

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет
Радна заједница природничких послова

Прије : 28. јуна 1996	
Ogr. јед	Број
0603	9/192

ZORAN ŽIVKOVIĆ

НЕКЕ ТЕРМОФИЗИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ
СТАКАЛА ТИПА $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD
1996.

Ovim putem želeo bih da se zahvalim prof. dr Dragoslavu Petroviću, mentoru, na ukazanoj pomoći oko izbora teme i realizacije ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se doc. dr Svetlani Lukić na detaljnem pregledu rukopisa, na korisnim sugestijama i svesrdnoj pomoći.

Takođe bih želeo da se zahvalim Fedoru Skubanu na pomoći oko realizacije eksperimentalnog dela ovog rada i interpretacije rezultata merenja.

Zahvaljujem se Branislavu Šešumu na pomoći oko eksperimentalnog dela ovog rada.

S A D R Ž A J

I.	UVOD	1
II.	MOGUĆNOSTI FORMIRANJA NEUREĐENOG KONDENZOVANOG STANJA U SISTEMU Ge-As-S	3
2.1.	Amorfni germanijum	3
2.2.	Amorfni sumpor	4
2.3.	Dijagram stanja binarnih sistema Ge-S i As-S	5
2.4.	Fazni dijagram sistema Ge-As-S	7
III.	UTICAJ TEMPERATURE NA FIZIČKA SVOJSTVA STAKALA	9
3.1.	Optičke osobine	9
3.2.	Mehaničke osobine	11
3.3.	Električne osobine	13
3.4.	Neke ostale fizičke osobine	14
IV.	DILATOMETRIJSKA ISPITIVANJA STAKALA U SISTEMU Ge-As-S	17
4.1.	Metodika merenja	17
4.2.	Eksperimentalni rezultati	19
V.	DERIVATOGRAFSKO ISPITIVANJE STAKALA $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$	23
5.1.	Metodika merenja	23
5.2.	Eksperimentalni rezultati	24
VI.	DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	26
VII.	ZAKLJUČAK	29
VIII.	LITERATURA	30

I. UVOD

Amorfni poluprovodnici omogućuju nove pravce istraživanja i nove perspektive tehničkih obrada. Amorfno stanje je lakše definisati ako se kaže šta ono nije, nego ako se kaže šta je ono zapravo. Amorfno stanje nema uredenost na daljinu u rasporedu atoma od kojih se sastoji. Ali, to ne znači da su amorfni poluprovodnici potpuno neuređeni u atomskim razmerama. Lokalni hemijski zahtevi obezbeđuju skoro strogo određenu dužinu veze i u manjem stepenu ograničenje uglova između veza u bližem okruženju datog atoma. Amorfni poluprovodnici se sastoje od atoma koji su povezani prvenstveno kovalentnim vezama, koji obrazuju otvorenu mrežu sa položajima koji upućuju na očuvanje samo bliže koordinacije [1].

Amorfni materijali koji se mogu dobiti iz rastopa, putem brzog hlađenja do temperatura koje su niže od temperatura stakljenja najčešće se nazivaju stakla. Amorfni poluprovodnici, koji ne mogu biti pripremljeni neposredno iz rastopa, obično se dobijaju u vidu tankih filmova pomoću različitih načina taloženja komponenti, kao na primer, jonsko rasprštavanje, hemijsko taloženje pare, plazmeno razlaganje gasova, elektrotaloženje. U nekim posebnim slučajevima se primenjuje jonsko bombardovanje kristala, u čijem rezultatu niče amorfni sloj.

Da bi se pripremljen materijal smatrao amorfnim, na difrakcionej slici (rendgenogrami, elektronogrami) se moraju videti razmazani prstenovi, čiji intezitet opada do nule veoma brzo sa porastom ugla. Prstenovi su, za razliku od kristala vrlo široki i razmazani, bez pojave tačaka, koje su karakteristične za polikristalna i monokristalna čvrsta tela. Takođe se, i ostalim metodama, koje služe za identifikaciju kristalnog stanja materije (npr. polarizaciona mikroskopija), može utvrditi da pripremljen materijal nije kristalne strukture.

Uobičajeno je da se stakla dele na halkogenidna, oksidna i stakla koja imaju kristalne analogne forme. Takođe postoji podela i prema koordinaciji.

Tipični halkogenidi imaju relativno oštru optičku apsorpcionu granicu, jednu jedinu aktivacionu energiju elektrona, efektivnu fotoprovodnost i luminescenciju. Ova svojstva su karakteristična za dobro definisanu i čistu zabranjenu zonu. Eksperimenti su pokazali da je Fermijev nivo u halkogenidnim staklima praktično fiksiran [1].

Luminescencija zračenja kod halkogenida se najčešće dešava na energijama koje su manje od širine zabranjene zone.

Po pravilu, kod halkogenida preovladava dijamagnetizam a ne paramagnetizam. Međutim, pri niskim temperaturama optičko pobuđenje može dovesti do paramagnetizma, i takvi efekti su obično karakteristični za stanje unutar zabranjene zone i do danas se mogu smatrati paradoksom [1]. Rešenje tog paradoksa je bilo nađeno u objašnjenju tih efekata pomoću negativne korelace energije stanja unutar zabranjene zone, koja vodi sparivanju elektrona sa suprotno usmerenim spinovima [1].



Sem pomenutih podela amorfnih sistema, uobičajeno je da se razlikuju dve klase materijala pri razmatranju energetskih nivoa kod amorfnih poluprovodnika: materijale "tipa germanijuma Ge" i "tipa selena Se". U materijale koji pripadaju u klasu tipa Ge, ubrajaju se elementi sa tetraedarskom koordinacionom vezom, kao što su npr. Ge, Si i jedinjenja tipa $A^{III}B^V$. U materijale tipa Se ubrajaju se S, Se, Te i višekomponentni sistemi koji sadrže u većim proporcijama halkogene elemente. Jasno je da se smeša sistema tipa Ge_xSe_{1-x} može naći u bilo kojoj od datih klasa u zavisnosti od vrednosti x. Amorfni arsen (As) i drugi materijali sa koordinacionim brojem koji je jednak 3, takođe se ubrajaju u međugrupe materijala i moraju se razmatrati posebno.

II. MOGUĆNOSTI FORMIRANJA NEUREĐENOOG KONDENZOVANOG STANJA U SISTEMU Ge-As-S

2.1. AMORFNI GERMANIJUM

Amorfni germanijum se dobija isparavanjem i kondenzacijom elementarnog Ge u visokom vakuumu ili katodnim rasprštavanjem u argonovoj plazmi i karakteriše ga visoka gustina stanja u zabranjenoj zoni. Metode koje se koriste, u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, dozvoljavaju da se dobiju amorfni slojevi koji se jako razlikuju po osobinama. Reprodukcija osobina slojeva je tim bolja što je niži parcijalni pritisak, manja brzina taloženja i viša temperatura podloge. Za taloženje amorfnih slojeva Ge neophodno je da bude ispunjen uslov da protok pare i površina podloge obrazuju prav ugao [2]. Temperatura podloge je ograničena temperaturom kristalizacije amorfног materijala. Visoka temperatura taloženja, male brzine i izuzetno visoka čistoća, koju je moguće ostvariti samo isparavanjem u supervisokom vakuumu, dovode do stvaranja amorfnih slojeva Ge. Amorfni sloj Ge se može dobiti takođe i metodom elektrolitičkog taloženja.

Kriva radijalne raspodele daje zavisnost radijalne funkcije raspodele $4\pi r^2 \rho(r)$ od rastojanja r . Ako je prvi maksimum date raspodele odvojen od ostalih, tada površina pod njim daje broj atoma u prvoj koordinacionoj sferi. Položaj pika označava srednje rastojanje do najbližeg suseda [3].

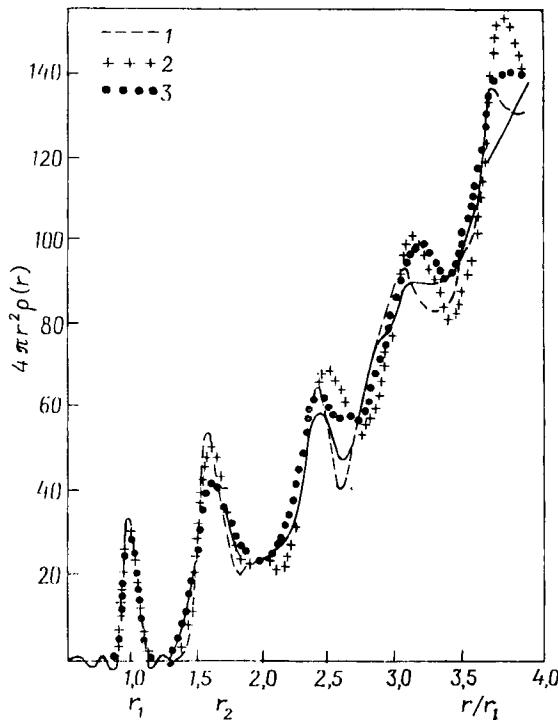
Na slici 2.1. je prikazana kriva radijalne raspodele amorfног Ge. Krive radijalne raspodele za amorfne slojeve Ge, dobijenih katodnim rasprštavanjem ili elektrolitičkim taloženjem se dobro slažu[4]. Maksimumi prve ($r_1=246 \pm 1$ pm) i druge ($r_2=400 \pm 4$ pm) koordinacione sfere se dobro slažu sa maksimumima kristalnog Ge.

Iz nejednoznačnosti krivih radijalne raspodele u oblasti velikih rastojanja slede različite mogućnosti interpretacije. Neprekidna neuređena mreža od 5-, 6- i 7-članih prstenova, uzetih u odnosu 4:9:10, opisuje eksperimentalnu krivu radijalne raspodele amorfног Ge (kriva 1) [5, 6]. Kada se neuređena mreža sastoji samo od šestočlanih prstenova, tada se na njoj uočava vrlo malo velikih narušavanja strukture (kriva2) [7]. Na slici 2.1. je prikazana i kriva za mrežnu strukturu, koja se sastoji od mnogih prstenova sa neparnim brojem članova (kriva3) [8].

Provodnost amorfног sloja Ge u oblasti od niskih temperature do sobne temperature ostvaruje se na račun prelaza elektrona u blizini Fermijevog nivoa, gde se provodnost opisuje Motovim pravilom [2] i proporcionalna je $T^{1/4}$. Na slici 2.2. su prikazane tipične krive temperaturne zavisnosti provodnosti kod amorfног Ge [1].

Postojanje linearnih delova, označenih strelicama, ukazuje na skokovitu provodnost u okolini Fermijevog nivoa. Posle odgreva pri najvišim temperaturama uspostavlja se visokotemperaturska zonska provodnost. Samo pri visokim temperaturama je moguće

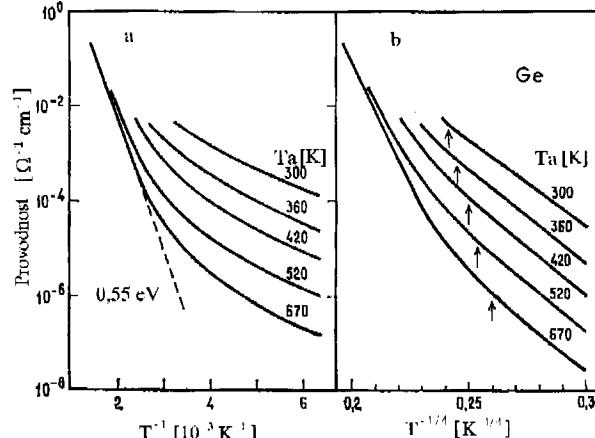
pobuđenje nosilaca u zoni, što je posledica činjenice da se energija aktivacije postepeno približava vrednosti koja je jednaka polovini širine optičke zabranjene zone. Energija



Sl. 2.1.

Slika 2.1. Kriva radijalne raspodele amorfног Ge (1 - mreža od 5-, 6- i 7-članih prstenova uzetih u odnosu 4:9:10, 2 - mreža od 6-članih prstenova, 3 - mreža od prstenova sa neparnim brojem članova)

Slika 2.2. Temperaturna zavisnost staticke provodnosti amorfnih filmova Ge
a) - zavisnost od T^{-1} , b) - zavisnost od $T^{-1/4}$



Sl.2.2.

aktivacije provodnosti u toj oblasti temperatura iznosi za amorfni Ge 0,55 eV. Prepostavlja se da je Fermijev nivo fiksiran oko sredine zabranjene zone, pa je moguće oceniti širinu pukotine pokretljivosti između valentne i provodne zone i ona za amorfni Ge iznosi 1,10 eV.

Taloženje filmova na podlogu pri visokim temperaturama proširuje temperaturni interval u kojem je ostvarljiva zonska provodnost, ali nevelika promena nagiba na grafiku zavisnosti $T^{-1/4}$, koja iz tog proizlazi, ukazuje na to da gustina stanja na E_F ne može biti umanjena pri takvoj obradi više od 5 puta. Tipične vrednosti gustine stanja sistema su $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [1].

2.2. AMORFNI SUMPOR

Za razliku od germanijuma, sumpor je jedan od tri halkogena elementa (S, Se, Te), te poseduje neke specifičnosti vezane za ovu grupu. U literaturi je mnogo više podataka, koji se odnose na amorfni selen, ali od nekih karakteristika amorfног sumpora koji ga izdvajaju od ostalih elemenata može se istaći sledeće:

Zajedno sa sumporom S_8 , za koji su do sada poznate tri različite kristalne strukture, mogu se pokazati još 15 kristalnih modifikacija sa poznatom strukturu; sveukupno su poznate 19 precizno okarakterisanih modifikacija od kojih je većina izgrađena kao molekularna struktura od sumporovih prstenova, npr. S_6 , S_7 , S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{18} i S_{20} . Pri istraživanju

sumporovih rastopa otkriveni su prstenovi sa još većim brojem atoma (do S_{34}) [9, 10]. Smesa niskomolekularnih formi sumpora, koja ne uključuje S_8 , naziva se π -sumporom.

