



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU

Korelacija između sastava i svojstava amornog As_2S_3 dopiranog bizmutom

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: prof. dr Svetlana Lukić Petrović
Kandidat: mr Mirjana Šiljegović

Novi Sad, 2015 godine.

Rad posvećujem svojim najmilijim,

mami, tati i seki

Koristim priliku da izrazim veliku zahvalnost:

- ♦ **dr Svetlani Lukić Petrović**, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, koja mi je kao šef Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije omogućila da se bavim problematikom iz koje je proistekao ovaj rad, na izuzetnoj savesnosti prilikom pregleda rukopisa i na velikoj pomoći u postupku izvođenja zaključaka,
- ♦ **dr Dragoslavu Petroviću**, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na stručnim i vrlo korisnim sugestijama oko interpretacije eksperimentalnih rezultata koji se odnose na električna merenja,
- ♦ **dr Daliboru Sekuliću**, naučnom saradniku Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na ogromnoj pomoći pri izvođenju eksperimenata vezanih za električna i dielektrična merenja i obradi rezultata koji se na njih odnose, a naročito na konstantnoj raspoloživosti za konsultacije i sugestije i spremnosti da podeli svoje znanje,
- ♦ **dr Goranu Štrbcu**, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na svesrdnoj pomoći u realizaciji merenja termičkih karakteristika,
- ♦ **dr Dragani Štrbac**, docentu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na angažmanu u realizaciji merenja spektralnih osobina,
- ♦ **Milošu Bokorovu**, stručnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na angažmanu u izvedbi SEM merenja,
- ♦ **dr Imreu Gutu**, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i **dr Ljubici Đaćanin**, asistentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći i sugestijama prilikom izvođenja termogravimetrijskih merenja,
- ♦ **dr Zorici Lazarević**, višem naučnom saradniku Instituta za fiziku u Zemunu, na konsultacijama oko interpretacije Raman spektara,
- ♦ **Radenku Kisiću**, kolegi i stručnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na velikom zalaganju pri tehničkoj obradi pojedinih grafika i slika,
- ♦ **dr Fedoru Skubanu**, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pruženoj pomoći pri tehničkoj obradi teksta, a najviše na velikom prijateljstvu i podršci,
- ♦ **dr Tamari Ivetić**, višem naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pruženoj pomoći u postupku konvolucije Raman spektara,
- ♦ kolegama sa **Departmana za sintezu materijala iz Instituta Jozef Stefan iz Ljubljane**, na saradnji tokom realizacije merenja Raman spektara,

Veliko **HVALA** dugujem mojim najdražima, **mojoj porodici**, čija me je neizmerna podrška i ljubav pratila u svim životnim fazama.

mr Mirjana Šiljegović

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Opšte karakteristike amorfno stanja materije	1
1.2. Opšte karakteristike halkogenidnih stakala	3
1.3. Strukturni modeli halkogenidnih stakala	4
2. SINTEZA HALKOGENIDNIH STAKALA SISTEMA $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	9
2.1. Osnovne karakteristike postupka sinteze.....	9
2.2. Opis tehnoloških detalja postupka sinteze stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	9
2.3. Provera amorfnosti sintetisanih stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	11
2.4. Strukturni parametri halkogenidnih stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	16
3. TERMIČKI PROCESI U HALKOGENIDNIM STAKLIMA	23
3.1. Definicija staklastog prelaza	23
3.2. Oblast staklastog prelaza u staklima sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	27
3.3. Kinetika procesa razmekšavanja u staklima sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	33
3.4. Kristalizacija u halkogenidnim staklima	36
3.5. Mogućnosti primene različitih metoda za analizu kinetike kristalizacionih procesu u staklima sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$	42
3.5.1. Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metoda	43
3.5.2. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metoda	46
3.5.3. Metoda Mahadevan-a i saradnika	52
3.5.4. Friedman-ova metoda	57
3.5.5. Metoda Gao i Wang-a	60
3.5.6. Metoda Matusite i saradnika	65
3.6. Termogravimetrijska analiza	70
3.6.1. Termogravimetrijska analiza stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	71
4. MEHANIČKE I TERMOMEHANIČKE OSOBINE HALKOGENIDNIH STAKALA	78
4.1. Mehaničke karakteristike	78
4.1.1. Tvrdoća. Metode određivanja tvrdoće	78
4.1.2. Pile-up efekat (efekat nagomilavanja)	82
4.1.3. Određivanje mikrotvrdoće amorfni halkogenida	84
4.1.4. Rezultati merenja mehaničkih parametara stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	85
4.2. Termomehaničke karakteristike	92
4.2.1. Termičko širenje-opšti pojmovi	92
4.2.2. Termomehaničke karakteristike stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$	93

5. ELEKTRIČNA I DIELEKTRIČNA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH STAKALA	98
5.1. Osnovne karakteristike energetskog spektra amorfnih poluprovodnika	98
5.2. Električna provodljivost u jednosmernom režimu protoka struje	103
5.3. Rezultati merenja <i>DC</i> provodljivosti stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	105
5.4. Ponašanje halkogenidnih stakala u polju naizmenične struje	108
5.5. Modeli <i>AC</i> provodljivosti amorfnih poluprovodnika	111
5.6. Rezultati merenja <i>AC</i> provodljivosti stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	115
5.7. Impedansna spektroskopija	121
5.7.1. Rezultati IS analize za stakla sistema Bi-As ₂ S ₃	124
5.8. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala	131
5.8.1. Rezultati merenja dielektričnih osobina stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	133
6. OPTIČKE I SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE HALKOGENIDNIH STAKALA	148
6.1. Značaj izučavanja optičkih i spektralnih karakteristika halkogenidnih stakala	149
6.2. Spektri transparentije i apsorpcije stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	151
6.3. Indeks prelamanja stakala sistema Bi _x (As ₂ S ₃) _{100-x}	159
6.4. Disperziona analiza indeksa prelamanja stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	160
6.4. 1. Cauchy-ev disperzioni model	160
6.4. 2. Sellmeir-ov disperzioni model	162
6.4. 3. Disperzioni model Wemple i DiDomenico-a	164
6.5. Nelinearni efekti u halkogenidnim staklima	166
6.6. Raman spektroskopija	173
6.6.1. Teorijsko razmatranje nastanka Raman spektara	173
6.6.2. Primena teorije grupa u analizi Raman spektara	177
6.6.3. Raman spektri stakala sistema Bi-As ₂ S ₃	179
7. ZAKLJUČAK	185
8. LITERATURA	***

1. UVOD

1.1. Opšte karakteristike amornog stanja materije

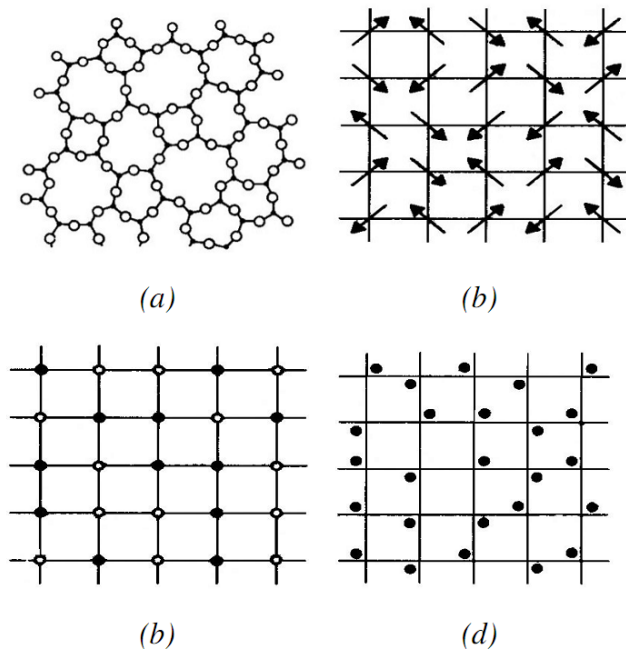
Opšte je poznato da amorfne materijale karakteriše neuređenost u aranžmanu njihovih strukturnih elemenata. Pritom se kao referentno stanje u odnosu na koje se definiše ova neuređenost uzima kristalna struktura, što ne znači da svaki amorfni materijal mora imati i analognu kristalnu formu. Stoga je uobičajeno da se pri definisanju pojam amornosti pre vezuje za izostanak odgovarajućih strukturnih osobenosti. Opis amornog stanja osvrutom na kristalno stanje takođe proizilazi i iz činjenice da su hemijske veze među konstituentima u njima iste [1, 2].

Ipak, za razliku od kristala kod kojih se veza između atomskih ravni i rešetke može izraziti preko jednostavnih odnosa celih brojeva, amornu strukturu karakteriše odsustvo ovakvih univerzalnih zakona i pravila, odnosno položaj atoma ne može se predvideti nijednom formom jednačine koja podrazumeva translacionu simetriju. Umesto toga, pretpostavlja se da je u idealnoj amorfnoj mreži bilo koja prava proizvoljnog pravca podeljena atomima (sferama) na nepravilne intervale slučajnog niza koji se može predstaviti odgovarajućom statističkom funkcijom distribucije.

Gore pomenuta neuređenost može se manifestovati u nekoliko formi; topološka (geometrijska), spinska (magnetna), supstitucionna i vibraciona su u tom smislu najznačajnije [1]. Manifestacija ovih tipova neuređenosti ilustrovana je na slici 1.1. Vibraciona neuređenost odnosi se na proizvoljnost kretanja, odnosno oscilovanja atoma oko njihovih ravnotežnih položaja koje se ispoljava na bilo kojoj temperaturi iznad apsolutne nule, uz bitnu napomenu da su pravci oscilovanja proizvoljni, a ravnotežni položaji topološki uređeni. Spinska neuređenost podrazumeva očuvanost osnovne kristalne rešetke u kojoj, međutim, svaki atomski položaj poseduje spinski ili magnetni moment proizvoljno orijentisan. Supstitucionna neuređenost takođe označava strukturu sa očuvanom kristalnom rešetkom u kojoj pak atomi jedne vrste nasumično zamenjuju atome druge vrste.

Za amorfne materijale karakteristična je samo topološka neuređenost, odnosno potpuno odsustvo translacione periodičnosti. U svim amornim sistemima periodičnost i dugodometna uređenost izostaju, a međusobne razlike javljaju se na nivou lokalnog, odnosno kratkodometnog uređenja. Većina amornih materijala u značajnoj meri ispoljava uređenost na nivou od nekoliko atomskih rastojanja (tj. 0.2-0.5 nm), a u nekim slučajevima čak i na srednje-dometnom nivou (reda veličine 0.5-2 nm) [3]. U oblasti kratkodometne uređenosti atomska struktura je gotovo uniformna i sadrži elemente uređene strukture kao odgovarajući kristalni korespondent. U slučaju dominantno kovalentnog režima uspostavljanja veza između konstituenata u materijalu (kao što je u halkogenidnim staklima), kratkodometno uređenje može se ilustrovati sa lokalnim koordinacionim piramidama ili tetraedrima. Topologija kratkodometnog uređenja opisuje se koordinacionim brojem najbližih susednih atoma, njihovim međusobnim rastojanjem i uglovima između veza. Međutim, izostaje informacija o vezama između strukturnih jedinica. Srednjedometno uređenje definisano je tipom konekcije između strukturnih elemenata i njihovom međusobnom orijentacijom.

Dobijanje amorfnih materijala moguće je izvesti nekom od sledećih metoda: kondenzacijom pare na hladnoj površini-substratu, bombardovanjem kristala neutronima ili drugim teškim česticama, geliranjem rastvora, isparavanjem rastvarača, primenom visokih pritisaka u specijalnim okolnostima itd. Kad je reč o staklima, treba imati u vidu da ona u tom smislu predstavljaju uže definisan pojam budući da se definišu kao amorfnu čvrstu fazu dobijena isključivo hlađenjem rastopa. Strukturno gledano, stakla dakle označavaju zamrznutu tečnost. Takođe se često sreće i definicija da je staklo amorfnu čvrsto telo koje ispoljava jedinstven termički događaj- tzv. staklasti prelaz (u literaturi na sprskom jeziku se koristi i termin staklo-prelaz), okarakterisan temperaturom T_g . Na ovoj temperaturi za drugi izvod termodinamičkih veličina, poput toplotnog kapaciteta, termičke ekspanzije ili Gibbs-ove energije, karakteristična je skokovita promena. Sa termodinamičkog aspekta, staklo označava metastabilno stanje koje zavisi od termičke istorije rastopa i koje se vremenski postepeno relaksira u stabilnije stanje.



Slika 1.1. Tipovi neuređenosti: a) topološka, b) spinska, c) supstitucionna i d) vibraciona neuređenost

Za amorfne halkogenide ili halkogenidna stakla zna se još iz vremena drevnog Egipta [4], ali predmet interesovanja u naučnoj javnosti postaju tek u poslednjih 50-tak godina, nakon otkrića Коломиец-а i Горюновя-е da ovi materijali ispoljavaju poluprovodničke karakteristike [5, 6]. U tom smislu, najsažetija definicija halkogenidnih stakala bi bila da su to amorfni poluprovodnici energetskog procepa 1-3 eV, u čiji sastav ulaze S, Se ili Te. Pored halkogenidnih stakala, u grupu amorfnih poluprovodnika spadaju još i oksidna stakla i amorfni poluprovodnici čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju. Halkogenidna stakla smatraju se tzv. mekim poluprovodnicima jer je njihova atomska struktura fleksibilna i viskozna (zbog dvostruke koordinacije

halkogenidnih atoma). S tačke gledišta strukturnog uređenja, odnosno uspostavljanja veza između atoma, halkogenidi su između oksidnih stakala koje karakteriše trodimenzionalna mreža i organskih polimera za koje je tipična jednodimenzionalna lančasta struktura [7].

Amorfni poluprovodnici su dakle podskup grupe amorfnih materijala podeljenih prema kriterijumu električne provodljivosti, pa tako pored njih razlikujemo još i amorfne dielektrike i metalna stakla.

Sa koordinacione tačke gledišta, amorfni poluprovodnici mogu se podeliti u dve skupine: tetraedarski koordinisane materijale i dvostruko koordinisana halkogenidna stakla. Za prvu skupinu karakteristično je simetrično vezivanje i uspostavljanje krute strukture. To dalje znači da se kontinualna amorfna mreža sa tetraedarskim vezama može formirati sa zanemarljivim deficitom gustine i minimumom verovatnoće za rearanžman atoma. S druge strane, dvostruka koordinacija u halkogenidnim staklima vrlo je asimetrična što strukturu čini fleksibilnijom.

Posmatrano sa hemijskog aspekta, halkogenidna stakla su materijali koji se dobijaju legiranjem halkogenog elementa (S, Se ili Te) sa elektropozitivnijim elementima, uglavnom iz V ili IV grupe periodnog sistema, u aranžmanu uspostavljanja kovalentnih veza.

1.2. Opšte karakteristike halkogenidnih stakala

Fizičke karakteristike halkogenidnih stakala [8-12] poput visokih vrednosti indeksa prelamanja, niske fononske energije, visoke nelinearnosti, mogućnosti fotoindukovanih promena nekih optičkih parametara i naročito transparentnost u vidljivoj i infracrvenoj (IR) oblasti spektra obezbeđuju široku potencijalnu primenu ovim materijala u fotootpornicima, mikroelektronici, optoelektronici, proizvodnji komercijalnih solarnih ćelija itd. Takođe je bitno istaći da se halkogenidna stakla relativno lako sintetišu, a uvođenjem već i malih koncentracija primesnih atoma u njihov sastav ili varijacijama u tehnološkoj proceduri njihovog dobijanja može se značajno uticati na većinu fizičkih parametara koji ih karakterišu [13,14]. Modifikacija osobina halkogenidnih stakla varijacijom njihovog hemijskog sastava s jedne strane obezbeđuje višenamensku primenu ovih materijala u različitim oblastima industrije, a sa druge ih čini vrlo atraktivnim za izučavanje sa naučno-teorijske tačke gledišta.

Dopiranje halkogenidnih stakala bizmutom pokazalo se naročito interesantnim zbog mogućnosti modifikacije niza termičkih, električnih i optičkih parametara matrice. Tu pre svega treba istaći povećanje termičke i termomehaničke stabilnosti materijala, promenu tipa provodljivosti, indukovanje defektnih stanja, prekidačke efekte, fluorescentni odziv materijala, itd. [15-18]. Upravo su ove činjenice podstakle istraživanje dopiranja arsen-sulfidne matrice atomima Bi, što je i tema ove doktorske disertacije.

Poboljšanje fizičko-hemijskih karakteristika moguće je međutim ostvariti i kontrolisanom kristalizacijom stakala. Iako se na prvi pogled to može učiniti kontradiktornim, budući da se osnova postupka sinteze stakala zasniva upravo na izbegavanju ovog konkurentskog procesa, pokazalo se da kreiranje kristalne faze ugrađene u

amorfnu matricu u kontrolisanim uslovima može povoljno odraziti na njene termo-fizičke i hemijske osobine, a time i na spektar praktične primene. Materijali modifikovani na ovaj način nazivaju se staklo-keramike. U tom smislu, jedan od ciljeva istraživanja vezanih za ovu doktorsku disertaciju je sinteza sastava sa različitim udelom Bi do utvrđivanja maksimalno moguće koncentracije koja održava homogenost amorfne mreže, kao i analiza uticaja indukovanih kristalnih centara u amorfnoj matrici na njena fizička svojstva. U tom smislu, teza predstavlja nastavak istraživanja relevantnih fizičkih osobina halkogenidnih stakala iz sistema Bi-As₂S₃, započetih tokom izrade magistarske teze sa temom *Uticaj dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema As-S*, gde su tretirani uzorci sa x=2, 4, 6, 8 i 10 at.% Bi.

U tumačenju fizičkih karakteristika halkogenidnih stakala vrlo značajno mesto ima uticaj prisustva strukturnih defekata. S obzirom na definiciju amornog stanja kao strukturno i geometrijski neuređenog, odnosno nasumičnog, uvođenje defektnih veza na prvi pogled čini se kao terminološki i logički apsurd. Međutim, ovaj koncept pokazao se itekako značajnim za tumačenje osobenosti prvenstveno električnih i optičkih osobina halkogenidnih stakala, a naročito zbog činjenice da je upravo ove karakteristike moguće kontrolisati sa aspekta kompozicione kombinatorike u kreaciji defekata. Kovalentni režim uspostavljanja veza, a koji je dominirajući u halkogenidnoj mreži, podrazumeva direktne veze i strogo definisanu lokalnu geometriju i ograničava broj potencijalnih tačkastih defekata koji se može odnositi na atomsku koordinaciju [1].

Postoje dva tipa defekata koji se mogu javiti u halkogenidnim staklima: *nadkoordinisani* i *podkoordinisani* defekti [19]. Nadkoordinisani defekt odnosi se na dodatnu kovalentnu vezu, uspostavljenju između regularno koordinisanog atoma i drugog atoma preko *lone-pair* elektrona. Pod podkoordinisanim defektima podrazumevaju se lutajuće (prekinute ili nezasićene) veze u mreži. Ukoliko se uspostavljaju na šupljinama, mogu se, u cilju smanjenja energije sistema, rekonstruisati menjajući tako zauzetost stanja elektronima, odnosno naelektrisanost defekata. U višekomponentnim staklima se kao vrsta defekata javljaju i pogrešne veze, u vidu homopolarnih veza, a koje imaju krucijalnu ulogu u njihovoj praktičnoj primeni.

Osnova razlika između koordinacionih defekata u amorfnoj i kristalnoj strukturi je nemogućnost pojave izolovanih defekata u uređenoj fazi.

1.3. Strukturni modeli halkogenidnih stakala

Izučavanje strukture amornih materijala izazov je koji zaokuplja interes naučnika već decenijama. Odsustvo periodičnosti onemogućava primenu koncepta elementarne ćelije, a činjenica da struktura zavisi i od metoda preparacije materijala dodatno usložnjava pomenuti problem. U tom smislu, strukturno modeliranje nameće se kao korisna alatka.

Model kontinualne nasumične mreže (continuous random network model- CRN) ili prvi model idealnog stakla koji je predložio Zachariasen predstavlja osnovu za sve modele koji su se kasnije pojavljivali [20]. Na osnovu strukturnih sličnosti na lokalnom nivou između kristalnih i amorfni materijala, Zachariasen je ustanovio neka od pravila kao postulate modela. Tako je favorizovao popunjenost spoljašnje elektronske ljuske sa 8 elektrona kao najstabilniju strukturu, što je u saglasnosti sa kasnije uvedenim Mott-ovim 8-N pravilom (gde je N broj valentnih elektrona), prema kojem atomi zadovoljavaju valentnost, a što se manifestuje u kratkodometnoj uređenosti amorfne strukture. Manja odstupanja u dužini veza (reda veličine 1% u odnosu na iste u kristalima) i u uglovima dovode do neuređenosti amorfne matrice, pri čemu se uglovna odstupanja smatraju njenim glavnim izvorom. CRN model generiše amorfnu strukturu ne pretpostavljajući strukturne defekte što se pokazalo ograničavajućim u domenu njegove primene u tumačenju strukture halkogenidnih stakala.

Da bi se objasnila zavisnost osobina halkogenidnih stakala od njihovog sastava uveden je model hemijski uređene mreže (chemically ordered network model- CONM model) [21] ili model hemijski uređene kovalentne mreže (chemically ordered covalent network model- COCN) [21], prema kojem je uspostavljanje heteropolarnih veza između strukturnih jedinica favorizovano u odnosu na obrazovanje homopolarnih veza. Prema ovom modelu, karakteristike stakala razmatraju se u smislu hemijskog sastava svakog sistema, a za strukturu se pretpostavlja da se sastoji od trodimenzionalno umreženih strukturnih jedinica. Sastavi u kojima su zastupljene samo heteropolarne veze smatraju se hemijskim pragovima (chemical threshold- CT) posmatranih sistema, što se na krivama zavisnosti fizičkih karakteristika od udela elemenata u sastavu manifestuje promenom u nagibu ili u vidu ekstremne tačke.

Ovde ipak treba naznačiti da hemijski prag nekog sistema, za razliku od topološkog praga, nije jedinstveno definisan. Iako se najčešće uzima da je to sastav u kojem su zastupljene samo heteropolarne veze, postoje i tumačenja da je to hemijski sastav za koji postoji ravnotežni kristalni sastav (ili stohiometrijski sastav).

Prema postavkama COCN modela, struktura stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ mogla bi se ilustrovati sa unakrsno vezanim strukturnim jedinicama tipa Bi_2S_3 i As_2S_3 , sa viškom As atoma dispergovanih u matrici. Međutim, ovim modelom nisu obuhvaćeni i neki drugi aspekti, poput sposobnosti formiranja stakla ili stabilnosti odgovarajućeg sastava, a koji su takođe bitni za sagledavanje šire slike o korelaciji između osobina i sastava u halkogenidnim staklima.

U tom smislu, značajan je model kojeg su izveli Phillips i Thorpe [22], a koji uzima u obzir dinamiku topologije amorfne mreže. Krutost halkogenidnog stakla se pre svega odnosi na dimenzionalnost i rigidnost njegove mreže i tesno je povezana sa srednjim koordinacionim brojem sistema $\langle r \rangle$. Naime, ukoliko u mreži sadržajno dominiraju dvostruko koordinisani atomi poput S ili Se, takva mreže je vrlo fleksibilna i ne trpi

spoljašnji pritisak pa su moduli elastičnosti jednaki nuli. Sa promenom hemijskog sastava odnosno porastom udela As ili Ge, krutost mreže se povećava, a vrednosti modula elastičnosti poprimaju vrednosti koje odražavaju intenzitet međususedskih interakcija. Ovo ima za posledicu promenu u dužinama veza i uglovima odnosno deformaciju mreže.

Phillips [23] je, u svojoj teoriji 1979 godine, kandidovao vezu između sposobnosti ostakljavanja materijala i njegovog koordinacionog broja, koja se zasniva na ideji da je tendencija staklo-obrazovanja maksimalna kada je broj mehaničkih ograničenja N_c po svakom atomu jednak raspoloživom broju stepeni slobode N_d . U halkogenidnim staklima, kovalentna sila istezanja veze i ugaona sila savijanja veze dominantne su u odnosu na van der Valsovu i druge srednje- i dugodometne sile. Dakle, u kovalentnoj mreži stakla atomi su izloženi ograničenjima zbog činjenice da su međuatomska rastojanja i uglovi strogo definisani, iako postoje izvesna odstupanja od ravnotežnih položaja.

Prateći Phillips-ov rad i primenjujući Maxwell-ov kriterijum o optimalnosti mehaničke napregnutosti rešetke u slučaju kada je broj ograničenja jednak broju stepeni slobode u čvorovima [24], Thorpe je izračunao ukupan broj ograničenja N_c po atomu koordinacije r . On je jednak sumi doprinosa ograničenja usled istezanja veze, odnosno dejstva radijalne sile $N_{\alpha}=r/2$ (budući da svaku vezu dele dva atoma) i broja ograničenja usled savijanja veze odnosno delovanja ugaonih sila $N_{\beta}=2r-3$ (jer se sa uspostavljanjem svake nove veze obrazuju dva nova ugla). Prema istom računu, udeo flopi modova f , odnosno broja mogućih deformacija mreže bez utroška energije u odnosu na broj stepeni slobode određuje se prema relaciji:

$$f = 2 - \frac{5\langle r \rangle}{6} \quad (1.1)$$

Pri graničnom koordinacionom broju r_c , broj flopi modova jednak je nuli što, prema Phillips-u, odgovara idealnom uslovu za formiranje stakla, a u samom halkogenidnom staklu uspostavlja se mehanička ravnoteža. S tim u vezi, stakla sa koordinacionim brojem manjim od graničnog su elastična, podograničena ili "flopi" i ispoljavaju tendenciju raspada na molekularne fragmente koji lako iskristališu. Za stakla sa koordinacionim brojem većim od graničnog kaže se da su krta ili nadograničena a njihova struktura teži kontinualnosti. Ovaj prelaz se, prema Thorpe-ovoj interpretaciji amorfne mreže kao nehomogene sredine koja sadrži staklasta-kruta ostrva rasprostranjena po flopi oblasti, tumači kao dostizanje kritične veličine u rastu ovih ostrva sa povećanjem koordinacionog broja.

Kod stakala sa isključivo kovalentnim vezama i kratkodometnim uređenjem, odnosno u staklima koja sadrže elemente iz V i VI grupe Periodnog sistema, ovaj topološki prelaz (rigidity percolation threshold- RPT) odvija se za $r_c=2.4$ [23, 25]. Istraživanja su međutim pokazala da se u staklima koja sadrže elemente iz IV I VI grupe, odnosno u staklima sa slojevitom strukturom i srednjedometnim uređenjem mora uračunati i dejstvo van der Valsovih sila između slojeva, što ima za posledicu da je kritičan koordinacioni broj koji

odgovara njihovom topološkom pragu veći i iznosi $r_c=2.67$ [26]. Za vrednosti koordinacionog broja veće od ove, usled povećanja broja unakrsno povezanih atomskih položaja, dolazi do prelaza iz dvodimenzionalne u trodimenzionalnu strukturu.

Na ovom mestu ipak treba istaći da je Thorpe-ov proračun rađen pod pretpostavkom $T=0$ K, što bi, s obzirom da radijalne α -sile nadmašuju ugaone β -sile najmanje trostruko, moglo značiti da u staklima sa većom temperaturom razmekšavanja ograničenja vezana za β -sile mogu iščeznuti, a samim tim bi trebalo korigovati i kritičnu vrednost koordinacionog broja $r_c=2.4$ u smislu njenog povećanja za izvestan faktor. No, i sa uračunavanjem ove korekcije predloženi model topoloških prelaza u kovaletno organizovanim amorfnim mrežama ne menja se na kvalitativnom nivou.

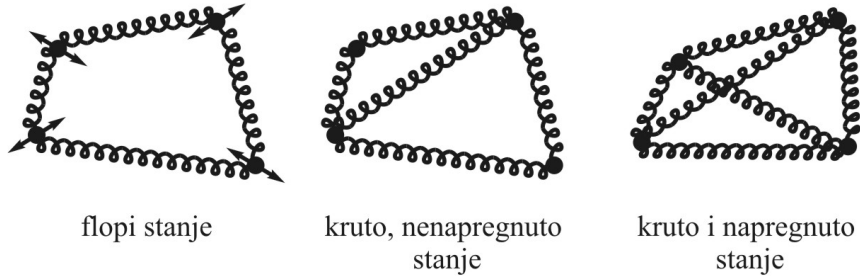
Iako se topološki model pokazao sveobuhvatnijim u opisu zavisnosti fizičkih karakteristika halkogenidnih stakala u funkciji sadržaja konstitutivnih elemenata, treba imati u vidu da ovaj model razmatra isključivo ulogu atoma u doprinosu koordinacionom broju dok se stereohemijski aspekt strukturnih jedinica koje obrazuju ovi atomi zanemaruje. Takođe, pokazalo se da nekovalentne interakcije koje su Phillips i Thorpe zanemarili u svom računu igraju značajnu ulogu u stabilizaciji mreže za niske vrednosti srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$.

Korak dalje u razmatranju topoloških pragova sistema načinio je Boolchand, analizirajući elastični i termički odziv halkogenidnih stakala u funkciji koordinacionog broja sistema [27]. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došao je do zaključka da postoje 3 posebne faze stakla: fleksibilna (flopi), prelazna i rigidna (napregnuta) faza (slika 1.2). Egzistenciju prelazne faze moguće je razumeti uočavanjem razlike između krutog i napregnutog stanja amorfne mreže. Termin izostatički kruta mreža podrazumeva odsustvo napreznja. Ono postoji ukoliko se postojeće hemijske veze (ili uglovi među njima) moraju menjati pri uvođenju više atoma u strukturu. Neophodnost uspostavljanja dodatnih poprečnih veza ili ograničenja u tom slučaju može dovesti do viška ograničenja i akumulacije napreznja.

Ilustracije radi, kvadratna forma atomske konfiguracije ne predstavlja krutu strukturu budući da se može podeliti na rombove. Dodavanjem jedne unakrsne veze između suprotnih temena inicira se izostatička krutost, a sa još jednom unakrsnom vezom obezbeđuje se višak ograničenja, odnosno napregnutost. Za izostatički krutu i napregnutu mrežnu strukturu očekuje se različitost u ponašanju fizičkih karakteristika čime se nameće potreba razmatranja dva prelaza: flopi stanje \rightarrow izostatički kruto stanje i izostatički kruto stanje \rightarrow \rightarrow napregnuto stanje, u zavisnosti od sastava sistema [28].

Za oblast fleksibilnog stanja amorfne mreže tipično je povećanje molarne gustine kao i fenomen starenja materijala. Izostatički krutu fazu karakteriše konstantnost gustine i gotovo potpuno odsustvo efekta starenja, a temperaturna zavisnost viskoznosti se u ovoj, prema broju mogućih sastava inače uskoj, oblasti stakla može opisati Arrhenius-ovom jednačinom, što ove sastave svrstava u jaka stakla. Stakla sistema koja sastavom pripadaju

napregnutoj oblasti odlikuje smanjenje molarne gustine kao i izražen efekat starenja. Na osnovu temperaturnog ponašanja viskoznosti pripadaju skupini slabih ili krutih stakala.



Slika 1.2. Ilustracija mogućih stanja amorfne mreže

2. SINTEZA HALKOGENIDNIH STAKALA SISTEMA Bi-As₂S₃

2.1. Osnovne karakteristike postupka sinteze

Kao što je već naglašeno u prethodnom poglavlju, halkogenidna stakla po pravilu se dobijaju hlađenjem rastopa pri čemu brzina hlađenja mora biti dovoljno velika da bi se izbegla pojava i rast kristalnih centara kao konkurentski procesu ostakljavanja, uz očuvanje homogenog i izotropnog stanja rastopa. Prema kinetičkoj teoriji obrazovanja staklastih sistema, u homogenim rastopima koji ne sadrže prostorne centre kristalizacije uslov za izostanak procesa kristalizacije je da energija aktivacije ovog procesa na početnoj i maksimalnoj temperaturi kristalizacije bude veća od vrednosti $30RT_f$ (gde je T_f temperatura fluidnosti stakla) [29]. Takođe je pokazano da je sklonost ka ostakljavanju rastopa veća što je veća promena njegove viskoznosti tokom rastopa i ukoliko je njena vrednost veća u oblasti temperatura krive likvidusa na faznom dijagramu.

Sinteza halkogenidnih stakala je složen proces koji obuhvata tri etape:

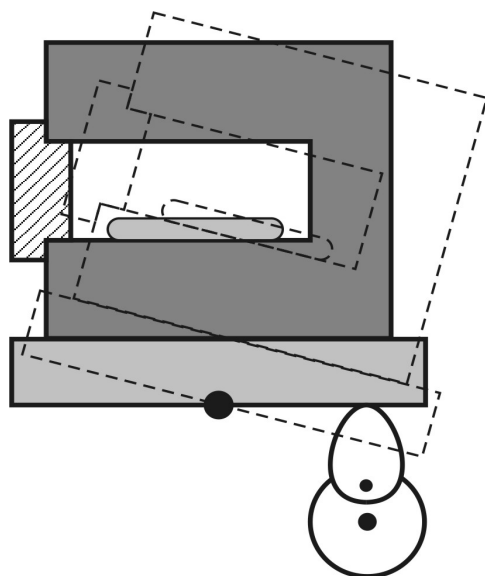
- odmeravanje elementarnih komponenti i smeštanje u kvarcne ampule;
- termički tretman i homogenizaciju;
- hlađenje

Zagrevanje polaznih komponenti moguće je izvesti kontinualno ili etapno. Prvi način je tehnološki lakši za realizaciju, ali zahteva još i postupak odgrevanja sintetisanog uzorka do temperature bliske temperaturi kristalizacije potencijalnih centara analognih kristalnih formi, koji ima za cilj dopunsku stimulaciju formiranja očekivanih strukturnih jedinica. Etapno zagrevanje podrazumeva postojanje nekoliko temperaturskih platoa koji se definišu prema temperaturama topljenja i sublimacije konstitutivnih elemenata kao i njihovih jedinjenja kao potencijalnih strukturnih jedinica u strukturi sintetisanog stakla.

2.2. Opis tehnoloških detalja postupka sinteze stakala sistema Bi-As₂S₃

Proces dobijanja halkogenidnih stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}, $x=1.5, 3, 5$ i 7 at. % izveden je u posebno konstruisanoj peći oznake Vims Elektrik, u režimu kaskadnog zagrevanja. Ovaj tip zagrevanja pokazao se optimalnim s obzirom da omogućava bolju interakciju između polaznih komponenti i obezbeđuje homogenost rastopa na maksimalnoj temperaturi sinteze.

Pomenuta peć je horizontalnog tipa sa manuelnim podešavanjem i automatskom regulacijom temperature (slika 2.1). Tačnost merenja iznosi ± 5 °C. U peći se nalazi specijalni cilindrični nosač zatvoren na jednom kraju i blago nagnut, koji osim zaštitne funkcije obezbeđuje i ravnomernu raspodelu temperature oko ampule koja se u njega smešta. Oscilatorno kretanje peći povoljno se odražava na homogenizaciju rastopa. Ampule od kvarca pokazale se se pogodnim za realizaciju procesa sinteze budući da mogu izdržati dugotrajno izlaganje temperaturama i preko 1000 °C bez promene svojstava, a takođe ih karakteriše



Slika 2.1. Šematski prikaz peći za sintezu

Tabela 2.1. Temperatura topljenja sastavnih elemenata i njihovih jedinjenja u kristalnom stanju koji mogu činiti mrežu stakla sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}

Element/molekul	T _m (°C)
As	817*
S	115
Bi	271
As ₂ S ₃	310
AsS	320
As ₄ S ₃	217
Bi ₂ S ₃	685

* temperatura dekompozicije

rastopa sa kiseonikom na povišenim temperaturama, kvarcne ampule zatopljene su u uslovima visokog vakuuma. Potom su izložene termičkom tretmanu u peći, a koji je u obliku temperaturnog dijagrama ilustrovan na slici 2.2.

