 1977.
- [109] M. Mason, N.W. Johnson, J. R. Varner, J. Mater. Sci., 26, 6576, 1991.
- [110] M. Watanabe, R. V. Caporali, R. E. Mould, Phys. Chem. Glasses, 2, 12, 1961.
- [111] R. G. Brown, E. Ineson, J. Iron & Steel Institute, 169, 376, 1959.
- [112] N. Gane, J.M Cox, Phil. Mag., 22, 881, 1970.
- [113] C. Hays, E.G. Kendall, Metallography, 6, 275, 1973.
- [114] D. R. Tate, Trans. Am. Soc. Met., 35, 374, 1945.
- [115] D. B. Marshall, B. R. Lawn., in: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, Blau P.J., Lawn B.R. (Eds.), ASTM, Philadelphia, PA, 1986.
- [116] K. Hirao, M. Tomozawa, J. Amer. Ceram. Soc., 70, 497, 1987.
- [117] M. Prod'homme, Phys. Chem. Glasses, 9, 3, 101, 1968.

- [118] А. А. Дунаев, З. У. Борисова, М. Д. Михайлов, А. В. Братов, *Физика и химия стекла*, 6, 2, 174, 1980.
- [119] L. Ainsworth, J. Soc. Glass Technol., 38, 185, 501, 1954.
- [120] M. Popescu, K. Petkov, D. Kozhuharova, J. Opt. Adv. Mat, 7, 3, 1287, 2005.
- [121] M. Popescu, Non-crystalline Chalcogenide, Kluwer Academic Publisher, 2000, chap. 1
- [122] З. У. Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, Ленинград, 1972.
- [123] J. Tasseva, K. Petkov, D. Kozhuharova, J. Opt. Adv. Mat, 7, 3, 1287, 2005.
- [124] C. T. Hach, K. Cerqua-Richardson, J.R. Varner, W.C. LaCourse, J. Non-Cryst. Solids, 209, 159, 1997.
- [125] E. Meyer, Phys. Z., 9, 66, 1908.
- [126] P. M. Sargent, in: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, Blau P.J., Lawn B.R. (Eds.), ASTM, Philadelphia, PA, 2 PUT, 1986.
- [127] J. B. Quinn, G. D. Quinn, J. Mater. Sci., 32, 4331, 1997.
- [128] B. R. Lawn, T. R. Wilshaw, J. Mater. Sci., 10, 1049, 1975.
- [129] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, J. Amer. Ceram. Soc., 63, 574, 1980.
- [130] F. Skuban, L. Šiđanin, S. Baloš, S. R. Lukić, D. M. Petrović, PSU-NS, International Conference on Engineering and Environment-ICEE, Novi Sad, 2005. T12-3.3
- [131] L. Šiđanin, F. Skuban, S. Baloš, S.R. Lukić, D.M. Petrović, XII Conf. CO-MAT-TECH, Trnava, Slovak Republic, 2004.
- [132] J. H. Gong, Z. Zhao, Z.D. Guan, H. Z. Miao, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1895, 2000.
- [133] K. Sangwal, B. Surowska, P. Błaziak, Mater. Chem. Phys., 77, 511, 2002.
- [134] B. R. Lawn, V. R. Howes, J. Mater. Sci., 16, 2745, 1981.
- [135] M. L. Tarkanian, J. P. Neumann, L. Raymond, The Science of Hardness Testing and Its Research Applications, Westbrook J.H., Conrad H. (Eds.), ASME, Metal Park, OH, 1973.
- [136] H. J. Weiss, Phys. Status Solidi, 99, 491, 1987.
- [137] S. J. Bull, T.F. Page, E.H. Yoffe, Phil. Mag. Lett., 59, 281, 1989.
- [138] C. Hays, E. G. Kendall, Metallography, 6, 275, 1973.
- [139] N. Gane, F. P. Bowden, J. Appl. Phys., 39, 1432, 1968.
- [140] F. Kick, Das Gesetz der Proportionalen Winderstande und Wissenschaftsanwendung, Felix Edition, Leipzig, 1885.
- [141] H. Li, R. Bradth, J. Non-Cryst. Solids, 146, 197, 1992.
- [142] Z. Peng, J. Gong, H. Miao, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2193, 2004.
- [143] J. D. Mackenzie, Modern aspects of the vitreous state, London, 1960.
- [144] H. Bückle, "Mikrohärteprüfung", Berliner Union Verlag, Stuttgart, 1965.
- [145] J. Gong, Y. Li, J. Mater. Sci., 35, 209, 2000.
- [146] S. Kokura, M. Tomozawa, R.K. MacCrone, J. Non-Cryst. Solids, 111, 269, 1989.
- [147] G. H. Frischat, in: Strength of Inorganic Glass, Kurkjian C.R. (Ed.), Plenum, New York, 1986.
- [148] F. Skuban, Doktorksa disertacija, Универзитет у Новом Саду, 2009.
- [149] Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, Мир, Москва, 1970.
- [150] J. S. K. Singh, Advances Amorphous Semiconductors, CRC Press, London, 2003.
- [151] Н. Мотт, Э. Давис: Эелектронные процесы б некристаллических веществах, Издатальство "МИР", Москва, 1974
- [152] H. Cohen, H. Fritzche, S. R. Ovshinsky, Phus. Rev. Lett., 22, 1065 1969.