Polimerni sumpor se takođe naziva i plastični ili μ -sumpor i dobija se hlađenjem rastopa zagrejanog do 432.5 K. Plastični sumpor ima vlaknastu strukturu i pri istezanju kristališe. Gustina plastičnog sumpora iznosi 2.01 g/cm^3 . Polimerni sumpor uvek sadrži delove prstenastih molekula [2].

Ako se naglo ohladi rastop ispod 243 K, dobija se polimerni sumpor u staklastoj formi. Temperatura staklenja sumpora jako zavisi od prethodne termoobrade i brzine hlađenja i leži u intervalu od 230 - 250 K. Pri visokom pritisku dobijaju se modifikacije sumpora sa metalnom provodnošću, koja na temperaturi 10 K prelazi u superprovodno stanje [11].

2.3. DIJAGRAM STANJA BINARNIH SISTEMA Ge-S i As-S

Stakla u sistemu Ge-S su postojana na vazduhu. Temperatura staklenja T_g sa povećanjem sadržaja Ge raste od -40°C (za čist sumpor) do 300°C (za sastav koji sadrži 30 atomskih % Ge) [12].

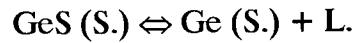
Stakla se dobijaju iz elementarnih komponenti visoke čistoće metodom vakuumne sinteze na temperaturi $900-1000^\circ\text{C}$. Staklasti GeS se može dobiti uduvavanjem rastopa GeS pod pritiskom argona u kapilaru koja se hlađi vodom. Na termogramu ovakvog GeS primećeni su efekt stakljenja ($\sim 300^\circ\text{C}$), egzoefekt kristalizacije ($\sim 310^\circ\text{C}$) i efekt topljenja. Prema podacima sa DTA, u saglasnosti sa dijagramom stanja, uočene su tri oblasti formiranja stakla GeS_x ; sa malom sposobnošću formiranja stakla u intervalu $1.00 \leq x \leq 1.10$, sa višom sposobnošću formiranja stakla u intervalu $1.10 \leq x \leq 2.20$, dok za vrednosti $2 \leq x \leq 9$ stakla se formiraju relativno lako [13].

Pri proučavanju svojstava stakala u sistemu $\text{GeS}-\text{GeS}_2$, Feljc [14] je utvrdio najveću sklonost ka formiranju stakla sastava Ge_2S_3 . Svoje rezultate on interpretira na osnovu prepostavke o postojanju jedinjenja Ge_2S_3 u neperiodičnoj rešetki, tj. u staklastom stanju, mada takvo jedinjenje u kristalnom stanju nije nađeno.

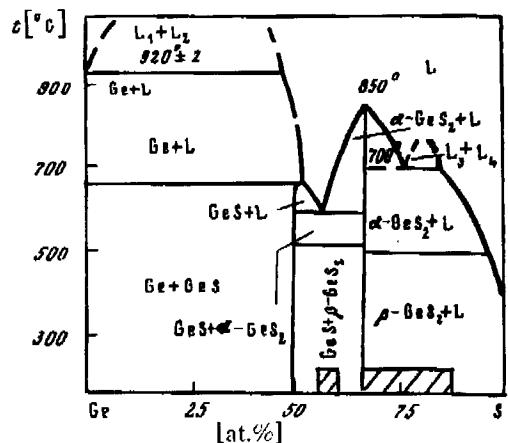
U sistemu Ge-S, nađena su dva jedinjenja GeS i GeS_2 koja se tope na 665 i 840°C respektivno. Na 590°C u GeS se dešava fazni prelaz u čvrstom stanju.

Na slici 2.3. je dat dijagram stanja sistema Ge-S [15].

GeS se topi na $658 \pm 5^\circ\text{C}$ po reakciji



GeS_2 je izložen polimorfnoj transformaciji na 520°C sa strane GeS i na $497 \pm 3^\circ\text{C}$ sa strane S . GeS_2 postoji u nekoliko polimorfnih modifikacija što se vidi sa slike 2.3. (α - GeS_2 - visokotemperaturna modifikacija, β - GeS_2 - niskotemperaturna modifikacija, γ - GeS_2 , δ - GeS_2).

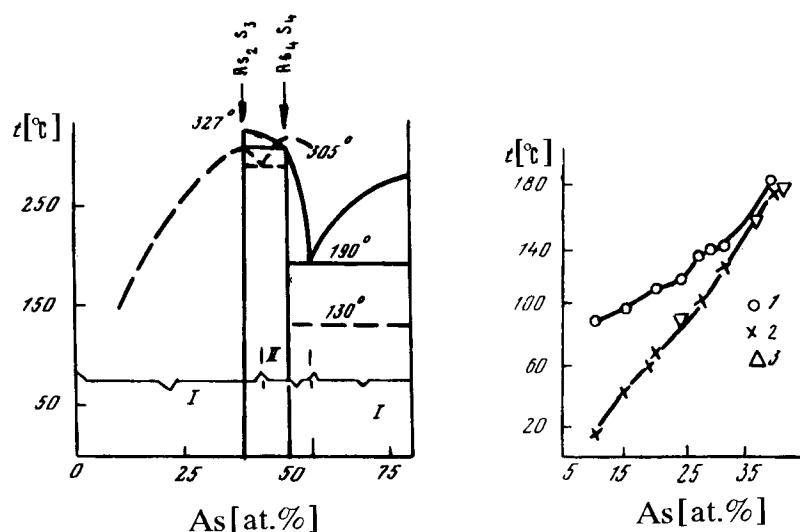


Slika 2.3. Dijagram stanja sistema Ge-S

Verovatno je postojanje stakala u sistemu Ge-S, povezano s tim, što se GeS_2 pojavljuje kao kristalohemski analog jednoj od modifikacija SiO_2 , a sumpor može postojati u amorfnom stanju, obrazujući lanac [13].

U sistemu As-S je poznato 4 jedinjenja: As_2S_3 , As_4S_4 , As_2S_5 i As_4S_3 od kojih se As_2S_3 i As_4S_4 javljaju u prirodi u vidu minerala auripigmenta i realgara, a As_4S_3 se javlja u prirodi kao mineral dimorfit [13].

Na slici 2.4. je prikazan dijagram stanja u sistemu As-S. Može se uočiti da postoje dve oblasti u kojima je mogućno dobiti staklo.



Sl. 2.4.

Sl. 2.5.

Slika 2.4. Dijagram stanja i formiranje stakla u sistemu As-S [13]

I - staklo, II - kristali

Slika 2.5. Zavisnost T_g od sastava za stakla sistema As-S [13]

1 - podaci DTA, 2 - podaci viskozimetrije, 3 - podaci dilatometrije

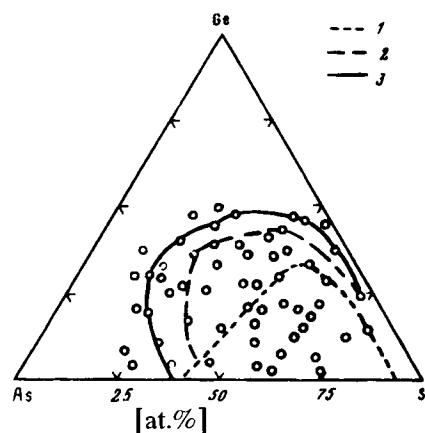
Stakla u sistemu As-S su stabilna u odnosu na dejstvo kiseonika i na vlagu iz vazduha. Neslaganje u vrednostima T_g nadjenih metodama DTA i dilatometrije je najveće za stakla bogata sumporom i smanjuje se približavanjem staklu sastava As_2S_3 (sl. 2.5.).

Pri porastu sadržaja As u staklima povećava se njihova stabilnost prema kristalizaciji. Staklo, koje sadrži 6 at. % As, kristališe na sobnoj temperaturi za 24 časa, sa izdvajanjem sumpora, staklo sastava As_2S_5 ne može kristalisati metodom termičkog odgreva. Stakla u intervalu od 5 do 16 at. % As često kristališu kao rezultat dugotrajnog odgreva na 60°C sa izdvajanjem sumpora. As_2S_3 kristališe potpuno kao rezultat odgreva na 280°C za 30 dana [13].

Stakla druge oblasti formiranja (51 - 66 at. % As) razlikuju se po kristalizacionim sposobnostima [16]. Njihova stabilnost prema kristalizaciji raste sa povećanjem sadržaja As i počev od 56 at. % As oni ne kristališu na sobnoj temperaturi. Stakla, koja sadrže 51 - 56 at. % As kristališu na sobnoj temperaturi za nekoliko časova; ta stakla su plastična na sobnoj temperaturi, njihova vrednost T_g je niža od sobne temperature [13].

2.4. FAZNI DIJAGRAM SISTEMA Ge-As-S

Formiranje stakla u sistemu Ge-As-S je prvo bilo utvrđeno od strane Gorjunove, Kolomijca i Šiloa [17, 18]. Granice oblasti formiranja stakla je precizirao Miler [19]. Stakla su dobijali od elementarnih komponenti metodom vakuumne sinteze po sledećim režimima: zagrevanje do 850°C , očvršćavanje u vodi (brzina hladjenja $\sim 200^{\circ}/\text{s}$) [17, 19]; zagrevanje do 850°C (pri većem sadržaju sumpora, maksimalna temperatura sinteze je niža) a zatim sporo hladjenje ili očvršćavanje na vazduhu [18]. Na slici 2.6. su prikazane granice oblasti formiranja stakla u sistemu Ge-As-S.



Slika 2.6. Oblast formiranja stakla u sistemu Ge-As-S, 1 - po [17, 18]; 2 - po [19] (sporo hladjenje); 3 - po [19] (očvršćavanje na vazduhu ili u vodi)

Iz položaja oblasti formiranja stakla sistema Ge-As-S u koncentracionom trouglu se vidi da elementarni sumpor, za razliku od selena, ne može formirati staklo. Formiranje stakla u datom sistemu je povezano sa postojanjem kovalentno povezanih sulfidnih formi izmedju atoma arsena i germanijuma.

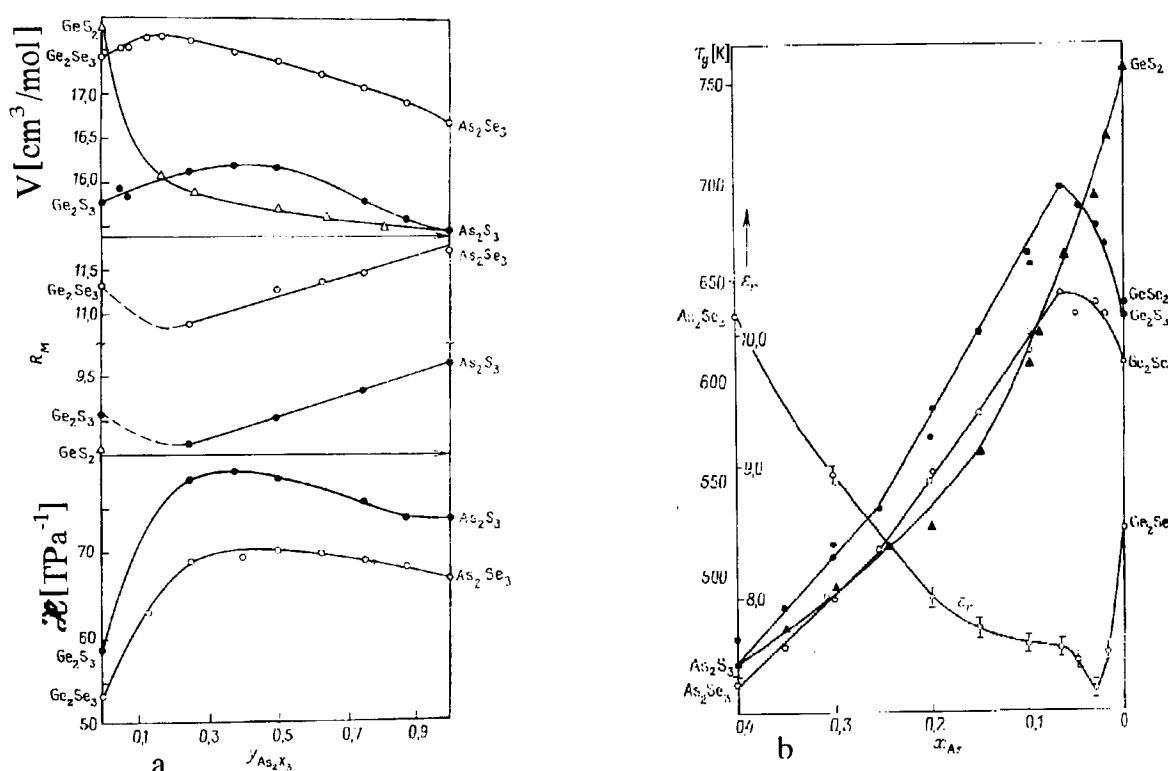
Temperatura stakljenja, koja je nadjena metodom DTA, u sistemu Ge-As-S se povećava sa sadržajem Ge od 150°C (za stakla sastava $\text{Ge}_5\text{As}_{45}\text{S}_{50}$), do 430°C (za stakla sastava GeAsS) [13].

Oblast stabilnih stakala u sistemu Ge-As-S nije velika. Za stakla bogata sumporom karakteristična je tendencija ka raslojavanju, ka formiranju šupljikavih, sundjerastih uzoraka. Za male sadržaje sumpora, rastope karakteriše velika sklonost ka kristalizaciji. U sastavima

sa značajnim sadržajem arsena, istovremeno sa formiranjem staklastog rastopa može se vršiti i izdvajanje kristala arsena. Za svaki sastav ovih stakala neophodno je utvrditi najpogodniji režim sinteze i hladjenja. Najlakše se dobijaju staklasti rastopi sa malim sadržajem arsena i sumpora. Oni se mogu dobiti primenom proizvoljnog režima sinteze. Stakla sistema Ge-As-S su prozračna za vidljivu svetlost i obojena u crveno-narandžaste boje, u zavisnosti od sastava.