Temperaturni program procesa sinteze definisan je na osnovu vrednosti temperatura topljenja i sublimacije elemenata (Bi, As, S) kao i njihovih molekula koja se mogu formirati u materijalu tokom sinteze (tabela 2.1). Može se primetiti da je u pomenutom postupku predviđeno uspostavljanje pet temperaturnih platoa, od kojih su prva četiri četveročasovna, a poslednji je uobičajeno duži po trajanju (10 časova), radi homogenizacije viskoznog rastopa.

Elementarne komponente u ampuli zagrevane su od sobne temperature pri brzini grejanja od 2 °C/min, a potom su održavane na prvom temperaturnom platu, na temperaturi od t=200 °C. Uspostavljanje ovog platoa imalo je za cilj favorizaciju interakcije sublimisanog sumpora sa ostalim komponentama kao i smanjenje pritiska gasovite faze u

mali termički koeficijent širenja što je neophodan uslov za mehaničku postojanost tehnološkog postupka.

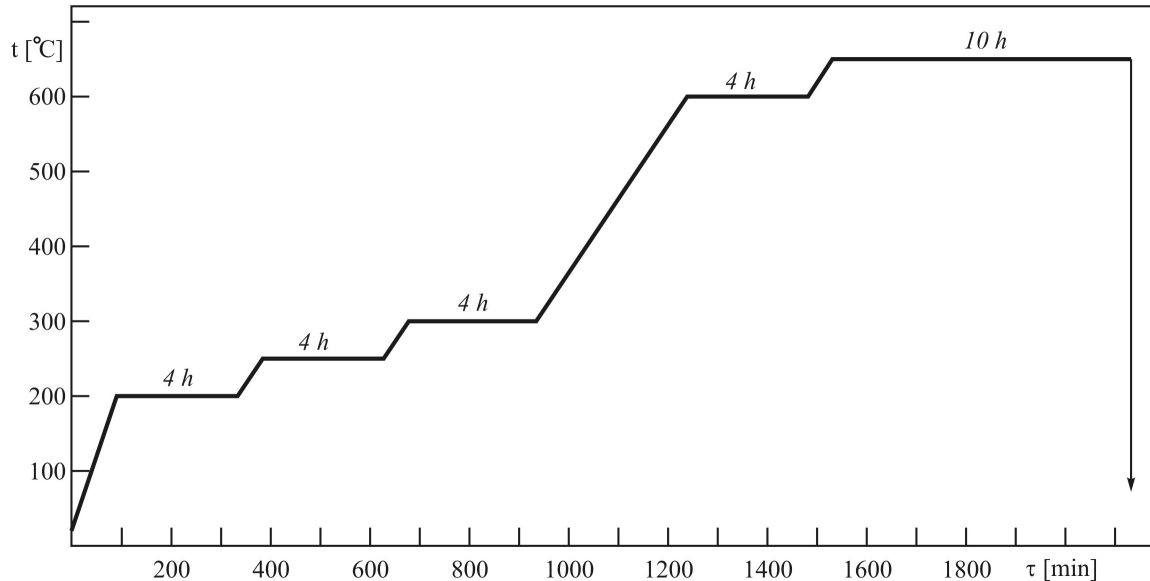
Elementarne komponente (Bi, As i S) visoke čistoće (99.999 %) odmeravane su na analitičkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću od 10⁻⁸ kg i potom smeštene u prethodno očišćene kvarcne ampule. Proračun pojedinačnog masenog procentualnog učešća elementa u sastavu stakla vršen je na osnovu atomskog procentualnog učešća, prema formuli:

$$m_i = \frac{c_i \cdot A_i}{\langle M \rangle} \quad (2.1)$$

gde je c_i atomsko procentualno učešće elementa, A_i atomska masa elementa, a <M> molarna masa sastava. Ukupna polazna masa materijala za sintezu po sastavu iznosila je oko 10 g.

Postupak čišćenja ampula podrazumevao je njihovo izlaganje dejstvu hrom-sumporne kiseline u trajanju od najmanje 24 h u cilju otklanjanja svih mehaničkih nečistoća, a potom i višestruko ispiranje u destilovanoj vodi i alkoholu. Na kraju, ampule su sušene nekoliko sati u sušnici na temperaturi t=600 °C, radi eliminacije eventualno prisutnih OH-grupa iz kvarcnog stakla.

Da bi se izbegla reakcija gasovite faze (pare sumpora, arsena i bizmuta) iznad halkogenidnog

Slika 2.2. Temperaturski režim sinteze stakala sistema Bi-As₂S₃

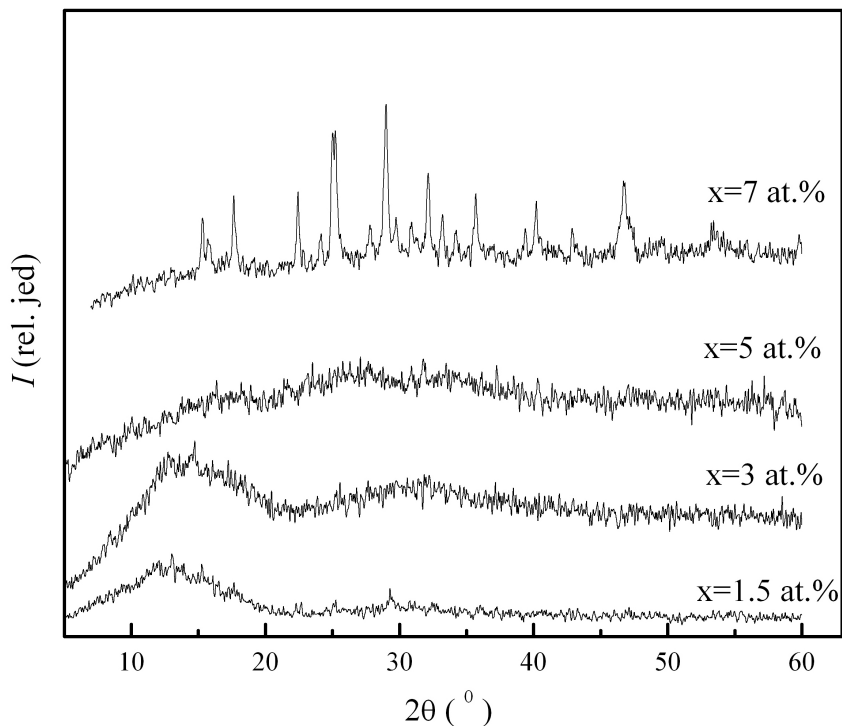
ampuli, čime je sprečeno eventualno razaranje ampule. Dalje zagrevanje sprovedeno je brzinom 1 °C/min, do drugog temperaturskog platoa na $t=250$ °C. Do trećeg temperaturskog platoa na $t=300$ °C zagrevanje je izvršeno takođe brzinom od 1 °C/min. Ovaj plato odabran je zbog pospešivanja interakcije istopljenog bizmuta sa gasovitim sumporom, a takođe dolazi i do topljenja formiranih sulfida arsena. Zagrevanje je dalje nastavljeno brzinom 1 °C/min do $t=600$ °C gde je ponovo, s obzirom na sublimaciju arsena, uspostavljen plato. Potom je nastavljeno sa zagrevanjem brzinom 1 °C/min, a postupak sinteze završen je desetočasovnim održavanjem rastopa na temperaturi $t=650$ °C. Na ovoj temperaturi sve polazne supstance kao i njima odgovarajuća jedinjenja su u rastopu i međusobno interaguju.

Ampula sa rastopom potom je izvađena iz peći i ohlađena u prahu glinice, čime je obezbeđen dovoljno brz režim hlađenja bez formiranja kristalnih centara kao i smanjenje mehaničkih naprezanja u uzorku. Naime, usled visokog termičkog širenja u poređenju sa kvarcnim staklom, halkogenidna stakla često poseduju unutrašnje napone, a što se može negativno odraziti na njihove mehaničke i optičke karakteristike.

2.3. Provera amorfности sintetisanih stakala sistema Bi-As₂S₃

Uobičajen postupak po završetku sinteze halkogenidnih stakala kao amorfni materijala je upravo provera izotropnosti njihove strukture. U slučaju stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x} ona je izvršena trima metodama:

- posmatranjem uzoraka na polarizacionom mikroskopu u ortoskopskoj i konoskopskoj postavci
- snimanjem rendgenograma
- SEM tehnikom



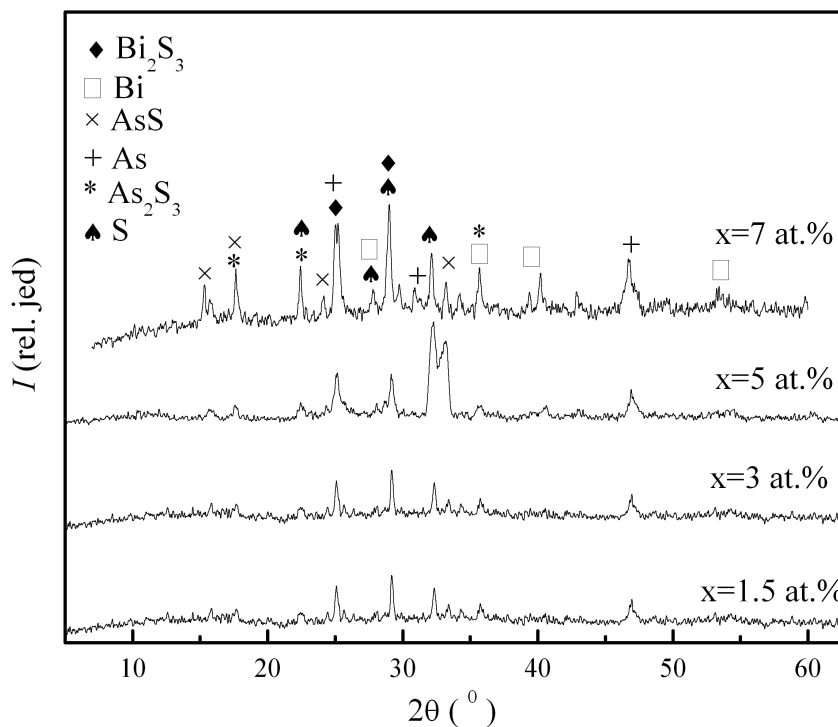
Slika 2.3. Difraktogrami sveže pripremljenih uzoraka sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Odsustvo efekata optičke anizotropije u slučaju prve metode, kao i izostanak pikova na rendgenskim snimcima kod druge metode ukazuju na amorfnost strukture sastava sa $x=1.5$, 3 i 5 at.% Bi (slika 2.3). U staklu sa maksimalnim sadržajem Bi međutim, registrovana je pojava kristalnih centara dispegovanih u amorfnoj matrici. Pregledom baze kartica Powder diffraction file (PDF) [30] izvršena je njihova identifikacija. Konstatovano je prisustvo sledećih kristalnih formi: Bi_2S_3 , Bi, AsS, As, As_2S_3 i S.

Na ovaj način utvrđena je granična koncentracija atoma Bi u sistemu As-S koja održava amorfnost, što je bio jedan od ciljeva istraživanja vezanih za tematiku ove disertacije, a takođe je omogućeno poređenje eksperimentalnih rezultata ne samo u funkciji sadržaja primesnih atoma, već i strukturne organizacije.

U cilju uspostavljanja korelacije između diskusije o uticaju prisustva kristalnih centara u amorfnoj matrici i uticaja udela primesnih atoma na njena fizička svojstva izvršeno je dvočasovno odgrevanje sastava za koje je potvrđena amorfnost ($x=1.5$, 3 i 5 at.% Bi). Proces odgrevanja podrazumevao je održavanje uzoraka na temperaturi bliskoj temperaturi početka procesa kristalizacije ($t \approx 250$ °C), određenoj sa DSC snimaka (poglavlje 3).

Na slici 2.4 prikazani su rendenogrami odgrevanih uzoraka zajedno sa rendenogramom uzorka sa maksimalnim udelom Bi. Može se primetiti da u svim ispitivanim uzorcima kristališu isti tipovi strukturnih jedinica, što je vrlo bitno za primenjivost zaključaka izvedenih iz eksperimentalnih podataka na ceo ispitivani sistem. Uzimajući u obzir intenzitet i površinu pikova na rendgenskom snimku, treba naglasiti da je kod uzorka sa $x=5$ at.% Bi dominantna kristalizacija strukturnih jedinica tipa Bi_2S_3 i As, dok je udeo iskristalisanih frakcija tipa As_2S_3 i AsS po intenzitetu pikova tek nešto veći od fona.

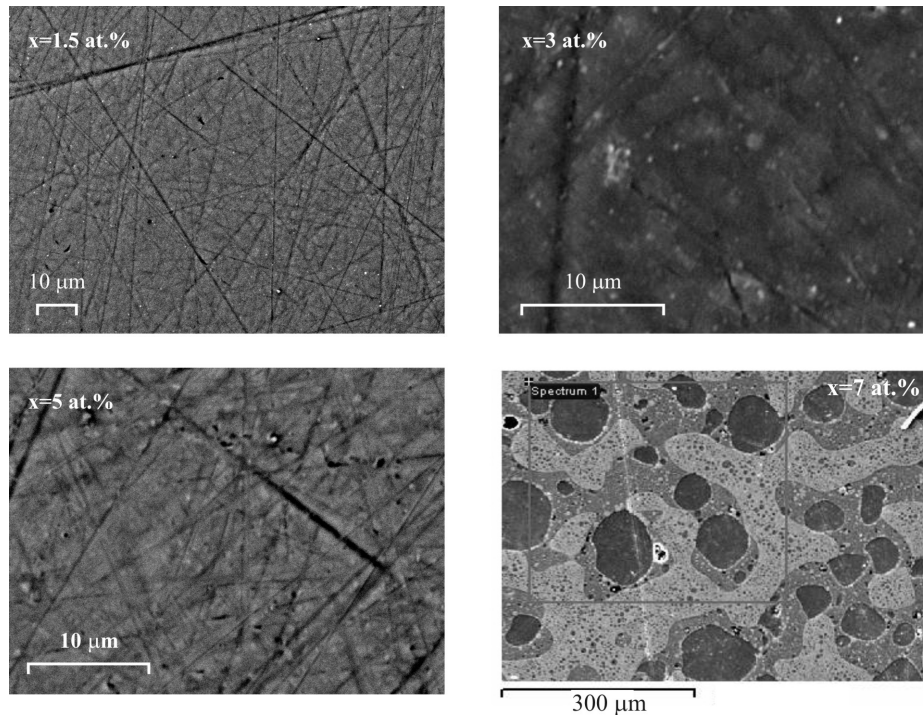


Slika 2.4. Difraktogrami odgrevanih uzoraka sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ u poređenju sa difraktogramom sveže pripremljenog uzorka sa $x=7$ at. %

Rendgenska i metoda polarizacionog mikroskopa standardno su iskorišćene za utvrđivanje amorfности (odnosno kristaličnosti) sintetisanih uzoraka. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) prvenstveno je primenjena za proveru homogenosti ispitivanih materijala kao i za ispitivanje mikrostrukture i samih površina uzoraka. Ovo je bilo posebno značajno pri analizi materijala koja su predmet istraživanja ove disertacije, s obzirom da se unapred mogla očekivati razlika između uzoraka koji su amorfni u odnosu na uzorak sa kristalnim centrima.

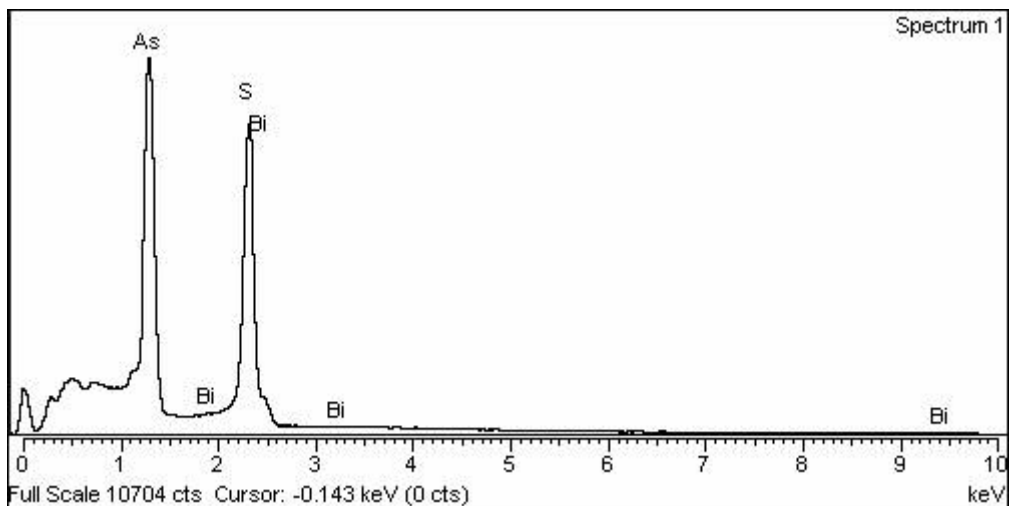
SEM tehnika zasniva se na interakciji visokoenergetskih elektrona i elektrona uzorka čija se morfologija proučava. Energetski rearanžman ove interakcije kao i njena kompleksnost manifestuje se u izlaznim signalima koji obuhvataju sekundarne elektrone, povratno rasejane elektrone, difraktovane rasejane elektrone, fotone, vidljivu svetlost i toplotu. Raznovrsnost mehanizama interakcije s druge strane omogućuje sagledavanje strukture posmatranog materijala iz različitih uglova i dobijanje šire, sadržajnije slike. Tako sekundarni elektroni obezbeđuju informaciju o morfologiji i topologiji uzorka, povratno rasejani elektroni o kontrastima usled nehomogenosti sastava u multifaznim uzorcima, a X-zraci, kao sekundarni produkt interakcije upadnih elektrona sa atomima uzorka, odnosno neelastičnog sudara upadnih elektrona i elektrona materijala, za kvantitativnu kao i identifikacionu analizu.

Morfologija stakala sistema Bi–As–S ispitivana je SEM tehnikom na instrumentu JEOL JSM-6460LV. Ovaj uređaj predstavlja digitalizovani elektronski mikroskop opremljen EDX sistemom za detekciju X-zraka, rezolucije 3–4 nm i mogućnošću uvećanja u rasponu 8–300.000 puta.

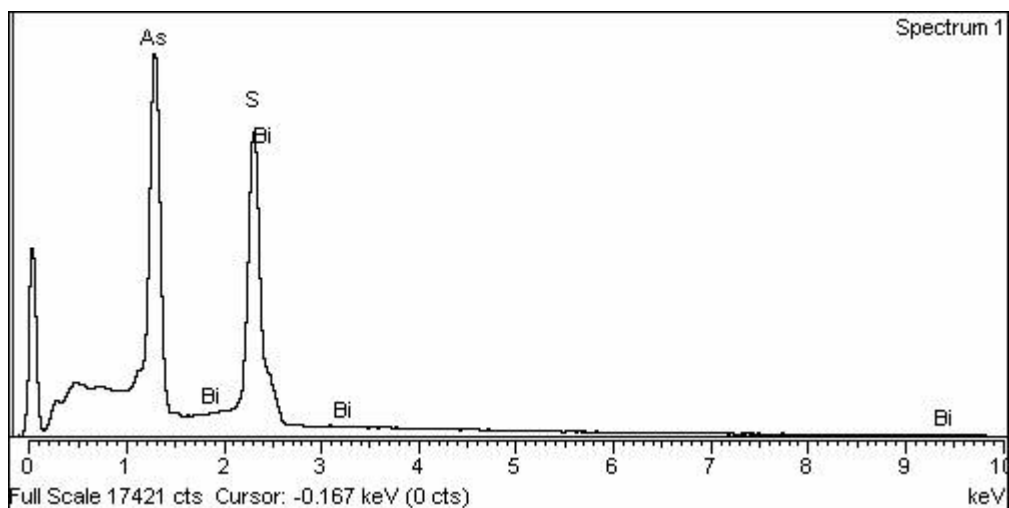


Slika 2.5. SEM snimci stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

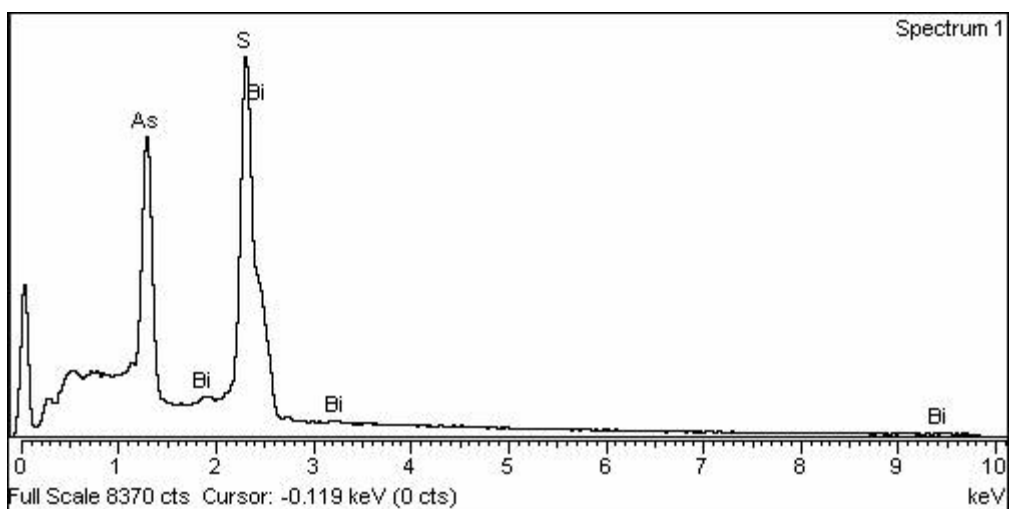
Rezultati primene SEM tehnike na uzorke ispitivanog sistema ilustrirani su na slici 2.5. Snimci koji se odnose na sastave sa $x=1.5, 3$ i 5 at.% Bi ukazuju na glatkost i homogenost strukture što je karakteristično za amorfnu fazu i u saglasnosti su sa rezultatima rendgenske analize. Na SEM snimku sastava sa maksimalnim sadržajem primesnih atoma, međutim, već pri manjim uvećanjima ($300 \mu\text{m}$) jasno se uočava hemijski kontrast kao posledica heterogenosti strukture. Ona se morfološki manifestuje u formi ostrvaca (inkluzija), što nameće zaključak o postojanju fazne separacije. U cilju dobijanja podataka o kvalitativnoj i kvantitativnoj zastupljenosti elemenata u strukturi ispitivanih materijala, naročito kod uzorka kod kojeg je registrovana pojava fazne separacije, uporedo sa SEM ispitivanjima sprovedena je elektronska difrakciona analiza (EDAX). Njeni rezultati ilustrirani su u formi disperzionih spektara (EEDS) i daju informaciju o raspodeli hemijskih elemenata prema energetske skali (slike 2.6-2.9). Površine detektovanih pikova za prva tri dopirana sastava kvantitativno odgovaraju atomskim procentualnim učešćima elemenata, zadatim tokom postupka sinteze. Treba napomenuti da je prisustvo pika na nultom naponu kod svih disperzionih spektara posledica tretiranja uzoraka ugljenikom u postupku pripreme za SEM analizu. Analiza zastupljenosti elemenata kod sastava sa faznom separacijom u strukturi ukazala je na neravnomernu raspodelu elemenata u oblasti koje morfološki podsećaju na ostrvca. Kvantitativnom analizom utvrđeno je da je u njima sadržaj bizmuta gotovo dvostruko veći od očekivanog (tj. 7 at.%), dok je u ostalim područjima distribucija sva tri konstitutivna elementa homogena. Dakle, uzorak $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ predstavlja sastav u kojem su detektovani efekat indukovanja kristalnih centara u amorfnoj matrici i fenomen fazne separacije, te je jedan od zadataka ove disertacije bio i proučavanje uticaja ovih pojava na vrednosti određivanih parametara.



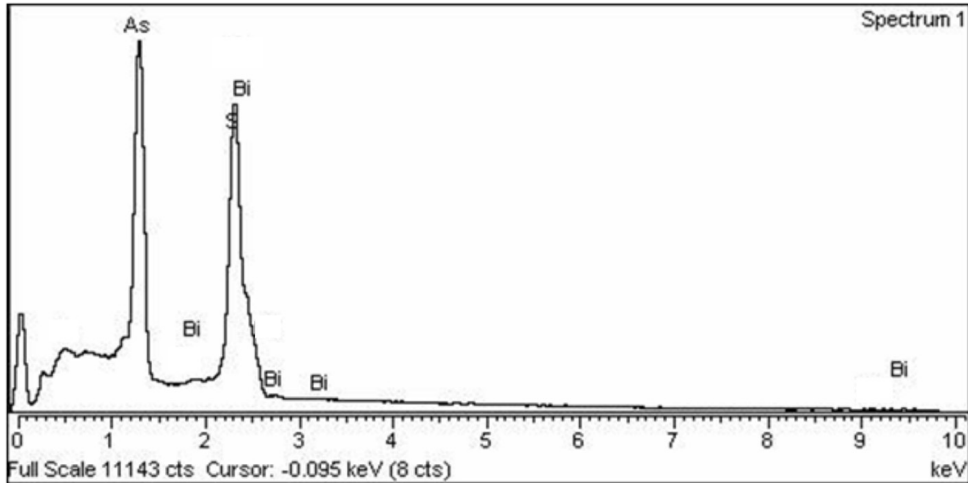
Slika 2.6 Dispersioni spektar elektronske energije za sastav $Bi_{1.5}(As_2S_3)_{98.5}$



Slika 2.7. Dispersioni spektar elektronske energije za sastav $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



Slika 2.8. Dispersioni spektar elektronske energije za sastav $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

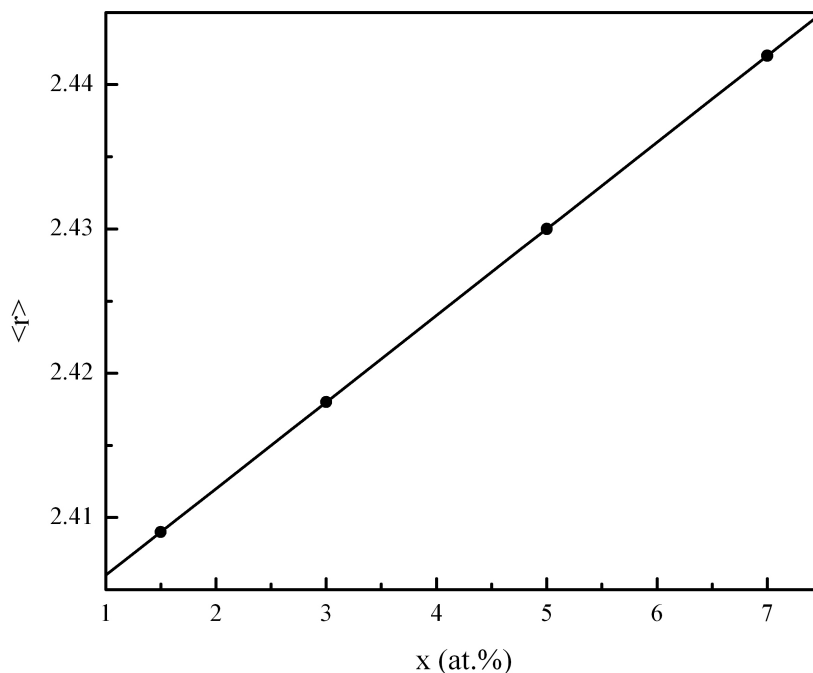


Slika 2.9. Dispersijski spektar elektronske energije za sastav Bi₇(As₂S₃)₉₃

2.4. Strukturni parametri halkogenidnih stakala sistema Bi-As₂S₃

Kako je već naglašeno u uvodnom delu disertacije, poznavanje vrednosti koordinacionog broja značajno je za uspostavljanje veze između strukturnih i fizičkih karakteristika materijala. S obzirom da je tema disertacije izučavanje fizičkih svojstava halkogenidnih stakala sistema Bi-As-S, u ovom poglavlju biće dati neki značajni teorijski parametri koji ukazuju na strukturnu organizaciju ispitivanih stakala, a time i na neke njihove fizičke osobenosti koje se mogu očekivati, a koje treba eksperimentalno detektovati.

U skladu sa 8-N pravilom koje važe za kovalentno vezane atome (gde je N broj valentnih elektrona) [31], srednji koordinacioni broj $\langle r \rangle$ stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}, $x=0, 1.5, 3, 5$ i 7 at.% izračunat je prema relaciji [32, 33]:



Slika 2.10. Zavisnost srednjeg koordinacionog broja od udela Bi

$$\langle r \rangle = \frac{a \cdot N_{As} + b \cdot N_S + c \cdot N_{Bi}}{a + b + c} \quad (2.2)$$

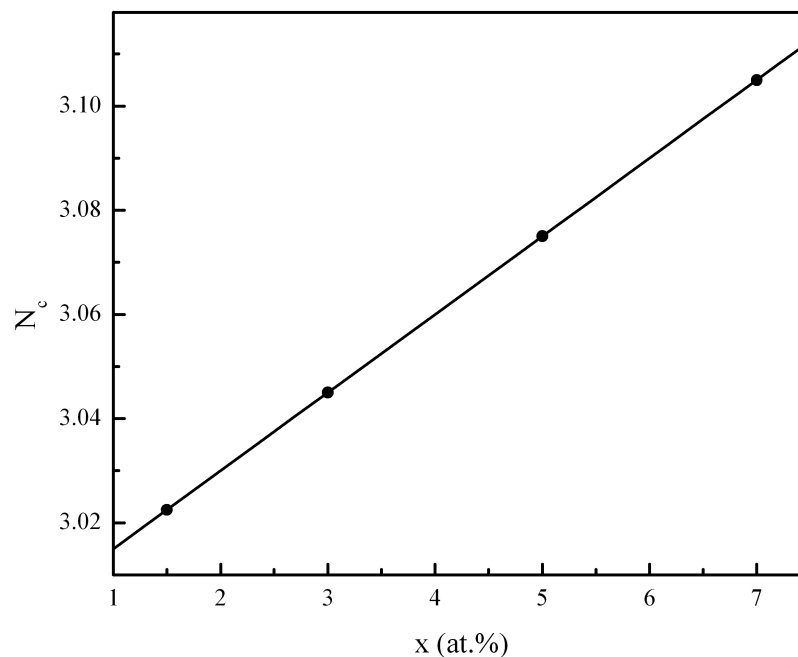
gde su a , b i c atomski udeli konstituenata (arsena, sumpora i bizmuta) u datom uzorku, a N_{As} , N_S i N_{Bi} njihovi koordinacioni brojevi respektivno. Dobijene vrednosti prikazane su tabelarno (tabela 2.2) i grafički (slika 2.10).

Tabela 2.2. Vrednosti strukturnih parametara stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$: srednji koordinacioni broj $\langle r \rangle$, kompaktnost δ , parametri ograničenja N_α , N_β i N_{con} , broj lone-pair elektrona L , energija atomizacije H_s , stehiometrijski parametar R i srednja energija veze $\langle E \rangle$

x [at.%]	$\langle r \rangle$	δ	N_α	N_β	N_{con}	L	H_s [eV/atom]	R	$\langle E \rangle$ [eV/atom]
0	2.4		1.2	1.8	3	3.2	3.01	1	2.35
1.5	2.41	-0.032	1.205	1.82	3.02	3.18	2.97	0.96	2.32
3	2.42	-0.034	1.209	1.84	3.05	3.16	2.96	0.93	2.28
5	2.43	-0.036	1.215	1.86	3.08	3.14	2.94	0.88	2.22
7	2.44	-0.029	1.221	1.88	3.11	3.12	2.92	0.88	2.17

Porast koordinacionog broja sa porastom udela Bi u arsen-sulfidnoj matrici ukazuje na veće unakrsno vezivanje strukturnih lanaca između atoma. Ono je posledica povećanja ukupnog mehaničkog ograničenja sistema. Vrednosti parametara ograničenja po atomu N_α i N_β prikazane su u tabeli 2.2. Slika 2.11 ilustruje povećanje ukupnog broja ograničenja sa sadržajem Bi što znači da je ovaj broj u ravnoteži sa brojem stepeni slobode kojim raspolažu atomi u mreži, odnosno da je mreža izostatički kruta.

Da bi se utvrdilo da li sistem istovremeno postaje i kompaktniji sa povećanjem sadržaja primesnih atoma, urađeno je merenje gustine ispitivanih stakala metodom hidrostatičkih terazija. Merenja su izvršena u vazduhu i destilovanoj vodi na analitičkim terazijama METTLER B-6, a u računu je sprovedena korekcija na potisak vazduha.

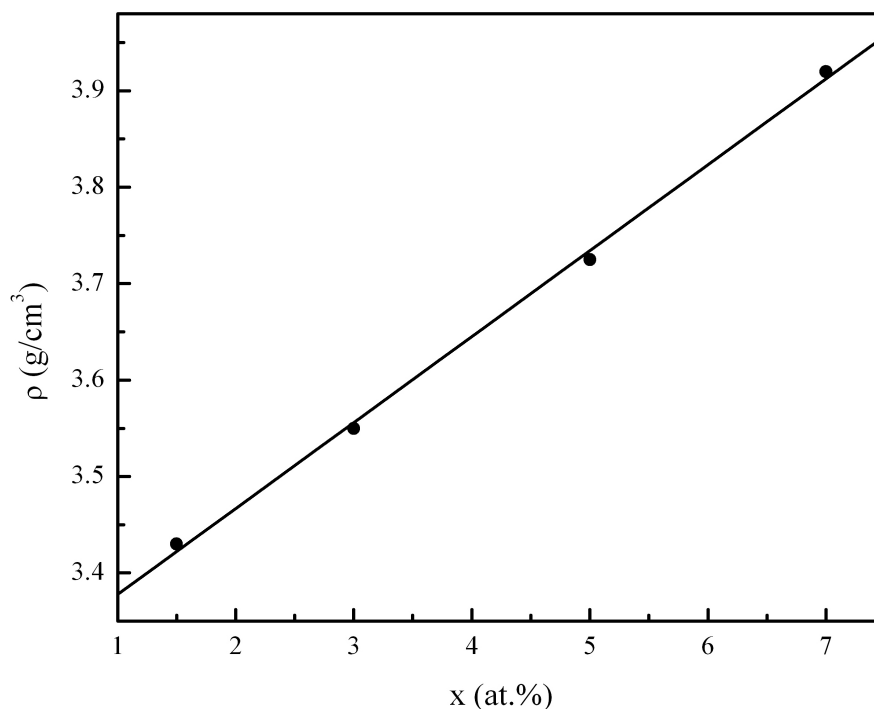


Slika 2.11. Zavisnost broja ograničenja od sadržaja Bi

Povećanje gustine stakala sa povećanjem udela Bi ilustrovano je na slici 2.12 i objašnjava se supstitucijom lakših atoma As sa težim atomima Bi. Linearan karakter prikazane funkcionalne zavisnosti ukazuje na to da su sintetisana stakla čvrsti rastvori. Ovi rezultati omogućili su izračunavanje kompaktnosti ispitivanih stakala prema relaciji [34]:

$$\delta = \frac{\sum \frac{c_i \cdot w_i}{\rho_i} - \sum \frac{c_i \cdot \rho_i}{\rho}}{\sum \frac{c_i \cdot \rho_i}{\rho}} \quad (2.3)$$

gde je c_i atomski udeo komponente stakla, w_i njena atomska težina a ρ_i gustina. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 2.2.