- [153] N. F. Mott, Phillos Mag, 19, 835, 1969.
- [154] S. R. Lukić, D. M. Petrović, Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, Univerzitetski udžbenik, Univerzitet u Novom Sadu, 2000.
- [155] С. А. Костылев, В. А. Шкут, *Електроные переключение б аморфных полупроводниках*, Наукова Думка, Киев, 1978.
- [156] A. E. Owen, J. M. Marshall, Proc. 7th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Edinburg, 529, 1977.
- [157] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzche, Phus. Rev. Lett., 37, 22, 1504, 1976.
- [158] A. E. Owen , W. E. Spear , Phys. Chem. Glasses, 17, 174, 1976.
- [159] E. A. Davis, N.F. Mott, Philos. Mag., 22, 903, 1970.
- [160] S. R. Elliott., Physics of amorphous materials, Longman, London, 1990.
- [161] P. Nagels, Amorphous semiconductors, ed.: Brodsky M.H., Springer Verlag, Berlin, 1979.
- [162] S. R. Elliot, E. A. Devis, J. Phys. C. Solid State Phys., 12, 2577, 1979.
- [163] D. Sekulić, M. P. Slankamenac, M. Živanov, Tehnika Novi materijali, 17, 3, 6, 2008.
- [164] J. K. Praveen, N. S. Saxena, J. Non-Oxide and Phot. Glass., 1, 1, 43, 2009.
- [165] M. M. Abd El-Raheem, World Appl. Scie. Jour., 3 3, 204, 2007.
- [166] M. Iovu, S. Shutov, M. Popescu, D. Furniss, L. Kukkonen, A.B. Seddon, J. Opt. Adv. Mat, 9, 4, 825, 2007.
- [167] V. K. Sarawat, V. Kishore, N. S. Saxena, T. P. Sharma, IJAP, 44., 196, 2006.
- [168] H. A. Abd El Ghanny, Physic B, 403, 4069, 2008.
- [169] H. A. Abd El Ghanny, Physic B, 371, 35, 2006.
- [170] B. T. Kolomiets, Phys. Status Solidi 7, 713, 1964.
- [171] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Mater. Science and Enginee., A362, 228, 2003.
- [172] N. Thoge, H. Matsuo, T. Minami, J. Non-Cryst. Solids 95&96, 809, 1987.
- [173] S. R. Lukić, D. M. Petrović, V. B. Petrović, D.D. Petrović, Mat. Sci. Forum, 453, 77, 2004.
- [174] K. Pairasaari, K. V. Tikhamirov, J. Turunen, Optics Express, 15, 5, 2336, 2007.
- [175] V. Pandey, S. K. Tripathi, A. Kumar, J. Ovonic Research, 2, 4, 67, 2006.
- [176] M. S. Iovu, E. P. Colomeico, V. G. Benea, M. Popescu, A. Lorinczi, A. Velea, J. Opt. Adv. Mat., 13, 11-12, 1483, 2011.
- [177] E. Desurvire, D. Bayart, B. Desthieux, S. Bigo, Erbium-Doped Fiber Amplifiers: devices and System Developments, Wiley, New York, 2002.
- [178] G. Keiser, Optical Fiber Communications, 3d ed., McGraw-Hill, Burr Ridge, Ill., hap. 11, 2000.
- [179] D. Lezal, J. Pedlikova, J. Zavadil, Chalcogenide Letters, 1, 1, 11, 2004.
- [180] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, J. Opt. Adv. Mat. 5, 1327, 2003.
- [181] A. Zakery, S. R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids 330, 1, 2003.
- [182] Г. Девятых, Е.М. Дианов, В. Г. Плотниченко, IV Скрипачев, М. Ф. Чурбанов, Высокочистые вещества 1, 7, 1991
- [183] I. I. Shpak, I. P. Studenyak, D. G. Semak, M. Kranjcec, V.V. Rubish, V.M. Rubish, Ukr. J. Phys. 52, 4, 2007.
- [184] J. Heo, M. Rodrigues, S. Saggese, G. H. Sigel Jr., Appl. Optics 30, 3944, 1991.
- [185] I. D. Aggarwal, J. S. Sanghera, J. Opt. Adv. Mat. 4, 3, 66, 2002