Pri određivanju verovatnog strukturno-hemijiskog sastava stakala sistema Ge-As-S, bila je učinjena pretpostavka, da sumpor prvo reaguje sa germanijumom, a potom sa arsenom [20].

Na slici 2.7. su prikazane koncentracione zavisnosti molarne zapremine V , molarne refrakcije R_M i koeficijenta stišljivosti χ , kao i dielektrične permeabilnosti ϵ_r i temperature stakljenja T_g u sistemima Ge-As-S i Ge-As-Se radi potpunije slike.



Slika 2.7. Koncentraciona zavisnost molarne zapremine V , molarne refrakcije R_M i koeficijenta stišljivosti χ za stakla u sistemima $(As_2S_3)_y(Ge_2S_3)_{1-y}$ i $(As_2Se_3)_y(Ge_2Se_3)_{1-y}$ (a) i dielektrične permeabilnosti ϵ_r u sistemima $As_2Se_3-Ge_2Se_3$ i T_g u sistemima $As_2S_3-Ge_2S_3$, $As_2S_3-GeS_2$ i $As_2Se_3-GeSe_2$ (b)

Oštar pad molarne zapremine, koji se može uočiti, pri prelazu od staklastog GeS_2 ka staklu As_2S_3 je posledica strukturno-hemijiskih karakteristika ovih jedinjenja, dok se odstupanje od linearnosti na preseku Ge_2X_3 - As_2X_3 interpretira preko određene oksido-redukcione reakcije [2].

III. UTICAJ TEMPERATURE NA FIZIČKA SVOJSTVA STAKALA

3.1. OPTIČKE OSOBINE

Treba istaći da se halkogenidna poluprovodnička stakla (HPS) karakterišu visokim indeksom prelamanja. Ispitivanja halkogenidnih stakala su pokazala da ovi materijali mogu imati indeks prelamanja čak veći od 3, što im daje velike šanse kao osnove za izradu različitih optičkih elemenata. Važna informacija sa praktične tačke gledišta, se može dobiti ispitivanjem disperzije i temperaturne zavisnosti indeksa prelamanja n . Istraživanja složenih halkogenidnih sistema su pokazala da je moguće dobiti stakla sa pozitivnim, negativnim i nepromjenjenim temperaturnim priraštajem u širokoj oblasti temperature.

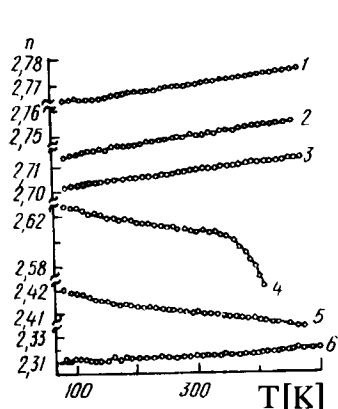
Kao fundamentalna karakteristika materije javlja se i koeficijent polarizacije (polarizabilnost) α , koji zavisi od atomske i elektronske strukture.

Polarizabilnost α , za izotropni materijal, je pri promeni temperature povezana sa početnim α_0 sledećom relacijom:

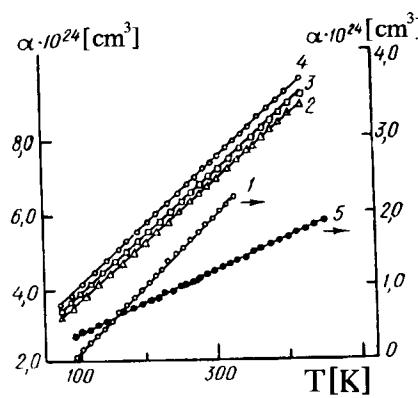
$$\alpha = \alpha_0 (1 + \lambda_0 \gamma T + \tau_0 T) \quad (3.1)$$

gde je λ_0 - Milerov faktor [21], koji karakteriše uticaj izotropne deformacije na α , a $\tau_0 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p$ karakteriše temperaturnu promenu α .

Na slici 3.1. je prikazana zavisnost n (T) za neka binarna HPS, a na slici 3.2. zavisnost α (T).



Sl.3.1.



Sl.3.2.

Slika 3.1. Zavisnost n (T) za $\lambda=3 \mu m$ za As_2Se_3 (1), $As_{0,45}Se_{0,55}$ (2), As_2Se_2 (3), As_2Se_5 (4), As_2S_3 (5), $GeSe_2$ (6).

Slika 3.2. Zavisnost α (T) za As_2S_3 (1), As_2Se_2 (2), As_2Se_3 (3), $As_{0,45}Se_{0,55}$ (4), $GeSe_2$ (5).

Sva HPS sa izuzetkom As_2S_3 i As_2Se_5 karakteriše pozitivan znak dn/dT . Veza između dn/dT i njegovog znaka određena je karakterom hemijske veze i strukture HPS.

Temperatura zavisnost n stakla može se opisati sledećom relacijom [22]:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} [-\gamma + \lambda_0 \gamma + \tau_0] \quad (3.2)$$

gde $\lambda_0 = -(\rho/\alpha) (\partial\alpha/\partial\rho)_T$ i $\tau_0 = (1/\alpha) (\partial\alpha/\partial T)_\rho$ karakterišu deformacioni i temperaturni efekt promene polarizabilnosti α respektivno, ρ je gustina, a γ - koeficijent zapreminskog širenja. Temperaturni porast ρ može se opisati formulom $\rho = \rho_0/(1 + \gamma T)$.

U opštem slučaju, promena indeksa prelamanja sa temperaturom se može prikazati kao [23]:

$$\frac{1}{n^3} \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} - 3 \frac{1}{I} \frac{\Delta I}{\Delta T} \right) \quad (3.3)$$

gde je R - molarna refrakcija i $\Delta I/I\Delta T$ - temperaturni koeficijent linearne polarizacije atoma materijala i on je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale [24]. Drugi član doprinosi promeni indeksa prelamanja usled izmene gustine materijala sa temperaturom. Zato, u zavisnosti od sastava, HPS mogu imati pozitivnu, negativnu ili nultu vrednost $\Delta n/\Delta T$ [25].

U vezi sa mogućnošću praktične primene stakla sistema Ge-As-S kao aktivnih i pasivnih elemenata u optoelektronskim uređajima treba da se zna informacija o karakteristici termotalasne aberacije W_T koja pokazuje promenu optičke talasne dužine pri promeni temperature za jedan stepen. Termotalasna aberacija je data formulom:

$$W_T = \frac{dn}{dT} + \alpha_L (n - 1) \quad (3.4)$$

gde je α_L - koeficijent linearne polarizacije i on je jednak $\alpha_L = \gamma/3$. Minimalna vrednost W_T je karakteristična za stakla sa nultom vrednošću dn/dT .

U halkogenidnim staklima je, na nižim temperaturama, zapažena i fotoluminescencija. Luminescentni spektar je u obliku široke apsorpcione trake (nekoliko desetina eV), nema finu strukturu i leži u oblasti energija gde odsustvuje optička apsorpcija. Njegov maksimum je pri energiji približno jednakoj aktivacionoj energiji provodljivosti, tj. približno polovini širine zabranjene zone. Zavisnost intenziteta luminescencije od temperature je veoma izražena. Povećanje intenziteta, pri promeni temperature od sobne do temperature tečnog helijuma, iznosi do nekoliko redova veličine.

Neosporni eksperimentalni rezultati su ukazali na visoku transparenciju kod halkogenidnih stakala u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra. Dugotalasnu granicu intervala optičke propustljivosti izaziva apsorpcija vezana za kombinovane i složene oscilacije (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja. U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva se apsorpcionom

granicom i odgovara optičkoj širini zabranjene zone [2]. U oblasti apsorpcione granice, koeficijent apsorpcije α je povezan sa energijom fotona $\hbar\omega$ preko tzv. Urbahovog pravila

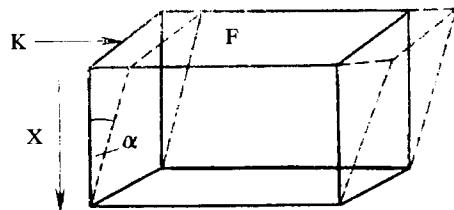
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[-\frac{\gamma'(E_g^0 - \hbar\omega)}{kT}\right] \quad (3.5)$$

gde je γ' - konstanta, E_g^0 - optička širina zabranjene zone, a α_0 odgovara koeficijentu apsorpcije pri $\hbar\omega = E_g^0$.

3.2. MEHANIČKE OSOBINE

Kao što je poznato, u teoriji elastičnosti pod deformacijom se podrazumeva svaka izmena međusobnog rasporeda čestica čvrstog tela koja nastaje delovanjem spoljašnjih sila ili usled promene temperature.

Pod dejstvom spoljašnjih sila kod stakala se mogu zapaziti elastične deformacije. Na primer, pod dejstvom tangencijalnog napona smicanja $S_G = K/F$, dolazi do uglovne deformacije (sl.3.3.), gde je K - sila koja deluje na telo, a F - površina preseka.



Slika 3.3. Uticaj tangencijalnog napona $S_G = K/F$ na čvrsto telo

Staklasto telo pod dejstvom sila koje izazivaju deformaciju, menja svoj oblik toliko, koliko je dozvoljeno uslovima elastične deformacije; kada na telo prestane dejstvo spoljašnjeg napona, ono će se ponovo vratiti u svoj prvobitni oblik. Za moduo elastičnosti pri uvijanju (savijanju) ili za moduo smicanja važi pravilo $\alpha = (1/G)S_G$. Moduo istezanja G je povezan sa Jungovim modulom $E = (1/\Delta l)S_E$ i adijabatskim koeficijentom stišljivosti γ [2].

$$E = 2G(1 + \mu); \quad \gamma = 3(1 - 2\mu)/E \quad (3.6)$$

gde je S_E - napon sabijanja ili napon istezanja, a $\mu = \Delta d / d : \Delta l/l$ - Poasonov koeficijent.

Zavisnost elastičnog napona od vremena može se izraziti relacijom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dS_G}{dt} \quad (3.7)$$

i može se reći da se čvrsta tela podvrgavaju Hukovom zakonu.

U slučaju plastične deformacije staklastih čvrstih tela, tangencijalni napon smicanja S_G je proporcionalan gradijentu brzine, s kojom se sloj materije pomera jedan u odnosu na drugi u pravcu x (sl.3.3.); ove parametre povezuje dinamička viskoznost:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{S_G}{\eta} \quad (3.8)$$

Ova relacija se odnosi na njutnovsku tečnost [2].

Izjednačavanjem relacija (3.7) i (3.8) dobija se izraz za brzinu deformacije $d\theta/dt$, odakle sledi diferencijalna jednačina za viskozne elastične tečnosti (Maksvelova jednačina)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dS_G}{dt} + \frac{S_G}{\eta}; \quad \frac{dS_G}{dt} = G \frac{d\theta}{dt} - \frac{S_G}{\eta/G} \quad (3.9)$$

Promena u vremenu napona smicanja dS_G/dt je proporcionalna brzini deformacije $d\theta/dt$.

Pri stalnoj deformaciji ($d\theta/dt=0$)

$$\frac{dS_G}{dt} = -\frac{S_G}{\tau}; \quad S_G = S'_G \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.10)$$

gde je $\tau=\eta/G$ - vreme relaksacije, tj. pri $t=\tau$, $S_G=S'_G/e$ gde je $e=2,71828$. Pri strogo konstantnoj promeni deformacije u vremenu ($d\theta/dt=\text{const}$) iz jednačine (3.9) dobija se jednačina (3.8), tj. dolazi do stacionarnog toka njutnovske tečnosti.

Pri povišenju temperature čvrstog tela dolazi do toplotnog širenja. Stavljući da je dužina čvrstog tela na temperaturi 0°C jednaka L_0 , dobija se, kao što je poznato, da povećanje dužine tela ΔL pri njegovom zagrevanju do temperature T iznosi:

$$\Delta L = \alpha_L L_0 T \quad (3.11)$$

gde je α_L - koeficijent linearog toplotnog širenja čvrstog tela. Odatle, dužina tela L_T na temperaturi T biće jednaka:

$$L_T = L_0 + \Delta L = L_0(1 + \alpha_L T) \quad (3.12)$$

tj. dužina čvrstog tela raste linearno s temperaturom.

Od mehaničkih osobina ovde treba istaći još i čvrstoću (mehaničku otpornost).

Kao poseban tip mehaničke otpornosti materijala izdvaja se tvrdoća. Kod stakala se najčešće meri mikrotvrdoća. Uobičajeno je da se ovaj parametar određuje iz traga koji pri utiskivanju u staklo ostavlja dijamantska piramida ili kuglica. Brojne vrednosti mikrotvrdoće zavise od kvaliteta pripremljene površine i od dužine vremenskog intervala pri utiskivanju. Generalno se može reći da je mikrotvrdoća stakla složena funkcija, ali da relativno slabo zavisi od sastava i da se praktično u graničnom slučaju menja najviše za faktor dva [31]. Međutim, kod halkogenida je nešto drugačija situacija jer je upadljiva razlika između maksimalnih i

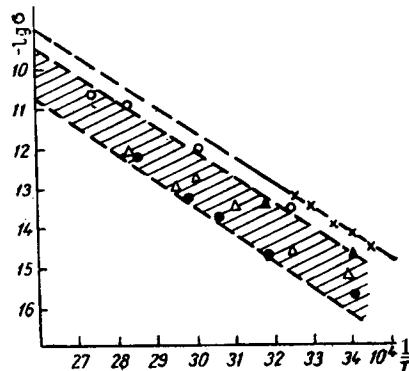
minimalnih vrednosti u datom sistemu. Za sistem koji se ovde ispituje, Ge-As-S, mikrotvrdoća se nalazi u intervalu $(110 - 230) \cdot 10^7$ [Pa] [32].