Slika 2.12. Zavisnost gustine sistema od udela primesnih atoma Bi

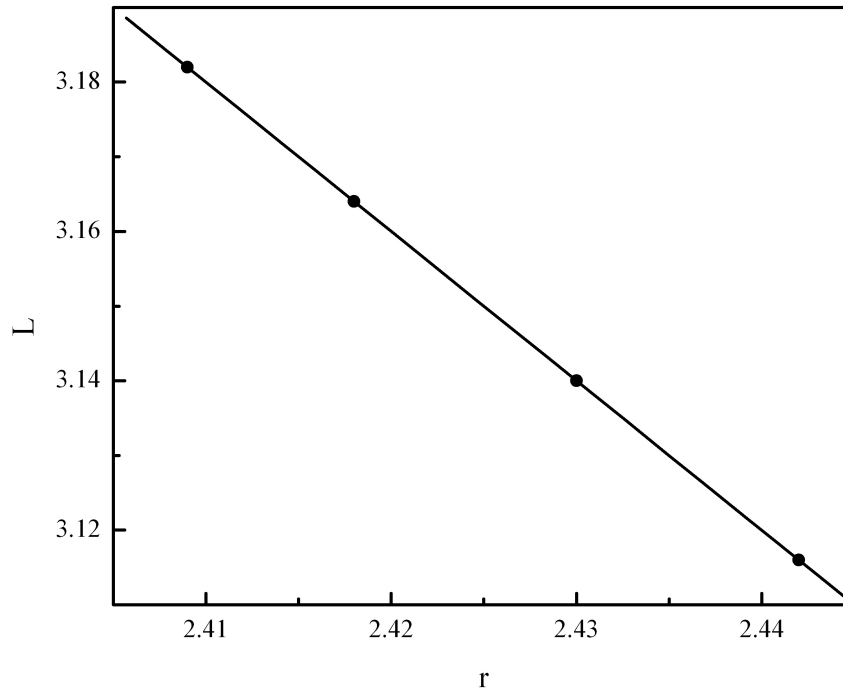
Kompaktnost sistema predstavlja promenu srednje atomske zapremine u funkciji hemijske interakcije elemenata koji formiraju mrežu. Kalkulisane vrednosti ukazuju na različitost interakcija u sastavu sa $x=7$ at.% Bi u odnosu na preostala tri, a koja ima za posledicu da je ovaj uzorak najkompaktniji od ispitivanih.

Sledeći proračun koji je učinjen odnosi se na parametar koji ukazuje na sposobnost ostakljavanja sistema odnosno na broj lone-pair elektrona L [35]. Naime, veze koje uspostavljaju atomi sa lone pair elektronima odlikuje značajna fleksibilnost [36] što im omogućava da lako formiraju amorfnu mrežu, bilo samostalno, bilo u interakciji sa atomima druge vrste. Parametar L izračunat je na osnovu obrasca [25]:

$$L = V - \langle r \rangle \quad (2.4)$$

gde je V ukupan broj valentnih elektrona.

Prema Zhenhua [37], za dvokomponentni sistem taj broj mora biti veći od 2.6, odnosno za trokomponentni sistem veći od 1. Vrednosti dobijene za sistem stakala $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ (tabela 2.2) navode na zaključak da ga karakteriše veliki afinitet ka ostakljavanju kao i značajna fleksibilnost amorfne mreže. S druge strane, broj lone-pair elektrona kontinualno opada sa povećanjem sadržaja primesnih atoma, što je ilustrovano na slici 2.13. Ovaj opadajući trend može se objasniti interakcijom između jona Bi i lone pair elektrona mostovnih atoma S čime se smanjuje udeo deformisanih veza u posmatranom sistemu, a time i njegova fleksibilnost.



Slika 2.13. Zavisnost broja lone pair elektrona od sadržaja Bi

Broj lone pair elektrona značajan je i sa aplikativne tačke gledišta. Naime, fotoeksitacijom ovih stanja na vrhu valentne zone dolazi do kreacije defekata u strukturi stakla [38]: lutajućih veza, ESR (electron spin resonant) aktivnih položaja, parova sa promenljivom valentnošću (valence alternation pairs, VAP) itd. VAP defekti odgovorni su za fotoindukovane modifikacije poput pomeraja apsorpcione ivice, promena zapremine na mikro-nivou (kao posledice istovremenog prekidanja i uspostavljanja veza na različitim strukturnim nivoima pod dejstvom svetlosne energije) ili vrednosti indeksa prelamanja. Pomenuti efekti nalaze širok spektar primene u optici i optoelektronici. Treba istaći da su fotoindukovane promene karakteristične upravo za halkogenidna stakla, a izostaju u kristalnim halkogenidima ili drugim amorfim materijalima, što se objašnjava njihovom niskom koordinacijom i većim brojem stukturnih stepeni slobode.

Od nesumnjivog značaja za ocenu stabilnosti halkogenidnog sistema je i energija atomizacije H_s odnosno veličina koja predstavlja direktnu meru kohezivne energije sistema. Za posmatrani trokomponentni sistem ona se može izračunati prema relaciji [39]:

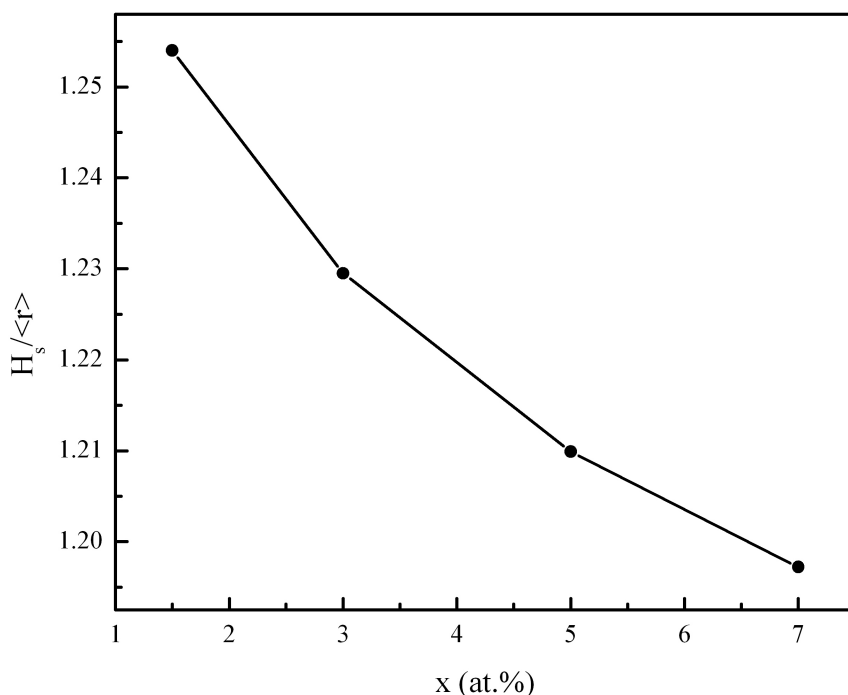
$$H_s = \frac{a \cdot H_{As} + b \cdot H_S + c \cdot H_{Bi}}{a + b + c} \quad (2.5)$$

gde su a , b i c atomski udeli arsena, sumpora i bizmuta u datom uzorku. U slučaju dvokomponentnog sistema za izračunavanje energije atomizacije primenjena je sledeća formula [34]:

$$H_s = \Delta H + \frac{1}{2} \cdot (H_{As} + H_S) \quad (2.6)$$

gde je član ΔH proporcionalan kvadratu razlike elektronegativnosti elemenata i može se zanemariti u računu. Dobijene vrednosti za sve ispitivane sastave prikazane su u tabeli 2.2.

Na slici 2.14 prikazana je prosečna energije jedne veze, dobijena deobom energije atomizacije sa odgovarajućim koordinacionim brojem, u funkciji sadržaja Bi. Prema modelu hemijski uređene mreže redosled formiranja veza u staklu je takav da se najpre obrazuju veze kojima odgovara veća energija, a tek potom veze sa nižom energijom dok se ne zadovolji valentnost svih atoma-učesnika.



Slika 2.14. Zavisnost prosečne energije jedne veze od sadržaja Bi

Može se primetiti da se energija atomizacije smanjuje sa povećanjem sadržaja primesnih atoma Bi, što bi moglo ukazati na smanjenje stabilnosti sistema usled obrazovanja energetski slabijih Bi-S veza umesto As-S veza, kao i zbog formiranja defektnih veza između As atoma koji se nalaze u višku nakon inkorporacije Bi. Takođe, kontinualno smanjenje prosečne energije jedne veze upućuje na to da se u ovim sastavima pri većim koncentracijama primesa može očekivati obrazovanje veza tipa Bi-Bi.

U halkogenidnim staklima sa velikom koncentracijom elemenata iz šeste grupe periodnog sistema smatra se da lone pair elektroni obrazuju vrh valentne zone, a nevezujuće

orbitale vrh provodne zone [40]. Konkretno, u staklima sistema Bi–As₂S₃, lone pair elektroni S imaju veću energiju od atoma S, pa se pri supstituciji atoma As sa elektropozitivnijim atomima Bi energija lone pair elektrona povećava, a valentna zona pomera prema energetskom procepu. Moguće je, dakle, uspostaviti vezu između energetskog procepa i prosečne energije atomizacije [41], odnosno smanjenje kohezivne energije u staklima sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x} ukazuje na smanjenje optički zabranjene zone. O tome će detaljnije biti reči u poglavlju 6.

U literaturi se sreće i parametar R koji ukazuje na strukturne osobenosti matrice. Radi se o veličini koja opisuje odstupanje proučavanog sistema od stehiometrije i predstavlja odnos udela mogućih veza halkogenidnih atoma prema udelu veza između atoma nehalkogenida [42]. Vrednosti ovog parametra stoga određuju prirodu materijala. Za $R=1$ sistem ima stehiometrijski sastav i odlikuje ga prisustvo isključivo heteropolarnih veza. Za $R>1$ kaže se da je sistem halkogenidno bogat i u njegovoj strukturi zastupljene su heteropolarne veze kao i veze između halkogenidnih atoma. Za $R<1$ sistem je halkogenidno oskudan i karakterišu ga heteropolarne veze i veze tipa metal-metal [43].

Uzimajući u obzir karakter hemijskih elemenata koji čine sastav stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}, vrednosti parametra R izračunate su prema relaciji [34]:

$$R = \frac{b \cdot N_S}{a \cdot N_{As} + c \cdot N_{Bi}} \quad (2.7)$$

gde su a , b i c atomski udeli konstituenata-arsena, sumpora i bizmuta u datom uzorku, a N_{As} , N_S i N_{Bi} njihovi koordinacioni brojevi respektivno.

Svi sastavi sa Bi imaju vrednost parametra R manju od 1 (tabela 2.2). Zaključak da su ispitivana stakla halkogenidno oskudna potpuno je očekivan s obzirom na činjenicu da staklo As₂S₃ odgovara stehiometrijskom sastavu i da sa inkorporacijom primesnih atoma Bi mora doći do kreacije homopolarnih veza kao i metal-metal veza, pri većim koncentracijama Bi. Ipak, treba napomenuti da je glavni nedostatak ovog pristupa neuzimanje u obzir molekularskih interakcija koje imaju ključnu ulogu u relaksacionim procesima pri faznoj transformaciji razmekšavanja stakla.

Još jedan značajan parametar koji ukazuje na vezu između strukturnih i fizičkih karakteristika materijala je srednja energija veze između atoma u amorfnoj mreži $\langle E \rangle$. Ona predstavlja zbir energetskih doprinosa heteropolarnih E_c i homopolarnih E_{rm} veza [43]. S obzirom da je $R<1$, pomenuti doprinosi izračunati su prema sledećim relacijama:

$$E_c = \frac{b \cdot N_S (a \cdot N_{As} \cdot D_{As-S} + c \cdot N_{Bi} \cdot D_{Bi-S})}{a \cdot N_{As} + c \cdot N_{Bi}} \quad (2.8)$$

$$E_{rm} = \frac{a \cdot N_{As} + c \cdot N_{Bi} - b \cdot N_S}{r} \cdot E_{\langle \rangle} \quad (2.9)$$

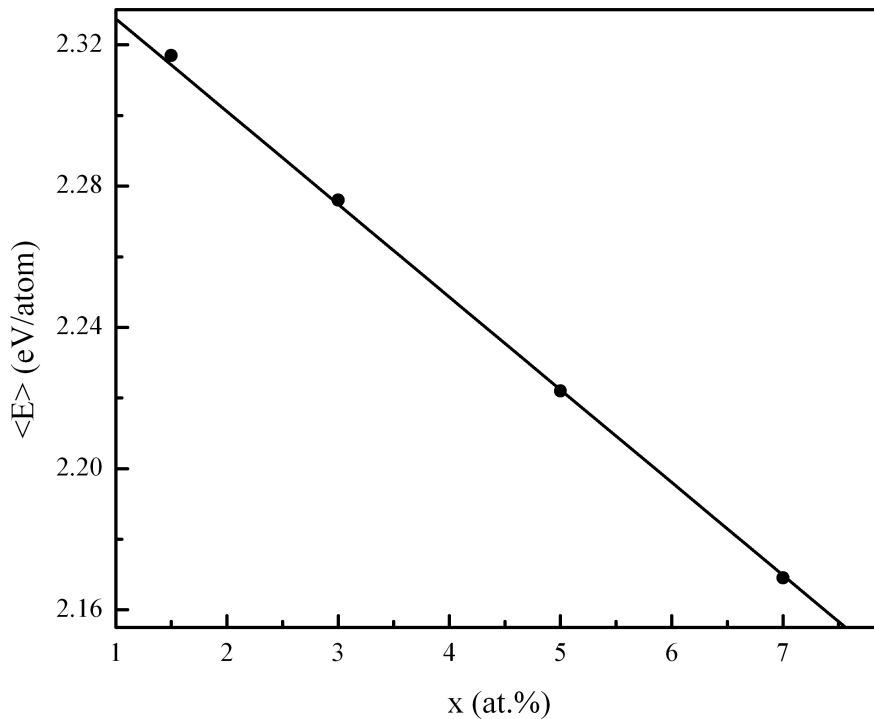
gde je D energija veze između strukturnih elemenata.

Veličina $E_{< >}$ označava prosečnu energiju homopolarnih veza i definiše se kao:

$$E_{< >} = \frac{1}{3 \cdot (D_{As-As} + D_{S-S} + D_{Bi-Bi})} \quad (2.10)$$

gde su ponovo a , b i c atomski udeli konstituenata a N_{As} , N_S i N_{Bi} njihovi koordinacioni brojevi respektivno.

Vrednosti srednje energije veze između atoma u amorfnoj mreži $\langle E \rangle$ kao zbira pojedinačnih energetskih udela definisanih relacijama 2.8 i 2.9 za stakla iz sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x} iskazane su u tabeli 2.2. Smanjenje ovog parametra u funkciji sadržaja primesnih atoma ilustrovano je grafički (slika 2.15) i posledica je smanjenja parametra R , odnosno povećanja udela homopolarnih veza usled inkorporacije Bi u arsen-sulfidnu matricu.



Slika 2.15. Zavisnost srednje energije veze od udela Bi atoma

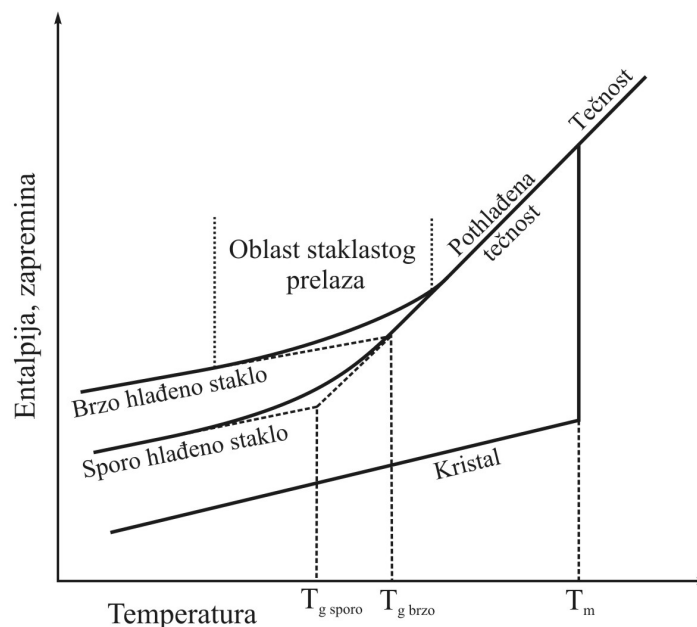
3. TERMIČKI PROCESI U HALKOGENIDNIM STAKLIMA

3.1. Definicija staklastog prelaza

Činjenica da je jedna od najčešće korišćenih definicija stakla kao amorfno čvrstog tela koje ispoljava staklasti prelaz okarakteristan temperaturom T_g ukazuje na značaj određivanja ovog parametra [44-47]. Njegova vrednost određuje opseg temperatura u kojem se staklo-materijali mogu primenjivati, a ključan je, pored kristalizacionih parametara, i za procenu termičke stabilnosti. Ipak, fenomen razmekšavanja itekako je kompleksan i brojne su teorije koje ga opisuju sa ograničenim dometom u njegovoj sveobuhvatnosti, s obzirom da ovaj događaj zavisi od niza parametara: toplotnog kapaciteta, termičke provodnosti, brzine hlađenja, ali i od izbora eksperimentalne metode.

Sa aspekta termodinamičkih modela, temperaturu razmekšavanja T_g nije moguće jednoznačno definisati. Prelaz iz rastopa u staklasto stanje odvija se kontinualno i kriva termodinamičkih promenljivih, odnosno veličina koje predstavljaju prvi izvod Gibbs-ove slobodne energije u toj temperaturskoj oblasti postepeno menjaju svoj nagib [48].

Pri brzom hlađenju rastopa (što je preduslov za dobijanje stakla) zapremina rastopa kontinualno se smanjuje i u temperaturskom opsegu ispod tačke smrzavanja rastopa (odnosno ispod tačke koja odgovara tački topljenja kristala T_m). Tečnosti koje pri sporom hlađenju formiraju kristal, međutim, na ovoj temperaturi ispoljavaju drastičan pad zapremine (slika 3.1) [48]. Tek na nekoj nižoj temperaturi (što zapravo odgovara temperaturi razmekšavanja stakla T_g) dolazi do promene u nagibu krive $V=V(T)$ i započinje proces očvršćavanja rastopa. Treba napomenuti i da je, gotovo po pravilu, zapremina stakla veća od zapremine kristala analognog sastava. U okolini T_m temperatursko ponašanje



Slika 3.1. Temperaturska zavisnost termodinamičkih promenljivih za kristalno i amorfno stanje

toplotnog kapaciteta rastopa koji ostakljava istovetno je gore opisanom za zapreminu, s tim da na $T=T_g$ dolazi do njegovog naglog pada, a potom nastavka kontinualnog smanjenja u oblasti formiranja stakla. Kad je reč o entropiji, ona ispoljava kontinualno smanjenje tokom čitavog postupka hlađenja rastopa.

S druge strane, veličine koje označavaju drugi izvod Gibbs-ove energije (koeficijent termičke ekspanzije, toplotni kapacitet...) u oblasti razmekšavanja stakla ispoljavaju diskontinuitet, te bi proces razmekšavanja stakla prema Ehrenfest-ovoj shemi definicije reda prelaza [49], mogao okarakterisati kao fazni prelaz II reda. U pravom smislu te reči on to ipak nije jer je za ovakve prelaze neophodno postojanje ravnoteže obeju faza u temperaturskoj oblasti prelaza, a poznato je da staklasti prelaz podrazumeva izostanak ravnoteže između rastopa i čvrste faze koja se obrazuje.

Takođe, parametar T_g zavisi od termičke istorije materijala [48], tako što brzina hlađenja utiče na veličinu oblasti u kojoj tečnost može zadržati pothlađeno stanje. Što je veća brzina hlađenja to je ova oblast manja, a vrednost za T_g veća i obrnuto. Upravo i ova činjenica čini definiciju staklastog prelaza kao faznog prelaza II reda ograničenom za upotrebu.

Posmatrano iz ugla relaksacionih procesa, temperatura transformacije stakla zavisi i od vremena eksperimentalne opservacije prelaza τ_0 . Naime, ako je τ_0 manje od relaksacionog vremena τ_r u kojem se odvijaju konfiguracione promene u strukturi materijala, materijal na T_g ispoljava ponašanje karakteristično za čvrstu fazu. U obrnutom slučaju, materijal se ponaša kao tečnost. Dakle, do prelaza u staklasto stanje dolazi isključivo kada su ova dva vremenska parametra jednaka ili uporediva [50]. T_g se u tom smislu može poistovetiti sa temperaturom iznad koje amorfnu matricu može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturna matrica zamrznuta i prilično rezistentna na modifikacije u mreži [51]. Sa povećanjem brzine grejanja vreme posmatranja se smanjuje, pa zbog toga temperatura T_g raste, odnosno menja se inverzno u odnosu na relaksaciono vreme. Ovakvo ponašanje matematički opisuje jednačina Lasocka-e [52]:

$$T_g = A + B \cdot \ln \beta \quad (3.1)$$

Veličina A predstavlja temperaturu omekšavanja pri brzini grejanja od 1 K/s, a nagib B zavisi od sastava stakla i brzine termičkog tretmana stakla β [52]. Drugim rečima, B predstavlja meru konfiguracionih promena u oblasti razmekšavanja stakla.

U skladu sa kinetičkim pristupom, T_g se definiše kao ona temperatura na kojoj tečnost tokom hlađenja dostigne vrednost viskoznosti koja odgovara čvrstoj fazi ($\eta \approx 10^{14}$ Pa·s) [53]. Do staklastog prelaza dakle dolazi u momentu izostanka ravnoteže između čvrste faze koja se obrazuje i okolnog rastopa. Za rastope sa velikom koncentracijom neusmerenih hemijskih veza i čija se struktura na višim temperaturama ne menja temperaturno ponašanje viskoznosti u širokom temperaturnom opsegu moguće je opisati Arrhenius-ovom jednačinom [53]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{k \cdot T}\right) \quad (3.2)$$

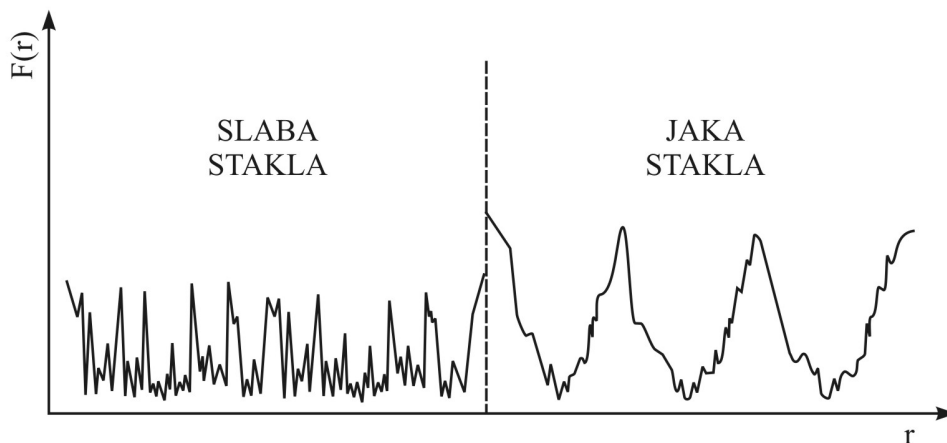
gde je $\eta_0 \approx 10^{-1}-10^{-6}$ Pa·s, k je Bolcmanova konstanta, a E_η energija aktivacije potrebna za pokretanje atoma.

Kako se, međutim, struktura realnih rastopa menja, a i rastope sklone formiranju stakla karakterišu usmerene kovalentne veze između atoma, javila se potreba za iznalaženjem drugih oblika funkcije $\eta=f(T)$. Jedna od njih je Vogel-Fulcher-Tammann-ova jednačina [54]:

$$\eta = \eta_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.3)$$

gde su η_∞ i B konstante čije vrednosti je moguće odrediti fitovanjem, a T_0 je temperatura na kojoj prestaje viskozni tok.

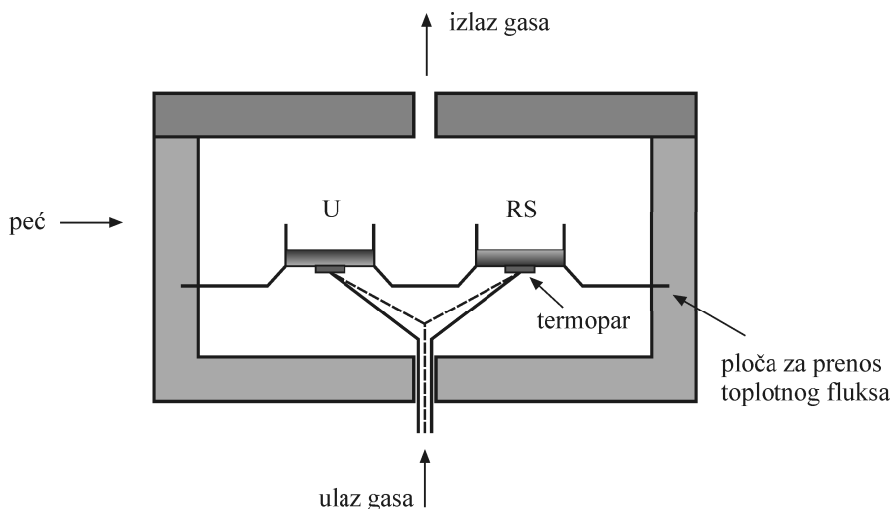
Halkogenidna stakla u kinetičkom smislu svrstavaju se u dve grupe: kinetički jaka stakla, za koja je karakterističan Arrhenius-ov tip zavisnosti viskoznosti i mala vrednost indeksa lomljivosti F_i [53] i kinetički slaba ili lomljiva stakla, koja odlikuje ne-Arrhenius-ov oblik zavisnosti i visoka vrednost indeksa lomljivosti F_i [55]. Za kinetički jaka stakla karakterističan je značajan otpor na strukturne promene, uglavnom mali skokovi toplotnog kapaciteta i neznatna reorganizacija u vibracionom spektru i radijalnoj funkciji za širok opseg temperatura. S druge strane, kinetički slaba stakla ispoljavaju značajan stepen strukturne reorganizacije u okolini T_g što se na spektru radijalne funkcije manifestuje u većem broju pojedinačnih minimuma razdvojenih mnogo manjim barijerama nego što je to slučaj kod kinetički jakih stakala (slika 3.2) [56].



Slika 3.2. Oblik radijalne funkcije za stakla prema kriterijumu kinetičke jačine

Konačno, faznu transformaciju razmekšavanja stakla moguće je opisati i teorijom slobodne zapremine [57]. U tom smislu, parametar T_g tumači se kao temperatura na kojoj se slobodna zapremina tečnosti, odnosno zapremina raspoloživa za kretanje molekula, smanji ispod neke kritične vrednosti (oko 10 % od ukupne zapremine) [53]. Iz svega gore izloženog

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je tehnika koja registruje energiju (energetski fluks) potrebnu za održavanje nulte temperaturske razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, pri unapred definisanoj brzini grejanja (hlađenja), uz pretpostavku da se oba materijala nalaze pod istim uslovima. DSC često se koristi kao kvantitativna merna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih termičkih parametara, poput temperature topljenja i ključanja, temperature prelaza iz staklastog u viskozno stanje, procenta iskristalisanih frakcija, termičke stabilnosti, identifikacije faznih transformacija i sl. Tipična šema ćelije DSC uređaja prikazana je na slici 3.4.

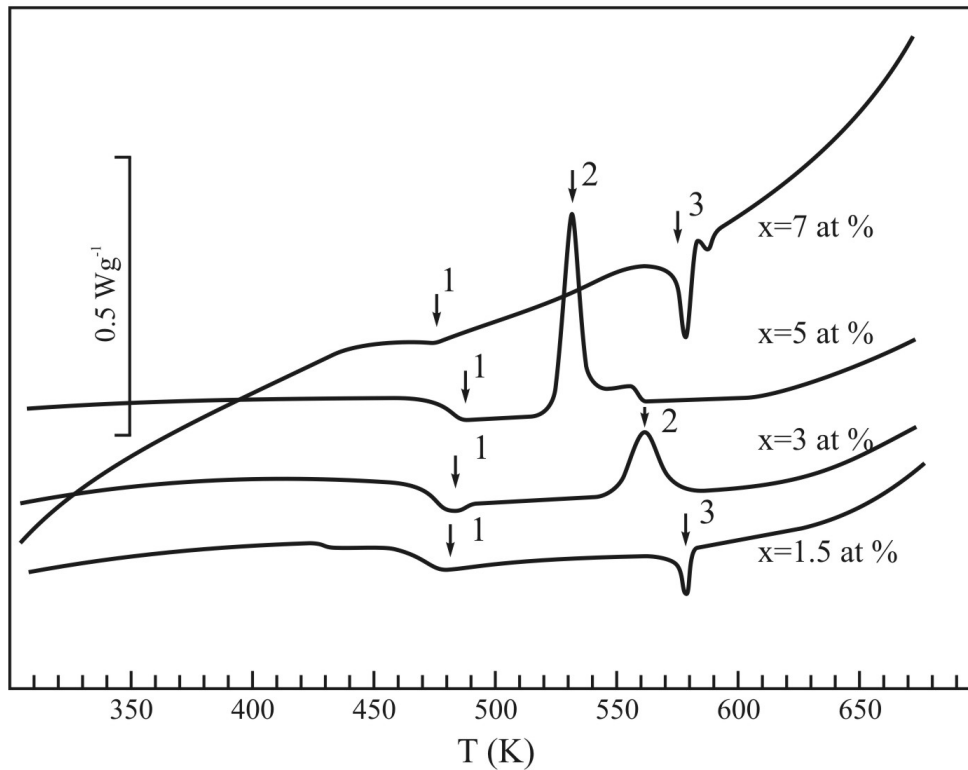


Slika 3.4. Šema DSC ćelije, U-uzorak, RS-referentni standard

3.2. Oblast staklastog prelaza u staklima sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$

Za potrebe određivanja temperature razmekšavanja T_g stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ izvršeno je snimanje uzoraka iz posmatrane serije ($x=1.5, 3, 5$ i 7 at.%) na DSC kalorimetru Mettler Tolledo 822, u adijabatskom režim rada uređaja. Ovakav način rada zasniva se na konstantnom protoku toplotnog fluksa između uzorka i referentnog materijala. Promena entalpije ili toplotnog kapaciteta u uzorku uzrokuje pojavu razlike u temperaturi u odnosu na referentni uzorak. Merenje se sastoji u zagrevanju ispitivanog sastava konstantnom izabranom brzinom, a toplota koja se pri tome oslobađa snima se u funkciji temperature ili vremena. Uzorci u balk formi, mase 5–20 mg, presom su zatvarani u aluminijumske posudice-penove i termički tretirani pri različitim brzinama grejanja u temperaturskom intervalu od sobne do temperature od 773 K. Merenja su vršena u inertoj, dinamičkoj atmosferi N_2 .

Na slici 3.5 prikazane su DSC krive zavisnosti toplotnog toka (normiranog u odnosu na masu uzorka) u funkciji porasta temperature za stakla proučavanog sistema pri brzini grejanja od 10 K/min. Prvi, endotermni proces (pik 1) odnosi se na kinetički efekat razmekšavanja tretiranih uzoraka. Pik 2 koji se primećuje kod sastava sa $x=3$ i 5 at.%



Slika 3.5. DSC snimci stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ pri brzini grejanja $\beta=10$ K/min

predstavlja egzotermnu reakciju kristalizacije, o kojoj će detaljnije biti reči u poglavlju 3.3. Na DSC krivama uzoraka sa minimalnim i maksimalnim sadržajem primesnih atoma uočava se još jedan, endotermni proces (pik 3) koji predstavlja entalpijsku promenu topljenja kristalnih centara. On bi se, s obzirom na vrednost temperature na kojoj se ispoljava i u skladu sa rezultatima rendgenske analize (poglavlje 2), mogao pripisati topljenju elementarnog Bi koji kod sastava sa najmanjim udelom Bi ostaje neinkorporiran, a kod sastava sa najvećim udelom primesa već egzistira kao kristalni centar, dispergovan u amorfnoj matrici (poglavlje 2).

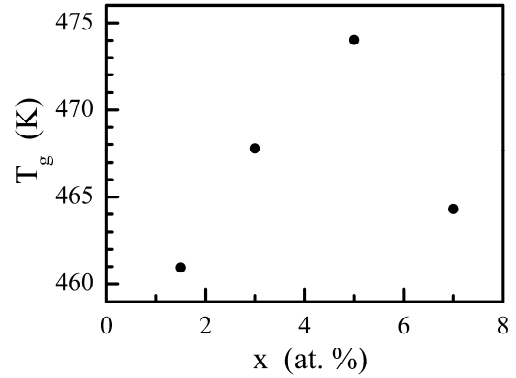
Stakla koja ne ispoljavaju kristalizaciju iznad T_g potencijalno su primenjiva u bistabilnim prekidačkim uređajima. S druge strane, stakla koja tokom termičkog tretmana doživljavaju kristalizacionu reakciju mogu naći primenu u memorijskim prekidačkim uređajima.

U cilju sprovođenja kinetičke analize kristalizacionih i predkristalizacionih procesa, uzorci sa $x=3$ i 5 at.% dodatno su termički tretirani sa 4 različite brzine grejanja.

Vrednosti parametra T_g za sve ispitivane sastave određene su metodom onset tačke i prikazane u tabeli 3.1a. Vrednosti karakterističnih temperatura procesa za uzorke na koje je primenjen termički tretman pri različitim brzinama grejanja prikazane su u tabeli 3.1 b. Za potrebe analize ponašanja temperature omekšavanja u funkciji sadržaja primesnih atoma Bi, na slici 3.6 ilustrovana je funkcionalna zavisnost $T_g=f(x)$.

Tabela 3.1a. Vrednosti parametra T_g za stakla $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ pri $\beta=10$ K/min

x [at. %]	T_g [K]
1.5	460.94 (25)
3	467.77 (25)
5	474.02 (25)
7	464.30 (25)



Slika 3.6. Zavisnost T_g od atomskog udela Bi

Tabela 3.1b. Vrednosti karakterističnih temperatura procesa staklima $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ tokom termičkih tretmana pri različitim grejnim brzinama

x [at. %]	β [K/min]	T_g [K]	T_{ons} [K]	T_p [K]	T_p [K] (za drugi krist. proces)
3	2	458.62 (25)	524.90 (25)	533.69 (25)	
	5	462.38 (25)	538.31 (25)	548.53 (25)	
	7.5	466.17 (25)	544.59 (25)	555.76 (25)	
	10	467.77 (25)	549.45 (25)	561.39 (25)	
	15	469.49 (25)	556.26 (25)	569.37 (25)	
5	2	469.72 (25)	512.0 (25)	517.04 (25)	538.88 (25)
	5	471.38 (25)	518.90 (25)	524.53 (25)	548.62 (25)
	7.5	473.01 (25)	522.54 (25)	528.61 (25)	552.24 (25)
	10	474.02 (25)	524.99 (25)	531.50 (25)	555.06 (25)
	15	475.42 (25)	530.21 (25)	536.40 (25)	558.79 (25)

Primetan je značajan porast parametra razmekšavanja u funkciji udela Bi za prva tri dopirana sastava koji ukazuje na jačanje građe stakla i povećanje čvrstoće i krutosti strukturne mreže sa uvođenjem primesnih atoma. Ponašanje parametra T_g u ovom koncentracionom opsegu može se opisati jednačinom linearnog karaktera:

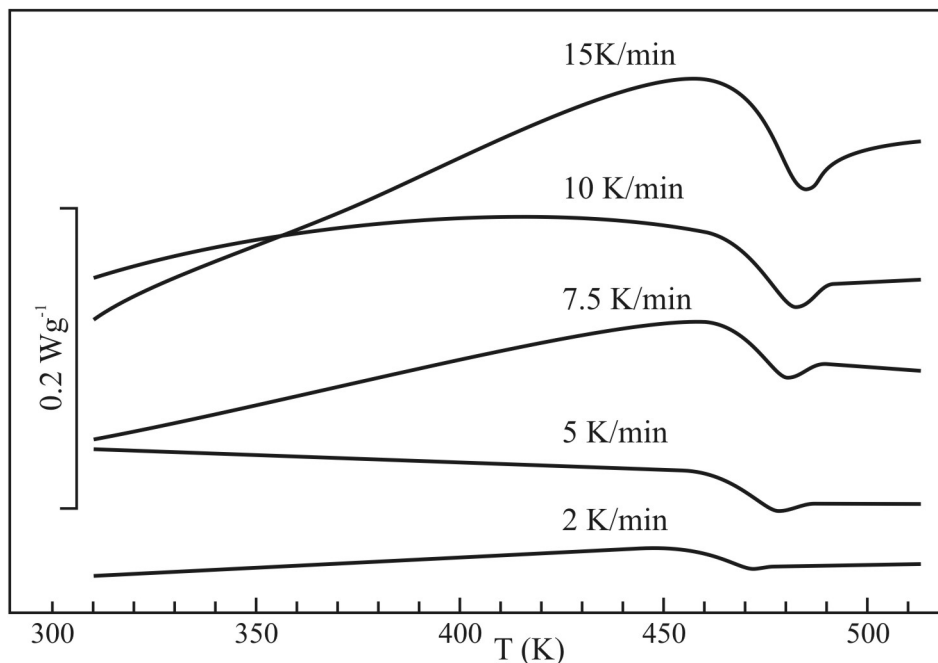
$$T_g = 455.8(14) + 3.7(4)x \quad (3.4)$$

koja omogućuje da se proceni vrednosti parametra T_g za bilo koji sastav iz posmatranog sistema za $x \leq 5$ at.%, metodama ekstrapolacije i interpolacije.