- [186] A. Madan, P. S. Melvin, The Physics Applications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, INC. London, 1988.
- [187] D. L. Eaton, J. Amer. Ceram. Soc. 47, 554, 1964.
- [188] M. J. Schöning, Yu. G. Mourzina, J. Schubert, J., W. Zander, A. Legin, Yu. G. Vlasov, H. Lüth, Sens. Actuators B, 78, 273, 2001.
- [189] D. Zsiulyanu, S. Marian, H. D. Leis, I. Eisele, J. Opt. Adv. Mat. 5, 1349, 2003.
- [190] Д. Ю. Свет, В. Н. Клинг, А. В. Васильев, Приб. Сист. Контроль. 42, 18, 1985.
- [191] С. А. Васильев, Г. Г. Девятых, Е. М. Дианов, Журн. прикл. спектроскопии. 42, 82, 1985.
- [192] Г. Г. Девятых, Г. А. Иванцов, А. Р. Радионов, Высокочистые вещества, 1, 31, 1981.
- [193] D. A. Turnbull, B. G. Aitken, S. G. Bishop, J. Non-Cryst. Solids, 244, 260, 1999.
- [194] B. Cole, L. B. Shaw, P. C. Pureza, R. Mossadegh, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, J. Non-Cryst. Solids, 256&257, 253, 1999.
- [195] S. G. Bishop, D. A. Turnbull, B. G. Aitken, J. Non-Cryst. Solids, 266, 876, 2000.
- [196] J. Tauc, Opt. Prop. of Solids, editor F. Abeliu, North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [197] J. Tauc, Amorphous and Liquid Smiconductors, Plemium Press, 1974.
- [198] S. R.Lukić, D. M.Petrović, V. V. Himinec, M. Avramov, Zbornik apstrakta IX Jugoslovenski simpozijum o fizici kondenzovane materije, Portorož, 141, 1984.
- [199] D. M.Petrović, S. R. Lukić, M. Avramov, J.Mater. Sci. Lett. 5, 290, 1986.
- [200] Н. Ю. Баран, В.С. Герасименко, Н. И. Довгошей, Ю. Ю. Фирцак, О. В. Лукша, УФЖ, 23, 2, 338, 1978.
- [201] А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д. Г. Семак, Сложные стеклообразные халькогалогениды, Вища школа, Львов, 1987.
- [202] T. Egami, K. Maedak, V. Vitek, Phil. Mag. A 41, 883, 1980.
- [203] Z. Cimpl, F. Kosek, Phys. Stat. Sol. (a), 93, K55, 1986.
- [204] D.A. Minkov, E. Vateva, E. Skordeva, D. Arsova, M. Nikifora, J. Non-Cryst. Solids, 90, 481, 1987.
- [205] R. Tsu, P. Menna, H. Mahan, Solar Cells, 21, 189, 1987.
- [206] F. Urbach, Phys. Rev., 92, 1324, 1953.
- [207] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, J. Appl. Phys., 94, 7, 4457, 2003.
- [208] L. Tichy, H. Tichá, P. Nagels, E. Sleeckx, R. Callaerts, Mat. Lett., 26, 279, 1996.
- [209] A. A. Bahgat, M. M. El-Samanoudy, A.I. Sabry, J. Phys. Chem. Solids, 60, 1921, 1999.
- [210] И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В.С. Кортов, *Физика и химия стекла*, 25, 1, 85, 1999.
- [211] A. Thakur, G. Singh, G. S. S. Saini, N. Goyal, S. K. Tripathi, Opt. Mat. 30, 565, 2007.
- [212] V. P. Varshni, Physica, 34, 149, 1976.
- [213] H. Y. Fan, Phys. Rev., 78, 83, 1950.
- [214] H. Y. Fan, Phys. Rev., 82, 900, 1951.
- [215] Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. Supl., 12, 111, 1959.
- [216] J. D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev. B, 1, 3358, 1970.
- [217] J. Tauc, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 569, 1972.
- [218] S. R. Ovshinsky, D. Adler, Contemp. Phys. 19, 109, 1978.
- [219] J. Bicerno, S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, 74, 75, 1985.
- [220] J. Stuke, J. Non-Cryst. Solids, 4,1, 1970.