3.3. ELEKTRIČNE OSOBINE

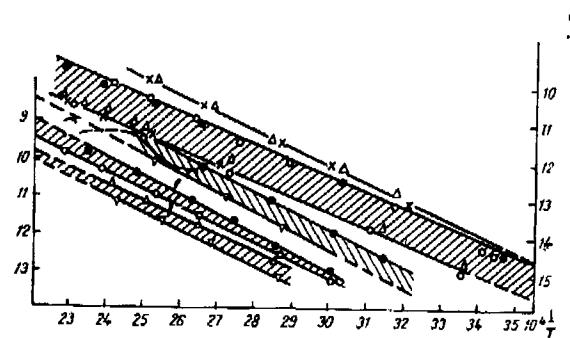
U staklima koja sadrže jone metala, prenos nanelektrisanja se ostvaruje obično katjonima što dovodi do promene strukturne mreže stakla. Broj prenesenih jona alkalnih metala i drugih jednovalentnih jona je praktično jednak jedinici; dvovalentni katjoni su mnogo manje pokretljivi [2].

Za razliku od kristalnih poluprovodnika, stakla mogu imati skoro sasvim proizvoljno odabране sastave. Kao što je već pomenuto, kod staklastih poluprovodnika veza između atoma je prvenstveno kovalentna. Pri zameni komponenata u staklu nekim analognim elementima iz periodnog sistema, u saglasnosti sa promenom karaktera hemijske veze, može se pratiti i zakonitost promene elektroprovodnosti.

Rezultati merenja temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti kod binarnih stakala (pr. As-S) su prikazani na slici 3.4.



Sl.3.4.



Sl.3.5.

Slika 3.4. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla u sistemu As-S [20]

Slika 3.5. Temperaturna zavisnost elektroprovodnosti stakla u sistemu As-Ge-S [20]

Ispitivanje elektroprovodnosti i drugih fizičko-hemijskih osobina trokomponentnih staklastih legura je pokazalo da se i kod trokomponentnih sistema kao i kod binarnih, vidi zakonitost promene parametara elektroprovodnosti i drugih fizičko - hemijskih osobina pri zameni svake komponente njihovim analognim elementima iz periodnog sistema [20].

Rezultati merenja temperaturne zavisnosti elektroprovodnosti nekih stakala u sistemu As-Ge-S su prikazani na slici 3.5.

Sa slike se vidi da u eksperimentalnim podacima elektroprovodnosti sledi značajno odstupanje. To je uslovljeno velikom osetljivošću elektroprovodnosti u odnosu na termičku predistoriju stakla različitih rastopa. Manje oštiri nagib se uočava za usrednjene vrednosti veličina energije aktivacije elektroprovodnosti [20].

Kako je mogućnost merenja elektroprovodnosti pri niskim temperaturama ograničena karakterom stakala sa velikim otporom, za takva merenja su najpogodnija stakla koja sadrže telur, koja su niskootporna. Gornja temperaturna granica merenja elektroprovodnosti je

obično ograničena temperaturom stakljenja T_g , iznad koje, kako je poznato, počinje razmekšavanje i kristalizacija stakla.

U zavisnosti od tipa prenosa naelektrisanja, odn. mehanizma provodenja, postoje različite zavisnosti provodnosti od temperature.

Ako je reč o prenosu naelektrisanja kod jednosmernih struja po delokalizovanim stanjima u provodnoj zoni ($E > E_C$) i u valentnoj zoni ($E < E_V$), tada se provodljivost povećava sa temperaturom po sledećem zakonu:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (3.13)$$

gde je σ_{\min} - "minimalna metalska provodljivost" [3], $E_\sigma = E_C - E_F$ (ili $E_F - E_V$) - energija aktivacije.

Ako se vrši preskok nosilaca među lokalizovanim stanjima u repovima zona karakterističnim za amorfne poluprovodnike ($E_C - E_A$) i ($E_B - E_V$), tada provodljivost putem skoka σ_1 ima oblik [3]

$$\sigma_1 = \sigma'_{01} \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W_1}{kT}\right) \quad (3.14)$$

gde je W_1 - aktivaciona energija skoka pri čemu σ'_{01} slabo zavisi od temperature.

Ako se vrši preskok nosilaca među lokalizovanim stanjima koja leže u zonama blizu Fermijevog nivoa, tada temperaturska zavisnost provodljivosti putem skoka na Fermijevom nivou ima oblik [3]

$$\sigma_2 = \sigma'_{02} \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) \quad (3.15)$$

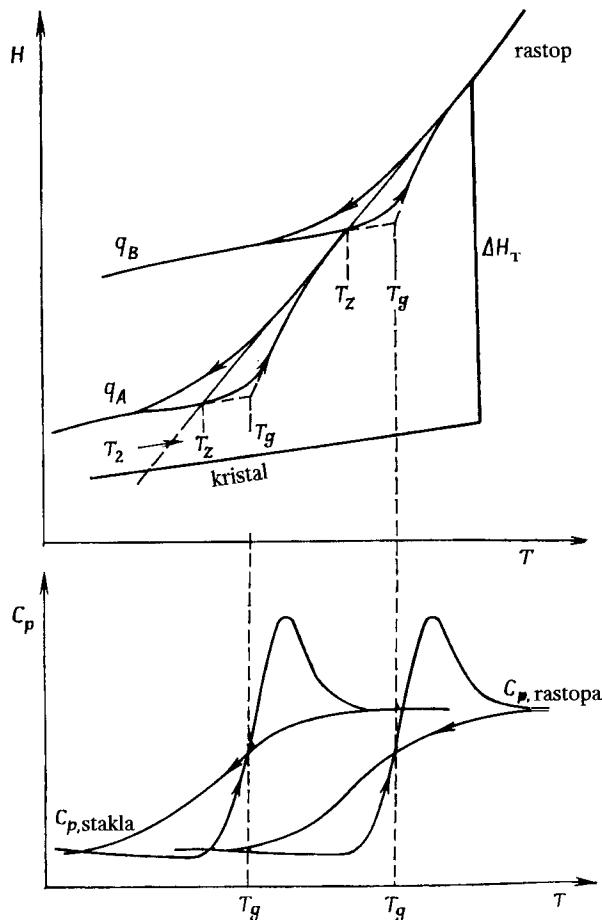
gde je W_2 - aktivaciona energija skoka. Ako se preskoci medju bližim susedima ne javljaju, pri dovoljno niskoj temperaturi može se očekivati provodljivost putem skoka promenljive dužine

$$\sigma'_2 = \sigma'_{02} \exp(BT^{-1/4}) \quad (3.16)$$

3.4. NEKE OSTALE FIZIČKE OSOBINE

Pri hlađenju rastopa iz kojih se formira staklo, sistem u oblasti pothlađenja se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži. Pothlađen rastop je metastabilan u odnosu na kristalni sastav (sl.3.6.). U intervalu temperature stakljenja strukturalna relaksacija se "zamrzava". Pothlađeni rastop prelazi u staklasti sastav, tj. staklo je takođe metastabilno u odnosu na pothlađeni rastop [2].

Na slici 3.6. je $q_B > q_A$ (q - brzina hlađenja i zagrevanja), T_g - temperatuta stakljenja, T_z - temperatuta zamrzavanja.



Slika 3.6. Temperaturna zavisnost entalpije H i toplotnog kapaciteta C_p pri direktnom i inverznom prelazu rastop - staklo

Proces formiranja stakla se može opisati relacijom, koja je analogna diferencijalnoj jednačini (3.9):

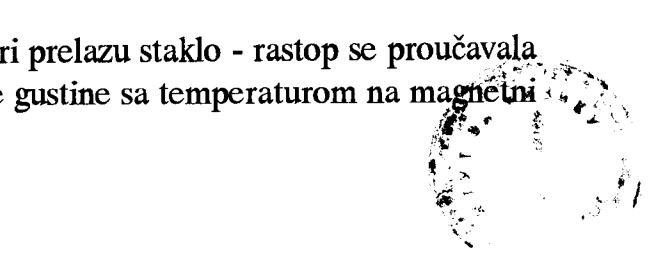
$$\frac{d\Delta H}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\Delta H}{\tau} \quad (3.17)$$

Temperaturska zavisnost viskoznosti ima oblik :

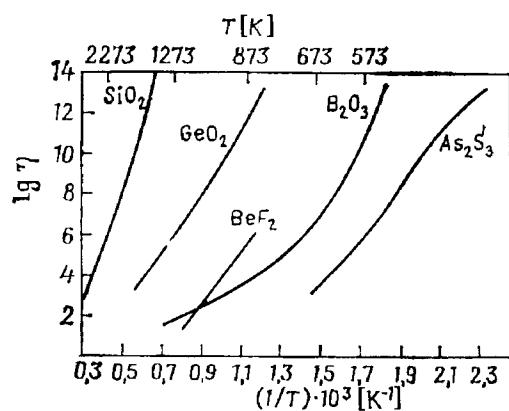
$$\eta = \eta_0 e^{E_\eta / RT} \quad (3.18)$$

gde je E_η - energija aktivacije viskozne struje. Neki primeri su prikazani na slici 3.7.

Temperaturna zavisnost magnetnog susceptibiliteta pri prelazu staklo - rastop se proučavala na sastavu As_2S_3 [26]. Za isključenje uticaja promene gustine sa temperaturom na magnetni



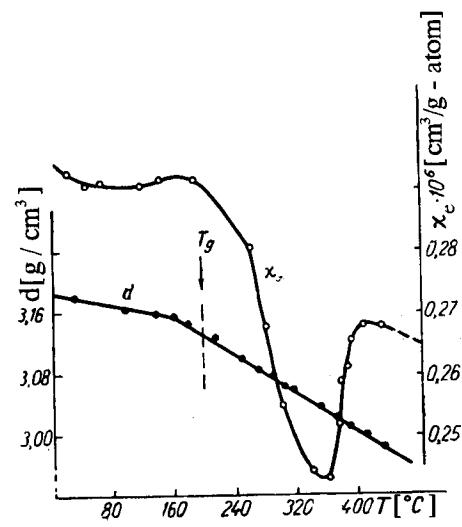
susceptibilitet, izvršeno je merenje gustine stakla As_2S_3 u intervalu temperatura od sobne do 430°C , što dozvoljava izračunavanje specifičnog magnetnog susceptibiliteta. Gustina As_2S_3



Sl.3.7.

Slika 3.7. Temperaturna zavisnost viskoznosti za nekoliko staklastih jedinjenja

Slika 3.8. Temperaturna zavisnost gustine i specifičnog magnetnog susceptibiliteta As_2S_3



Sl.3.8.

pri porastu temperature od sobne do T_g monotono opada (sl. 3.8.). Iznad T_g ugao nagiba zavisnosti gustine od temperature raste 3.4 puta u poređenju sa čvrstim stanjem.

IV. DILATOMETRIJSKA ISPITIVANJA STAKALA U SISTEMU Ge-As-S

4.1. METODIKA MERENJA

Dilatometrija (termomehanička analiza) spada u metode termičke analize. Ova metoda u osnovi predstavlja određivanje promene dužine uzorka u funkciji temperature. Međutim, analizom ovog efekta se mogu odrediti i temperatura razmekšavanja, temperatura staklenja, deformacija pri zagrevanju pod opterećenjem, moduo elastičnosti i niz drugih parametara. Ispitivanja mogu da se vrše u intervalu od sasvim niskih temperatura pa do 1500°C .

Promena linearne dimenzije uzorka u zavisnosti od temperature se obično izražava u obliku

$$\ell = \ell_0 (1 + \alpha T) \quad (4.1)$$

gde je ℓ - dužina uzorka na temperaturi T , ℓ_0 - dužina uzorka na temperaturi 0°C , T - temperatura u $[^{\circ}\text{C}]$, α - linearni koeficijent temperaturnog širenja ispitivanog materijala. Ako se jednačina (4.1) diferencira po vremenu t , dobija se

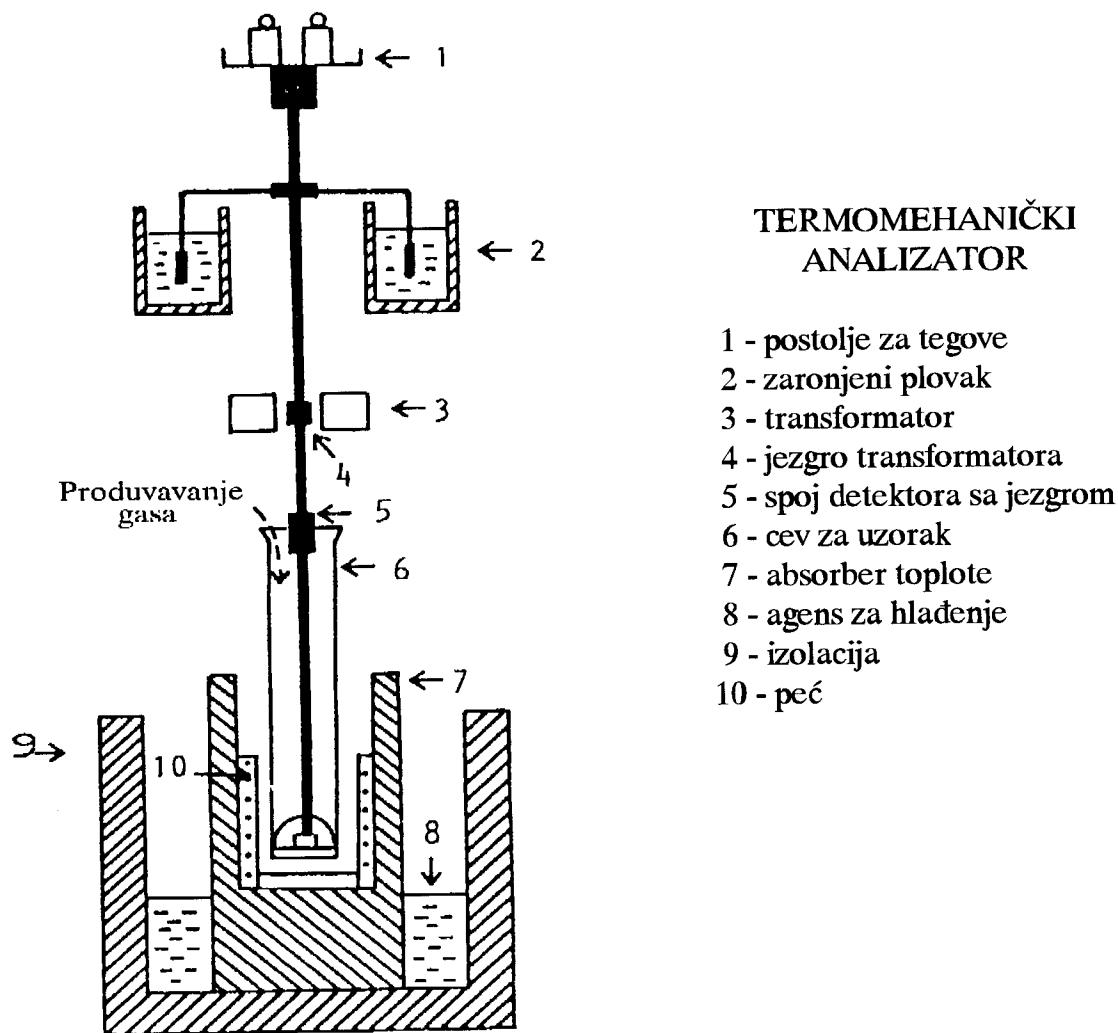
$$\frac{d\ell}{dt} = \ell_0 \alpha \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (4.2)$$

gde je dT/dt - brzina zagrevanja.