Međutim, kao što je poznato, u faznom dijagramu svakog sistema postoji oblast definisana koncentracionim udelima njegovih komponenti u kojoj je moguće realizovati amorfno stanje sistema. Kad je reč o Bi kao primesi, ispostavilo se da je njegov granični

atomske udjele u većini halkogenidnih sistema pri kojemu je i dalje moguće dobiti staklo relativno mali i kreću se do oko 10 at.% [59, 60]. Za sistem Bi–As₂S₃ ustanovljeno je da taj udio iznosi 7 at.%, budući da u ovom uzorku, kako su pokazala rendgenska merenja (poglavlje 2), egzistiraju dve faze: amorfna i kristalna. Parametar razmekšavanja takvog stakla je kompleksna veličina i ne može se intepretirati samo sa topološkog aspekta, što se potvrđuje i odstupanjem njegove vrednosti od ponašanja preostala tri sastava iz sistema.

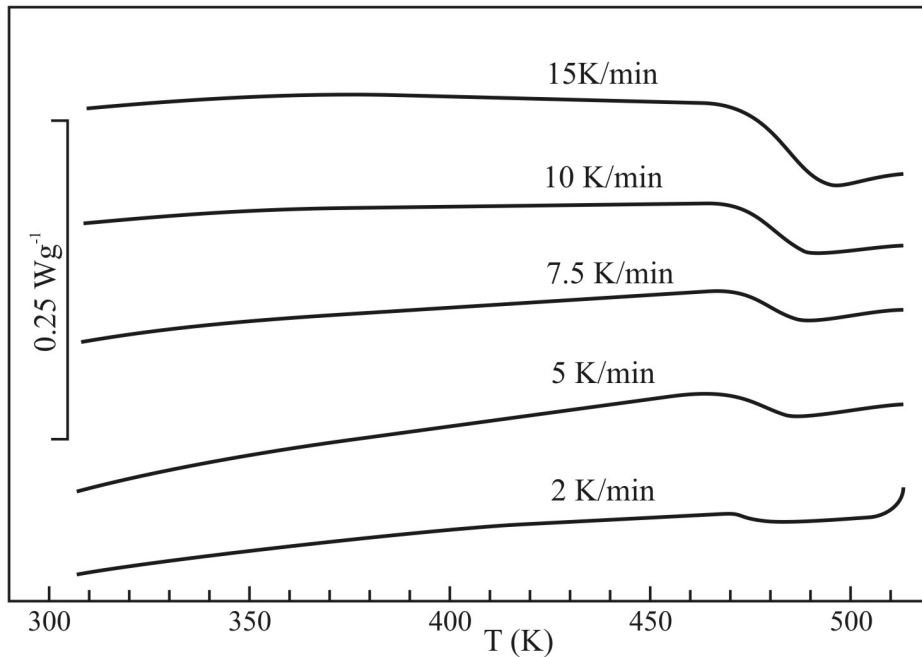
Iz tabele 3.1 b takođe se može primetiti da povećanje brzine grejanja β u termičkom tretmanu uzoraka sa $x=3$ i 5 at.% Bi utiče na pomeranje veličine T_g ka većim vrednostima. Ovaj trend ilustrovan je na slikama 3.7 i 3.8 koje predstavljaju DSC snimke zavisnosti toplotnog toka od temperature u oblasti transformacije stakla kod pomenutih sastava pri različitim brzinama grejanja.



Slika 3.7. Oblast razmekšavanja stakla $Bi_3(As_2S_3)_{97}$

Analizu ovih rezultata moguće je izvesti na osnovu ilustracije prikazane na slici 3.9, gde se uočava da se promena temperature razmekšavanja sa brzinom grejanja kod ispitivanih stakala može matematički iskazati jednačinom Lasocka-e. Dobijena zavisnost je sasvim logična, budući da što je veća brzina grejanja, to je manja oblast u kojoj tečnost može biti pothlađena, pa je i T_g veća.

Konstante A i B određene su iz linearnog fita eksperimentalnih podataka i date su u tabeli 3.2. S obzirom da veličina A predstavlja temperaturu omekšavanja pri brzini grejanja od 1 K/s, njena nešto veća vrednost kod sastava sa većim udelom Bi u skladu je sa zavisnošću parametra T_g od sadržaja primesnih atoma (slika 3.6). S druge strane, veličina B definiše vremenski odziv konfiguracionih promena u materijalu u oblasti staklastog prelaza u odnosu na brzinu grejanja i budući da su oba uzorka tretirana sa istim brzinama grejanja, značajnija promena u vrednosti ovog parametra po sastavima nije ni očekivana.



Slika 3.8. Oblast razmekšavanja stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

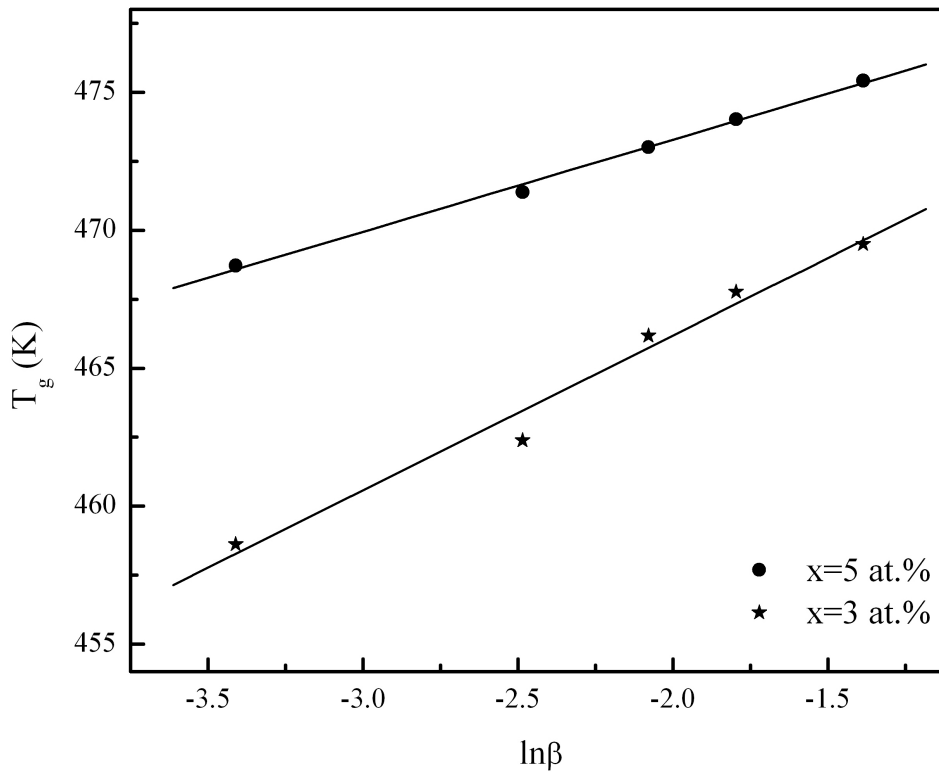
Kako je već naglašeno, u temperaturskom intervalu razmekšavanja specifična toplota (toplotni kapacitet) c_p trpi skokovitu izmenu Δc_p koja se može povezati sa kreacijom vakancija i dodatnim konfiguracionim stepenima slobode kretanja atoma i molekula. Promena toplotnog kapaciteta Δc_p može se dakle tumačiti kao rezultat uređivanja strukture [61]. U termodinamičkom smislu, veličina promene specifične toplote na temperaturi T_g proporcionalna je broju energetskih minimuma u toku relaksacionog procesa. Prema veličini promene Δc_p na temperaturi T_g razlikuju se termodinamički jaki i slabi rastopi. Kao granična vrednost između ove dve klasifikacije rastopa uzima se vrednost Δc_p oko 0.3 J/gK [62]. Termodinamički slabe rastope karakteriše značajna promena konfiguracione entropije. Jaki rastopi, s druge strane, ispoljavaju malu promenu specifične toplote tokom staklo-prelaza.

Tabela 3.2. Parametri A i B iz jednačine Lasocka-e za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at.%]	A [K]	B
3	477.4 (11)	5.6 (5)
5	479.9 (3)	3.36 (13)

Za određivanje Δc_p DSC tehnikom koriste se direktna metoda i metoda safira. Direktna metoda zasniva se na definiciji specifične toplote, odnosno određuje se iz količnika toplotnog fluksa (HF) i proizvoda brzine grejanja i mase uzorka [58]:

$$c_p = \frac{HF}{\beta m} \quad (3.5)$$



Slika 3.9. Zavisnost T_g od $\ln\beta$ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Metoda safira zasniva se na poređenju DSC signala ispitivanog uzorka sa DSC signalom kalibracionog uzorka poznate specifične toplote [58].

$$c_p = \frac{HF \cdot m_{saf}}{m \cdot HF_{saf}} \cdot c_p(\text{saf}) \quad (3.6)$$

Metoda safira zahteva tri merenja: bazno merenje (kada je aluminijumska posuda prazna), merenje kalibracionog uzorka (safira) i merenje ispitivanog uzorka. Korekcija krivih baznom krivom za obe metode je obavezna.

U postupku određivanja promene toplotnog kapaciteta stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ primenjena je direktna metoda. Na osnovu vrednosti Δc_p prikazanih u tabeli 3.3, stakla sistema $Bi-As_2S_3$ mogu se svrstati u termodinamički jake rastope sklone očvršćavanju u strukturno uređenom obliku sa najmanjim brojem veza između atoma iste vrste, koje karakteriše velika gustina energetskih minimuma i velika visina prosečne potencijalne barijere koju molekuli materijala treba da preskoče da bi dostigli stabilniju konfiguraciju [63].

Trend porasta veličine Δc_p u funkciji udela Bi ka graničnoj vrednosti u saglasnosti je sa povećanjem kristalizacione tendencije sistema pri većim koncentracijama primesnih atoma (rendgenska merenja, poglavlje 2.)

Tabela 3.3. Promena specifične toplote Δc_p i vreme relaksacije τ_r za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	Δc_p [J/gK] pri $\beta=10$ K/min	τ_r [s]
1.5	0.193	0.023
3	0.185	0.017
5	0.252	0.015

3.3. Kinetika procesa razmekšavanja u staklima sistema Bi–As₂S₃

Razumevanje kinetike razmekšavanja stakala od velikog je značaja za ustanovljavanje njihove termičke stabilnosti i sposobnosti ostakljavanja, kao i za procenu temperaturskog opsega u kojem su ona tehnološki/industrijski aplikativna. To podrazumeva neophodnost određivanja parametara karakterističnih za faznu transformaciju omekšavanja stakla. Osim već pominjanih-temperature razmekšavanja T_g i skokovite promene specifične toplote Δc_p u oblasti T_g , kao još jedan značaj parametar koji oslikava dinamiku procesa staklastog prelaza izdvaja se energija aktivacije E_t .

Energija aktivacije procesa omekšavanja E_t predstavlja energiju koju je potrebno da apsorbuje grupa atoma u staklastom stanju da bi skokovito prešla iz jednog u drugo moguće metastabilno stanje veće stabilnosti. Naime, pri zagrevanju stakla, atomi trpe retke prelaze između lokalnih potencijalnih minimuma odvojenih različitim energijskim barijerama u konfiguracionom prostoru gde svaki lokalni minimum predstavlja različitu strukturu. To dakle znači da atomi u staklima sa najnižom aktivacionom energijom imaju najveću verovatnoću preskoka u metastabilno stanje najniže unutrašnje energije, pa su takva stakla najstabilnija u staklastom stanju [64, 65].

Na taj način, određivanjem energije aktivacije moguće je proceniti afinitet atoma ispitivanog stakla ka uspostavljanju termodinamički stabilnije konfiguracije pri njegovoj transformaciji. Jedna od najčešće primenjivanih metoda za određivanje ove veličine je Kissinger-ova metoda, za koju je ustanovljeno da se može koristiti ne samo za kristalizacije već i sa procese transformacije stakla [66-68], i to u formi:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \text{const.} + \frac{E_t}{RT_g} \quad (3.7)$$

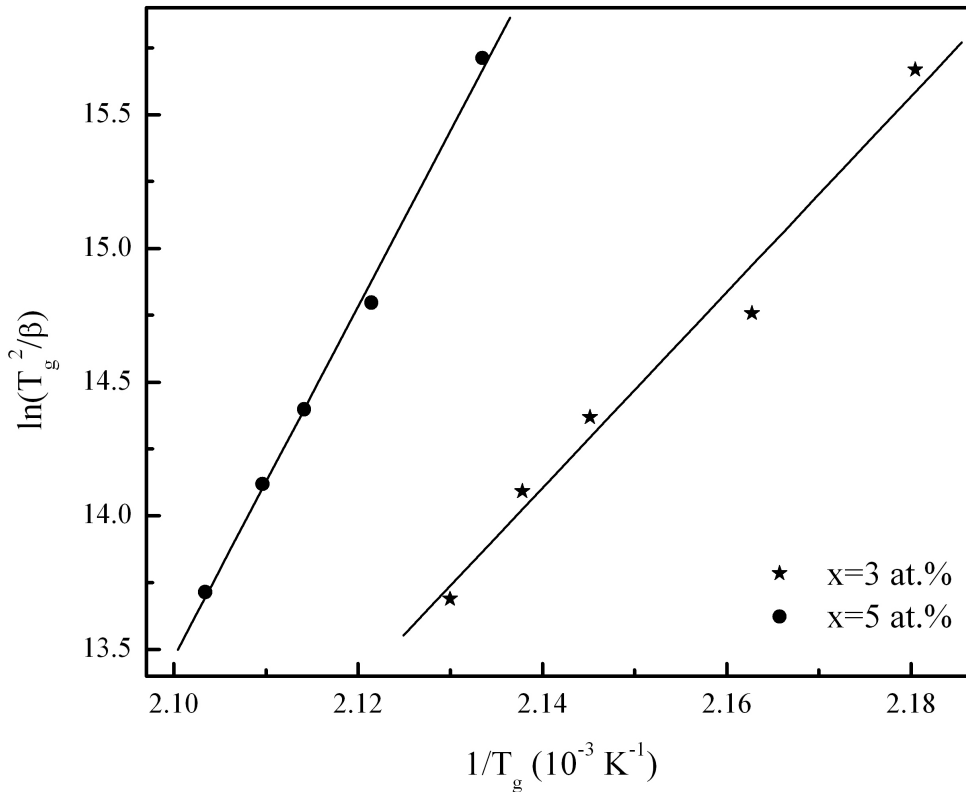
gde je β brzina grejanja, R univerzalna gasna konstanta a E_t energije aktivacije. O upotrebi aproksimativnih izraza u postupku izračunavanja kinetičkih parametara biće više reči u poglavlju 3.4.

Primena Kissinger-ovog modela na stakla Bi₃(As₂S₃)₉₇ i Bi₅(As₂S₃)₉₅ dala je rezultate koji su prezentovani na slici 3.10. Vrednosti energije aktivacije prikazane su u tabeli 3.4.

U kinetičkoj analizi često se koristi i pojednostavljena forma Kissinger-ove jednačine. Naime, promena veličine $\ln T_g^2$ je zanemarljivo mala u poređenju sa promenom $\ln \beta$ [69], pa se u tom slučaju može pisati:

$$\ln \beta = \text{const.} - \frac{E_t}{RT_g} \quad (3.8)$$

Na slici 3.11 prikazana je ova funkcionalna zavisnost, dok su vrednosti energije aktivacije staklastog prelaza, dobijene linearnim fitovanjem podataka, takođe navedene u tabeli 3.4 (oznaka E_t^*).



Slika 3.10. Zavisnost $\ln(T_g^2/\beta)$ od $1/T_g$ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

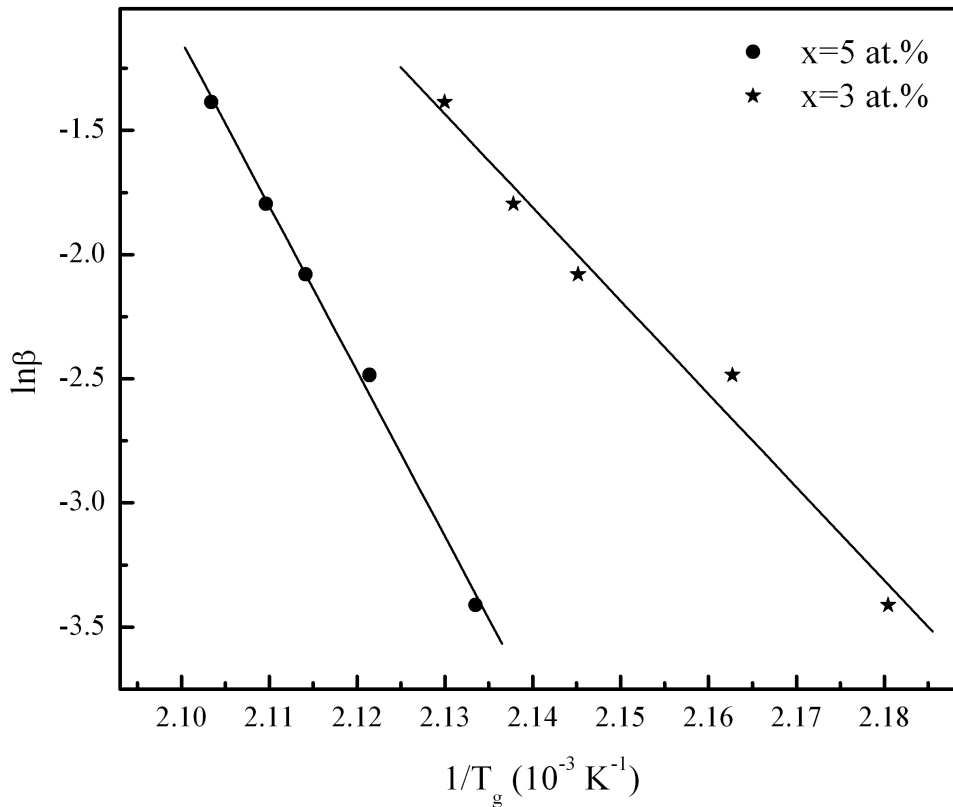
Rezultati dobijeni prema gore opisanim postupcima u potpunoj su korelaciji budući da se vrednosti razlikuju u okviru greške merenja. To dalje znači da se i odgovarajući aproksimativni pristupi u procesu određivanja parametra staklastog prelaza mogu jednako uspešno koristiti u kinetičkoj analizi.

Tabela 3.4. Aktivacione energije procesa relaksacije E_t u oblasti omekšavanja za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ i indeksi lomljivosti F_i

x [at.%]	E_t [kJ/mol]	E_t^* [kJ/mol]	F_i	F_i^*
3	304 (16)	312 (25)	33.99	34.85
5	545 (25)	553 (16)	60.05	60.91

Staklo sa većim sadržajem Bi okarakterisano je znatno većom energijom aktivacije u odnosu na sastav sa manjim udelom primesa. Kako ovaj parametar oslikava molekulske kretanje i rearanžman atoma u okolini temperature razmekšavanja, može se zaključiti da je sastav sa $x=5$ at.% Bi mnogo manje termički stabilan i skloniji kristalizaciji. Ovakva ocena je očekivana, s obzirom na utvrđenu tendenciju kristalizacije uzorka sa 7 at.% Bi već na sobnoj temperaturi (poglavlje 2).

Staklasti prelaz predstavlja dakle difuzioni proces atoma čija složenost određuje složenost rasta kristalnih centara. Drugim rečima, što je više vremena potrebno za odvijanje



Slika 3.11. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_g$ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

procesa razmekšavanja, to je veća sposobnost ostakljavanja takvog sastava. Pokazano je [70] da se ukupno relaksaciono vreme prelaza u staklasto stanje može aproksimirati sa:

$$\tau_{T_g} = \frac{\Delta T_g}{\beta} \quad (3.9)$$

gde je ΔT_g razlika vrednosti T_g dobijenih end-point i onset metodom.

Vrednosti relaksacionog vremena procesa razmekšavanja za stakla iz ispitivanog sistema, određene za brzinu grejanja $\beta=10$ K/min, prikazane su u tabeli 3.3. Može se zaključiti da se povećanje udela primesnih atoma u sistemu odražava na smanjenje njegove sposobnosti ostakljavanja.

Još jedan značajan parametar za ocenu sposobnosti ostakljavanja materijala, definiciono usko povezan sa vremenom relaksacije, je indeks lomljivosti F_i . On predstavlja meru brzine smanjenja relaksacionog vremena sa povećanjem temperature u okolini T_g , a njegova vrednost dobija se iz nagiba funkcionalne zavisnosti $\log\tau = f(T_g/T)$. S obzirom na već određenu vrednost aktivacione energije staklo staklastog prelaza, indeks lomljivosti moguće je odrediti i kao parametar proporcionalnosti između veličina E_t i T_g , tj. iz relacije [71, 72]:

$$E_t = F_i R T_g \ln 10 \quad (3.10)$$

Kako je već napomenuto u uvodnom delu ovog poglavlja, indeks F_i od značaja je i za procenu kinetičke jačine stakala ispitivanog sistema. Naime, Angell i saradnici [73] klasifikovali su ostakljavajuće rastope u dve grupe: kinetički jake (ili lomljive) rastope, kod kojih indeks F_i dostiže maksimalnu vrednost 16 [53] i kinetički slabe rastope, kod kojih se F_i dostiže vrednost čak i do 200 [55].

Na osnovu vrednosti indeksa F_i prikazanih u tabeli 3.4, može se zaključiti da stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ spadaju u kinetički slabe rastope. Veća vrednost kinetičke lomljivosti stakla sa 5 at. % Bi u poređenju sa staklom sa 3 at. % Bi objašnjava se slabijim vezama između strukturnih jedinica u ovom uzorku, čime je olakšano njihovo kretanje u toku relaksacije.

3.4. Kristalizacija u halkogenidnim staklima

Kristalizacija ima značajnu ulogu u određivanju stabilnosti materijala i njihove praktične primene. DSC je široko prihvaćena tehnika u analizi kristalizacione kinetike neuređenih sistema. Međutim, da bi se u potpunosti razumela ova vrsta faznog prelaza, mora se uzeti u obzir više faktora, kao što su struktura materijala, starost uzorka i njegova termička istorija. Prema Ehrenfest-ovoj shemi prelaza [49], a s obzirom na diskontinualnu promenu veličina koje predstavljaju prvi izvod Gibbs-ove slobodne energije, kristalizacija se svrstava u fazni prelaz I reda.

Kristalizacija je složen proces koji se sastoji iz nukleacije odnosno procesa formiranja stabilnih kristalnih entiteta (centara) u materijalu, sa mogućnošću njihovog daljeg rasta. Dva su osnovna mehanizma nukleacije: *homogena* i *heterogena* nukleacija.

Za prvu je karakteristično obrazovanje kristalne faze usled lokalnih fluktuacija u gustini i kinetičkoj energiji rastopa, bez uspostavljanja spoljašnjih granica. Za njeno odvijanje neophodna je energija za savlađivanje dveju vrsta barijera: termodinamičke i kinetičke. Termodinamička barijera odgovara promeni u slobodnoj energiji sistema kao posledici obrazovanja nukleusa, a kinetička rearanžmanu mase koji je neminovan tokom rasta nukleusa [74, 75].

Heterogena nukleacija odvija se na defektima (nehomogenostima) u rastopu poput slobodnih površina, dislokacija, granica zrna itd. Ova mesta poseduju veću slobodnu energiju pa je upravo taj višak energija ključan da se na njima odvija proces nukleacije u posmatranom sistemu. Defekti takođe teže da smanje energiju između čvrste i tečne faze čime je omogućena pojava nukleacije pri naglim hlađenjima, a što je kod homogene nukleacije neizvodljivo, budući da se ona javlja u unutrašnjosti matične faze. Prisustvo pora i slobodnih površina u sistemu dodatno redukuje bilo koji doprinos energije deformacije koji može da onemogući odvijanje procesa nukleacije ili rasta centara [76].

U praksi je generalno nemoguće u potpunosti razdvojiti homogenu nukleacije od heterogene čak i u vrlo čistim materijalima zbog konstantnog prisustva druge faze odnosno nerastvorljive količine materijala tokom odvijanja pomenutog procesa.

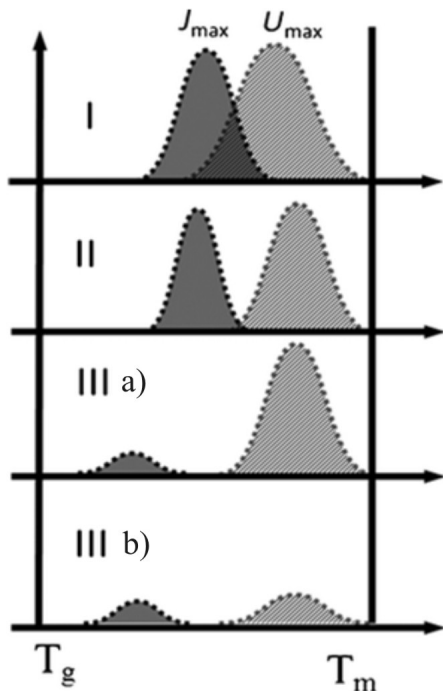
Proces nukleacije dalje se realizuje kroz rast u kojem jezgra mikroskopske veličine formiraju kristal tako što se konstituenti raspoređuju na pravilan način u sve tri prostorne dimenzije. Pritom je brzina pristizanja atoma ili molekula na već postojeće kristalizaciono jezgo funkcija termodinamičke i kinetičke barijere. Po klasifikaciji Ehrenfest-a, rast kristalnih centara predstavlja fazni prelaz prvog reda, jer je ovaj proces okarakterisan diskontinualnom promenom zapremine. On zavisi od prirode rastuće površine, a površinski napon manje je bitan za sam proces rasta kristala jer je energetska barijera formiranja na površini već savladana budući da brzine obrazovanja balk faze i rasta kristala zavise od brzine transporta mase ili energije.

Proces kristalnog rasta uglavnom se opisuje jednim od tri standardna modela:

- (i) model zavrtnajskih dislokacija,
- (ii) normalni ili kontinuirani model rasta i
- (iii) dvodimenzionalni površinski rast kristala.

Rast kristalnih centara smatra se standardnim ako svi atomi koji pristižu na površinu kristal-tečnost učestvuju u obrazovanju kristala. Ovakav proces je izvodljiv ukoliko je površina hrapava na atomskom nivou. Ako je međutim površina glatka, onda svaki sloj za sebe realizuje proces nukleacije, a ukupan efekat je površinski rast kristala.

Teorijskim razmatranjem procesa nukleacije i kristalnog rasta iz rastopa prvi su se bavili Volmer i Veber [75]. Tammann [77] je takođe razmatrao teoriju nukleacije i rasta kristala i ukazao na značaj različitih parametara koji određuju model verovatnoće odvijanja kristalizacije uključujući i uspostavljanje funkcionalnog odnosa između pritiska, temperature i vremena. Tek kasnije naučne studije počinju razmatrati pomenuti problem na atomskom



Slika 3.12. Temperaturna zavisnost brzine nukleacije i rasta kristala

nivou. U tom smislu, nukleacija kristala iz rastopa predstavlja proces mobilizacije atoma i molekula u rastopu i opisuje se koeficijentom difuzije. Na visokim temperaturama viskoznost materijala je mala, pa je rast kristalnih centara ograničen samo termodinamičkom barijerom. Sa smanjenjem temperature, međutim, viskoznost naglo raste kočeći proces rasta zbog smanjenja efektivnog koeficijenta difuzije. Posledica toga je da ukoliko u rastopu ne postoje kristalizaciona jezgra, neće ni doći do rasta. Na slici 3.12 prikazane su temperaturna zavisnost krivih brzina nukleacije (J) i rasta kristalnih centara (U) za različite slučajeve [78]. Pritom slučaj I odgovara sastavima koji kristališu tokom hlađenja rastopa budući da je stepen preklapanja krivih nukleacije i rasta kristala veliki. Za sastave koji kristališu tokom zagrevanja tipična je situacija obeležena sa II na slici 3.12. Kod njih je dobijanje amorfne (staklaste) faze

moguće prilikom hlađenja rastopa, s obzirom na temperatursku razdvojenost procesa nukleacije i kristalnog rasta. Za sastave koji ne kristališu pri standardnim brzinama grejanja, odnosno hlađenja karakteristično je da su procesi nukleacije i kristalnog rasta strogo temperaturski razdvojeni (slučaj III, slika 3.12), a da su brzine oba ova procesa (slučaj III b), ili barem jednog od njih male (slučaj III a).

Za dati sastav moguće je promeniti klasifikacionu kategoriju promenom brzine hlađenja, odnosno grejanja. Iz ovog sledi da je prilikom sprovođenja tehnološkog postupka sinteze halkogenidnih stakala neophodno poznavanje kritične brzine hlađenja koja obezbeđuje nefavorizovanost kristalizacije u rastopu.

Dakle, dva ključna parametra u odvijanju procesa nukleacije i rasta kristalnih centara su temperatura i vreme. To nameće neophodnost zajedničkog razmatranja ova dva procesa.

U tom smislu, kinetička analiza procesa kristalizacije uobičajeno se realizuje polazeći od klasičnog teorijskog modela Johnson-a, Mehl-a i Avrami-ja (*JMA model*) [79-81]. U osnovi, ovaj model opisuje razvoj kristalizacione frakcije χ u funkciji efektivnog vremena kristalizacije t :

$$\chi(t) = 1 - \exp\left[-(K \cdot t)^n\right] \quad (3.11)$$

gde je n kinetički eksponent koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti rasta kristala.

Funkcija K predstavlja konstantu brzine reakcije, čija je temperaturna zavisnost opisana Arrhenius-ovom jednačinom:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.12)$$

K_0 je frekventni faktor, proporcionalan verovatnoći molekulskih sudara, R univerzalna gasna konstanta, a E aktivaciona energija fazne transformacije.

Kinetička analiza reakcije kristalizacije podrazumeva određivanje ukupne energije aktivacije procesa E i konstante brzine reakcije K . JMA model prvenstveno je izveden za eksperimente realizovane u izotermnim uslovima, ali se često koristi i u neizotermnim procesima jer su dobijene vrednosti za kinetičke parametre u dobroj saglasnosti sa vrednostima dobijenim drugim metodama. Iako su izotermne tehnike u većini slučajeva tačnije, neizotermne termoanalitičke metode su atraktivnije i imaju niz prednosti. Naime, neizotermne metode postale su opšte metode za određivanje termičke stabilnosti amorfnih materijala kao i za istraživanje procesa nukleacije i rasta kristala tokom transformacije metastabilne faze u staklu pri njegovom zagrevanju jer obezbeđuju brzo dobijanje informacija o karakterističnim termičkim parametrima u širokom temperaturskom intervalu.

Postoji više podela neizotermnih tehnika. Ovde će biti navedene dve glavne:

- ◆ prema brzini grejanja, metode se dele na one koje koriste različite brzine grejanja i one koje za analizu koriste jednu brzinu grejanja,
- ◆ prema načinu interpretacije, metode se dele na one koje koriste samo položaj pika i metode koje uzimaju u obzir i oblik pika.

Ukoliko procesi nukleacije i rasta zadovoljavaju Arrhenius-ovu zavisnost u nekom užem temperaturskom intervalu (a što je gotovo uvek zadovoljeno u DSC eksperimentima s obzirom na ograničenost temperaturskog intervala), može se smatrati da se aktivaciona energija kristalizacije E sastoji iz energije aktivacije procesa nukleacije E_N i energije aktivacije rasta kristala E_G . Međutim, pri zagrevanju stakla konstantnom brzinom, proces nukleacije dostiže maksimum nešto iznad temperature staklastog prelaza ili je čak zanemarljiv u smislu značajnijeg broja formiranih kristalnih centara, dok je proces rasta kristala aktuelan na višim temperaturama i nezavisan od ishoda procesa nukleacije. Stoga se u aproksimaciji može pretpostaviti da se ukupna energija aktivacije kristalizacije E svodi na doprinos samo energije aktivacije kristalnog rasta [82, 83]:

$$E \cong \frac{m}{n} \cdot E_G \quad 3.13)$$

Vrednosti Avramijevog eksponenta n zavise od dva glavna faktora: mehanizma kristalnog rasta (koji može biti jedno-, dvo- ili trodimenzionalan) i faktora ograničenosti rasta kristalnih centara. Dominacija prvog faktora odgovara difuziono kontrolisanom rastu, a veća zastupljenost drugog faktora kontrolisanom rastu na granici rastop-kristal. Brzina nukleacije može da bude nula (što odgovara konstantnom broju jezgara), konstantna, ili opadajuća (odnosno rastuća) funkcija vremena. U tabeli 3.5 prikazane su vrednosti parametra n u zavisnosti od brzine nukleacije i dimenzionalnosti rasta za ova dva reakciona mehanizma odvijanja kristalizacionog procesa [84].

Veličina n uzima vrednost 1, 2, 3 ili 4 u zavisnosti od toga da li je nukleacija površinska ili zapreminska i koja je dimenzionalnost rasta, dok parametar m može imati vrednost 1, 2 ili 3 u zavisnosti samo od dimenzionalnosti rasta pri brzini rasta nezavisnoj od vremena.

Tabela 3.5: Vrednosti Avramijevog indeksa n za različite mehanizme kristalizacije

<i>rast na granici rastop-kristal</i>	<i>n</i>	<i>difuzno-kontrolisan rast</i>	<i>n</i>
Rastuća brzina nukleacije, 3-D rast	>4	Rastuća brzina nukleacije, 3-D rast	>2.5
Konstantna brzina nukleacije, 3-D rast	4	Konstantna brzina nukleacije, 3-D rast	2.5
Opadajuća brzina nukleacije, 3-D rast	3-4	Opadajuća brzina nukleacije, 3-D rast	1.5–2.5
Nulta brzina nukleacije (saturacija), 3-D rast	3	Konstantna brzina nukleacije, 2-D rast	2
Konstantna brzina nukleacije, 2-D rast	3	Nulta brzina nukleacije (saturacija), 3-D rast	1.5
Nulta brzina nukleacije, 2-D rast	2	Konstantna brzina nukleacije, 1-D rast	1.5
Nulta brzina nukleacije (saturacija), 1-D rast	2	Nulta brzina nukleacije, 2-D rast	1
Nulta brzina nukleacije (saturacija), 1-D rast	1	Nulta brzina nukleacije (saturacija), 1-D rast	0.5

Odnos parametara m i n određen je ponašanjem nukleacije tokom zagrevanja uzorka. Ukoliko se broj kristalnih centara u staklu ne uvećava u značajnijoj meri tokom rasta kristala, može se uzeti da je $m=n$. Ukoliko staklo ne sadrži kristalne centre, važi da je $n=m+1$.

Pored ova dva slučaja, mogu se razlikovati još dva, u praksi veoma česta, kada parametar n ne uzima celobrojnu vrednost:

1. kada je brzina nukleacije opadajuća funkcija vremena, $m < n < m+1$
2. kada brzina nukleacije raste, $n > m+1$

Pri razmatranju neizotermske kristalizacije pretpostavlja se da je brzina grejanja konstantna, pa je temperatura u uzorku koji se termički tretira određena relacijom:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (3.14)$$

gde je T_0 početna temperatura kristalizacionog procesa u DSC eksperimentu. Brzina kristalizaciju određuje se kao izvod kristalizacione frakcije po vremenu i moguće ju je opisati preko dve funkcije:

$$\frac{d\chi}{dt} = K(T) \cdot f(\chi) \quad (3.15)$$

gde je konstanta brzine reakcije K definisana relacijom 3.12, a $f(\chi)$ diferencijalna konverzionna funkcija $f(\chi) = n \cdot (1-\chi) \cdot [-\ln(1-\chi)]^{\frac{n-1}{n}}$.