- [221] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol., 15, 627, 1966.
- [222] R. Vahalova, L. Tichy, M. Vlček, H. Ticha, Phys. Stat. Sol. (a), 181, 199, 2000.
- [223] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (HJ), 1971.
- [224] V. B. Petrović, D. D. Štrbac, I. O. Gut, S. R. Lukić, J. Opt. Adv. Mat., 11, 12, 20235, 2009.
- [225] D. Lezal, J. Opt. Adv. Mat., 5, 1, 23, 2003.
- [226] D. A. Turnbull, S. G. Bishop, J. Non-Crys. Solid, 223, 105, 1998.
- [227] И. И. Шпак, И. И. Росола, Укр. физ. журн., 34, 3, 361, 1989.
- [228] И. И. Росола, Т. А.Зацаринная, Л. П.Баранова, В. В. Химинец, Укр. физ. журн., 32, 8, 1256, 1987.
- [229] С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. И. Довгошей, Сложные некристалические халькогениды и халкогалогениды и их применение в оптоелектронике, Академия Наук Украины, Киев, 1992.
- [230] I. J. Rosola, M. I. Avramov, D. M. Petrović, V. V. Khiminets, Rev. Research, Fac. Sci., Novi Sad – Phys. Series, 19,67, 1989.
- [231] M. Born, E. Wolf, Principles of optics, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [232] S. J. Skuban, S. R. Lukić, M. I. Avramov, F. Skuban, J. Res. Phys., Faculty of Sciences, Novi Sad - Physics Series, 24/25, 39, 1995.
- [233] E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez-Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. Appl. Phys., 30, 690, 1997.
- [234] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B, 3, 4, 1338, 1971.
- [235] S. H. Wemple, Phys. Rev. B, 7, 8, 3767, 1973.
- [236] I. Solomon, M. P. Schmidt, C. Sénémaud, M. Driss Khodja, Phys. Rev. B, 38, 18, 13263, 1988.
- [237] K. Tanaka, Thin Solid Films, 66, 271, 1980.
- [238] T. I. Kosa, T. Wagner, P. J. Ewen, A. E. Owen, Phil. Mag. B, 71, 311, 1995.
- [239] E. Marquez, P. Nagels, J. M. Gonzalez-Leal, A. M. Bernal-Oliva, E. Sleeckx, R. Callaerts, Vacuum, 52, 55, 1999.
- [240] M. DiDomenico, S. H. Wemple, J. Appl. Phys., 40, 720, 1969.
- [241] Г. Г. Слюсарев, Опт. и спектр., 6, 2, 211, 1959.
- [242] A. R. Hilton, C. E. Jones, Appl. Optics., 9, 9, 1513, 1967.
- [243] Y. Ruan, R. A. Jarvis, A. V. Rode, S. Madden, B. Luther-Davies, Optics Communic., 252, 39, 2005.
- [244] B. F. Bowden, Ph.D. Thesis, New Brunswick, New Jersey, 2007.
- [245] M. Yaman, H. E. Kondakci, M. Bayindir, Optics Express, 18, 3, 3168, 2010.
- [246] D. D. Petrović, S. R. Lukić, V. B. Petrović, Tehnika Novi materijali, 12, 1,17, 2003.
- [247] W. C. Tan, K. Koughia, J. Singh, S. O. Kasap, Optical Properties of Condensed Matter and Applications, Edited by Singh, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [248] E. J. McBreartya, K. L. Lewis, D. A. Orcharda, P. D. Masona, C. A. Miller, S. Savage, D. Furniss, A.B. Seddonb, Proc. of SPIE Vol. 5273, 2012.
- [249] F. Skuban, S. R. Lukić, D. M. Petrović, I. O. Gúth, J. Non. Cryst. Solids 355, 2059, 2009.
- [250] E. Márquez., A. M. Bernal-Oliva, J. M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, T. Wagner, J. Appl. Phys., 39, 1793, 2006.