Iz jednačine (4.1) se vidi da je $\ell = \ell(T)$ prava linija čiji nagib odgovara koeficijentu toplotnog širenja. Međutim, ako u ispitivanom temperaturnom intervalu postoji fazni prelaz, linearna zavisnost se gubi, što posebno ilustrativno pokazuje diferencijalna dilatometrija (DTD), to jest, diferencijalna termomehanička analiza (DTMA). Pri odgovarajućem kalibriranju, koeficijent α se može neposredno odrediti sa TD krive.

Na slici 4.1. je prikazan jedan od standardnih termomehaničkih analizatora. Pri merenju izmena dimenzija uzorka, on se postavlja na platformu kvarcne cevi. Odgovarajući kvarcni detektor je spojen sa jezgrom linearog diferencijalnog transformatora. Pri ma kakvoj promeni položaja jezgra menja se izlazni napon transformatora što se pisačem registruje. Detektorski sistem se oslanja na plastični plovak koji je učvršćen na vertikalnoj osi i potpuno zaronjen u tečnost velike gustine čime se obezbeđuje da stvarno opterećenje na uzorak uopšte ne zavisi od položaja detektora.

Savremeni uredaji za termičku analizu različitih proizvodača opreme su najčešće potpuno automatizovani i opremljeni kompjuterom tako da registruju i pamte sve izvedene eksperimente. Kompjuterski vođen proces merenja i obrada rezultata koja sledi, omogućuju da se dobije kompletan karakterizacija termomehaničkih osobnosti ispitivanog uzorka.



Slika 4.1. Šema termomehaničkog analizatora

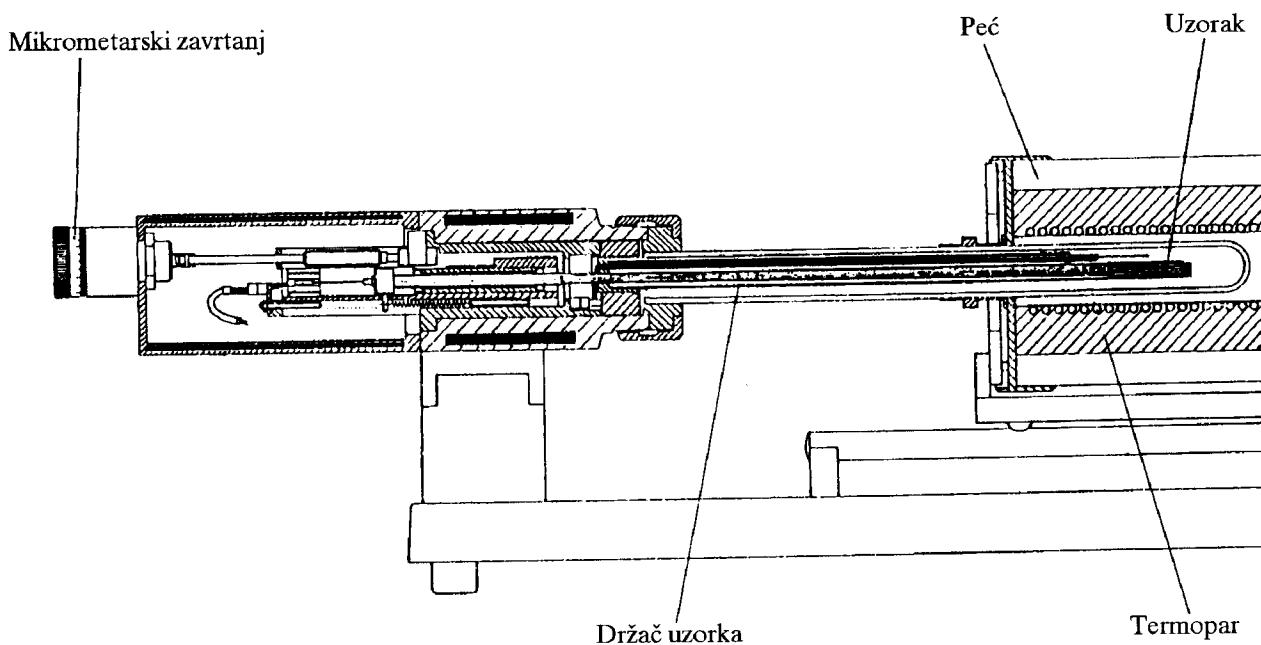
Dilatometrijska merenja u ovom radu su vršena termomehaničkim analizatorom TMA 7 "Perkin-Elmer". On ima sledeće karakteristike:

- visine uzoraka koji se ispituju idu od dela milimetra kao minimalne vrednosti, pa do 19 mm što je maksimalna vrednost
- osetljivost pomeranja sonde je 3 nm
- opterećenja kojom merna sonda deluje na uzorak mogu da idu i do 2500 mN
- tačnost definisanja temperature je $\pm 2^{\circ}\text{C}$
- temperaturni opseg merenja ide od -180°C do 1000°C
- brzine grejanja ili hlađenja se kreću u intervalu od 0.1 do $100^{\circ}/\text{min}$ (sa korakom od $0.1^{\circ}/\text{min}$)
- radna atmosfera (statička ili dinamička) može biti vazduh (što je i najčešći slučaj), azot, kiseonik, CO_2 , argon, helijum ili neki drugi inertni gas
- termopar je hromel - alumel
- sonda za ekspanziju je od kvarcnog stakla, cilindričnog tipa (šipka), prečnika 3.66 mm

Pri merenju je brzina grejanja iznosila $2^{\circ}/\text{min}$, a hlađenje peći je ostvarivano vodom. Merenja su vršena sa opterećenjem merne sonde od 10 mN i od 100 mN.

Pre početka merenja izvršena je odgovarajuća priprema amorfnih uzoraka tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$, odnosno oni su mehanički obrađeni u obliku planparalelnih pločica različitih dimenzija (početne visine su 9,163, 7,431 i 2,556 mm za uzorke sa $x=5, 10, 15$ respektivno), a zatim su polirani prahom Al_2O_3 različitog stepena granulacije zrna (260 - 28 μm).

Na slici 4.2. data je šema jednog savremenog dilatometrijskog sistema

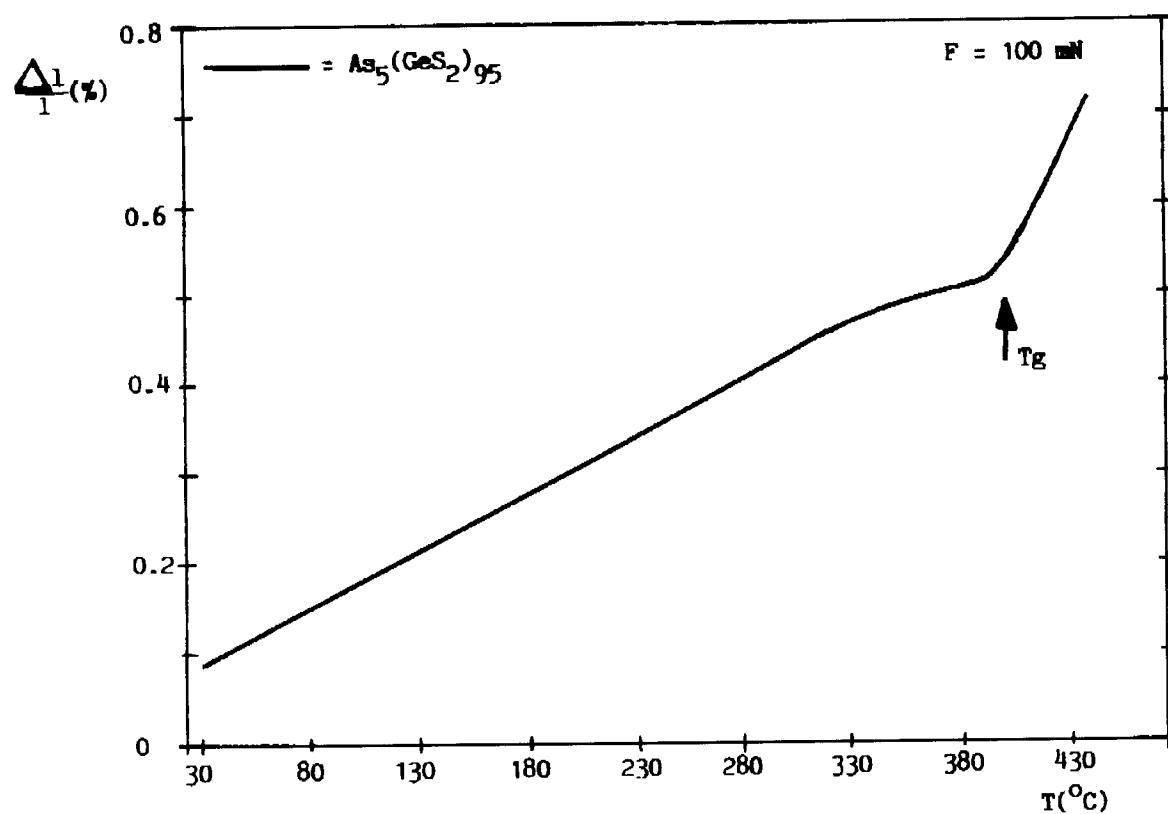


Slika 4.2. Šema savremenog dilatometra

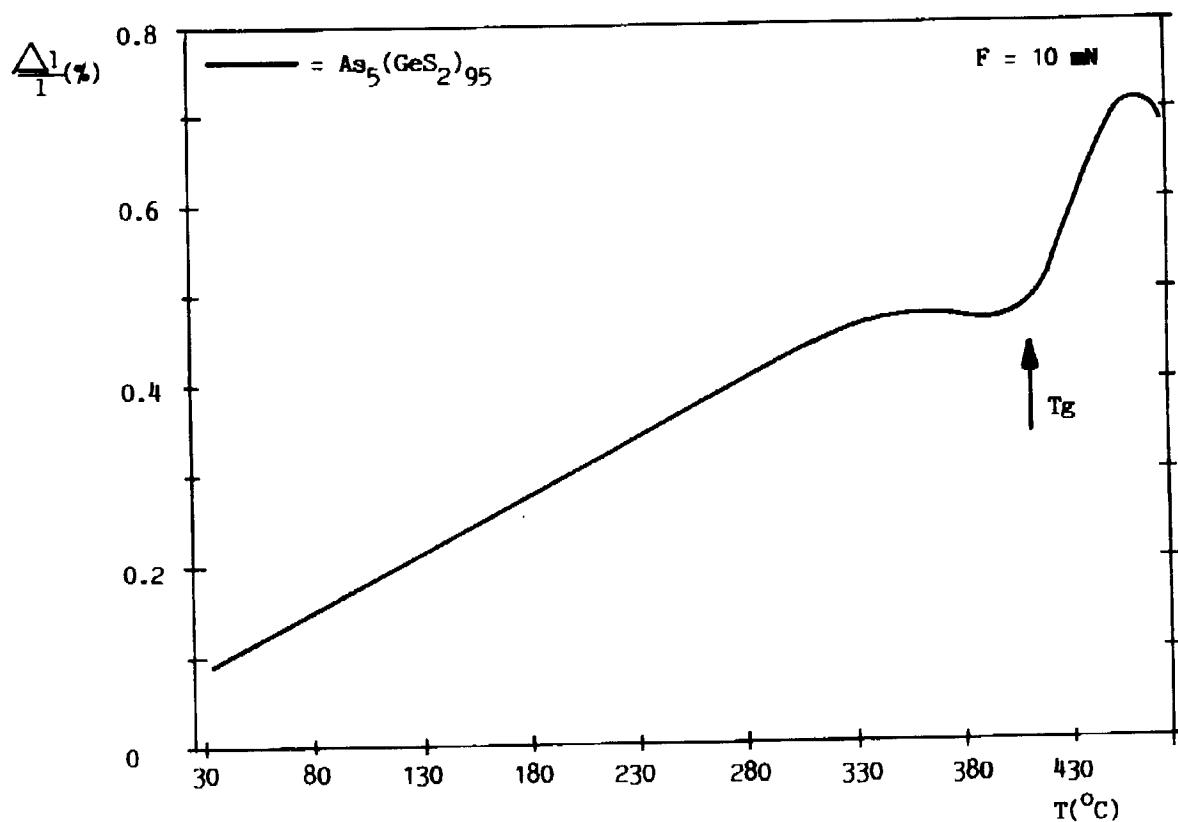
4.2. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

U cilju iznalaženja nekih bitnih termičkih karakteristika kao što su temperatura razmekšavanja T_g , linearni koeficijent termičkog širenja u oblasti čvrstog i u oblasti viskoznoplastičnog stanja, izvršena su dilatometrijska i derivatografska merenja amorfnih uzoraka tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ gde je $x=5, 10, 15$. Zbog relativne složenosti sistema, kao i činjenice da do sada nisu ispitivane termičke karakteristike istog, ukazala se potreba da se izvrše što kompletnejša termička ispitivanja datog trokomponentnog amornog sistema.