S obzirom da je brzina grejanja $\beta = dT/dt$ u neizotermnom režimu rada konstantna, relacija 3.15 se može zapisati kao:

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{1}{\beta} K(T) \cdot f(\chi) = \frac{K_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\chi) \quad (3.16)$$

Ako se pak razvoj iskristalisane frakcije u materijalu izrazi u skladu sa jednačinom 3.11, a član $\beta \cdot E/R \cdot T^2$ zanemari zbog toga što je mnogo manji od 1, jednačina 3.15 dobija oblik :

$$\frac{d\chi}{dt} = n \cdot K^n \cdot t^{n-1} (1-\chi) \quad (3.17)$$

Razvijen je čitav niz postupaka za određivanje energije aktivacije i drugih parametara koji karakterišu kinetiku procesa kristalizacije. U opštem, ovi postupci mogu se kategorisati u dve grupe:

1. *izokinetičke* metode, kod kojih se pretpostavlja da je mehanizam transformacije tokom temperaturnog/vremenskog opsega u kojem se izvodi eksperiment nepromenljiv, a kinetički parametri konstantni, i
2. *izokonverzione* metode, koje se zasnivaju na pretpostavci da je brzina transformacije za konstantan stepen transformacije χ funkcionalno zavisna samo od temperature [85, 86]. U ovom slučaju, kinetički parametri zavise od stepena transformacije na odgovarajućim temperaturama [87, 88].

Budući da su fizičko-hemijske promene tokom egzotermnih i endotermnih događaja koji se registruju na DSC-u kompleksne i sačinjene od više procesa koji se odvijaju simultano na različitim brzinama, izokonverzione metode nameću se kao najmerodavnije za kinetičku analizu procesa u materijalu podvrgnutom termičkom tretmanu. Primena ovih metoda u analizi temperaturskog ponašanja materijala zahteva poznavanje temperatura na kojima se odigravaju ekvivalentne etape reakcije pri različitim brzinama grejanja

Izokonverzione metode dele se na linearne, koje se baziraju na aproksimaciji temperaturskog integrala, i nelinearne, koje akcenat stavljaju na brzinu transformacije.

U prvu grupu metoda spadaju: Kissinger–ov metod, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metod i Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metod. Polazna kinetička jednačina za ovu grupu metoda [89] je relacija 3.16, koja se integrali metodom razdvajanja promenljivih:

$$g(\chi) = \int_0^\chi \frac{d\chi}{f(\chi)} = \frac{K_0}{\beta} \int_0^{T_\chi} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot dT = \frac{K_0 \cdot E(\chi)}{\beta \cdot R} \int_{y_0}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = \frac{K_0 \cdot E(\chi)}{\beta \cdot R} \cdot p(y) \quad (3.18)$$

gde je $y = \frac{E}{R \cdot T}$, a $y_0 = \frac{E}{R \cdot T_\chi}$.

Kako tačno analitičko rešenje ovog temperaturskog integrala nije moguće, u cilju njegovog izračunavanja funkciju $p(y)$ moguće je zameniti različitim aproksimacijama (Van Krevelen-ova, Horowitz-ova, Metzger-ova, Coats i Redfern-ova itd.) [90], što je rezultiralo i različitim modelima. Generalno, aproksimacije su birane tako da temperaturska zavisnost logaritma funkcije $g(\chi)$ bude prava, iz čijeg nagiba je moguće odrediti aktivacionu energiju. Opšta forma aproksimativnog rešenja integrala 3.18 može se dakle prikazati preko linearne jednačine:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\chi^k}\right) = -A \cdot \frac{E(\chi)}{R \cdot T_\chi} + \text{const.} \quad (3.19)$$

gde su k i A parametri čija vrednost zavisi od primenjene aproksimacije, a χ udeo iskristalisane frakcije.

Druga grupa izokonverzionih metoda ne podrazumeva primenu matematičkih aproksimacija već se zasniva određivanju brzine kristalizacije u odgovarajućim fazama ovog termičkog procesa, pri različitim brzinama grejanja. (npr. metoda Friedman-a, Friedman-Ozawe itd). Opšta kinetička jednačina na kojoj je zasnivaju nelinearne izokonverzione metode ima formu:

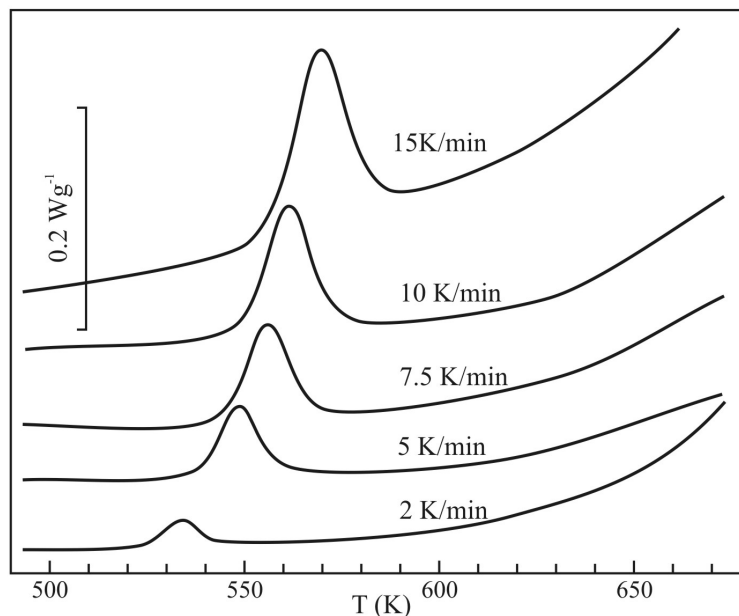
$$\ln \frac{d\chi}{dt} = -\frac{E(\chi)}{R \cdot T_\chi} - \ln f(\chi) \quad (3.20)$$

U poglavlju koje sledi dat je opis i izokinetičkih i izokonverzionih metoda kao i njihova primena na stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ u cilju izračunavanja parametara kinetičke analize procesa kristalizacije.

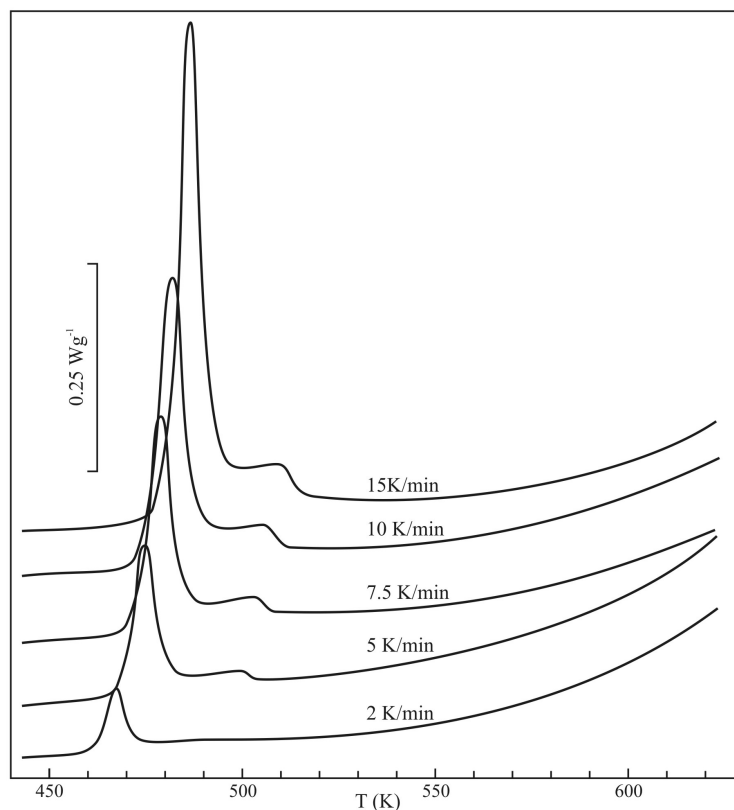
3.5. Mogućnosti primene različitih metoda za analizu kinetike kristalizacionih procesa u staklima sistema Bi–As₂S₃

Na slikama 3.13 i 3.14 ilustrovane su DSC krive stakala sa $x=3$ i 5 at.% Bi iz sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, registrovane pri različitim brzinama grejanja. Može se zapaziti da se maksimumi koji ukazuju na kristalizaciju pomeraju ka većim temperaturama sa povećanjem brzine grejanja kod oba uzorka i da se površina pikova, odnosno entalpija procesa uvećava. To je posledica činjenice da sa povećanjem brzine termičkog tretmana raste i brzina kristalizacije, tj. zapreminski veći udeo frakcije kristališe u vremenski kraćem intervalu u odnosu na interval pri manjoj brzini grejanja.

Takođe je upadljivo da se kod sastava sa $x=5$ at.% Bi (slika 3.14) kristalizacija manifestuje kao dvoetafni proces, u temperaturnim intervalima koji se neposredno nadovezuju jedan na drugi (prvi proces od oko 470–490 K, a drugi od oko 495–510 K). S obzirom na rezultate rendgenske analize odgrevanih uzoraka (odnosno detekciju prvenstveno kristalnih centara tipa As i Bi_2S_3) i činjenicu o odsustvu pika topljenja iskristalisanih centara



Slika 3.13. Oblast kristalizacije stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$



Slika 3.14. Oblast kristalizacije stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$

na DSC snimcima u temperaturskom opsegu zadatom radnim karakteristikama mernog instrumenta, prvi proces kristalizacije u ovom sastavu mogao bi se pripisati obrazovanju kristalnih centara Bi_2S_3 . Naime, temperatura topljenja ove strukturne jedinice iznosi oko 960 K, dok je vrednost temperature ovog faznog prelaza za arsen-sulfidnu strukturnu jedinicu oko 320 K. Drugi kristalizacioni proces mogao bi odgovarati termičkoj aktivaciji centara As koji ostaju u višku nakon inkorporacije primesnih atoma u bipiramidalne jedinice kao i zbog disocijacije izvesnog broja molekula matrice (o tome će više reći biti u poglavlju 3.6). U prilog ovakvom tumačenju idu i rezultati rendgenske analize ovog uzorka odgrevanog do onset temeprature prve kristalizacije (poglavlje 2). Temperatura topljenja As je oko 1090 K, što je takođe van temperaturskog opsega DSC uređaja. Analogno, kristalizacija u uzorku sa $x=3$ at.% Bi (slika 3.13) odgovara formiranju centara tipa Bi_2S_3 , a odvijanje ovog procesa na višim temperaturama (oko 550–580 K) u odnosu na prvu kristalizaciju u uzorku sa većim sadržajem Bi posledica je veće termičke stabilnosti ovog sastava i manjeg afiniteta ka kristalizaciji.

Pregledom literature koja se bavi analizom tačnosti izokonverzionih i izokinetičkih metoda, moguće je zaključiti da su se OFW, KAS i Friedman-Ozawa metoda pokazale najpreciznijim za određivanje energije aktivacije kristalizacionog procesa. U tekstu koji sledi ilustrovana je njihova primena na eksperimentalne rezultate za ispitivana stakla.

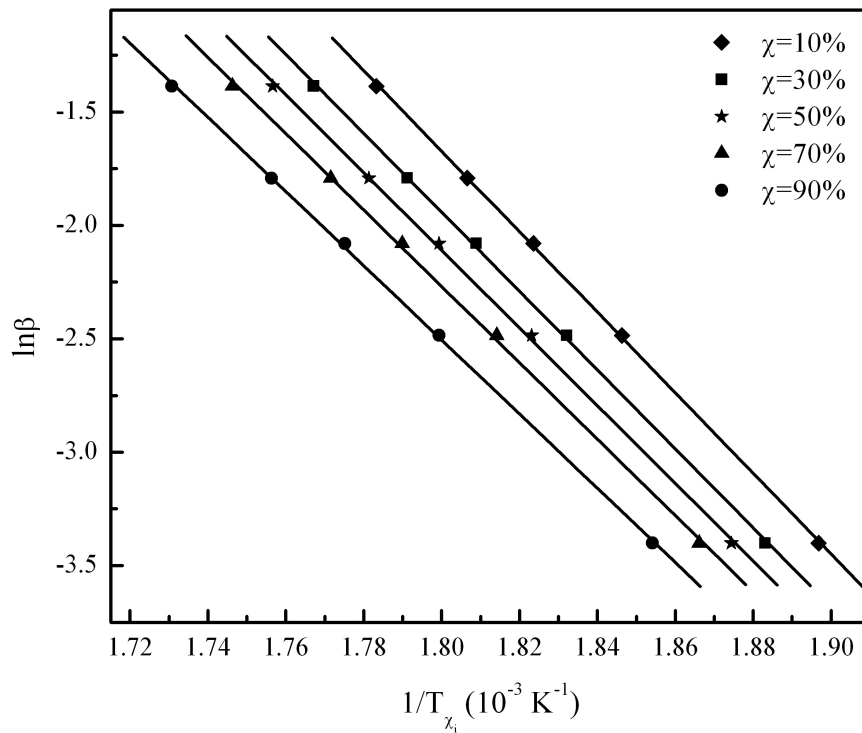
3.5.1. Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metoda

Ozawa-Flynn-Wall metoda dobijena je pojednostavljenjem temperaturskog integrala iz relacije 3.19 primenom Dojlove aproksimacije na funkciju $p(y)$ ($\ln p(y) \approx -5.3305 - 1.0516 \cdot y$) [91]. U tom slučaju, parametri k i A u opštem rešenju integrala, koji je opisan relacijom 3.19, imaju sledeće vrednosti: $k=0$, a $A=1.0516$, pa je konačan izraz koji opisuje OFW metodu:

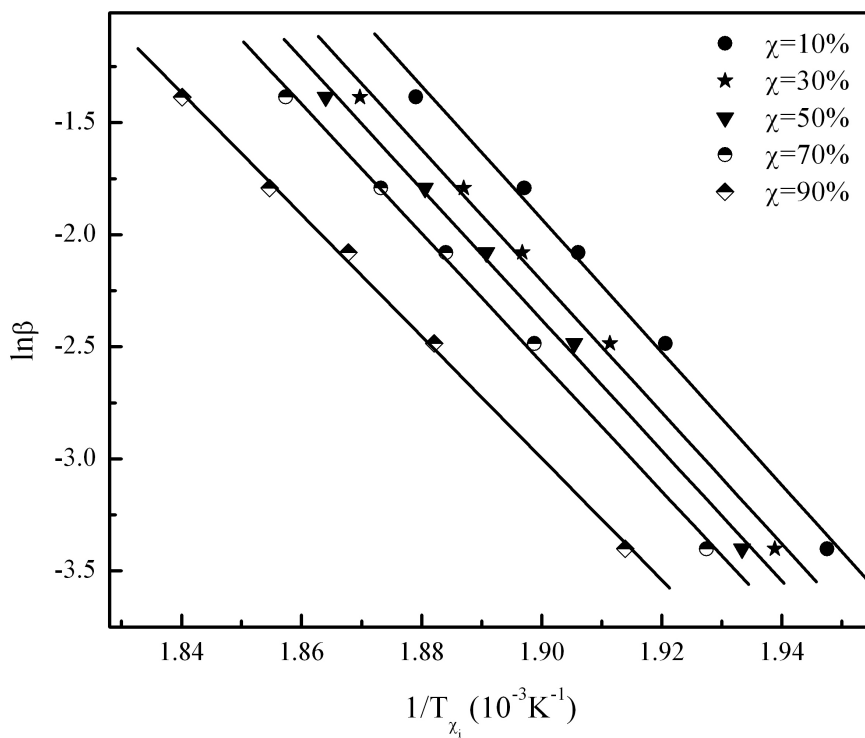
$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E(\chi)}{R \cdot T_{\chi_i}} + C_{OFW} \quad (3.21)$$

Grafički prikaz $\ln \beta$ u funkciji od T_{χ} daje nagib $-1.0516 E(\chi)/R$ iz kojeg je moguće odrediti energiju aktivacije u funkciji iskristalisane frakcije. Primena ovog modela na sastave sa $x=3$ i 5 at.% Bi ilustrovana je na slikama 3.15-3.17. Budući da su kod stakla sa većim udelom Bi registrovana dva kristalizaciona pika, grafički prikaz dat je razdvojeno za prvi i drugi kristalizacioni proces.

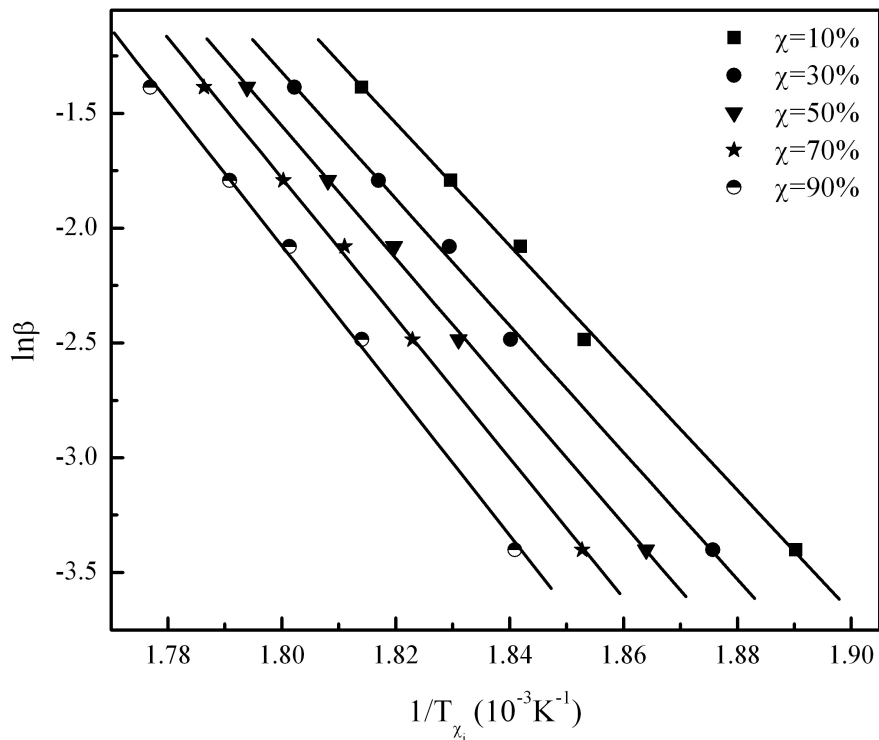
Analiza sprovedena OFW metodom daje rezultate ilustrovane u formi zavisnosti energije aktivacije od zapreminskog udela iskristalisane frakcije u analiziranim kristalizacionim procesima (slika 3.18). Oni nameću dva zaključka. Prvi je skoro dvostruko veća vrednost aktivacione energije kod uzorka sa većim udelom Bi, koja se može tumačiti činjenicom da je Bi kao primesa značajan modifikator strukture (obrazovanje i lančastih i piramidalnih strukturnih jedinica) amorfne matrice u koju se inkorporira [92, 93]. Povećanje parametra E moguće je tumačiti i sa aspekta srednje atomske težine legure u funkciji sadržaja primesnih



Slika 3.15. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$

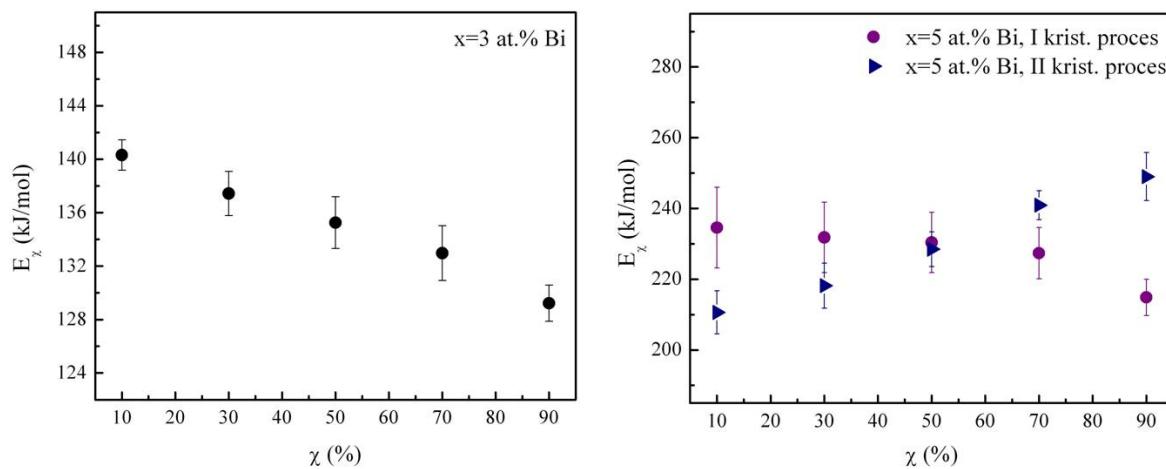


Slika 3.16. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



Slika 3.17. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces

atoma, a što može da utiče na povećanje brzine nukleacije i kristalnog rasta. Drugi, takođe značajan zaključak tiče se zavisnosti $E=f(\chi)$. Kod uzorka sa 3 at.% Bi uočljivo je blago smanjenje aktivacione energije tokom odvijanja procesa kristalizacije. U staklu sa većim sadržajem primesa trend smanjenja energije aktivacije prvog kristalizacionog procesa moguće je konstatovati tek u njegovoj finalnoj fazi ($\chi > 70\%$), dok je za drugi kristalizacioni proces karakteristično kontinualno povećanje računatog parametra. Ovo je i očekivano, budući da je kristalizacija u staklu sa većim udelom Bi kompleksan proces, koji se odvija u dve etape i rezultuje u raznolikosti iskristalisanih strukturnih jedinica.



Slika 3.18. Zavisnost energije aktivacije E_{χ} od zapreminskog udela χ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ prema OFW modelu

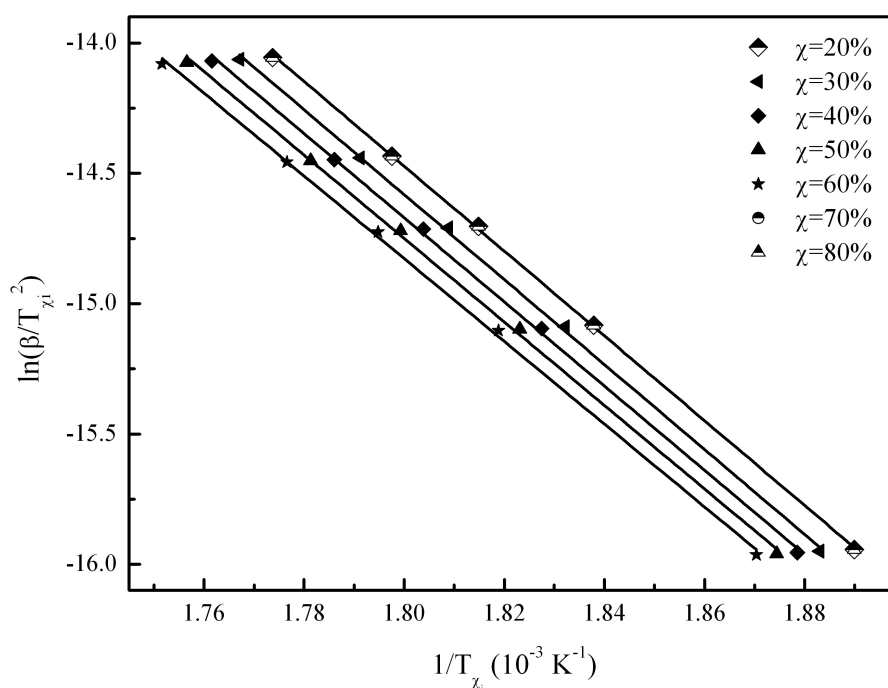
Ovde treba naglasiti i da temperatursko ponašanje aktivacione energije može ukazati na karakter funkcionalne zavisnosti brzine nukleacije od vremena. Naime, smanjenje energije aktivacije procesa kristalizacije sa porastom temperature odgovara povećanju brzine sa kojom se formiraju kristalni centri u rastopu i obrnuto. Relativna greška aktivacione energije u funkciji iskristalisane frakcije, u intervalu $0.3 < \chi < 0.7$ koji se smatra referentnim, za kristalizaciju u uzorku sa $x=3$ at.% Bi i prvu kristalizaciju u uzorku sa $x=5$ at.% Bi manja je od 10 %, zbog čega je za ove procese parametar E moguće smatrati nezavisnim od veličine χ [94]. Dakle, jedino za drugi kristalizacioni proces kod sastava sa $x=5$ at.% Bi moguće je pretpostaviti smanjenje brzine nukleacije u funkciji vremena.

3.5.2. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metoda

Kissinger-Akahira-Sunose metoda [95, 96] je linearni izokonverzioni model, zasnovan na primeni Coats i Redfern-ove aproksimacije [97] u izračunavanju temperaturskog integrala u relaciji 3.18 ($p(y) \approx e^{-y} / y^2$). U opštem numeričkom rešenju ovog integrala (relacija 3.19), parametri k i A imaju sledeće vrednosti: $k=2$, $A=1$. Matematički zapis KAS modela odgovara relaciji koja uspostavlja vezu između brzine termičkog tretmana uzorka β i temperature na kojoj je iskristalisao odgovarajući udeo frakcije χ :

$$\ln \frac{\beta}{T_{\chi_i}^2} = -\frac{E}{R \cdot T_{\chi_i}} + \ln \frac{A_{\chi} \cdot R}{E(\chi)} \quad (3.22)$$

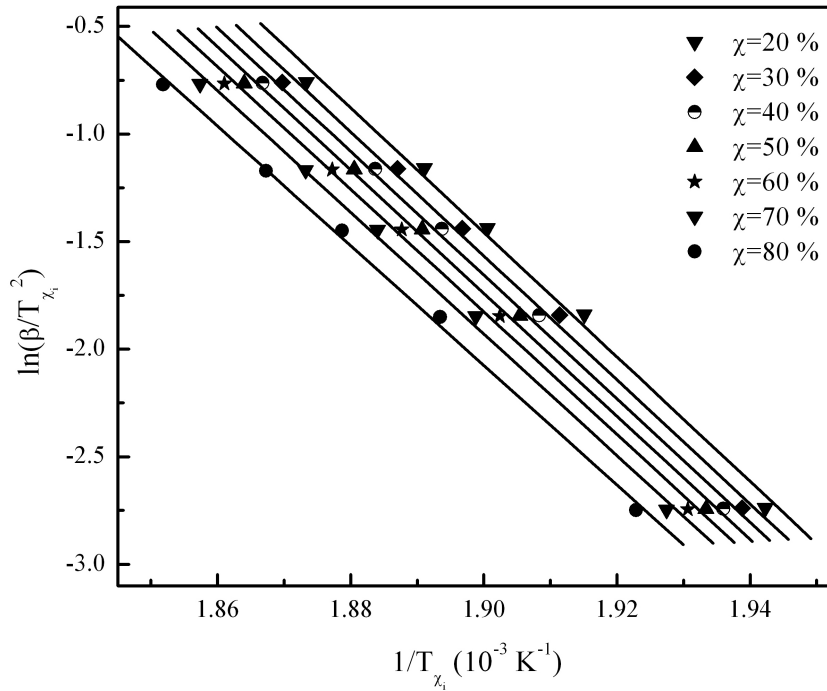
Iz nagiba zavisnosti $\ln(\beta / T_{\chi_i}^2)$ od $1/T_{\chi_i}$ za odabrane iskristalisane frakcije moguće je odrediti odgovarajuće vrednosti energije aktivacije.



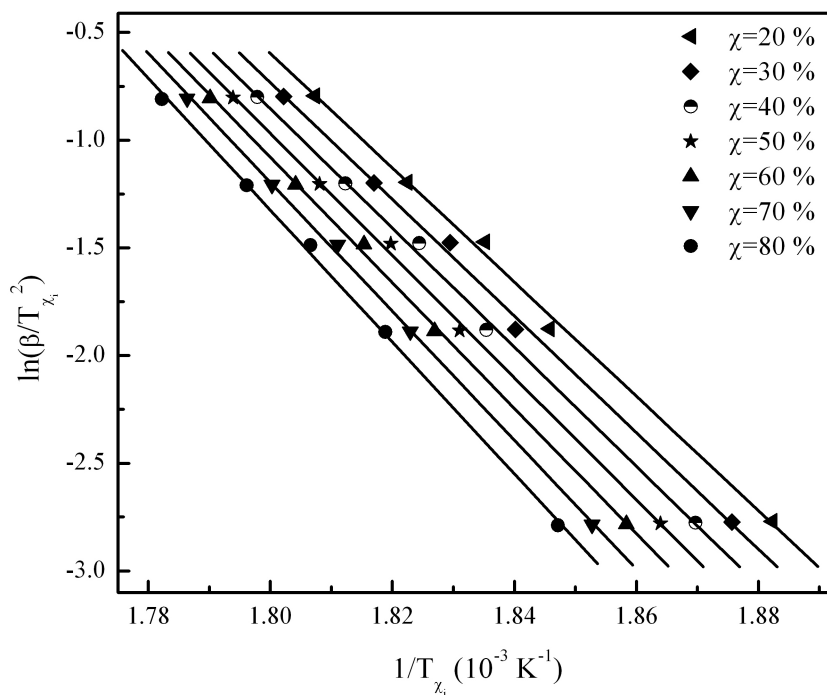
Slika 3.19. Zavisnost $\ln(\beta / T_{\chi_i}^2)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$

KAS metoda primenjena je na stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$. Funkcionalne zavisnosti opisane relacijom 3.23 za ispitivane sastave prikazane su na slikama 3.19-3.21.

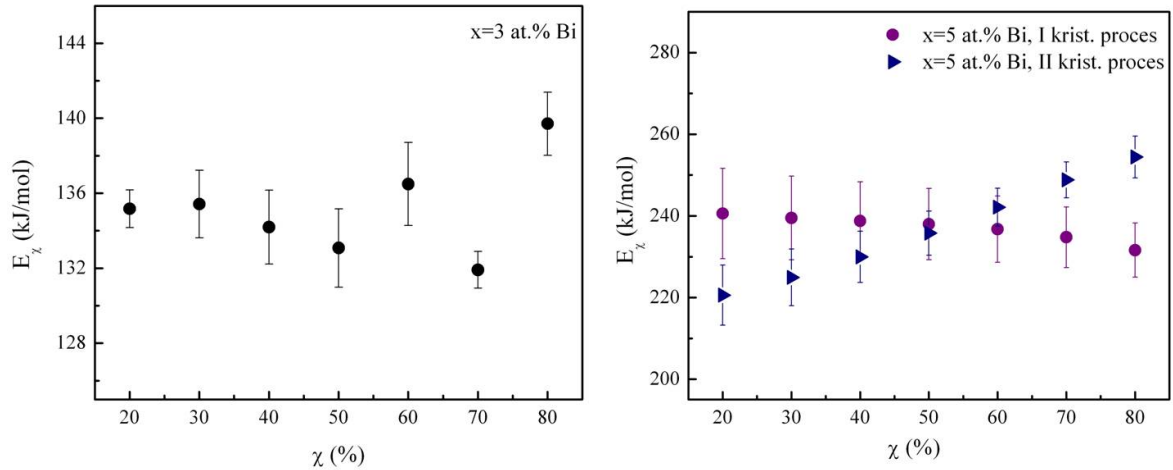
Dobijene vrednosti aktivacione energije za pojedine zapreminske udele iskristalisanih frakcija u analiziranim kristalizacionim procesima prikazane su na slici 3.22. Može se primetiti podudarnost rezultata sa rezultatima OFW metode, u smislu istovetnosti u trendu



Slika 3.20. Zavisnost $\ln(\beta / T_{\chi_i}^2)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



Slika 3.21. Zavisnost $\ln(\beta / T_{\chi_i}^2)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces

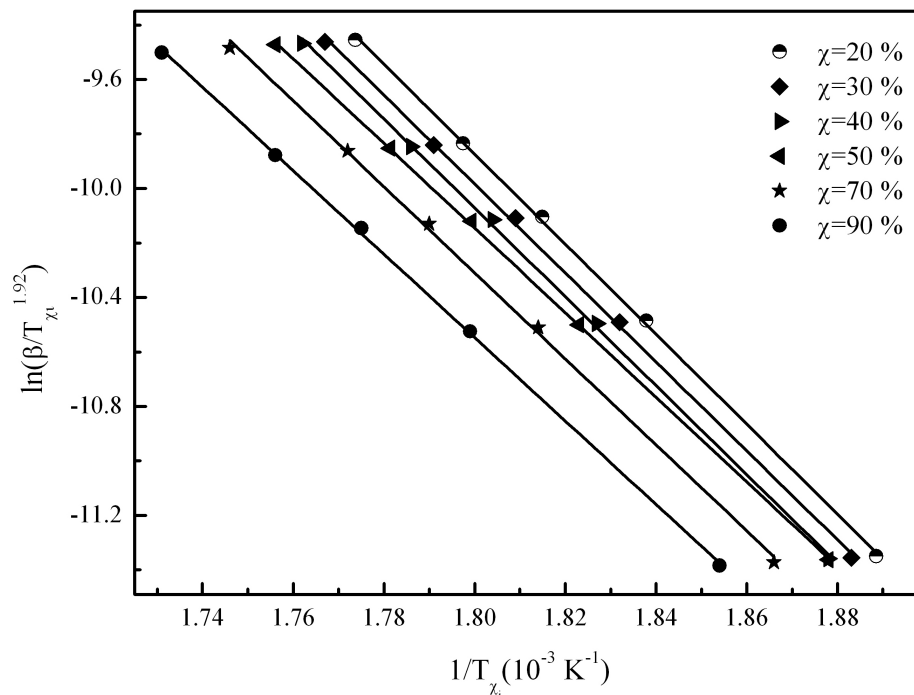


Slika 3.22. Zavisnost energije aktivacije E od zapreminskog udela χ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ prema KAS modelu

ponašanja aktivacione energije prvog i drugog kristalizacionog procesa kod sastava sa većim sadržajem Bi. Energija aktivacije kristalizacionog procesa u uzorku sa manjim udelom Bi prema ovoj metodi ne ispoljava neku značajniju zavisnost od udela iskristalisane frakcije.