- [251] Р. Л. Мюллер, В. Н. Тимофеева, З.У. Борисова, Химия Твердого тела, ЛГУ, Ленинград, 75, 1965.
- [252] *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*, редактор В. П. Жузе, Наука, Ленинград, 1973.
- [253] E. Márquez, T. Wagner, J. M. González-Leal, A. M. Bernal-Oliva, R. Prieto-Alcón, R. Jiménez-Garay, J.P.S. Ewen, J. Non-Cryst. Solids, 274, 62, 2000.
- [254] J. M. González-Leal, R. Prieto-Alcó, J.A. Angel, E. Márquez, J. Non-Cryst. Solids, 315, 134, 2003.
- [255] E. R. Skordeva, J. Opt. Adv. Mat., 1, 1, 43, 1999.
- [256] E. Márquez, A. M. Bernal-Oliva, J. M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, T. Wagner, J. Appl. Phys., 39, 1793, 2006.
- [257] L. Tichy, H. Tichá, P. Nagels, R. Callaerts, R. Mertens, M. Vlček, Mat. Lett., 39, 122, 1999.
- [258] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [259] Z. Strand, Glass Science and Technology, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [260] T. Yu. Ivanova, A. A. Man´shina, A. V. Kurochkin, J. Non-Cryst. Solids 326&327, 320, 2003.
- [261] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, New York, 2001.
- [262] D. A. Turnbull, B. G. Aitken, S. G. Bishop, J. Non-Cryst. Solids, 244, 260, 1999.
- [263] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [264] *** Advanced Physics Laboratory, Raman Spectroscopy, 2006.
- [265] T. R. Gilson, P. J. Hendra, Laser Raman Spectroskopy, Heyden&Son, London, 1969.
- [266] M. Derrick, D. Stulik, J. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty onservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [267] D. A. Long, Raman Spectroscopy. McGraw-Hill, New York, 1977.
- [268] G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Kogakusha Ltd,. Tokyo 1962.
- [269] L. Radom, A. Scott, J. Phys. Chem., 100, 16502, 1996.
- [270] R. Forneris, The American Minerologist, 54, 1062, 1969.
- [271] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, S. A. Solin, R. C. Keezer, Solid State Commun., 17, 1567, 1975.
- [272] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, Spectrochimica Acta A, 52, 1391, 1996.
- [273] Sean Hang Edmond Wong, Ph.D. Thesis, Hong Kong, China, 2008.
- [274] O. Kostadinova, Ph.D. Thesis, $\Pi ATPA$, $IOYNIO\Sigma$, 2009.
- [275] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. H. Geils, R. C. Keezer, The Structure of Noncrystalline Materials, P. H. Gaskell, Taylor & Francis, London, 1977.
- [276] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pederson, Phys. Rev. B 60, R14 985, 1999.
- [277] L. Cai, P. Boolchand, Phil. Mag. 82 1649, 2002.
- [278] D. Milatović, Optoelektronika, Svjetlost, Sarajevo, 1986.
- [279] C.R. Pollock, Fundamentals of Optoelectronics, Richard D. Irwin Inc., 1995
- [280] P. Bhattacharija, Optoelectronics Device, Princeon Hill, New Jersy, 1977.