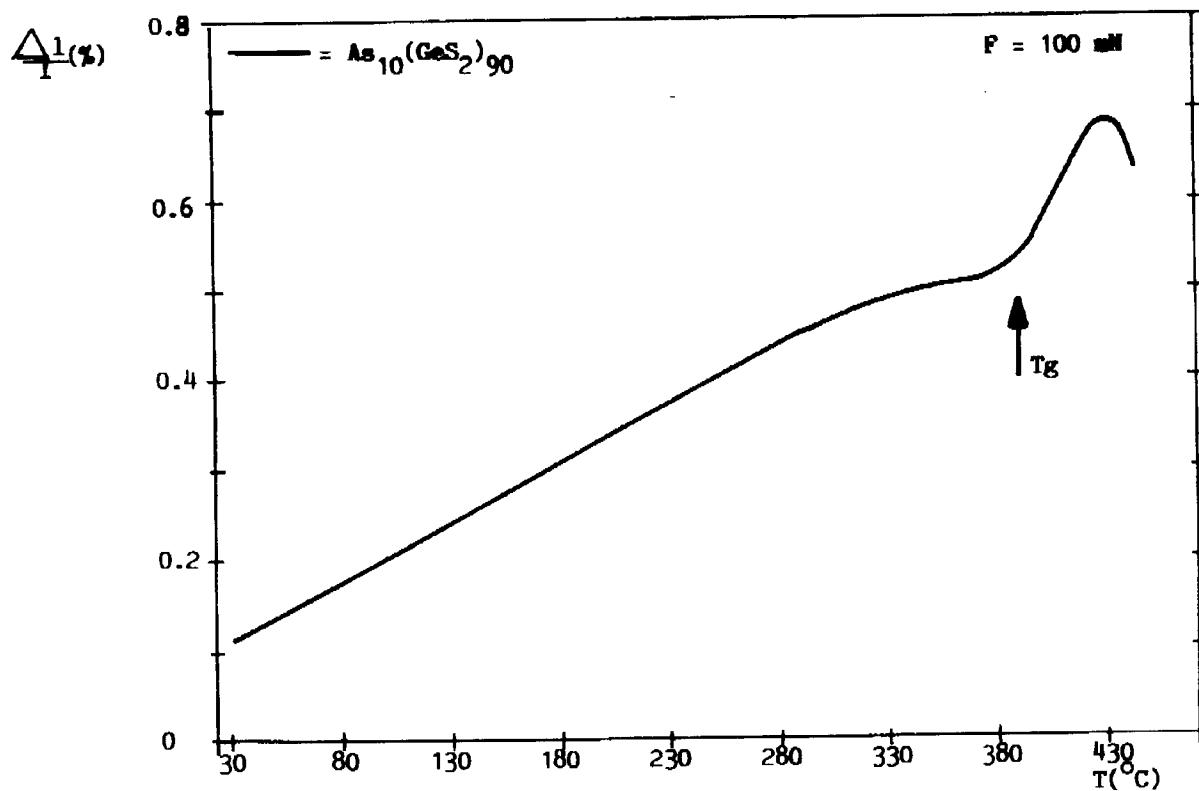
Na slikama 4.3 - 4.8. su prikazani rezultati dilatometrijskih ispitivanja pomoću termomehaničkog analizatora TMA 7 "Perkin-Elmer". Merenja su izvršena u temperaturskom intervalu, od sobne temperature do temperature početka deformacije. Prikazani rezultati se odnose na uzorke sastava $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$, $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$ i $(\text{GeS}_2)_{85}\text{As}_{15}$.



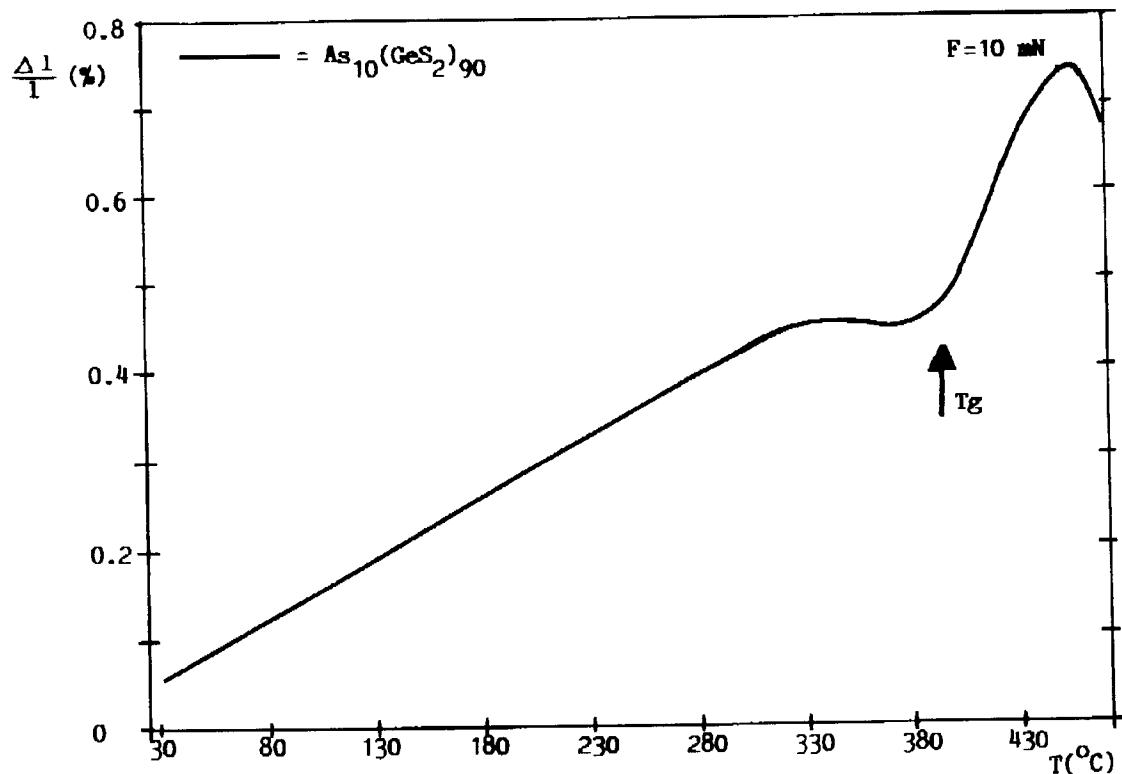
Slika 4.3. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$ pri opterećenju sonde od 100 mN



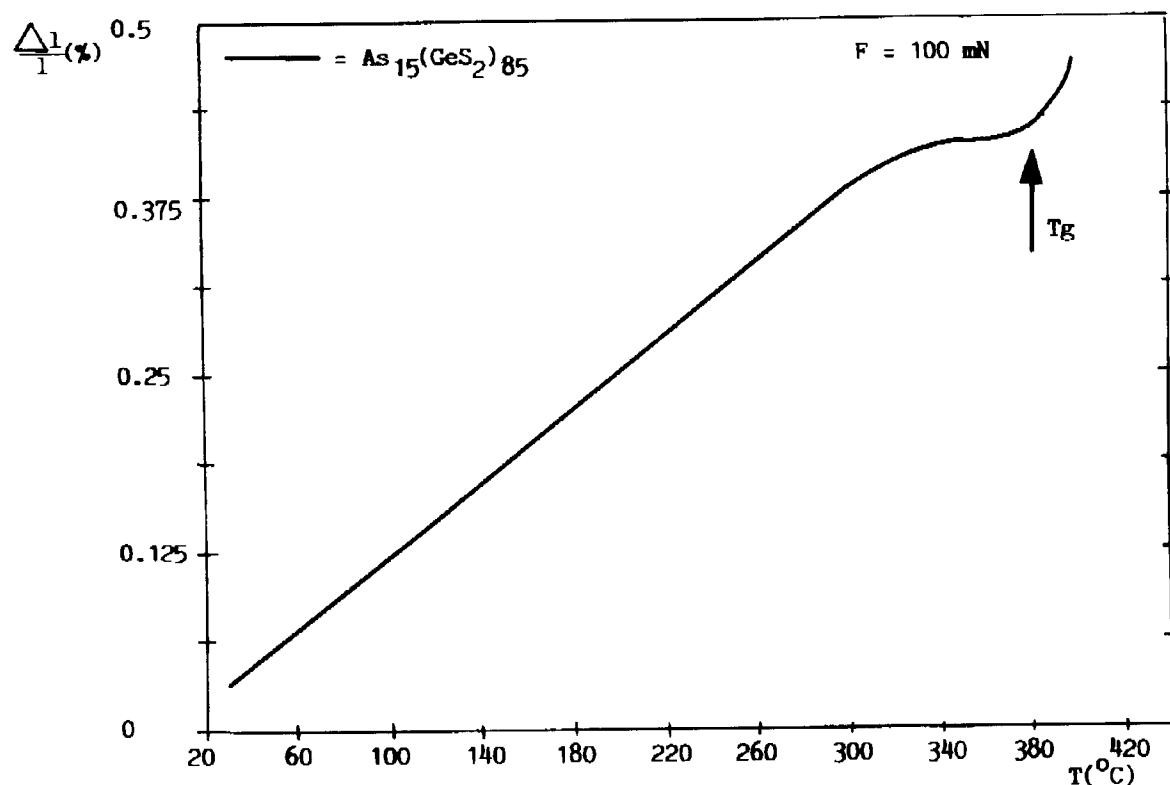
Slika 4.4. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$ pri opterećenju sonde od 10 mN



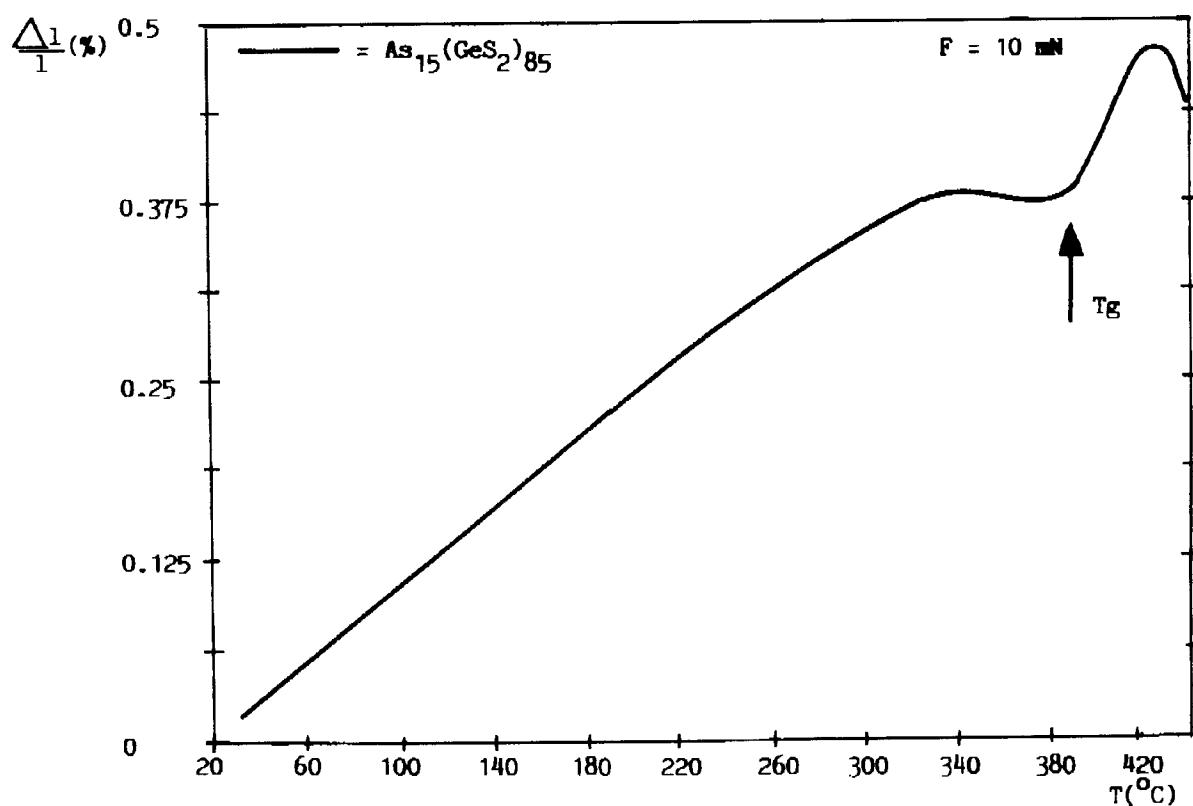
Slika 4.5. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$ pri opterećenju sonde od 100 mN



Slika 4.6. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$ pri opterećenju sonde od 10 mN



Slika 4.7. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{85}\text{As}_{15}$ pri opterećenju sonde od 100 mN



Slika 4.8. Temperaturska zavisnost relativne promene dužine za uzorak $(\text{GeS}_2)_{85}\text{As}_{15}$ pri opterećenju sonde od 10 mN

V. DERIVATOGRAFSKO ISPITIVANJE STAKALA $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$

5.1. METODIKA MERENJA

Pod termičkom analizom podrazumevaju se metode u kojima se ispituje bilo kakav fizički parametar sistema u zavisnosti od temperature. Osnovne metode termičke analize koje imaju najširu primenu su: termogravimetrija i diferencijalno-termička analiza.

Diferencijalno-termička analiza (DTA) zasniva se na upoređivanju termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala. Parametar koji se registruje kod DTA je razlika temperature između ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se zagrevaju ili hlađe pri istim uslovima, sa konstantnom brzinom ipak, nešto različita promena temperature ispitivanog uzorka pri zagrevanju ili hlađenju u odnosu na temperaturu referentnog materijala uslovljena je promenom entalpije usled odvijanja nekog procesa u ispitivanom uzorku.