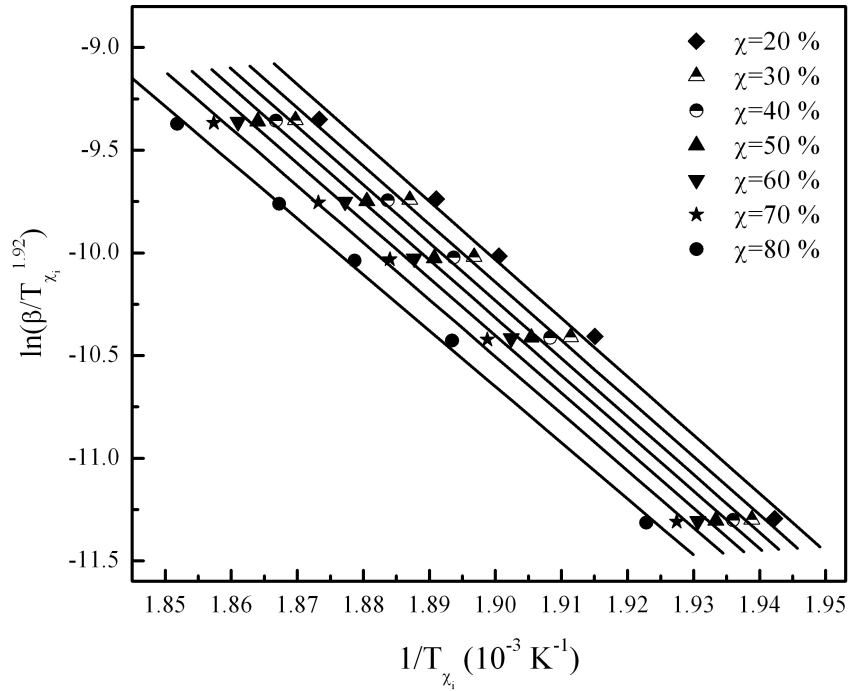
Prema modelu koji je predložio Straink [98], konstante A i k u opštem rešenju integrala (jednačina 3.19) imaju sledeće vrednosti: $A=1.0008$, $k=1.92$, pa se Straink-ova kinetička metoda može opisati jednačinom:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\chi_i}^{1.92}} = -\frac{1.0008 E_{\chi_i}}{RT_{\chi_i}} + C_{\text{Straink}} \quad (3.23)$$

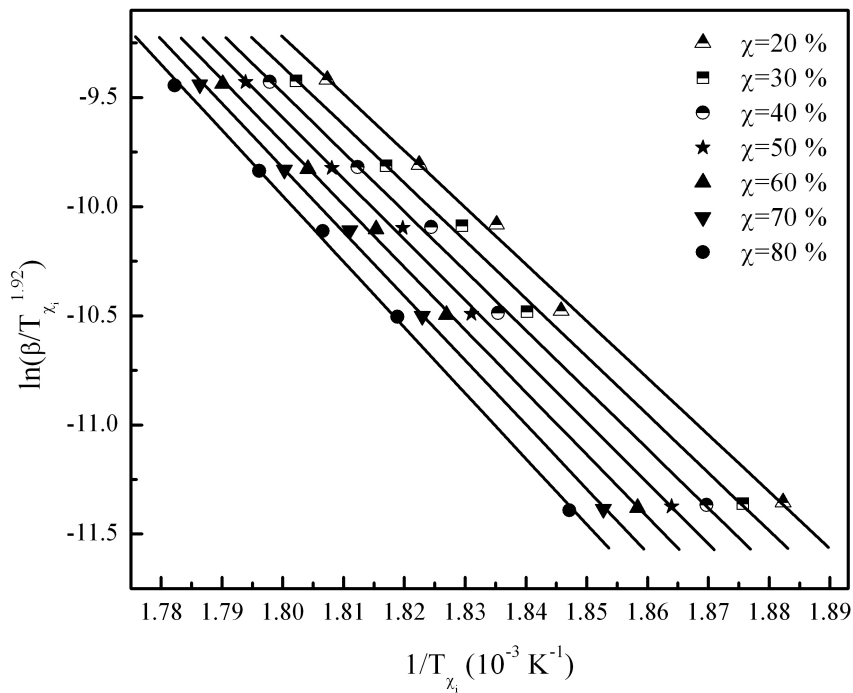


Slika 3.23. Zavisnost $\ln(\beta/T_{\chi_i}^{1.92})$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$

Kao i u prethodnim slučajevima, vrednost energije aktivacije procesa kristalizacije u ispitivanim staklima moguće je dobiti iz nagiba zavisnosti $\ln(\beta/T_{\chi_i}^{1.92})$ od $1/T_{\chi_i}$ za odabrane iskristalisane frakcije. Odgovarajuće funkcionalne zavisnosti za ispitivane sastave prikazane su na slikama 3.23-3.25.

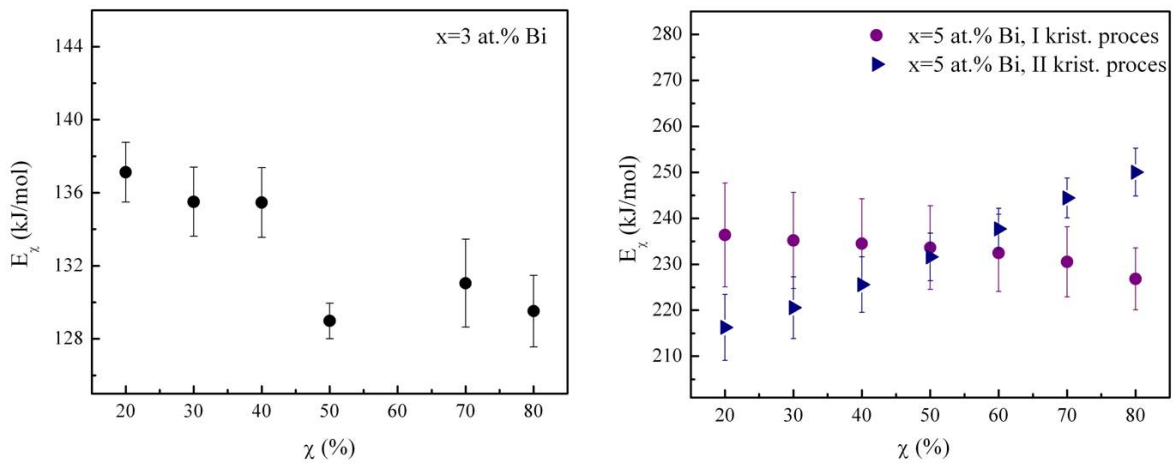


Slika 3.24. Zavisnost $\ln(\beta/T_{\chi_i}^{1.92})$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



Slika 3.25. Zavisnost $\ln(\beta/T_{\chi_i}^{1.92})$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces

Rezultati Straink modela za ispitivana stakla, prikazani na slici 3.26, u saglasnosti su sa rezultatima OFW i KAS modela. Zbog toga je moguće zaključiti punovažnost primene izokonverzionih metoda u analizi kinetike kristalizacionih procesa stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$. S obzirom da je relativna greška aktivacione energije u funkciji iskristalisane frakcije u referentnom intervalu za χ prema sva tri metoda manja od 10 % za kristalizaciju u uzorku sa $x=3$ at.% Bi i prvu kristalizaciju u uzorku sa $x=5$ at. % Bi, parametar E koji se odnosi na ove procese može se smatrati nezavisnim od veličine χ . Ova činjenica istovremeno ukazuje na zaključak da je reakcioni mehanizam koji određuje kristalizaciju u ispitivanim staklima jedinstven proces [99], odnosno da je reč o difuziono-kontrolisanom rastu kristalnih centara.



Slika 3.26. Zavisnost energije aktivacije E od zapreminskog udela χ za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ prema Straink modelu

Kao poseban slučaj KAS modela izdvaja se Kissinger-ova jednačina [69] kao jedna od najčešće primenjivanih metoda u literaturi. Dobija se diferenciranjem jednačine (3.17) po vremenu pri maksimumu entalpijske promene (tj. kristalizacije), uz pretpostavku da je funkcija $\left[-\ln(1-\chi)^{\frac{n-1}{n}} \right]$ konstantna u okolini kristalizacionog pika:

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = -\ln(1-\chi)^{\frac{n-1}{n}} \cdot n \cdot K \cdot (1-\chi) \cdot \left(\frac{\beta \cdot E}{R \cdot T^2} - \left[-\ln(1-\chi)^{\frac{n-1}{n}} \right] \cdot n \cdot K \right) \quad (3.24)$$

Iz uslova da je u trenutku dostizanja maksimuma brzine kristalizacije $\frac{d^2\chi}{dt^2} = 0$ i imajući u vidu da je član $d\chi/dt$ uvek različit od nule, dobija se:

$$\frac{E}{R} \cdot \frac{\beta}{T_p^2} - A n K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) = 0 \quad (3.25)$$

gde je sa A obeležena funkcija $\left[-\ln(1-\chi)^{\frac{n-1}{n}} \right]$. Odavde sledi da je:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = \frac{RAnK_0}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (3.26)$$

gde je $C = \frac{RAnK_0}{E}$. Logaritmovanjem izraza 3.26, dobija se sledeća, opšta forma Kissinger-ove relacije:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln C \quad (3.27)$$

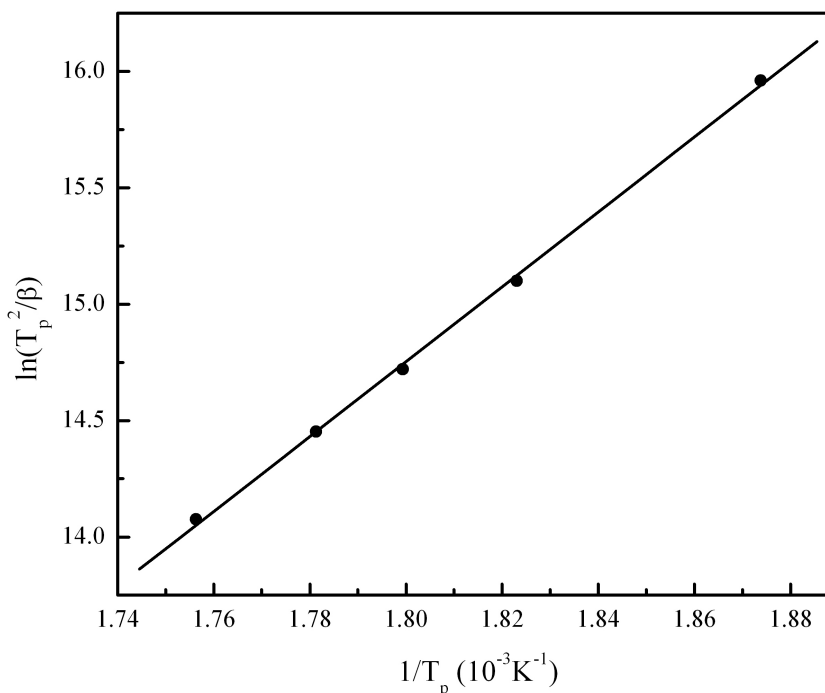
Konkretno, za slučaj da je red kristalizacione reakcije $n=1$, Kissinger-ova jednačina ima oblik:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{RK_0}\right) \quad (3.28)$$

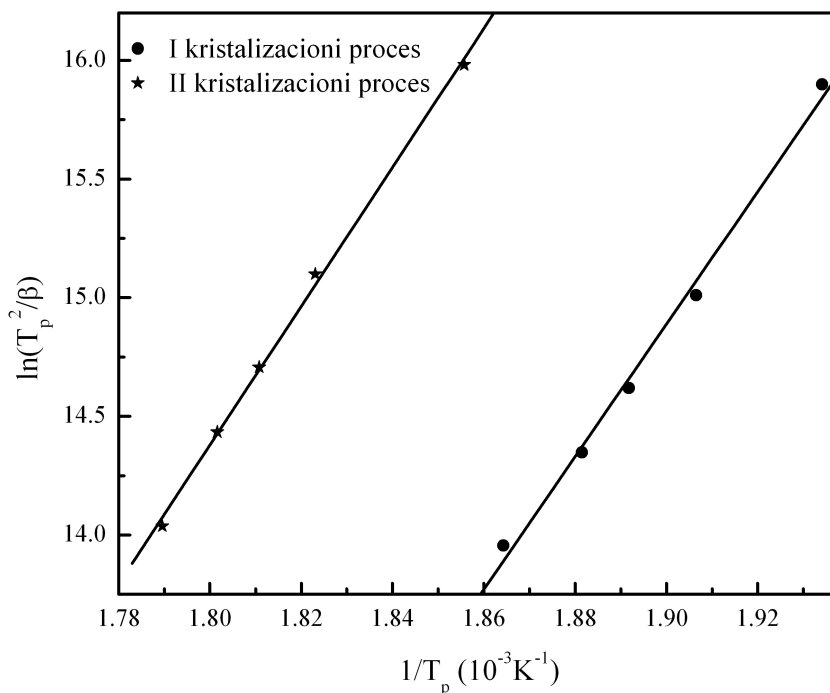
Masovnost primene Kissinger-ove jednačine u kinetičkoj analizi leži u činjenici da na zadovoljavajući način i za širok opseg brzina grejanja β (≤ 100 K/min) opisuje kinetičke parametre u slučaju i homogenih i heterogenih reakcija kristalizacije.

S obzirom da su kristalizacioni procesi u proučavanim staklima okarakterisani redom reakcije većim od 1, što će biti prikazano u rezultatima izokinetičkih metoda, u obradi eksperimentalnih podataka na ovom mestu primenjena je relacija 3.27.

Linearna zavisnost između veličina $\ln(T_p^2 / \beta)$ i $1/T_p$ omogućava da se iz njenog nagiba odredi energija aktivacije E . Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 3.27 i 3.28 i tabelarno (tabela 3.6).



Slika 3.27. Zavisnost $\ln(T_p^2 / \beta)$ od $1/T_p$ za staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$



Slika 3.28. Zavisnost $\ln(T_p^2/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$

Tabela 3.6. Energija aktivacije prema Kissinger-ovom modelu za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{10-x}$

x [at.%]	E [kJ/mol]	
3	134 (4)	
5	I kristalizacioni proces	232 (9)
	II kristalizacioni proces	243 (4)

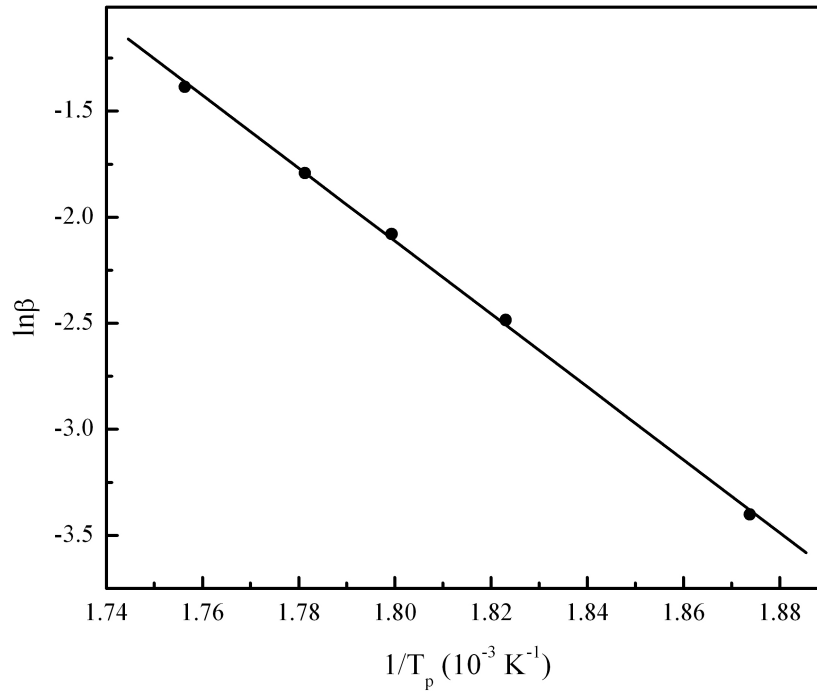
Ilustrovani rezultati u saglasnosti su sa vrednostima aktivacione energije prema prethodno izloženim modelima.

3.5.3. Metoda Mahadevan-a i saradnika

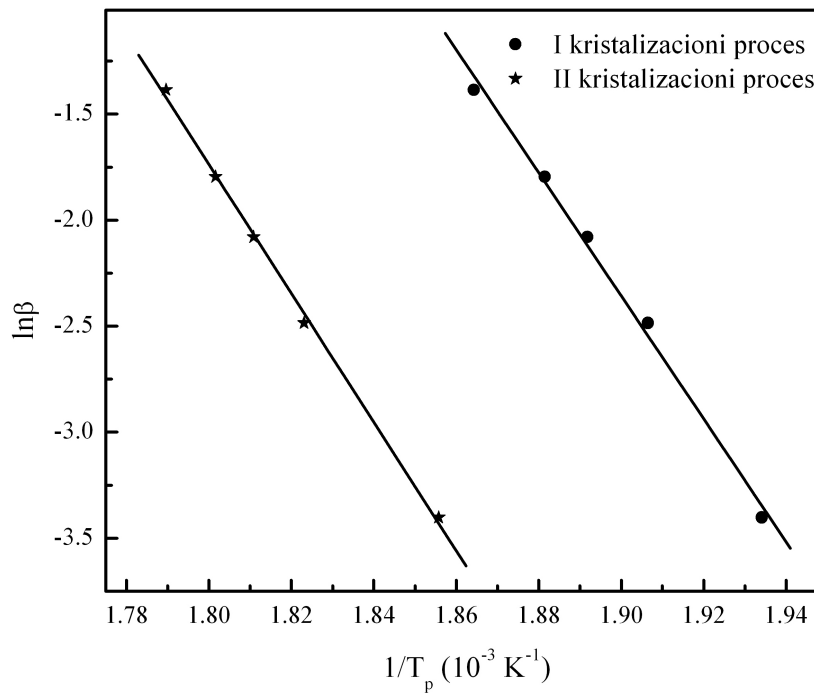
Iz grupe metoda koja se zasnivaju na parametrizaciji maksimuma entalpijskih promena, uporedo sa metodom zasnovanoj na Kissinger-ovoj jednačini, u analizi se često koristi i metoda čiji su autori Mahadevan i saradnici [100]. Pomenuti autori uveli su dopunsku aproksimaciju da se veličina $\ln T_p^2$ znatno sporije menja u poređenju sa $\ln \beta$, pa je u tom slučaju relaciju 3.27 moguće zapisati kao:

$$\ln \beta = -\frac{E}{R \cdot T_p} + \text{const.} \quad (3.29)$$

Primena metode Mahadevana na stakla sa $x=3$ i 5 at.% Bi ilustrovana je na slikama 3.29 i 3.30. Odgovarajuće vrednosti aktivacione energije prikazane su u tabeli 3.7.



Slika 3.29. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_p$ za staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$



Slika 3.30. Zavisnost $\ln\beta$ od $1/T_p$ za staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$

Vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije u ispitivanim staklima prema Mahadevan metodi u potpunoj su korelaciji sa vrednostima koje daje metoda Kissinger-a.

Pomenuti parametar moguće je odrediti i preko modela koji su razvili Augis i Bennett [101]. Ovaj model višestruko je značajan ne samo zbog toga što predstavlja proširenje

Tabela 3.7. Parametri Mahadevan metode za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at.%]	E [kJ/mol]
3	143 (4)
5	I kristalizacioni proces
	II kristalizacioni proces
	241 (9)
	252 (9)

primene Kissinger-ove jednačine na opis heterogenih reakcija sa Avramijevim eksponentom n , već i zbog činjenice da u proračunu kreće od jednačine 3.16, a ne njene aproksimativne forme (relacija 3.17).

Smenom $Kt = u$, neaproximirana forma relacije 3.17:

$$\frac{d\chi}{dt} = n(Kt)^{n-1} \left[K + \left(\frac{dK}{dt} \right) \cdot t \right] \cdot (1-\chi) = nK^n t^{n-1} \left[1 + \frac{\beta E}{RT^2} \right] (1-\chi)$$

može se zapisati kao:

$$\frac{d\chi}{dt} = n \frac{du}{dt} u^{n-1} (1-\chi) \quad (3.30)$$

gde je:

$$\frac{du}{dt} = u \left[\frac{1}{t} + \frac{\beta E}{RT^2} \right] \quad (3.31)$$

Dvostrukim diferenciranjem gornjih izraza dobija se:

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = \left[\frac{d^2u}{dt^2} u - \left(\frac{du}{dt} \right)^2 (nu^n - n + 1) \right] nu^{n-2} (1-\chi) = 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{du}{dt} \left[\frac{1}{t} + \frac{\beta E}{RT^2} \right] + u \left[\frac{-1}{t^2} + \frac{d\left(\frac{\beta E}{RT^2} \right)}{dt} \right] \quad (3.33)$$

Rešenje ovog izvoda, uzimajući u obzir da je:

$$\frac{d\left(\frac{\beta E}{RT^2} \right)}{dt} = -\frac{2\beta}{T} \cdot \frac{\beta E}{RT^2} \quad (3.34)$$

je oblika:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = u \left[\left(\frac{\beta E}{RT^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right) \frac{T_0}{tT} \right] \quad (3.35)$$

U originalnom izvođenju Augis i Bennett-a, poslednji član u gornjoj jednačini može se zanemariti budući da je početna temperatura u DSC eksperimentu $T_0 \ll T$, pa je :

$$\frac{d^2u}{dt^2} = u \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right)^2 \quad (3.36)$$

Uvrštavanjem izraza 3.31 i 3.36 u 3.32, konačno se dobija:

$$nu^n - n + 1 = \left(\frac{at}{1 + at} \right)^2 \quad (3.37)$$

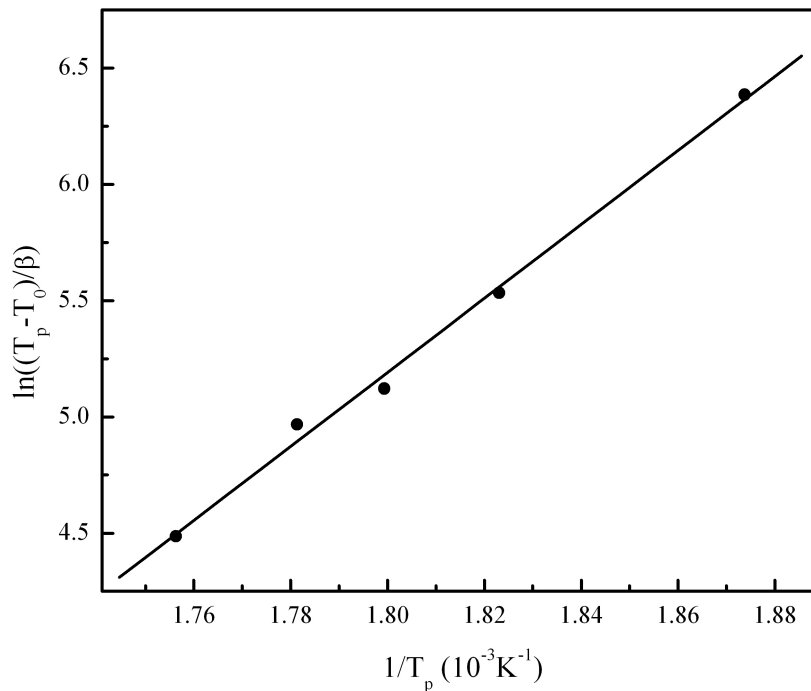
gde je $a = \frac{\beta E}{RT^2}$. Za $\frac{E}{RT} \gg 1$, član na desnoj strani relacije 3.37 ima maksimalnu vrednost pa je, za temperaturu koja odgovara maksimumu kristalizacije $T=T_p$, $u=1$:

$$u = (Kt)_p = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \cdot \frac{T_p - T_0}{\beta} \approx 1 \quad (3.38)$$

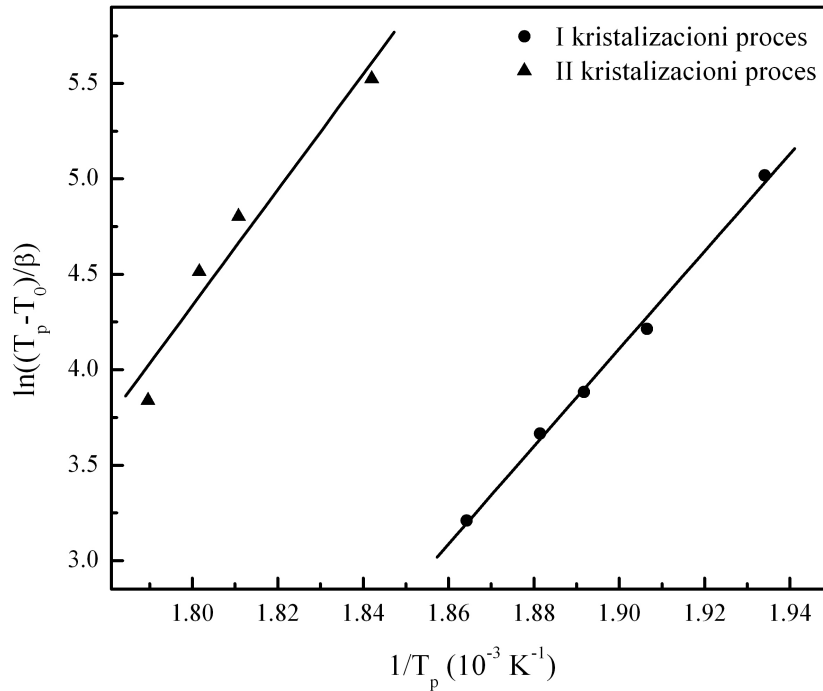
odnosno u logaritamskoj formi:

$$\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) \approx \frac{E}{R \cdot T_p} - \ln K_0 \quad (3.39)$$

Funkcija $\ln(T_p - T_0 / \beta) = f(1/T_p)$ je prava linija, čiji nagib daje vrednost E/R . Primena metoda Augis i Bennett-a na ispitivana stakla ilustrovana je na slikama 3.31 i 3.32. Kalkulisani parametri prikazani su tabelarno (tabela 3.8).



Slika 3.31. Zavisnost $\ln(T_p - T_0/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



Slika 3.32. Zavisnost $\ln(T_p - T_0/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$

Tabela 3.8. Parametri Augis-Bennett metode za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

x [at.%]	E [kJ/mol]	K_0 [s^{-1}]
3	132 (4)	$1.52 \cdot 10^{10}$
5	I kristalizacioni proces	$2.07 \cdot 10^{19}$
	II kristalizacioni proces	$6.23 \cdot 10^{21}$

Poređenjem vrednosti parametra E prema Kissinger-ovoj i metodi Augis-Bennett-a zaključuje se da su poklapanja kod uzorka sa 3 at.% Bi u okviru greške merenja, a nešto veća odstupanja kod sastava sa 5 at.% Bi posledica su uračunavanja temperature na kojoj počinje kristalizacija. Naime, kristalizacioni procesi kod ovog sastava temperaturno se nadovezuju pa je neophodno primeniti dekonvoluciju pikova, čija preciznost kao i ostale aproksimacije u formuli u konačnom određuju grešku merenja. Manja vrednost frekventnog faktora K_0 za više redova veličine kod sastava sa manjim sadržajem Bi ukazuje na njegov manji afinitet ka kristalizaciji. Poređenje ovog tipa smisleno je ukoliko je reč o istim tipovima kristalizujućih strukturnih jedinica, što je i bila pretpostavka u ovim analizama. Ona se mogla smatrati realnom budući da je zasnovana na sličnosti DSC krivih, prikazanih na slikama 3.13 i 3.14., a takođe odgovara rezultatima rendgenske analize u poglavlju 2.

Vrednost eksponenta n moguće je proceniti prema relaciji:

$$n = 2.5 \cdot \frac{T_p^2}{\frac{E}{R} \cdot \Delta T} \quad (3.40)$$

gde je ΔT širina kristalizacionog pika na polovini njegove visine.

Dobijene vrednosti ilustrovane su u tabeli 3.9. Treba napomenuti da je pomenuti postupak primenjen na kristalizacione pikove uzorka sa 3 at.% Bi i na pikove prvog kristalizacionog procesa uzorka sa $x=5$ at.% Bi. Forma pikova koji se odnose na drugu kristalizaciju kod $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ takva je da bi očitavanje njihove širine na poluvisini unosila veću grešku u račun od tolerisane. S obzirom da su dobijene vrednosti Avramijevog indeksa znatno veće od 2.5, na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3.5, može se zaključiti se da je ispitivanim staklima zastupljen zapreminski mehanizam nukleacije, odnosno da dominira 3D rast kristalnih centara.

Tabela 3.9. Parametar n prema Augis-Bennett metode za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

β [K/min]	$x=3$ at. %	$x=5$ at. %
	n	n (I krist. pik)
2	4.3	4
5	4.2	3.8
7.5	3.8	3.6
10	3.8	3.8
15	3.5	3.8
$\langle n \rangle$	3.9	3.8

3.5.4. Friedman-ova metoda

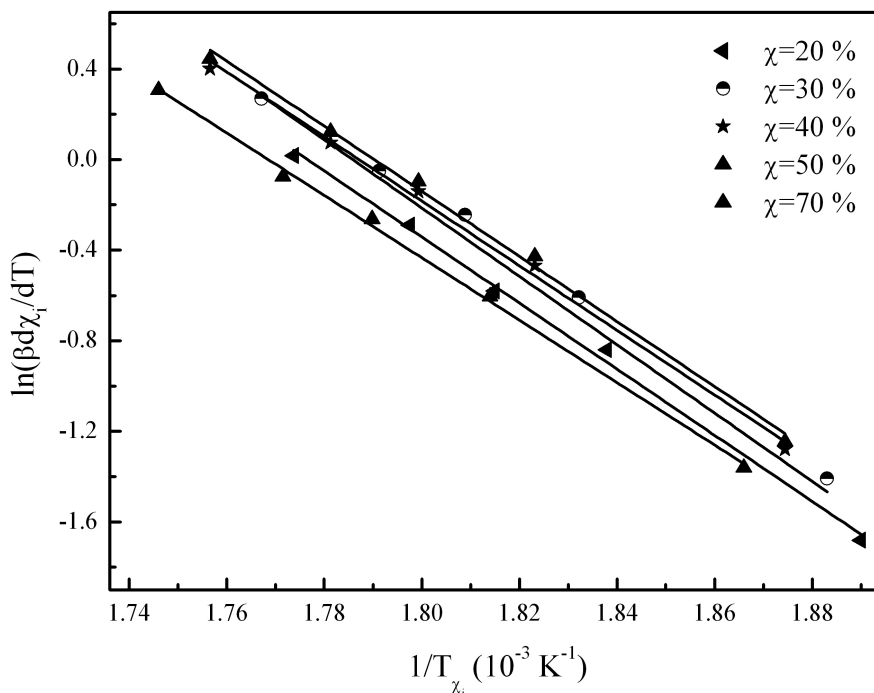
Kad je reč o diferencijalnim izokonverzionim metodama, potrebno je naglasiti da je njihova tačnost ograničena signalom šuma. Ipak, značajno je među ovim skupom metoda pomenuti Friedman-ovu metodu [102] jer, budući da ne podrazumeva nikakvu matematičku aproksimaciju pri izračunavanju temperaturnog integrala, daje tačnu procenu energije aktivacije (izraz 3.20). Opisuje se relacijom:

$$\ln\left(\frac{d\chi_i}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\chi_i}{dT}\right) = -\frac{E_{\chi_i}}{RT_{\chi_i}} + \ln[A(f(\chi))]$$
 (3.41)

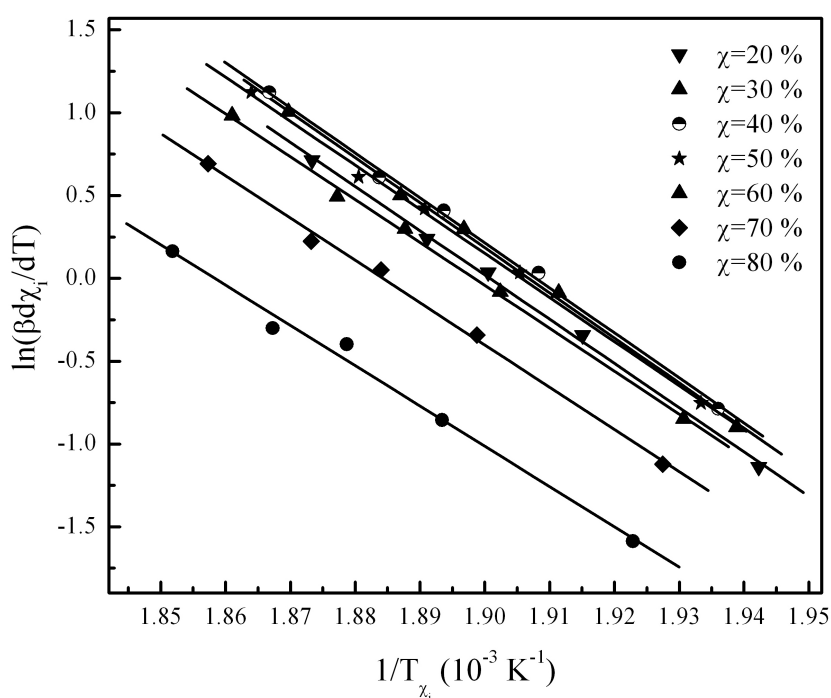
gde je A funkcija diferencijalno konverzije funkcije $f(\chi)$.

Za odabranu konstantnu vrednost iskristalisane frakcije, grafički prikaz veličine $\ln\left(\beta \frac{d\chi_i}{dT}\right)$ u zavisnosti od $1/T_{\chi_i}$ daje pravu čiji nagib odgovara vrednosti E_{χ} . Primena Friedman-ove metode na ispitivana stakla predstavljena je na slikama 3.33-3.35. Slika 3.36 ilustruje zavisnosti energije aktivacije od zapreminskog udela za ispitivane sastave.

Fridmanova metoda daje nešto niže vrednosti od preostale tri integralne metode (OFW, KAS i Straink) za kristalizaciju u staklu sa $x=3$ at.% Bi i za prvu kristalizaciju u staklu sa $x=5$ at.% Bi, dok je prema ovom modelu drugi kristalizacioni proces okarakterisan većom vrednošću aktivacione energije. Ipak, trendovi ponašanja ovog parametra sa povećanjem udela iskristalisane frakcije po sastavima u slučaju ove metode poklapaju se sa rezultatima preostalih metoda. To upućuje na dva značajna zaključka.

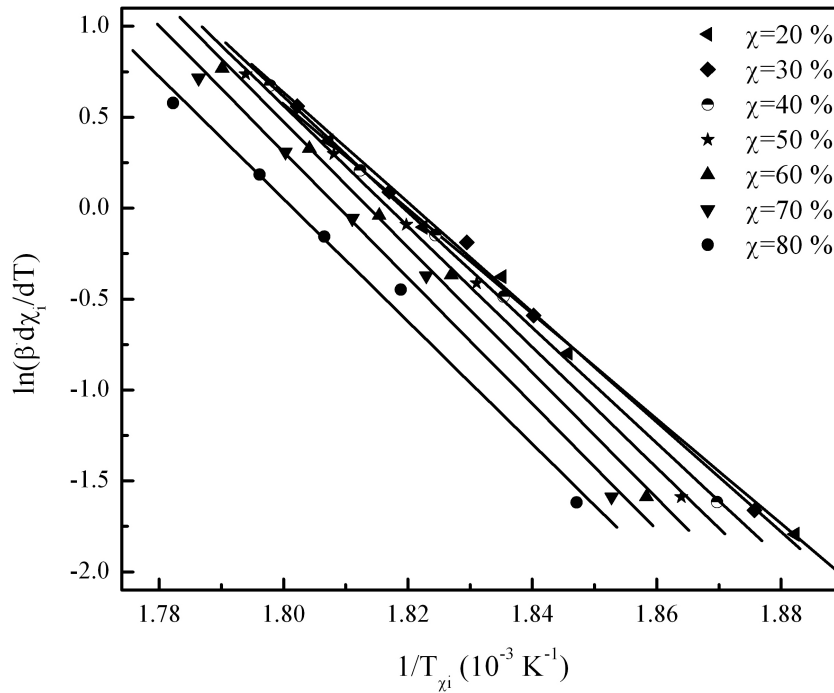


Slika 3.33. Zavisnost $\ln\left(\beta \frac{d\chi_i}{dT}\right)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



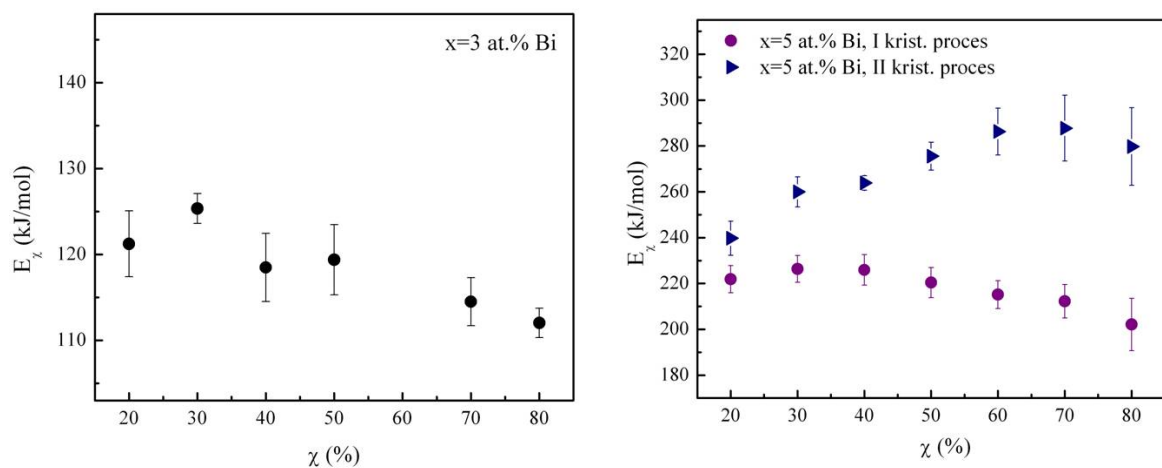
Slika 3.34. Zavisnost $\ln\left(\beta \frac{d\chi_i}{dT}\right)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces

Prvi se odnosi na zadovoljavajuću primenljivost bilo koje od navedenih metoda u kinetičkoj analizi procesa u staklima sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$. Drugi zaključak tiče se činjenice da je zbog nezavisnosti energije aktivacije od udela iskristalisanih frakcija kod



Slika 3.35. Zavisnost $\ln\left(\beta \frac{d\chi_i}{dT}\right)$ od $1/T_{\chi_i}$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces

stakla sa manjim udelom primesa i prvog kristalizacionog pika kod uzorka sa većim sadržajem Bi moguće u potpunosti smatrati prihvatljivim rezultate metoda koje se zasnivaju na samo jednom parametru poput maksimuma entalpijske promene. Kad je reč o drugom kristalizacionom piku kod uzorka sa 5 at. % Bi, ovakve metode, inače vrlo pogodne za brzu procenu kinetičkih veličina, mogu se smatrati relevantnim u aproksimativnom smislu.