- [281] *** FIBER OPTICS HANDBOOK, editor by Michael Bas, University of Central Florida, Copyright 2002 by The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [282] M. Young, Laser Focus World, 37, 73, 2001.
- [283] D. Baily, E. Wright, Practical Fiber Optics, Elsevier, Oxford, 2003.
- [284] J. J. Bernard, M. Renaud, SPIE OE Magazine, 1, 36, 2001.
- [285] G. Keiser, Optical Fiber Communications, 3d ed., McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [286] *** Fiber Optis Installerand Technician Guide, SYBEX, San-Francisco, London, 2005.
- [287] G. P. Agawal, Fiber Optic Communications System, Institute of Optics, University of Rochester, 2002.
- [288] J. Crisp, Introduction of Fiber Optics, Newnes, Oxford, 2001.
- [289] J. M. Senior, Optical Fiber Communications, Prentice-Hall International, Inc., London, 1985,
- [290] R.M.Galiardi, S.Karp, Optical Communications, John Wiley, 1976.
- [291] D. Marcuse, D. Glog, E.A.J. Marcatili, Guiding properties of fiber, Optical Fiber Telec., Academic New York, 1979.
- [292] D. Vasiljević, S.Tešić, Osnovi elektronike, komponente, pojačavačka kola, impulsna kola, digitalna kola, Građevinska knjiga, Beograd, 1997.
- [293] M.B. Živanov, Elektonika, komponente i pojačavačka kola, Univerzitet u Novom Sadu, 2001.
- [294] A. E. Siegman, Lasers, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986.
- [295] B. G. Keiser, Optical Comunications essential, McGraw-Hill Companies, Inc, New York, 2003.
- [296] Y. G. Han, G. Kim, J. H. Lee, S. H. Kim, S.B. Lee, IEEE Photon. Technol. Lett. 17, 989, 2005.
- [297] D. N. Wang, F.W. Tong, X. Fang, W. Jin, P. K. A.Wai, J. M. Gong, Opt. Commun. 228, 295, 2003.
- [298] M. Letz, U. Peuchert, B. Schreder, K. Senescal, R. Sprengard, J.S. Hayden, J. Non-Cryst. Solids 351, 1067, 2005.
- [299] K. Wang, T. Strite, B. Fidric, Lightwave, 9, 72, March 2002.
- [300] E. Desurvire, D. Bayart, B. Desthieux, S. Bigo, Erbium-Doped Fiber Amplifiers: devices and System Developments, Wiley, New York, 2002.
- [301] I. P. Kaminow, T. LI, Optical fiber telecommunications IV- a components, Academic Press, Elsevier Science (USA), 2002.
- [302] C. Headley, G. P.Agrawal, Raman Amlification in fiber optical communication systems, Elsevier Academic Press, 2005.
- [303] J. Connolly, WDM Solutions, 3, 57, 2001.
- [304] encyclopedia2.thefreedictionary.com
- [305] D. Marcuse, Bell Sys. Tech. J., 56, 703, 1977.
- [306] H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto, J. Appl. Phys., 83, 19, 1998.
- [307] B. Woodward E. B. Husson, Fiber Optics Installer and Technician Guide, Neil Edde Copyright © 2005 SYBEX Inc.,
- [308] M. Horiguchi, K. Yoshino, M. Shimizu, M. Yamada, Electron. Lett. 29, 593, 1993.
- [309] C. R. Giles, E. Desurvire, J. Lightwave Technol. 9, 271, 1991.

- [310] G. P. Agrawal, Aplications of Nonlinear Fiber Optics, Academic Press A Harcourt Science and Technology Company, San Diego, California, USA, 2001.
- [311] Y.G. Han, G. Kim, J.H. Lee, S.H. Kim, S.B. Lee, IEEE Photon. Technol. Lett., 17, 989, 2005.
- [312] D. N. Wang, F. W. Tong, X. Fang, W. Jin, P. K.A. Wai, J. M. Gong, Opt. Commun., 228, 295, 2003.
- [313] D. W. Hewak, R. I. Laming, J. A. Medeiros, B. Samson, J. Wang, E. Tarbox, P. D. Maton, G. M. Roba, B. Kinsman, R. Hanney, UK IT Forum Conference Heriot-Watt University, 67, 1994.
- [314] A. Mori, Y. Ohishi, T. Kanamori, S. Sudo, Appl. Phys. Lett., 70, 1230, 1997.
- [315] C. R. Giles, E. Desurvire, IEEE J. Lightwave Technol., 9, 271, 1991.