Ovi procesi mogu da budu sledeći: fazne transformacije, topljenje, promena kristalne strukture, ključanje, isparavanje, reakcije dehidratacije, disocijacije, oksidacije, redukcije, razaranje kristalne rešetke i drugo. Ove transformacije praćene su oslobođanjem (egzotermne promene) ili apsorbovanjem (endotermne promene) toplote, a najčešće i promenom težine polaznog materijala.

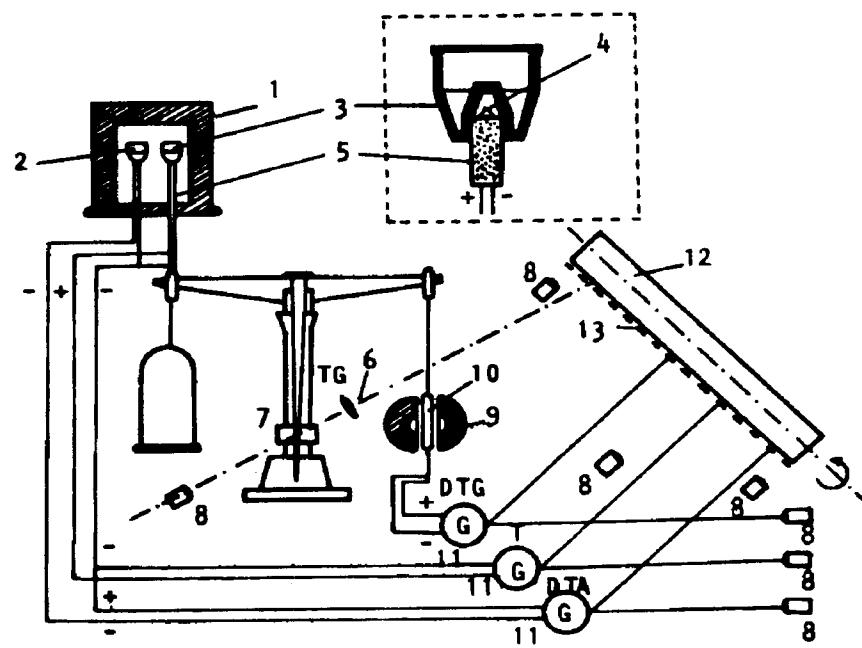
Većina teorijskih razmatranja koja su vezana za diferencijalno-termičku analizu (DTA) odnose se na iznalaženje veza između parametara uzorka i površine DTA pika (kod kvantitativnih određivanja) i temperature na kojoj se javlja maksimum na DTA krivoj (kod kvalitativnih određivanja).

Termogravimetrija (TG) omogućava praćenje promene mase uzorka sa povišenjem temperature. Na bazi izmene mase, moguće je utvrditi i tačne procentne odnose komponenti, kao i stehiometrijske odnose konstituenata u jedinjenjima.

U cilju bolje rezolucije i interpretacije promena koje prate termičku analizu, korisno je TG krivu diferencirati. Često dosta nejasna kriva linija TG analize, prevedena je na DTG krivu, koja svojim ekstremima jasno ukazuje na temperature na kojima se odigravaju procesi koji se detektuju.

Svoju punu efikasnost DTA, TG i DTG imaju tek u zajedničkoj, i ukoliko je to moguće, paralelnoj primeni. Mađarski istraživači L. Erdey, F. Paulik i J. Paulik konstruisali su poznati termoanalitički uređaj derivatograf, pomoću kojeg je moguće sa jedinstvenim uzorkom ispitati promenu težine, brzinu te promene i entalpijske promene u zavisnosti od temperature. Derivatograf je šematski prikazan na slici 5.1.

Po isteku snimanja na derivatografu dobija se integralna derivatografska slika. Na slici se pored DTA, TG i DTG krivih nalazi i kriva T koja služi za utvrđivanje tačne temperature u ispitivanom uzorku.



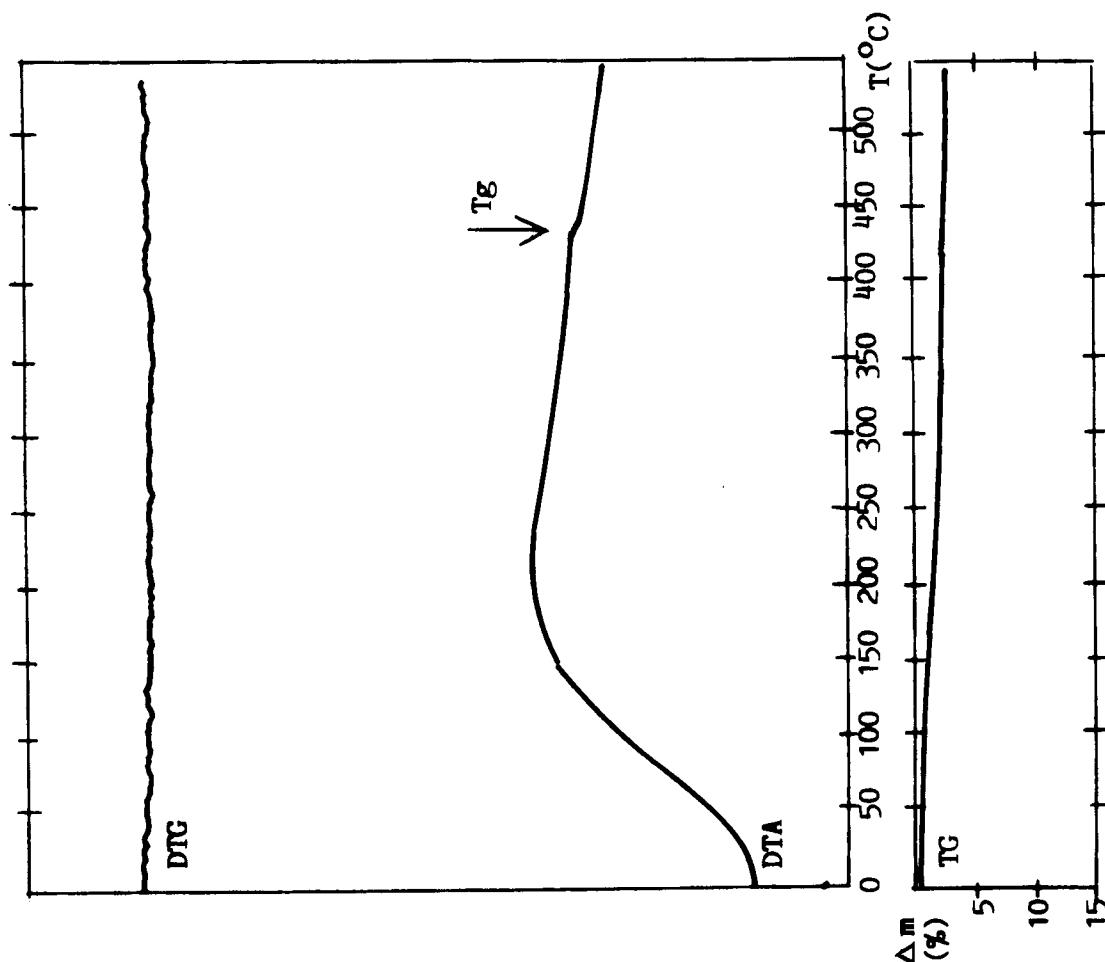
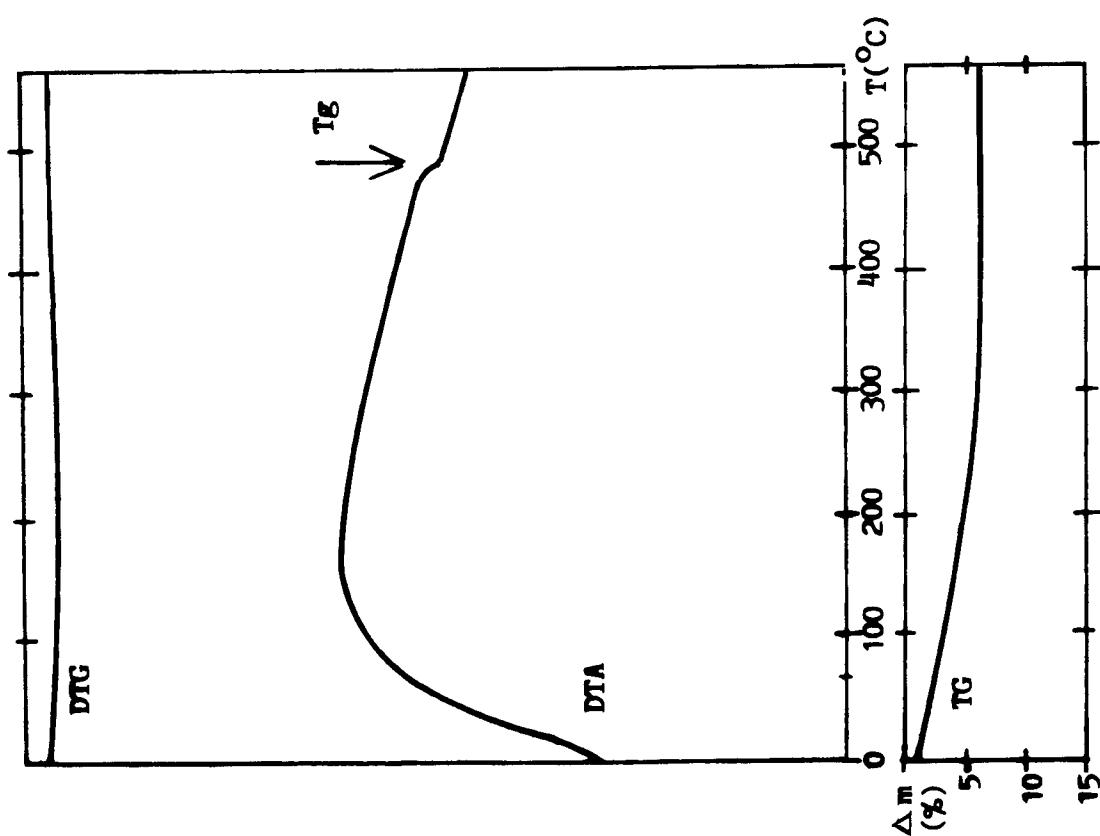
- | | |
|---------------------------------|--|
| 1 - peć | 8 - lampa |
| 2 - tigl sa inertnom supstancom | 9 - magnet |
| 3 - tigl sa uzorkom | 10 - kalem |
| 4 - termo par | 11 - galvanometar |
| 5 - porcelanska šipka | 12 - doboš |
| 6 - sočivo | 13 - uređaj za špartanje skala na fotopapiru |
| 7 - pukotina | |

Slika 5.1. Šematski prikaz konstrukcije derivatografa

5.2. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

U cilju određivanja temperature razmekšavanja i drugih karakterističnih tačaka, stakla ispitivanog sistema podvrgnuta su i merenjima na derivatografu.

Na slikama 5.2. i 5.3. su prikazani rezultati derivatografske analize pomoću Paulik-Paulik-Erdey aparature. Merenja su izvršena u širokom temperaturskom intervalu, od sobne temperature do 600°C . Analiza je radjena u otkrivenim keramičkim tiglovima i u atmosferi vazduha. Kao standard je korišćen Al_2O_3 . Brzina grejanja za uzorak $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$ je iznosila $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a za uzorak $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Uzorak je za ovo ispitivanje pre početka merenja sprašen.

Slika 5.3. DTA, TG i DTG krive za $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$ Slika 5.2. DTA, TG i DTG krive za $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$

VI. DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

Krive koje su dobijene iz dilatometrijskih merenja su prikazane na slikama 4.3. - 4.8.. Merenje temperaturskog koeficijenta širenja amorfnih uzoraka može poslužiti i kao metoda za određivanje temperature razmekšavanja. Temperatura razmekšavanja Tg se eksperimentalno određuje kao naročita tačka na krivama koji predstavljaju temperaturne promene nekih fizičkih veličina (u ovom slučaju linearног izduženja).

Merenja termičkog širenja od sobne temperature do temperature pri kojoj dolazi do promene oblika uzorka pod dejstvom sopstvene težine, pokazuju različit nagib prave, relativne promene dužine $\Delta l / l$ u funkciji temperature. Zavisnost relativne promene dužine uzorka od temperature je linearна i ima manji nagib do početka razmekšavanja, odnosno koeficijent linearног širenja α ima manju vrednost do Tg, a od Tg veću.

Merenja termičkog širenja uzorka ispitivanog sistema su vršena sa dva različita opterećenja merne sonde ($F=100 \text{ mN}$ i $F=10 \text{ mN}$).

Dilatacione krive prikazane na slikama 4.3. - 4.8. omogućile su da se odrede vrednosti linearног koeficijenta širenja α_1 do temperature razmekšavanja, kao i koeficijenta α_2 za vrednosti temperature iznad ove karakteristične tačke ispitivanih stakala, kao i vrednosti temperature razmekšavanja Tg.

U tabeli VI - 1 prikazani su rezultati dobijeni pri opterećenju sonde od 100 mN (sa slika 4.3., 4.5. i 4.7.), a u tabeli VI - 2 za opterećenje sonde od 10 mN (sa slika 4.4., 4.6. i 4.8.).