Slika 3.36. Zavisnost energije aktivacije E_{χ} od zapreminskog udela χ za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ prema Fridman modelu

3.5.5. Metoda Gao i Wang-a

Kao poseban slučaj Friedman-ove metode izdvaja se metoda Gao i Wang-a [103], koja se zasniva na pretpostavci o nezavisnosti iskristalisane frakcije pri maksimumu brzine kristalizacije od brzine grejanja. Metoda Gao i Wang-a uspostavlja vezu između maksimuma brzine uvećanja broja iskristalisanih frakcija (u stranoj literaturi se koristi termin brzina kristalizacije) i temperature pika kristalizacionog procesa T_p , u vidu relacije:

$$\ln\left(\beta \frac{d\chi}{dT}\bigg|_{T=T_p}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{const.} \quad (3.42)$$

Relacija 3.42 takođe omogućava određivanje aktivacione energije iz nagiba funkcionalne zavisnosti $\ln\left(\beta \frac{d\chi}{dT}\bigg|_{T=T_p}\right) = \frac{1}{T_p}$.

Pri uslovu da je $E \gg RT$, Gao i Wang dobili su sledeće relacije:

$$\frac{\beta E}{K_p RT_p^2} = 1 \quad (3.43)$$

$$\dot{\chi}_p = 0.37 n K_p \quad (3.44)$$

$$\ln \dot{\chi}_p = \ln(0.37 n K_0) - \frac{E}{RT_p} \quad (3.45)$$

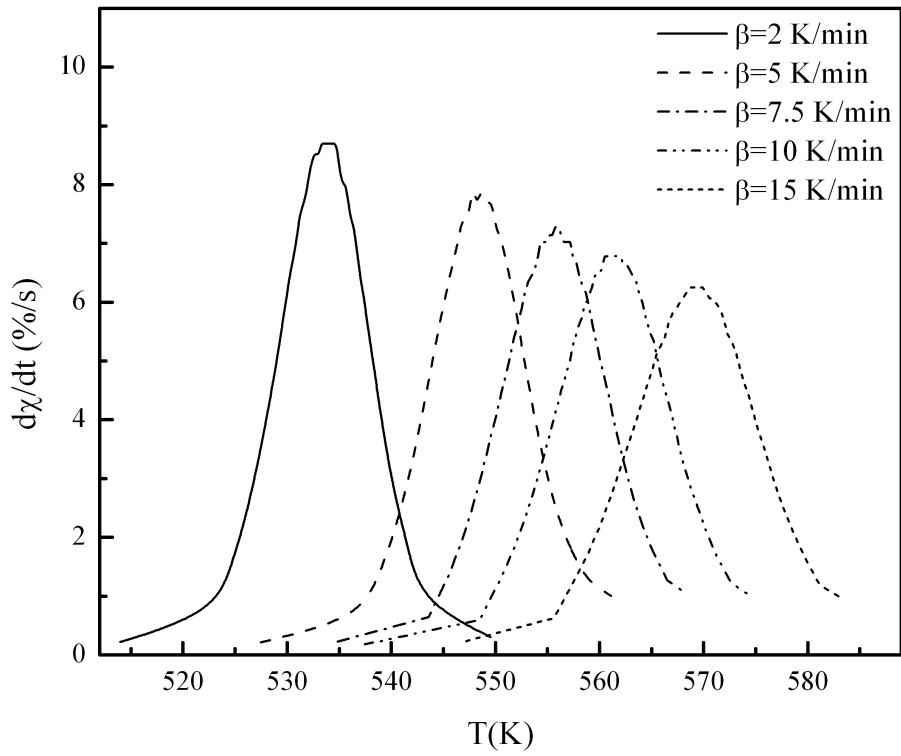
$$n = \frac{\dot{\chi}_p RT_p^2}{0.37 \beta E} \quad (3.46)$$

gde je K_p konstanta brzine reakcije na temperaturi T_p .

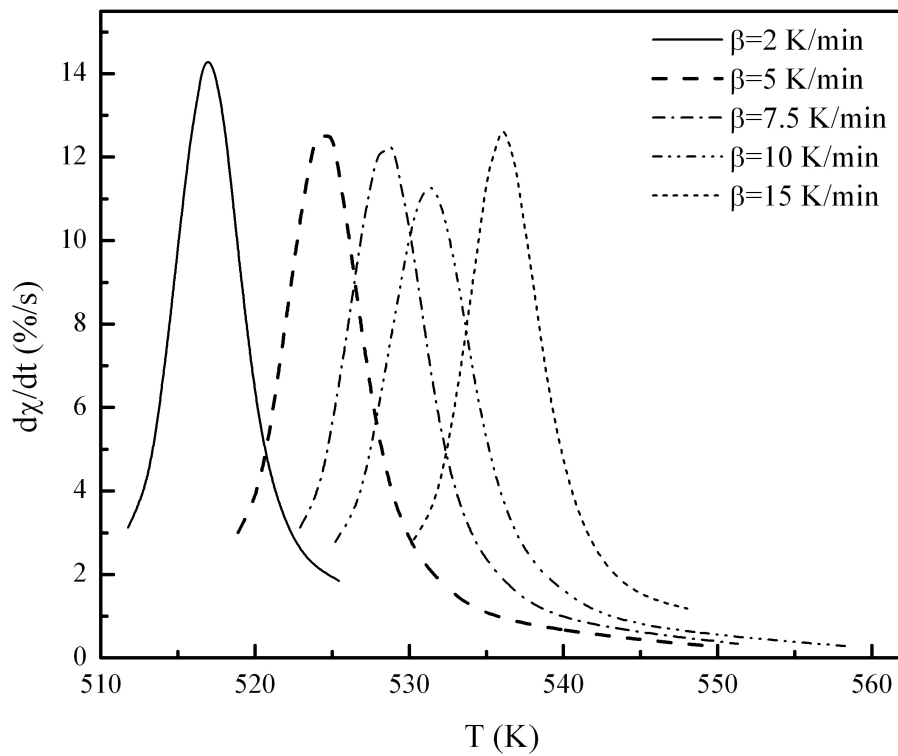
Temperaturske zavisnosti brzine uvećanja broja iskristalisanih frakcija za ispitivana stakla prikazane su na slikama 3.37-3.39, a funkcionalne zavisnosti opisane relacijom 3.42 na slikama 3.40-3.42.

Veća razućenost krivih temperaturske zavisnosti $d\chi/dt$ kod drugog kristalizacionog pika u sastavu sa 5 at.% Bi (slika 3.39) posledica je činjenice da je ovaj proces kvantitativno gledano mnogo manji po intenzitetu od prve kristalizacije (na koju se još i temperaturski nadovezuje), te je očitavanje njegovih temperaturskih granica mnogo preciznije pri većim brzinama grejanja, zbog većeg udela iskristalisane frakcije.

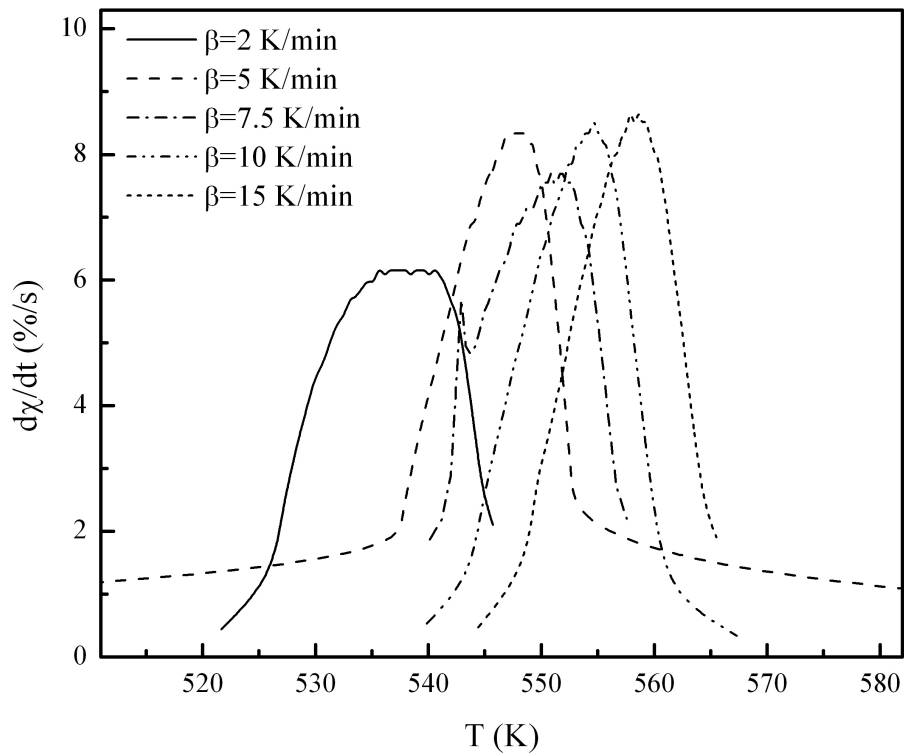
Relacija 3.46 omogućava određivanje reda reakcije kristalizacije n (Avramijev indeks) za svaku brzinu grejanja, odnosno za odgovarajuće $(d\chi/dt)_{T_p}$. Dobjijene vrednosti ilustrovane su u tabelama 3.10 a i 3.10 b.



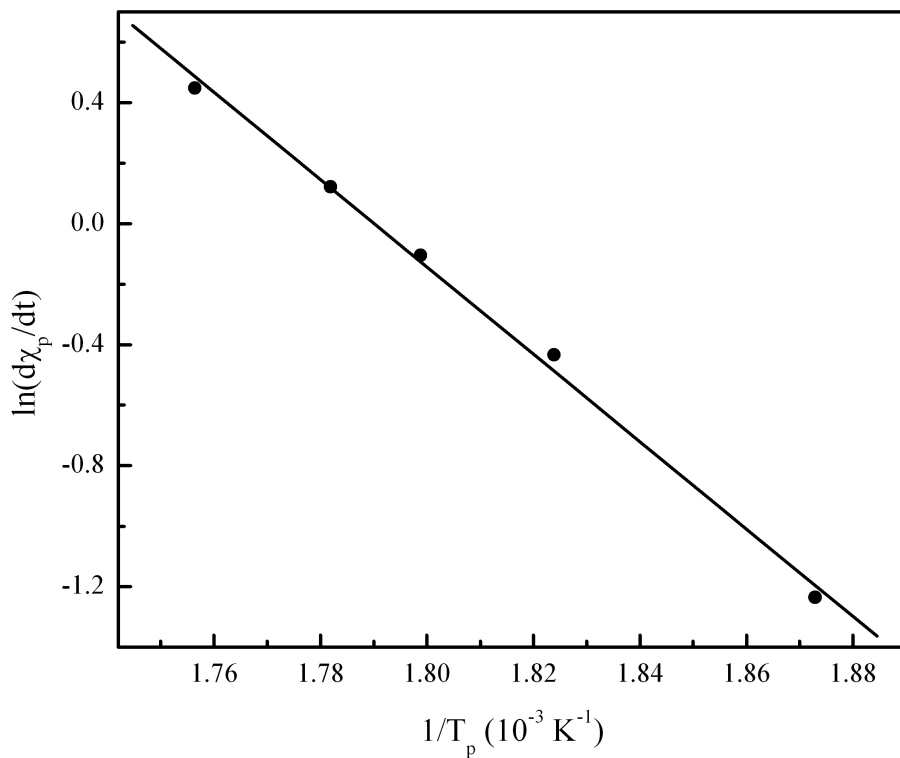
Slika 3.37. Temperaturna zavisnost $d\chi/dt$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



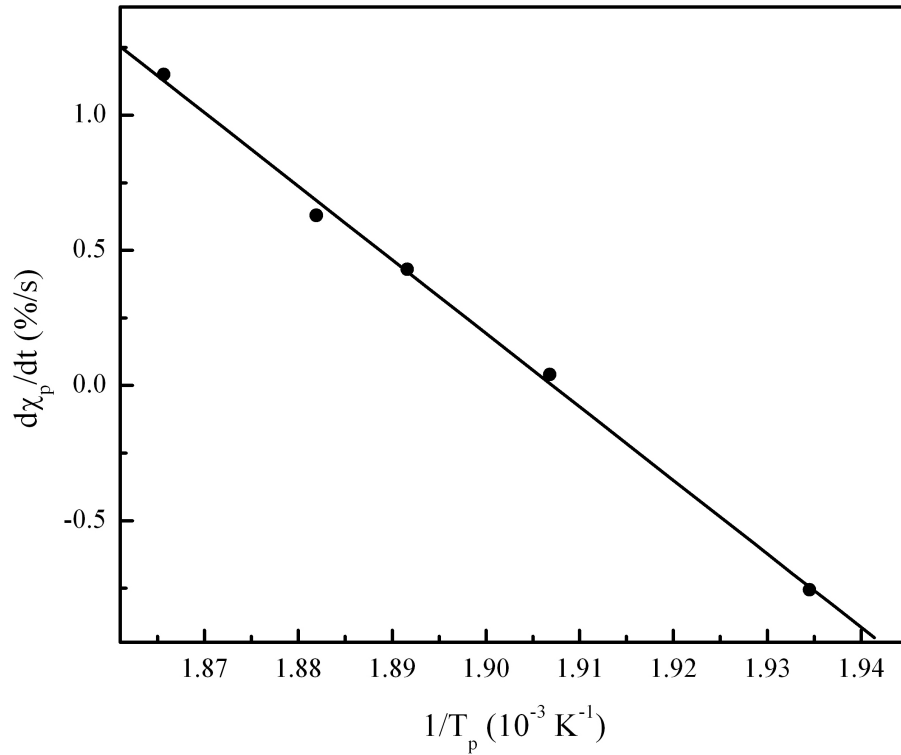
Slika 3.38. Temperaturna zavisnost $d\chi/dt$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



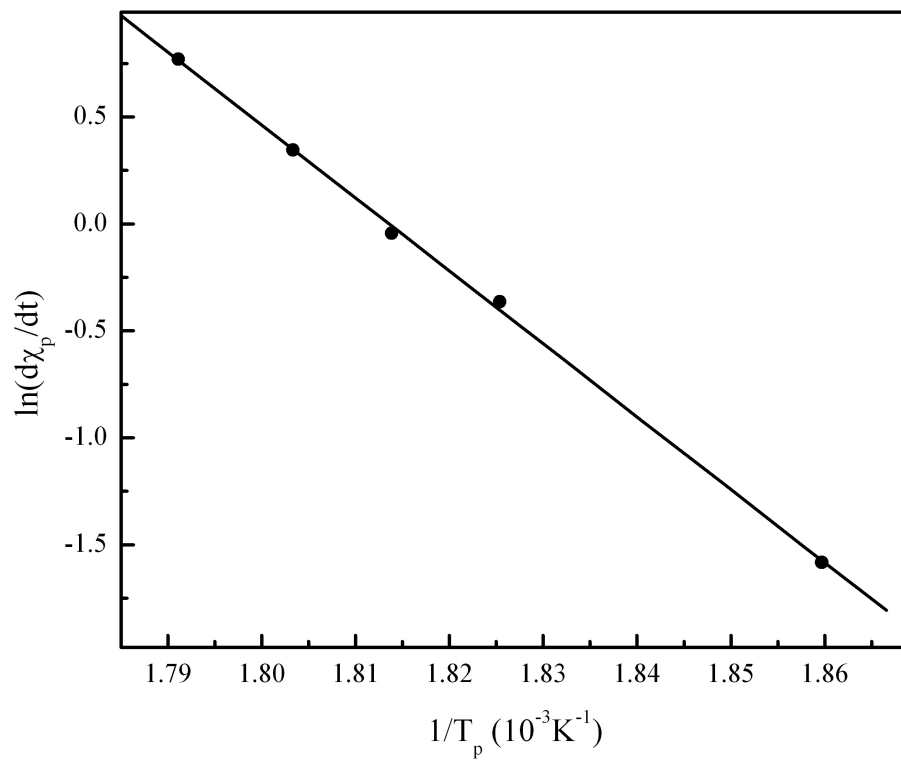
Slika 3.39. Temperaturna zavisnost $d\chi/dt$ za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces



Slika 3.40. Zavisnost $\ln(d\chi_p/dt)$ od $1/T_p$ za sastav $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



Slika 3.41. Zavisnost $\ln(d\chi_p/dt)$ od $1/T_p$ za sastav $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



Slika 3.42. Zavisnost $\ln(d\chi_p/dt)$ od $1/T_p$ za sastav $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za drugi kristalizacioni proces

Tabela 3.10 a. Parametri Gao-Wang analize za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

	β [K/min]	$\dot{\chi}_p$ [%/s]	E [kJ/mol]	K_0 [s ⁻¹]	K_p [s ⁻¹]	n	$\langle n \rangle$
I krist. proces	2	0.47		$2.36 \cdot 10^{22}$	0.34	3.8	
	5	1.04		$2.61 \cdot 10^{22}$	0.82	3.4	
	7.5	1.54	226 (4)	$2.62 \cdot 10^{22}$	1.22	3.4	3.5
	10	1.88		$2.83 \cdot 10^{22}$	1.61	3.16	
	15	3.16		$2.48 \cdot 10^{22}$	2.37	3.6	
II krist. proces	2	0.21		$13.30 \cdot 10^{26}$	0.39	1.4	
	5	0.69		$9.52 \cdot 10^{26}$	0.94	2	
	7.5	0.96	283 (5)	$10.3 \cdot 10^{26}$	1.40	1.9	1.9
	10	1.41		$9.15 \cdot 10^{26}$	1.84	2	
	15	2.16		$8.89 \cdot 10^{26}$	2.73	2.14	

Tabela 3.10 b. Parametri Gao-Wang analize za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$

β [K/min]	$\dot{\chi}_p$ [%/s]	E [kJ/mol]	K_0 [s ⁻¹]	K_p [s ⁻¹]	n	$\langle n \rangle$
2	0.29		$0.97 \cdot 10^{11}$	0.17	4.7	
5	0.65		$1.03 \cdot 10^{11}$	0.40	4.4	
7.5	0.90	120 (4)	$1.09 \cdot 10^{11}$	0.58	4.17	4.2
10	1.13		$1.14 \cdot 10^{11}$	0.77	4	
15	1.56		$1.19 \cdot 10^{11}$	1.11	3.8	

Određivanje parametra K_p bitno je i sa stanovišta termičke stabilnosti stakala, jer predstavlja meru tendencije materijala ka devitrifikaciji tokom zagrevanja. Manje vrednosti na istim brzinama grejanja ukazuju na veću termičku stabilnost stakla sa manjim udelom Bi. Na taj zaključak upućuje i značajna razlika u vrednostima frekventnog faktora K_0 . Međutim, tek sa paralelnom primenom više različitih kriterijuma za tendenciju ka devitrifikaciji, može se dobiti potpunija informacija o stabilnosti stakala.

3.5.6. Metoda Matusite i saradnika

Kao što je već ranije pomenuto, drugu grupu metoda za analizu kinetičkih parametara procesa kristalizacije u halkogenidnim staklima čine izokinetički postupci.

Metoda koju su uveli Matusita i saradnici [104, 105] zasniva se na razmatranju nekoliko temperatura T koje odgovaraju različitom stepenu kristaličnosti materijala χ , umesto jedne temperature, koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije, T_p .

Prilikom zagrevanja stakla pri konstantnoj brzini grejanja β , kristalni centri formiraju se na temperaturama nešto višim od temperature staklastog prelaza T_g i sa povećanjem temperature povećava im se samo veličina dok broj centara ostaje konstantan. Za kristalne centre sfernog oblika, brzinu promene zapreminske frakcije moguće je izraziti kao:

$$\frac{d\chi}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - \chi) \cdot N \cdot \frac{dr}{dt} \quad (3.47)$$

gde je N broj formiranih kristalnih centara po jedinici zapremine u datom temperaturskom intervalu, a r radijus, koji je definisan kao:

$$r = \int_0^t U(t) dt = \frac{U_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{C}{\beta} \exp\left(-1.052 \frac{E}{RT}\right) \quad (3.48)$$

gde je $C = \frac{RT^2}{E} U_0$, a U brzina rasta kristalnih centara. Ona je određena izrazom:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.49)$$

Integracijom jednačine 3.47 i uvrštavanjem izraza 3.48, za naglo ohlađeno staklo, koje ne sadrži kristalne centre, dobija se opšta relacija:

$$-\ln(1 - \chi) = K_1 \beta^{-n} \exp\left(-1.052 \cdot m \frac{E}{RT}\right) \quad (3.50)$$

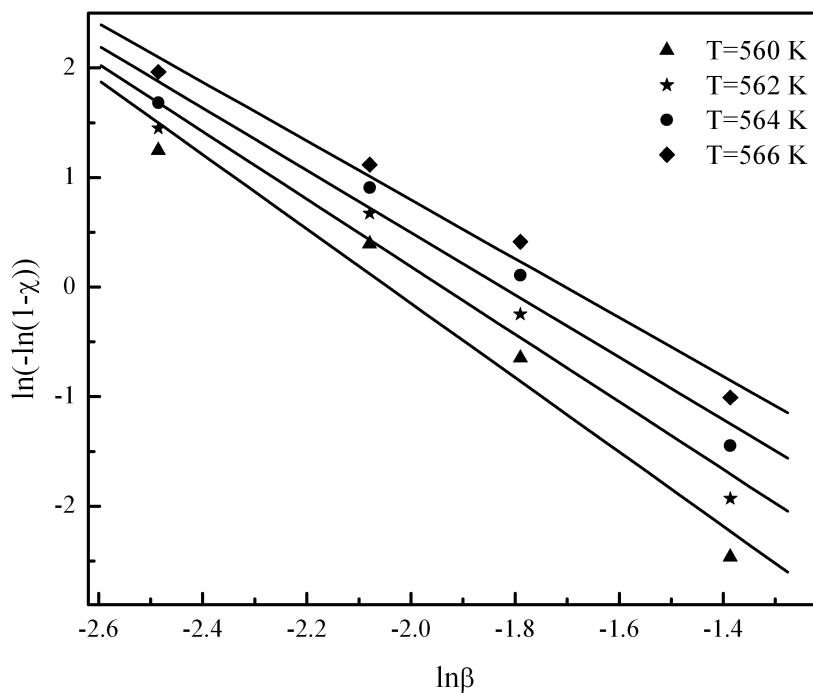
K_1 je konstanta, a n i m su karakteristični parametri kristalizacije, koji ukazuju na mehanizam i dimenzionalnost procesa kristalizacije. Logaritmovanjem gornjeg izraza, u cilju dobijanja parametra n , dobija se Matusita-Sakka relacija [106]:

$$\ln[-\ln(1 - \chi)] = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE}{RT} + \text{const.} \quad (3.51)$$

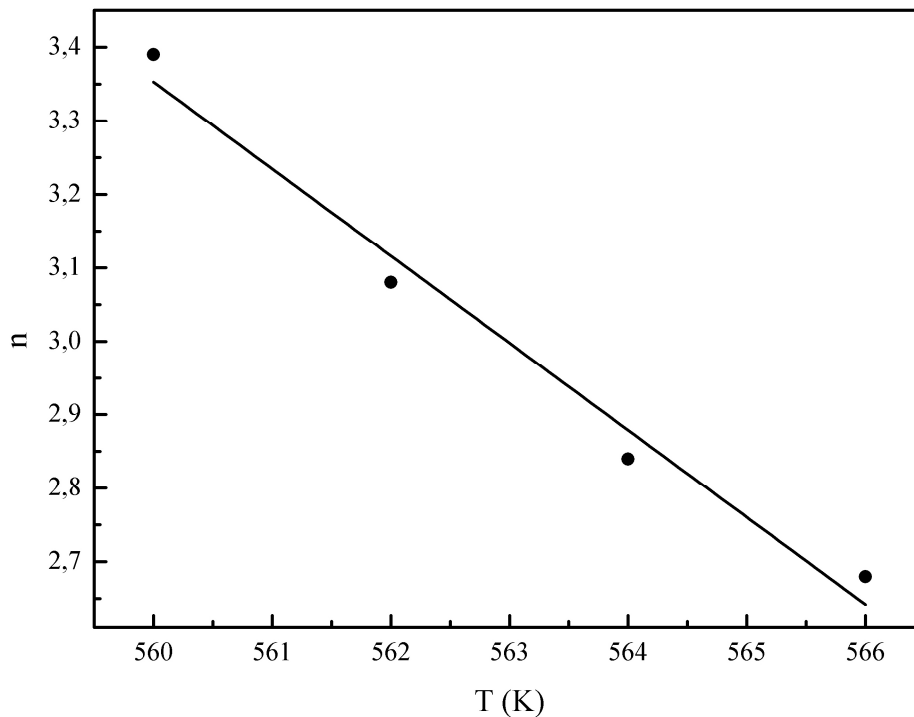
Prednost korišćenja Matusita-Sakka relacije u kinetičkoj analizi leži u činjenici da se može višestruko iskoristiti za određivanje pojedinih parametara kristalizacije.

Naime, preko nagiba linearne zavisnosti $\ln[-\ln(1 - \chi)] = f(\ln \beta)$ na određenoj temperaturi moguće je izračunati red reakcije n , što je prvi predložio Ozawa [107, 108]. Ovaj metod bilo je moguće primeniti samo na staklo sastava $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ (slika 3.43) jer kod

stakla sa većim sadržajem Bi, kako je već istaknuto, dolazi do preklapanja temperaturnih opsega odvijanja dva kristalizaciona procesa sa povećanjem brzine grejanja.



Slika 3.43. Zavisnost funkcije $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln\beta$ za staklo $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



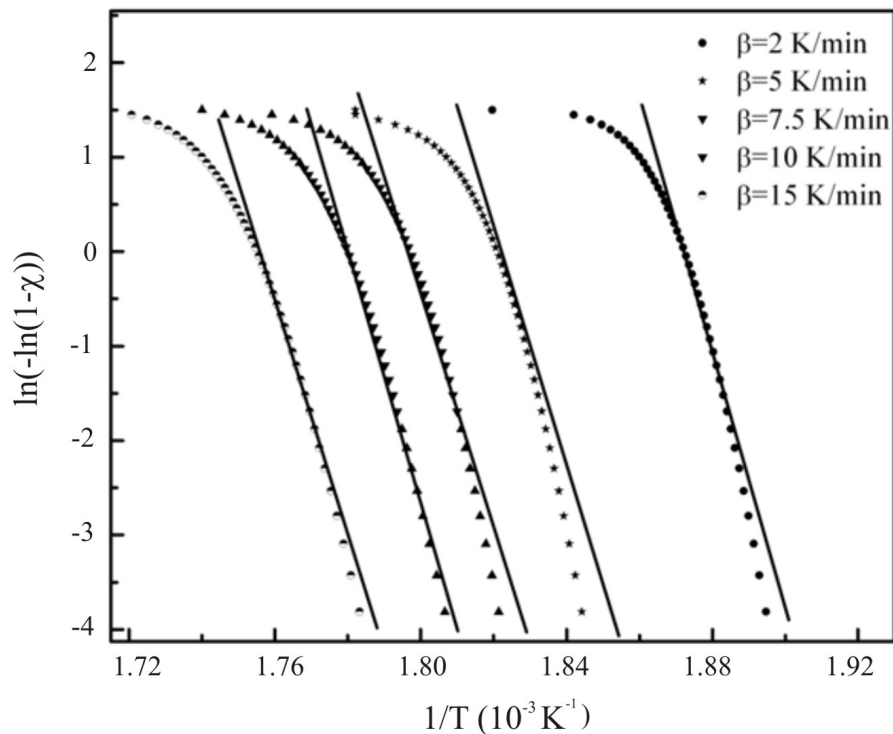
Slika 3.44. Zavisnost Avramijevog indeksa n od temperature za sastav $Bi_3(As_2S_3)_{97}$

Primenom opisane analize dobijene su vrednosti Avramijevog indeksa (sa tačnošću na prvu decimalu, $\Delta n=0.3-0.4$) i ilustrovane grafički na slici 3.44. One ukazuju na zapreminski mehanizam odvijanja procesa kristalizacije u staklu sa $x=3$ at.% Bi i podudaraju se dakle sa procenom parametra n prema Augis-Bennett metodi. S druge strane, za parametar n dobijene su necelobrojne vrednosti što znači da se transformacija amornog stanja u kristalno tokom termičkog tretmana ovog stakla odvija kao difuzno-kontrolisani trodimenzionalni rast kristalnih centara. Zavisnost ilustrovana na slici 3.44 ukazuje na linearno smanjenje parametra n sa temperaturom, a koje se tumači smanjenjem brzine nukleacije i kristalnog rasta usled saturacije u završnoj fazi procesa.

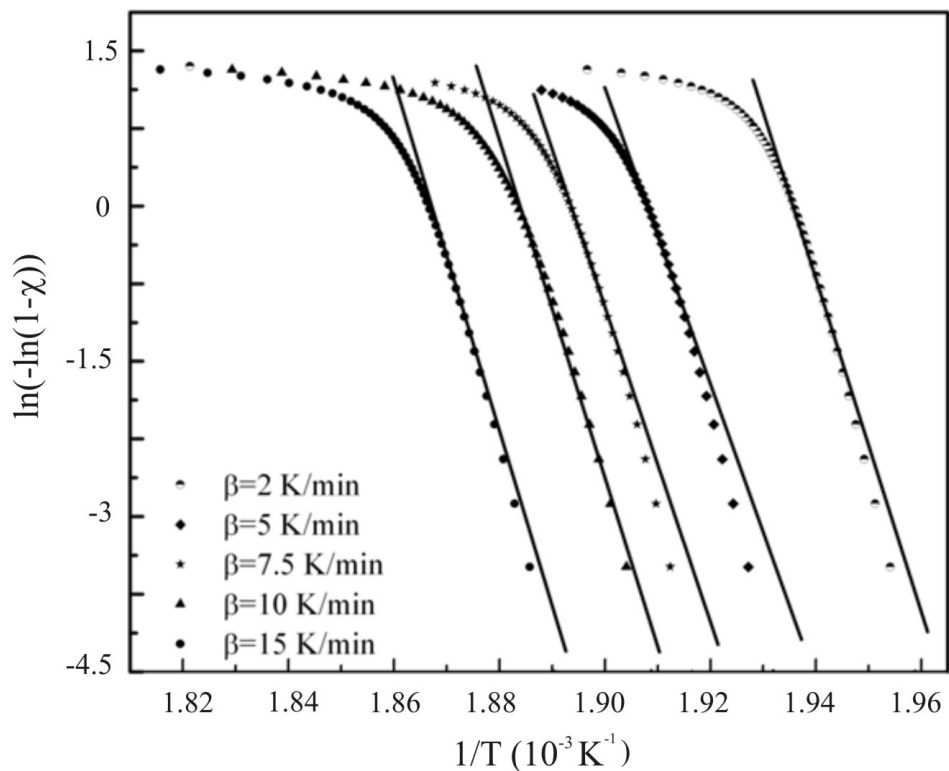
Matusita-Sakka relacija može se upotrebiti i za određivanje veličine mE . Ovakav postupak u literaturi je poznat kao metoda Šatave [109]. Ako se za odabranu brzinu grejanja predstavi funkcija $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$, iz nagiba ove linearne zavisnosti moguće je odrediti parametar mE . Primena pomenute metode na proučavana stakla ilustrovana je na slikama 3.45-3.47.

Odstupanja od linearnosti u visokotemperaturnom intervalu, primetna na sva tri grafika, zapažena su kod niza halkogenidnih stakala i tumače se saturacijom centara kristalizacije u završnoj fazi kristalizacije [68] ili restrikcijom rasta kristala usled male veličine čestica [76].

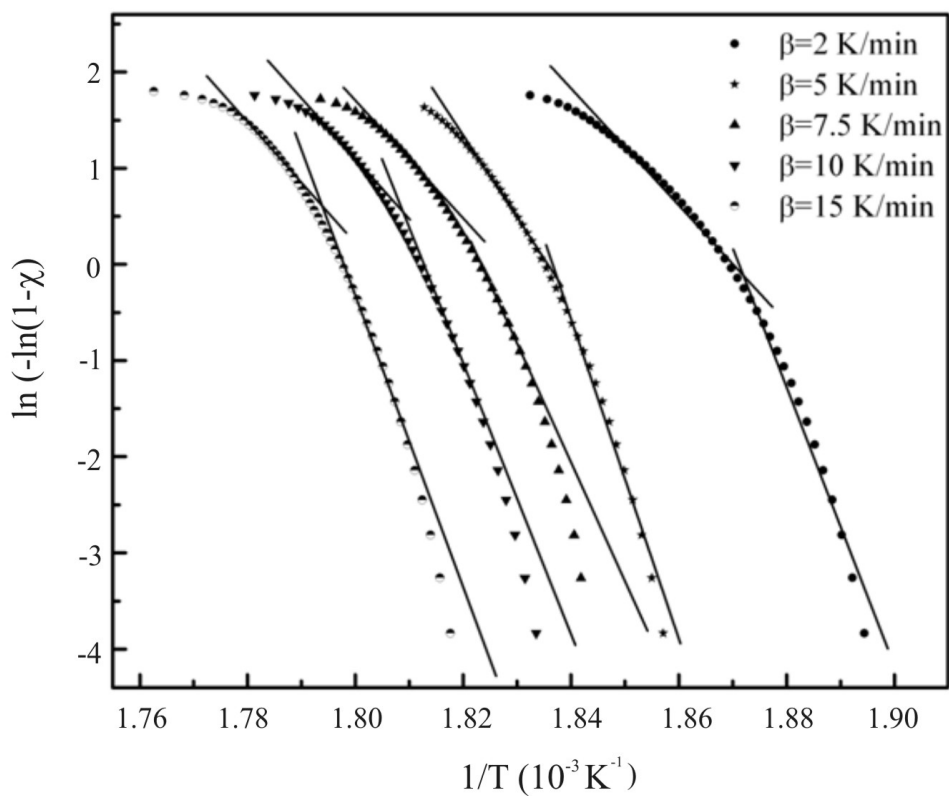
Takođe, u literaturi je zapažena i egzistencija dva nagiba u zavisnosti $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$ [110, 111], što ukazuje na odvijanje procesa kristalizacije pri dvema različitim brzinama. Upravo to je slučaj kod drugog kristalizacionog efekta u sastavu sa $x=5$ at.% Bi.



Slika 3.45. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$



Slika 3.46. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, za prvi kristalizacioni proces



Slika 3.47. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ za drugi kristalizacioni proces

Da je opravdano razmatrati postojanje dva nagiba samo kod ovog procesa, a ne kod sva tri analizirana, potvrđuje odstupanje od linearnosti na slikama 3.45 i 3.46 na gotovo istoj vrednosti veličine $\ln[-\ln(1-\chi)]$ bez obzira na brzinu grejanja. Prethodno izveden zaključak o saturaciji kristalnog rasta takođe je osnov za ovakvo posmatranje procesa. S druge strane, povećanje broja eksperimentalnih tačaka opisanih drugim nagibom sa brzinom grejanja na slici 3.47 ukazuje na povećanje udela površinskog mehanizma kristalizacije na većim brzinama grejanja.

Odgovarajuće vrednosti parametra mE date su u tabeli 3.11. Usrednjavanje vrednosti parametara m i n za različite brzine grejanja je postupak koji se sreće u literaturi [112, 113].