Vesna Petrović, rođena Tomić

-kratka biografija-

Vesna Petrović je rođena 30.08.1966. godine u Novom Sadu, gde je završila osnovnu školu, kao i gimnaziju "Jovan Jovanović Zmaj" 1985. god. Iste godine upisala je Prirodnomatematički fakultet, odsek fizika. Diplomirala je 1991. god. na smeru profesor fizike. Na istom fakultetu je magistrirala 2003. god. iz oblasti Fizika kondenzovane materije. Naziv magistarske teze je »Optički parametri halkogenida tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x} \ll$

Od završetka studija pa do 1996. god. radila je kao profesor fizike u nekoliko osnovnih škola u Novom Sadu. Od 1996. god. je u stalnom radnom odnosu na Visokoj tehničkoj školi strukovnih studija u Novom Sadu, u kojoj je nakon magistrature izabrana u zvanje predavača na predmetima: fizika, fizičke štetnosti, digitalna fotografija i električna merenja 1. Od 2008. godine je angažovana kao spoljni saradnik na naučnim projektima Republike Srbije: "Amorfni i nanostrukturni materijali" i "Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala" Ministrstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Koautor je Zbirke zadataka iz fizike za više škole, Praktikuma za laboratorijske vežbe iz fizike, Praktikuma za laboratorijske vežbe iz Fizičkih štetnosti i Praktikuma za laboratorijske vežbe iz električnih merenja 1, koji su namenjeni studentima Visoke tehničke škole strukovnih studija u Novom Sadu kao i udžbenika Upravljanje rizikom i metode procene rizika koja je namenjena studentima specijalističkih studija Visoke poslovno tehničke škole u Užicu.

Koautor je 6 naučnih radova iz problematike amorfnih halkogenidnih materijala i 11 stručnih radova iz oblasti fizičke štetnosti, kao i 15 saopštenja prezentovanih na domaćim i međunarodnim naučnim i naučno-stručnim skupovima.

Udata je, ima dvoje dece i stanuje u Novom Sadu.

Novi Sad, septembar 2013.

Vesna Petrović

UNIVERZITET U NOVOM SADU P RIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR Identifikacioni broj: IBR Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija TD Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal ΤZ Vrsta rada: VR Autor: Vesna Petrović AU Mentor: Prof. dr Svetlana Lukić-Petrović MN Naslov rada: Halkogenidna stakla kvazibinarnog sistema As₂S₃-GeS₂ dopirana erbijumom NR Jezik publikacije: Srpski (latinica) JP Jezik izvoda: s/e JI Zemlja publikovanja: Republika Srbija ZP Uže geografsko područje: AP Vojvodina UGP **Godina:** 2013. GO Izdavač: Autorski reprint IZ Mesto i adresa: Novi Sad, Kaće Dejanović 9 MA Fizički opis rada: 8 poglavlja/167 strane/315 literaturnih citata/ 27 tabela/ 60 slike/ 53 grafikona FO Naučna oblast: Fizika NO Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije ND Ključne reči: halkogenidi, retke zemlje, kvantno pojačanje, optoelektronika, fotoluminescentna spektroskopija, Ramanova spektroskopija PO UDK: Čuva se: ČU Važna napomena: Ova teza je realizovana u okviru naučno-istraživačkih projekata "Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala" i "Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije" Ministrarstva Republike Srbije

VN

Izvod: Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su kvazibinarna halkogenidna stakla sistema As₂S₃-GeS₂ dopirana jonima erbijuma. Sinteza stakala izvršena je metodom kaskadnog zagrevanja i potom kaljenjem na vazduhu. Od pedesetih godina prošlog veka aplikativni značaj halkogenidnih stakala proizilazio je iz njihovih optičkih parametara (transparencije, koeficijenta apsorpcije i indeksa prelamanja) te su bila nezamenjiva u infracrvenoj spektroskopiji. U novije vreme su dobila na značaju kada je počela primena halkogenidnih stakala kao aktivnih optičkih elemenata (lasera, pojačavača) u optoelektronici. Savremena istraživanja su usmerena na razvoj "integrisane optike" koja teži da zameni elektronske komponente u optičkim komunikacionim sistemima. Dugogodišnja istraživanja halkogenidnih stakala su ukazala na mogućnost njihove primene u optoelektronici, posebno ukoliko se u matricu stakla dopira element iz grupe retkih zemalja. U okviru istraživanja, prikazanih u ovoj tezi, analiziran je uticaj erbijuma na fizičke osobine matrice stakla izabranog sistema i ukazano je na mogućnost primene ovih stakala u optoelektronici. Istraživanja su prvenstveno obuhvatila određivanje značajnih optičkih parametara: širine optički zabranjene zone, određivanje disperzije indeksa prelamanja, karakterizaciju fluorescentnih i Ramanovih spektara nakon kojih je izmereno i kvantno pojačanje signala. Konačno, izvršeno je ispitivanje mehaničkih i električnih osobina, koje u velikoj meri utiču na aplikativni značaj ispitivanih stakala. Dobijeni rezultati su pokazali da uvođenjem erbijuma u matricu stakla dolazi do malih promena ispitivanih parametara. Iako su istraživanja pokazala da u ispitivanom intervalu koncentracija dopirani element nije uzrokovao značajne promene u strukturi stakla, veoma je bitno istaći da je kod dva uzorka sa najvećim sadržajem erbijuma registrovano kvantno pojačanje.