Tabela VI - 1

Linearni koeficijenti širenja α_1 ($T < T_g$) i α_2 ($T > T_g$) i temperatura razmekšavanja Tg stakala tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ ($F=100 \text{ mN}$)

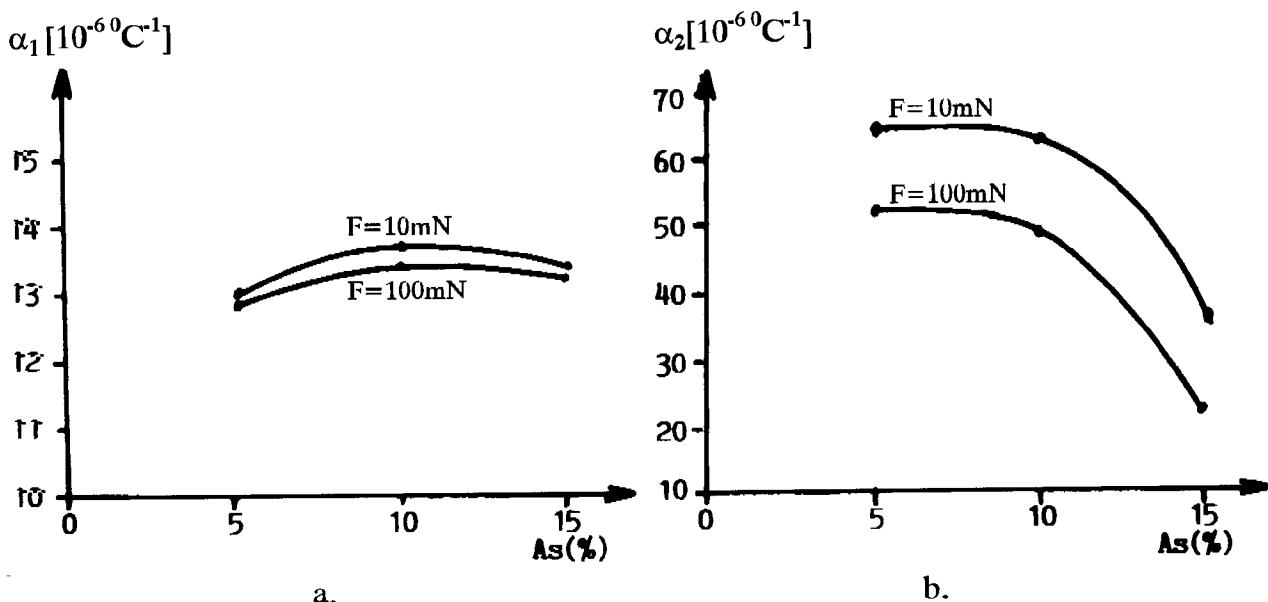
Uzorak	$\alpha_1 [10^{-6} \text{ C}^{-1}]$	$\alpha_2 [10^{-6} \text{ C}^{-1}]$	Tg [$^{\circ}\text{C}$]
$(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$	12.8 ± 0.2	52 ± 3	401
$(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$	13.4 ± 0.2	49 ± 2	390
$(\text{GeS}_2)_{85}\text{As}_{15}$	13.2 ± 0.2	23 ± 1	381

Tabela VI - 2

Linearni koeficijenti širenja α_1 ($T < T_g$) i α_2 ($T > T_g$) i temperatura razmekšavanja Tg stakala tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ ($F=10 \text{ mN}$)

Uzorak	$\alpha_1 [10^{-6} \text{ C}^{-1}]$	$\alpha_2 [10^{-6} \text{ C}^{-1}]$	Tg [$^{\circ}\text{C}$]
$(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$	12.9 ± 0.2	63 ± 3	413
$(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$	13.7 ± 0.2	63 ± 3	394.6
$(\text{GeS}_2)_{85}\text{As}_{15}$	13.4 ± 0.2	39.5 ± 2.0	390.8

Zavisnost linearne koeficijente širenja α_1 ($T < T_g$) i α_2 ($T > T_g$) od sadržaja arsena u staklima u čvrstom i viskoznoplastičnom za oba slučaja je prikazana na slici 6.1.



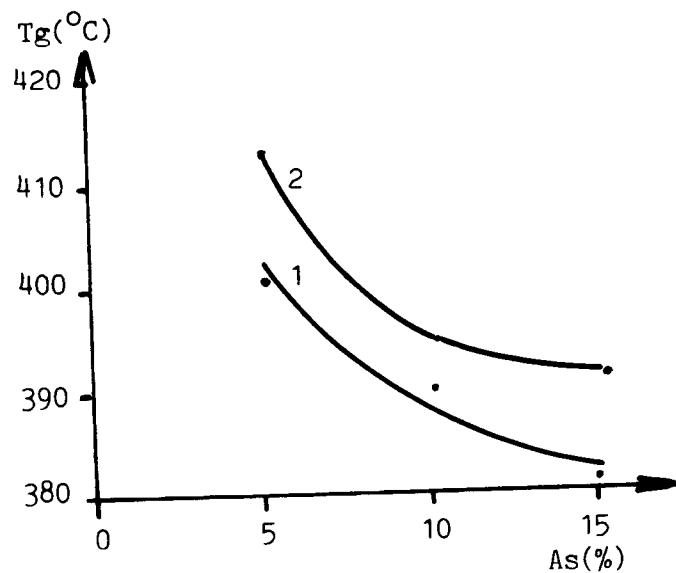
Slika 6.1. Zavisnost promene linearne koeficijente termičkog širenja za čvrsto stanje α_1 (a) i viskozno plastično stanje α_2 (b) od sadržaja As u staklima tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$

Sa ovog grafika se vidi da u oba slučaja linearni koeficijent širenja α_1 prolazi kroz maksimalnu vrednost za $x=10$, a zatim neznatno opada. Linearni koeficijent širenja α_2 , koji je osetljiviji, praktično se ne menja za slučajeve kada u datim uzorcima sadržaj As iznosu do 8 %, što znači da povećanje sadržaja As do te vrednosti praktično ne utiče na linearni koeficijent termičkog širenja u viskoznoplastičnom stanju. Već sa daljim povećanjem sadržaja As, uočava se osetan pad za α_2 . Ovu grafičku zavisnost promene α od sadržaja As u staklima treba uzeti uslovno zbog malog broja tačaka.

Povećanje linearne koeficijente širenja u viskoznoplastičnom stanju u odnosu na vrednost koeficijenta u staklastom stanju je očekivano i u saglasnosti je sa nizom podataka iz literature [3, 20]. Naime, poznato je da stabilna stakla imaju fazni prelaz II reda na temperaturi transformacije T_g . Taj prelaz u procesu razmekšavanja je najčešće praćen porastom toplotnog kapaciteta i upravo koeficijenta termičkog širenja, s obzirom da prilikom date transformacije nastaju nova stanja sa drugim energijama atomskih konfiguracija.

Takođe se može grafički prikazati i zavisnost temperature razmekšavanja T_g od sadržaja arsena u staklima tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ (sl. 6.2.)

Sa slike 6.2. se može uočiti da sa povećanjem sadržaja As, temperatura razmekšavanja opada. Kod svih tri uzorka se vidi da smanjenjem opterećenja sonde na uzorak, temperatura razmekšavanja se povećava, odnosno proces razmekšavanja se dešava na višim temperaturama.



Slika 6.2. Zavisnost temperature razmekšavanja T_g od sadržaja As u staklima tipa $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ (1 - podaci iz tabele VI - 1; 2 - podaci iz tabele VI - 2)

Sa DTA krive za uzorak $(\text{GeS}_2)_{95}\text{As}_5$ (sl. 5.2.) se uočava interval razmekšavanja i kreće se u granicama od oko 480 $^{\circ}\text{C}$ pa do 530 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura razmekšavanja detektovana ovom metodom iznosi oko 515 $^{\circ}\text{C}$.

Sa slike 5.3. se vidi da je za sastav $(\text{GeS}_2)_{90}\text{As}_{10}$ interval razmekšavanja u granicama od oko 400 $^{\circ}\text{C}$ do 470 $^{\circ}\text{C}$, dok temperatura razmekšavanja iznosi oko 445 $^{\circ}\text{C}$. Takode se uočava da sa porastom sadržaja As, temperatura razmekšavanja T_g opada što je konstatovano i kod dilatometrijskih ispitivanja.

VII. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitivana tri uzorka stakala iz halkogenidnog sistema $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{As}_x$ sa ciljem da se utvrdi uticaj uvođenja arsena na neke termofizičke karakteristike materijala. Izvršena su kompleksna termička ispitivanja pomoću dilatometra "Perkin - Elmer" TMA 7 i derivatografa "Paulik - Paulik - Erdey" MOM 1000.

Dilatacione krive su omogućile da se odrede vrednosti koeficijenta širenja do i posle temperature razmekšavanja. Vrednosti temperature razmekšavanja T_g određene su kao tačke preseka ekstrapoliranih linearnih delova funkcionalne zavisnosti relativne promene dužine od temperature. Rezultati su pokazali da je u procesu razmekšavanja došlo do značajnog porasta koeficijenta termičkog širenja. Naime, koeficijent α_1 ($T < T_g$) je pri opterećenju sonde od 100 mN imao vrednosti $(12.8 \pm 0.2, 13.4 \pm 0.2 \text{ i } 13.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ za uzorke sa $x=5, 10, 15$ at. % As, a koeficijent α_2 ($T > T_g$) je imao vrednosti $(59 \pm 3, 49 \pm 2 \text{ i } 23 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ za iste uzorke, dok su pri opterećenju sonde od 10 mN te vrednosti bile $(12.9 \pm 0.2, 13.7 \pm 0.2 \text{ i } 13.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, odnosno $(63 \pm 3, 63 \pm 3 \text{ i } 39.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Detektovana izmena ovog fizičkog parametra je očekivana s obzirom da sva stabilna stakla na temperaturi transformacije imaju fazni prelaz II reda koji je, između ostalog, praćen porastom koeficijenta širenja.

Obe korišćene metode (TMA i DTA) su omogućile da se odrede temperature razmekšavanja ispitivanih stakala. Vrednosti dobijene sa dilatometrijskih krivi su nešto niže od detektovanih vrednosti na krivama diferencijalne termičke analize. Ali, poznato je da za razliku od temperature topljenja kristala, temperatura razmekšavanja nekristalnih materijala je veličina koja se ne može dovoljno pouzdano odrediti i zavisi kako od brzine zagrevanja ili hlađenja, tako i od primenjene metode za njenu detekciju.

VIII. LITERATURA

- [1]. М. Бродски, Аморфные полупроводники, издательство "Мир", Москва, 1982.
- [2]. А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, издательство "Мир", Москва, 1986.
- [3]. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, издательство "Мир", Москва, 1974.
- [4]. N.J. Shevhik, W. Paul, J. Non - Cryst. Solids, 8 - 10, 381 (1972).
- [5]. J. F. Graczyk, P. Chaudhari, Phys. Rev. Lett., 17, 299 (1975).
- [6]. P. Steinhardt, R. Alben, D. Weaire, J. Non - Cryst. Solids, 15, 199 (1974).
- [7]. G. A. N. Connell, R. J. Temkin, Phys. Rev., B9, 5323 (1974).
- [8]. D. Beeman, B. L. Bobbs, Phys. Rev., B12, 1399 (1975).
- [9]. R. Steudel, H. - J. Mäusle, Angew. Chem., 91, 165 (1979).
- [10]. R. Steudel, Z. Anorg. Aug. Chem., 478, 139, 156, 177 (1981).
- [11]. Е. Н. Яковлев, - Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 369, 390.
- [12]. Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi, Glass - forming regions and structure of glasses in the system Ge - S. - J. Amer. Ceram. Soc., 1969, vol. 52, N 11, p. 626 - 627.
- [13]. Г. З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах, издательство "Наука", Москва, 1984.
- [14]. A. Feltz, О соединениях, известных до сих пор только в непериодических системах. В кн.: Аморфные полупроводники 1974. Reinhardsbrunn, Acad. Wissenschaft. DDR, 1974, с. 113 - 122.
- [15]. W. Viaenne, H. Moh, The condensed germanium - sulfur system. - Neuses Jb. Mineral. Monatsh, 1970, bd. 6, s. 283 - 285.
- [16]. A. Hruby, A study of glass - forming ability and phase diagram of the arsenic - sulfur system. - J. Non - Cryst. Solids, 1978, vol. 28, N 1, p. 139 - 142.
- [17]. Б. Т. Коломиец, М. А. Горюнова, В. П. Шило, Стеклообразное состояние в халькогенидах. В кн.: Стеклообразное состояние. М. ; Л. : Изд - БО АН СССР, 1960, с. 456 - 460.
- [18]. Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, В. П. Шило, Стеклообразные полупроводники, 9. Стеклообразование в сложных халькогенидах на основе сульфида и селенида мышьяка . - ФТГ, 1960, т. 2., № 2, с. 280 - 283.
- [19]. Р. Л. Мюллер, Г. М. Орлова, В. Н. Тимофеева, Т. И. Терновая, Границы стеклообразования у системы мышьяк - сера - германий. - Вестн. ЛГУ, Физика и химия, 1962, № 22, вып. 4, с. 146 - 150.
- [20]. З. У. Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, издательство Ленинградского университета, 1971.
- [21]. С. С. Бацанов, структурная рефрактометрия. - М. : Высш. шк., 1976. - 303 с.
- [22]. И. И. Расола, И. И. Шпак, Термооптические свойства стекол системы Ge - As - S, ФХС, 1991, том 17, № 6, с. 949 - 951.
- [23]. A. R. Hilton, C. E. Jones, The thermal change in the nondisperzive index of optical materials, Appl. Optics, Vol. 9, 9, 1513 - 1517 (1967).

- [24]. Ю. И. Уханов, оптические свойства полупроводников, изд. "Наука", Москва, 1977.
- [25]. Miladin I. Avramov, Doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
- [26]. Н. А. Новоселова, С. К. Новоселов, Л. А. Байдаков, Неорганические материалы, 6, (9), 1704, 1970.
- [27]. В. В. Соболев, А. М. Широков, Электронная структура халькогенов, издательство "Наука", Москва, 1988.
- [28]. И. И. Шпак, И. И. Расола, Термооптические свойства и поляризуемость халькогенидных стекол, УФЖ, 1989, том 34, № 3, с. 361 - 364.
- [29]. У. Уэндландт, Термические методы анализа, издательство "Мир", Москва 1978.
- [30]. Živan D. Živković, Bogomir Dobovišek, Diferencijalno termijska analiza - teorija i primena, Bor, 1984.
- [31]. Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, Fizika čvrstog stanja - eksperimentalne vežbe, "Naučna knjiga", Beograd, 1990.
- [32]. А. А. Аппен - Химия стекла, Химия, Ленинград, 1970.
- [33]. Svetlana R. Lukić, Doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.