IZ Datum prihva DP	atanja teme od strane NN veća: 22. 05. 2012.
Datum odbra DO Članovi Kom	ine:
KO	isije:
Predsednik:	dr Dragoslav Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Član:	dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor, mentor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Član:	dr Imre Gut, vanredni profesor, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Član:	dr Goran Stojanović, vanredni profesor,

Fakulteta tehničkih nauka Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCE KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO **Identification number:** INO Document type: Monograph document DT Type opf record: Printed text TR **Contents Code:** CC Author: Vesna Petrović AU Mentor: Prof. Dr Svetlana Lukić-Petrović MN Title: Erbium doped chalcogenide glasses of As₂S₃-GeS₂ quasi-binary system TΙ Language of text: Serbian (latin) LT Language of abstract: s/e LA Country of publication: Serbia CP Locality of publication: Vojvodina LP Publication year: 2013. PY Publisher: Author's reprint PU Publ. place: Novi Sad, Kaće Dejanović 9 PP Physical description: 8 chapters/167 pages/315 literature citations / 27 tables/ 60 pictures/ 53 graphs PD Scientific field: Physics SH Scientific discipline: Physics of Condensed Matter SD Key words: chalcogenides, rare earth, quantum amplification, optoelectronics, photoluminescent spectroscopy, Raman spectroscopy KW UC: **Holding data:** HD Note: This work was supported by the Serbian Ministry of Science and technology development,

Note: This work was supported by the Serbian Ministry of Science and technology development, within projects "Physics of amorphous and nanostructural materials" and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion".

Ν

Abstract: Subject of this dissertation are quasi-binary chalcogenide glasses of As₂S₃-GeS₂ system, doped by erbium ions. The glass synthesis was carried out using cascade heating and then tempering in the air. Since the fifties, the importance of application of chalcogenide glasses stemmed from their optical parameters (transparence, absorption coefficient and refractive index) and they were indispensable in infrared spectroscopy. In recent years, they gained prominence when started the application of chalcogenide glasses as active optical elements (lasers, amplifiers) in optoelectronics. Modern research has focused on the development of "integrated optics", which seeks to replace the electronic components in optical communication systems. Terms studies of chalcogenide glasses are pointed to the possibility of their use in optoelectronics, especially if the matrix glass doped by element from the group of rare earths. In the research presented in this dissertation, the influence of the physical properties of the erbium glass matrix selected system and points to the possibility of using these glasses in optoelectronics. Research has primarily consisted of measuring important optical parameters: the width of the optical band gap, refractive index dispersion determination, characterization of fluorescent and Raman spectra, after which it was measured and the quantum amplification. Finally, an investigation of the mechanical and electrical characteristics, which greatly affect the application importance of investigated glass. The results showed that the introduction of the erbium glass matrix comes to small changes in the studied parameters. Although studies have shown that in the investigated concentration doped element did not cause significant changes in the structure of the glass, it is extremely important to note that in the two samples with the highest content of erbium registered quantum amplification.

AB	
Accepted by	the Scientific Board on: 22. 05. 2012.
ASB	
Defended:	
DE	
Thesis defen	ded board:
DB:	
President:	Dr. Dragoslav Petrović, full professor Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Svetlana Lukić-Petrović, full professor Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Imre Gut, associate professor Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Goran Stojanović, associate professor Faculty of Technical Sciences, Novi Sad