Dobijeni rezultati ukazuju na egzistenciju trodimenzionalnog mehanizma kristalizacije u staklu sa $x=3$ at.% Bi kao i u staklu sa 5 at.% Bi u slučaju prvog kristalizacionog procesa, dok je u drugom mehanizam kristalizacije takav da se transformacija amorfno stanja u kristalno najpre realizuje dvodimenzionalno, a u završnoj fazi jednodimenzionalno.

Tabela 3.11. Parametri Matusita-Sakka analize za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x (at.%)	β [K/min]	mE [kJ/mol]	mE_{sr} [kJ/mol]
3	2	391 (10)	351
	5	365 (11)	
	7.5	346 (10)	
	10	335 (9)	
	15	318 (8)	
5 I kristalizacioni proces	2	616 (18)	677
	5	715 (17)	
	7.5	647 (17)	
	10	668 (15)	
	15	737 (16)	
5 II kristalizacioni proces, nagib na nižim temperaturama	2	559 (20)	554
	5	642 (19)	
	7.5	486 (13)	
	10	524 (13)	
	15	561 (14)	
5 II kristalizacioni proces, nagib na višim temperaturama	2	241 (5)	286
	5	326(6)	
	7.5	236 (6)	
	10	245 (7)	
	15	246 (8)	

Modifikovana metoda Ozawe-Chena [107] takođe se zasniva na Matusita-Sakka relaciji i to tako što se prikazom funkcije $\ln\beta = f(1/T)$ pri odabranoj kristalnoj frakciji iz njenog nagiba može odrediti veličina mE/n . Metoda Ozawe-Chena se dakle po funkcionalnoj zavisnosti poklapa sa OFW metodom, koja je za ispitivana stakla ilustrovana na slikama 3.13-3.15. Moguće je stoga iskoristiti vrednosti parametra linearnog fita iz OFW

Tabela 3.12. Parametri Ozawa-Chen analize za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at.%]	χ [%]	mE/n [kJ/mol]	$n_{rač}$
3	10	147.5 (12)	2.4
	30	145 (2)	2.4
	50	142 (2)	2.5
	70	140 (2)	2.5
	90	135.8 (14)	2.6
5 I kristalizacioni proces	10	247 (12)	2.7
	30	244 (11)	2.8
	50	242 (9)	2.8
	70	239 (8)	2.8
	90	226 (5)	3
5 II kristalizacioni proces	10	221 (6)	2.5
	30	229 (7)	2.4
	50	240 (5)	2.3
	70	253 (4)	1.13
	90	262 (7)	1.3

metoda kao vrednosti parametra mE/n u cilju procene reda reakcije n iz količnika parametara mE (tabela 3.9) i mE/n . Kalkulisane vrednosti prikazane su u tabeli 3.12.

Izračunata vrednost Avramijevog indeksa n za sastav sa manjim udelom Bi u po tumačenju je u saglasnosti sa metodama Ozawe i Augis-Bennett-a. Može se dakle konačno zaključiti da je za ovaj sastav karakterističan zapreminska nukleacija koji se odvija prema trodimenzionalnom mehanizmu. U staklu sa većim udelom Bi prvi kristalizacioni proces takođe se odvija na ovaj način, a kristalizacija na višim temperaturama počinje kao zapreminsko/trodimenzionalna a završava kao površinsko/jednodimenzionalna, na već oformljenim zrnima.

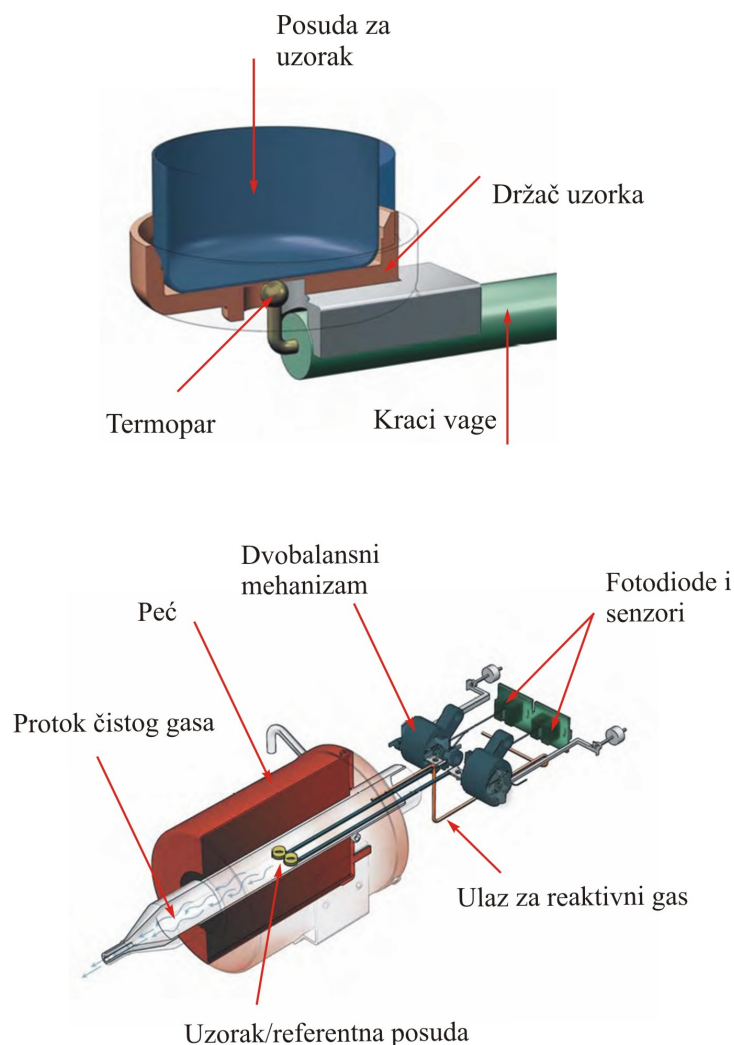
3.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TG) je instrumentalna tehnika koja omogućava detekciju promene mase u uzorku tokom njegovog termičkog tretmana. Do nje dolazi zbog razgradnje sastavnih komponenti i napuštanja materijala usled prelaska u gasovitu fazu. To dalje znači da je kvantitativnom analizom TG krive moguće izvršiti procenu procentualnog učešća strukturnih komponenti. Uobičajeno je da se pored TG krive snima i DTG kriva koja predstavlja njen prvi izvod, a u cilju boljeg uočavanja i razgraničavanja procesa dekompozicije u materijalu.

Kad je reč o staklima sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$, primena TG tehnike imala je za cilj kompletiranje rezultata o termičkom ponašanju proučavanih materijala. DSC i dilatometrijska metoda, opisane u poglavljima 3.5 i 4.2, značajne su jer obezbeđuju određivanje niza parametara koji definišu kinetiku svih procesa u staklima registrovanih tokom njihovog termičkog tretmana. Vrednosti ovih parametara indikativne su i sa aspekta strukturne građe, te je moguće izvesti značajne zaključke u tom smislu i na osnovu ovih merenja. S druge strane, TG, odnosno DTG kriva daje uvid u mehanizam razgradnje materijala, a koji je usko povezan sa vrstom i zastupljenošću strukturnih jedinica u mreži. To znači da je TG analizom, odnosno identifikacijom elemenata koji se dekomponuju moguće indirektno analizirati način inkorporacije atoma Bi u arsen-sulfidnoj matrici, kao i posledicu efekta dopiranja na termičku stabilnost materijala.

3.6.1. Termogravimetrijska analiza stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$

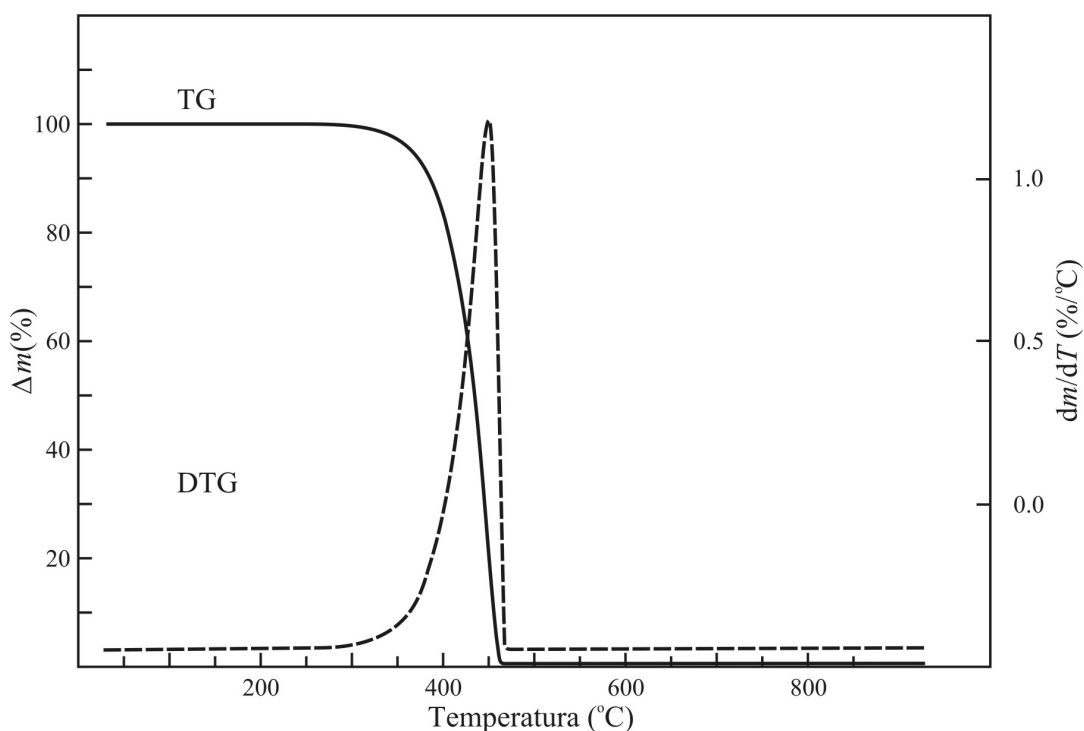
Snimanje TG krivih stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ izvršeno je na uređaju SDT Q600 (slika 3.48, šematski prikaz) u temperaturnom intervalu od sobne pa do temperature od



Slika 3.48. Šematski prikaz uređaja SDT Q600

1000 °C u atmosferi azota. Uzorci u formi praha, mase oko 10 mg smeštani su u alumina penove, pri čemu je kao referentni uzorak korišćen prazan pen. Brzina termičkog tretmana iznosila je 10 °C/min. Uređaj SDT Q600 poseduje mogućnost rada u DTA ili DSC režimu, uz dodatak analitičke vage osetljivosti 0.1 µg, koja služi za registrovanje masenih gubitaka.

U cilju analize uticaja uvođenja bizmuta u arsen-sulfidnu matricu na njenu termičku stabilnost, izvršeno je i snimanje TG krive sastava sa nultim udelom bizmuta pri istim eksperimentalnim uslovima. Dobijeni rezultati ilustrirani su na slikama 3.49-3.53. One prikazuju samo TG i DTG krive ispitivanih sastava, budući da su DSC krive detaljno analizirane u prethodnom poglavlju. Očitavanje temperaturnih granica uočenih procesa na TG krivama izvršeno je sa preciznošću od 0.5 °C.



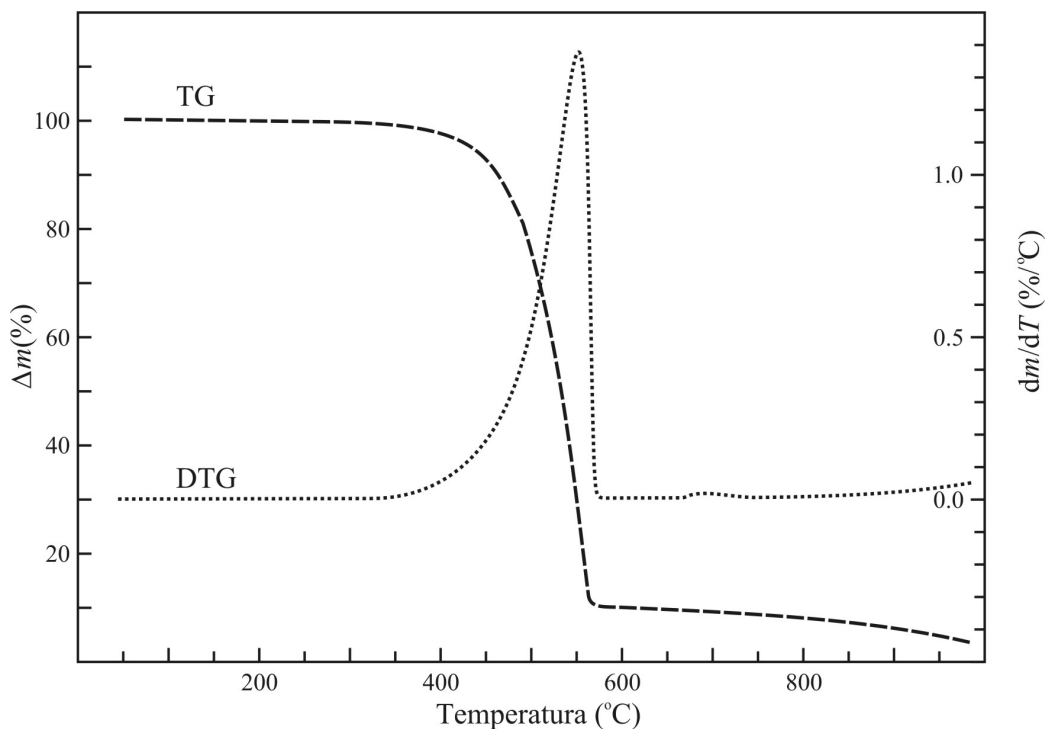
Slika 3.49. TG–DTG kriva uzorka As_2S_3

Dekompozicija stakla As_2S_3 krajnje je jednostavna i odvija se u jednoj etapi. TG kriva ovog uzorka (slika 3.49) ukazuje na potpunu dekompoziciju u temperaturnom opsegu 383–464°C. Izostanak masenog ostatka (tabela 3.13) očekivan je [114], s obzirom da je reč o stehiometrijskom sastavu, odnosno sastavu u kojem egzistiraju samo heterogene veze.

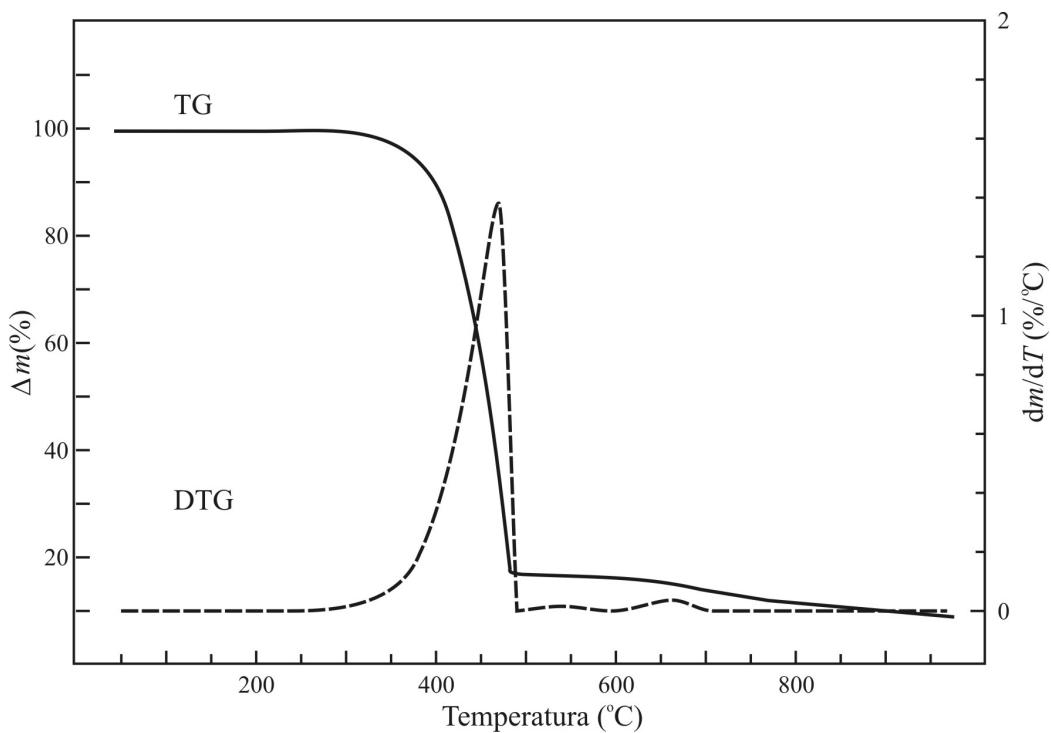
Tabela 3.13: Analiza termičke dekompozicije stakla As_2S_3

Temperaturni interval Δt [°C]	gubitak mase		izdvojeni fragmenti
	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
383–464	100	100	As_2S_3
ostatak	0	0	—

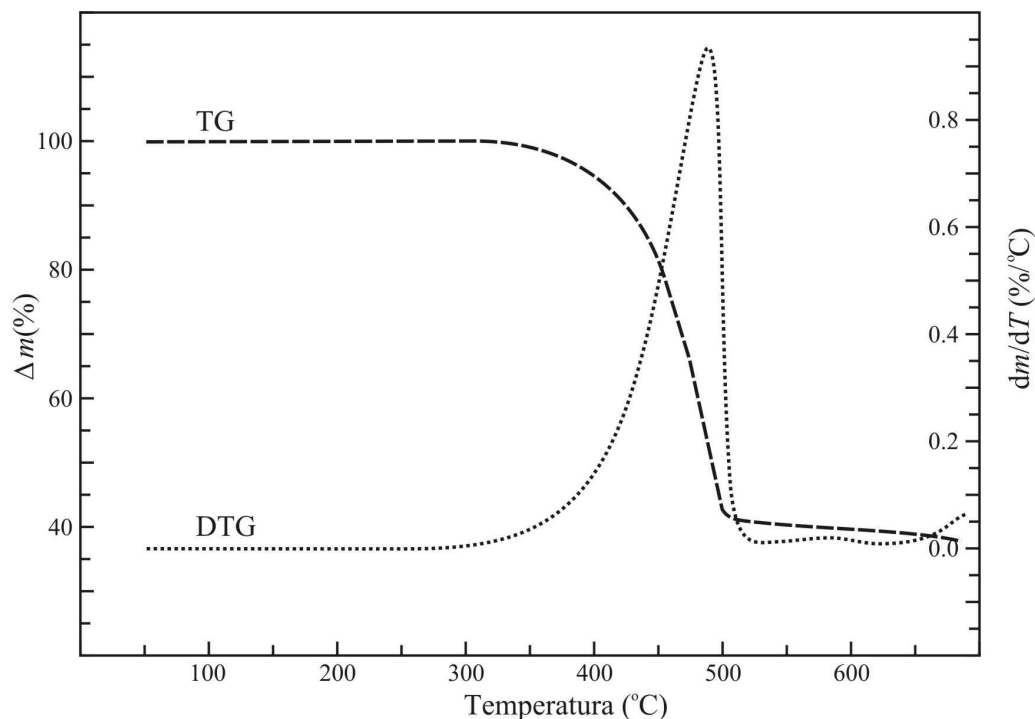
I kod prva tri sastava sa udelom bizmuta (slike 3.50-3.52) proces dekompozicije nije složen, odnosno realizuje se u dva koraka. Takođe treba primetiti da je kod ovih uzoraka temperaturski početak dekompozicije pomeren ka višim temperaturama u odnosu na matricu i to znatno više kod uzorka sa minimalnim udelom primesnih atoma. Stoga se može zaklju-



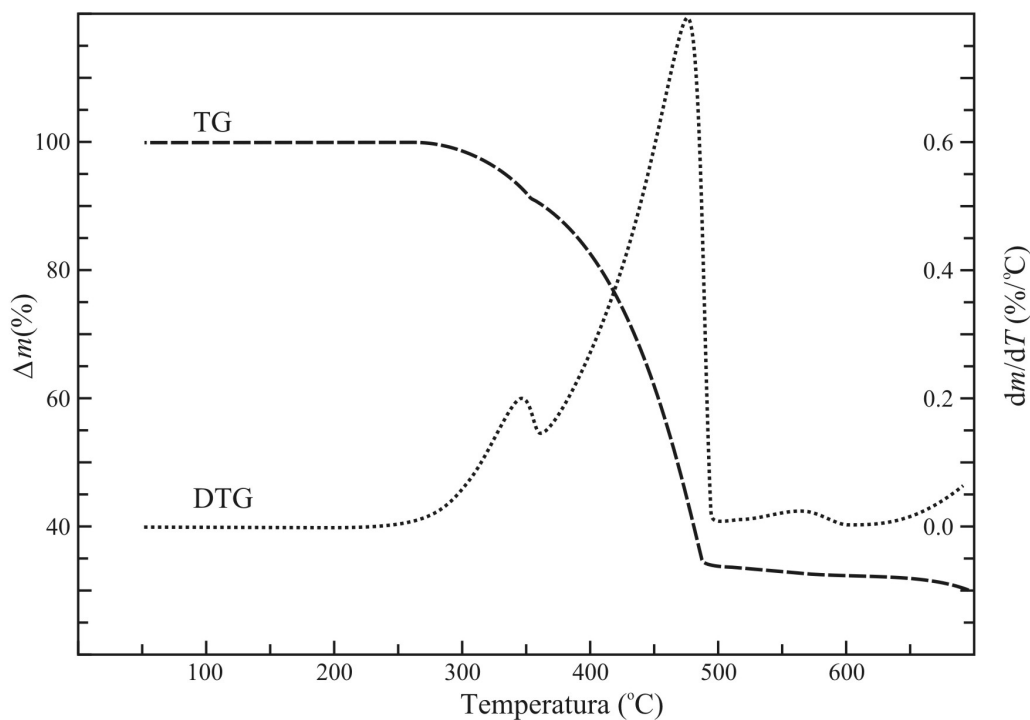
Slika 3.50. TG–DTG kriva uzorka $Bi_{1.5}(As_2S_3)_{98.5}$



Slika 3.51. TG–DTG kriva uzorka $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



Slika 3.52. TG–DTG kriva uzorka $Bi_5(As_2S_3)_{95}$



Slika 3.53. TG–DTG kriva uzorka $Bi_7(As_2S_3)_{93}$

čiti da je najveći efekat povećanja termičke stabilnosti prisutan kod ovog sastava. Kod stakla sa maksimalnim sadržajem primesnih atoma (slika 3.53), međutim, na TG krivoj uočavaju se tri nagiba što je posledica dva efekta: usložnjavanja strukturne organizacije i prisustva kristalnih centara. Takođe, proces dekompozicije započinje na dosta nižoj temperaturi u odnosu na ostale sastave, što ukazuje na njegovu manju termičku stabilnost.

Zbog velike sličnosti TG krivih, analiza procesa dekompozicije sastava sa $x=1.5$ i 3 at.% Bi izvršena je po analogiji sa rezultatima TG analize matrice (tabele 3.14 i 3.15). Proračun dat u ovim tabelama urađen je u skladu sa sledećim hemijskim reakcijama, za koje se sa velikom verovatnoćom može pretpostaviti da se odvijaju u jednom ovakvom sistemu:

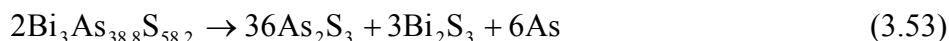
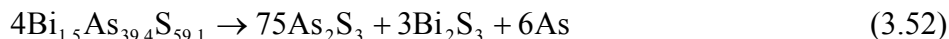


Tabela 3.14. Analiza termičke dekompozicije stakla $\text{Bi}_{1.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{98.5}$

Temperaturski interval Δt [° C]	gubitak mase		izdvojeni fragmenti
	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
470–567	90	89.4	As_2S_3
ostatak	10	9.64 (8.48+2.12)	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{As}$

Tokom termičkog tretmana halkogenida $\text{Bi}_{1.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{98.5}$ i $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ dakle izdvaja se arsen-sulfid, a da maseni ostatak predstavljaju Bi_2S_3 i odgovarajući broj atoma arsena koji ostaje u višku. U prilog ispravnosti pretpostavljenog mehanizma odvijanja reakcije dekompozicije (formule 3.52 i 3.53) ide i činjenica da je vrednost eksperimentalno detektovanog gubitka mase kod oba sastava veća u odnosu na maseni udeo elementarnog Bi (6.07 % za $\text{Bi}_{1.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{98.5}$ i 11.6 % za $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$), koja prema tome ukazuje na postojanje interakcije primesnih atoma sa atomima sumpora i posledično zaostajanje izvesne količine As. Drugi argument za baš ovakvo tumačenje procesa je postojanje još jednog pika na DTG krivama ($t \approx 680$ °C) (slike 3.50-3.52), a koji temperaturski odgovara topljenju strukturne jedinice Bi_2S_3 .

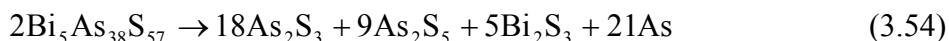
Tabela 3.15. Analiza termičke dekompozicije stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$

Temperaturski interval Δt [° C]	gubitak mase		izdvojeni fragmenti
	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
400–483	83	82	As_2S_3
ostatak	17.0	18 (13.42+4.16)	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{As}$

Analiza dekompozicije stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ međutim, ukazala je na to da je detektovana vrednost masenog ostatka značajno veća u odnosu na prethodna dva sastava i da je stoga hemijska reakcija koja opisuje ovaj proces složenija. U cilju tumačenja dobijenih rezultata pretpostavljeno je da tokom termičkog tretmana stakla sa $x=5$ at.% Bi došlo do disocijacije tipa $15\text{As}_2\text{S}_3 = 9\text{As}_2\text{S}_5 + 12\text{As}$, koja ima za posledicu izdvajanje veće ukupne količine elementarnog As (14.42 %) od one koja bi ostala u višku (6.5 %). usled

obrazovanja bizmut-sulfida. Pretpostavka o disocijaciji određenog broja molekula matrice na As_2S_5 i As nalazi svoju potvrdu u činjenici da su na rendenogramu odgrevanog uzorka ovog sastava (poglavlje 2) registrovani pikovi koji su pripisani centrima elementarnog arsena.

Dakle, proračun u tabeli 3.16 urađen je u skladu sa sledećom hemijskom formulom:



Ovakva interpretacija procesa dekompozicije sastava $Bi_5(As_2S_3)_{95}$ takođe potvrđuje hipotezu o termičkoj aktivaciji centara As, koja je uočena kao drugi kristalizacioni pik na DSC snimku (poglavlje 3.5).

Tabela 3.16. Analiza termičke dekompozicije stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

Temperaturski interval Δt [° C]	gubitak mase		izdvojeni fragmenti
	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
425–502	60	63.06 (38.71.+24.4)	$As_2S_3 + As_2S_5$
ostatak	40	36.94 (22.47+14.47)	$Bi_2S_3 + As$

Analiza TG krive stakla sa $x=7$ at.% Bi ukazala je na još kompleksniji tok dekompozicije kroz tri procesa (tabela 3.17). On je istumačen imajući u vidu da je reč o sastavu složenije strukture i uzimajući u obzir rezultate rendenske analize (poglavlje 2), odnosno činjenicu da su na difraktogramu registrovane sledeće strukturne jedinice u kristalnom stanju: Bi_2S_3 , Bi, AsS, As i As_2S_3 . Stoga je prvi proces, koji se odvija u temperaturskom intervalu 308-360 °C i odgovara eksperimentalnom masenom gubitku od 10 %, pripisan isparavanju elementarnog Bi u višku ($t_m=271$ °C), kao i isparavanju S, koji se javlja u elementarnom stanju usled termičke disocijacije $AsS = As + S$. Drugi proces (360-495 °C) koji je praćen eksperimentalnim gubitkom mase od 56.6 % identifikovan je kao izdvajanje molekula tipa As_2S_3 . Maseni ostatak, kao i kod prethodnih sastava čine bizmut-sulfid (21.28 %) i sav zaostali As u višku (12.41 %). Proračun dat u tabeli 3.17 urađen je u skladu sa hemijskom reakcijom:

Tabela 3.17. Analiza termičke dekompozicije sastava $Bi_7(As_2S_3)_{93}$

Temperaturski interval Δt [° C]	gubitak mase		izdvojeni fragmenti
	Δm_{exp} [%]	Δm_{calc} [%]	
308–360	10	11.25 (7+4.25)	Bi + S
360–495	56.6	55.1	As_2S_3
ostatak	33.4	33.7 (21.28+12.41)	$Bi_2S_3 + As$



Rezultati analize termogravimetrijskih merenja stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ obezbedili su potvrdu zaključaka izvedenih na osnovu kinetičke analize pretkristalizacionih i kristalizacionih procesa u ispitivanim sastavima. Tako je trend pomeranja temperature početka procesa dekompozicije u funkciji sadržaja primesnih atoma u saglasnosti sa povećanjem aktivacione energije procesa razmekšavanja i povećanja tendencije ka kristalizaciji sa povećanjem udela Bi. Kako je već ranije napomenuto, bizmut se pokazao kao značajan modifikator matrice u koju se inkorporira tako što obrazuje i lančaste i piramidalne strukturne jedinice. Imajući u vidu rezultate termogravimetrijskih merenja, dvostruko veća vrednost energije aktivacije kristalizacionih procesa kod uzorka sa $x=5$ at.% Bi u odnosu na uzorak sa $x=3$ at.% Bi može se tumačiti posledicom značajnije modifikacije amorfne mreže usled supstitucije atoma As sa primesnim atomima u piramidalnim strukturnim jedinicama. Pripisivanje druge kristalizacije kod sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ termičkoj aktivaciji centara As takođe nalazi svoju potvrdu u činjenici da maseni ostatak pri dekompoziciji ovog stakla osim bizmut-sulfida čini i značajna količina elementarnog As, kao posledica termičke disocijacije izvesnog broja molekula matrice. Termogravimetrijska slika sastava sa maksimalnim sadržajem primesnih atoma u saglasnosti je sa rezultatima rendgenskih merenja i analizom SEM snimaka (poglavlje 2) u smislu konstatacije nehomogenosti ovog sastava koja se manifestuje postojanjem kristalne i amorfne faze.

4. MEHANIČKE I TERMOMEHANIČKE OSOBINE HALKOGENIDNIH STAKALA

4.1. Mehaničke karakteristike

Karakterizacija halkogenidnih stakala iz ugla mehaničkih osobina značajna je kako sa stanovišta njihove analize u pogledu praktične primene, tako i sa aspekta naučne studije jer kvalitet mehaničkih svojstava ovih materijala pre svega zavisi od jačine i tipa hemijskih veza u strukturi stakla i modela pakovanja strukturnih jedinica [115, 116]. S druge strane, detaljno poznavanje mehaničkih parametara i iznalaženje mogućnosti za njihovo poboljšanje i unapređenje je od velikog značaja budući da je primena halkogenidnih stakala u balk formi vrlo ograničena zbog slabe mehaničke otpornosti i visoke krtosti.

Prilikom ispitivanja neke od mehaničkih osobina, materijal se izlaže dejstvu spoljašnje sile, zbog čega se njegovi atomi i molekuli pomeraju iz ravnotežnog položaja. Ovom pomeranju suprotstavljaju se međumolekulske sile koje teže da atome i molekule vrata u ravnotežne položaje. Zbog toga se kaže da se materijal nalazi u napregnutom stanju, a samo stanje karakteriše se *naponom*, po intenzitetu jednakom spoljašnjem ali suprotnog smera, i *deformacijom*, koja predstavlja promenu dimenzija materijala u odnosu na prvobitne. Dijagram ovog stanja predstavlja ponašanje ispitivanog materijala na osnovu kojeg se određuju odgovarajuće mehaničke karakteristike i donosi sud o mogućnostima njegove upotrebe.

U klasične mehaničke osobine ubrajaju se elastičnost, unutrašnje trenje, čvrstoća, tvrdoća, krtost i žilavost loma. Ispitivanja mehaničkih karakteristika stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ prvenstveno su fokusirana na ispitivanja njihove tvrdoće i modula elastičnosti, te će daljnja diskusija biti mahom usmerena na opis ovih veličina. Značaj njihovog određivanja, osim selekcije u smislu mehaničkog dizajna, zasniva se i na činjenici da elastične osobine amorfni materijala omogućavaju uvid u kratkodometno i srednjedometno uređenje strukture. Naime, Poasonov broj μ , gustina atomskog pakovanja C_g i dimenzionalnost amorfne mreže u tesnoj su korelaciji. Tako se za halkogenidna stakla čija je građa lančasta i slojevita dobijaju vrednosti $\mu > 0.25$ i $C_g > 0.56$ [117]. Određivanje Poasonovog broja vrlo je značajno i zbog činjenice da njegova vrednost može ukazivati na stepen povezivanja strukturnih jedinica u mreži. Moduo elastičnosti, s druge strane, zavisi kako od energije veze između atomskih konstituenata tako i od gustine njihovog pakovanja pa je poželjno poznavati njegovu vrednost zajedno sa vrednošću mikrotvrdoće.

4.1.1. Tvrdoća. Metode određivanja tvrdoće

Tvrdoća materijala jedan je od najvažnijih parametara kojim se utvrđuju njegova mehanička svojstva. Tvrdoća se definiše kao otpor koji materijal pruža pri prodiranju nekog drugog tela. Utiskivač (indenter) za ispitivanje tvrdoće treba da je izrađen od naročito tvrdog materijala, definisanog oblika i veličine, a utiskivanje se vrši pod dejstvom određene

sile u tačno propisanim uslovima, da bi se rezultati dobijeni različitim metodama mogli uspoređivati. Prema načinu delovanja sile, postupci ispitivanja tvrdoće dele se u dve grupe:

1. statičke metode – kod kojih se sila postepeno povećava tokom ispitivanja i
2. dinamičke metode – kod kojih je dejstvo sile trenutno.

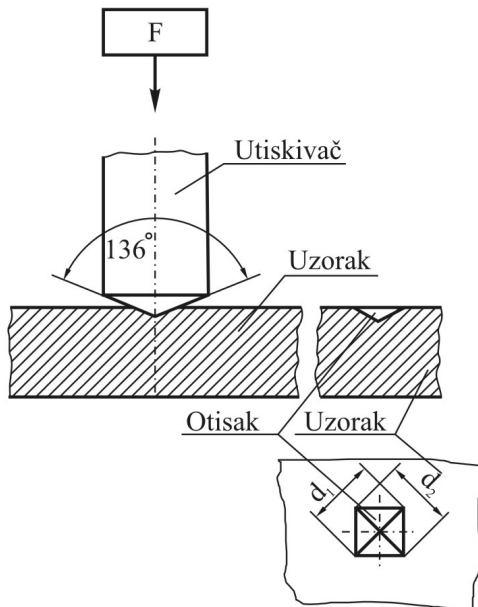
Statičke metode ispitivanja prema načinu određivanja tvrdoće dele se u dve podgrupe:

1. postupke gde je tvrdoća definisana odnosom sile i površine dobijenog otiska i
2. postupke kod kojih se tvrdoća određuje na osnovu trajne dubine otiska.

U prvu podgrupu metoda spadaju određivanje tvrdoće po Meyer-u, Brinell-u i Vickers-u, a u drugu tvrdoća po Rockwell-u. Ono po čemu se suštinski razlikuju ove metode samo je geometrija utiskivača. Za određivanje tvrdoće stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

odabran je metod po Vickers-u zbog mogućnosti ispitivanja mikrotvrdoće. Stoga će on u daljnjem tekstu biti detaljnije analiziran, dok će za ostale metode biti date samo osnovne karakteristike.

Metode merenja tvrdoće po Brinell-u i po Meyer-u koriste isti indenter – čeličnu kuglu određenog prečnika, ali se razlikuju po načinu izračunavanja tvrdoće ispitivanog materijala. Brinell-ova metoda koristi površinu otiska nastalog u materijalu, a Meyer-ova metoda površinu projekcije otiska u materijalu. Kao utiskivač kod Rockwell-ove metode koristi se dijamantski konus zaobljen na vrhu i uglom konusa od 120° za tvrde materijale ili čelična kuglica, ako se ispituju mekši materijali. Karakteristika ove metode je da se materijal najpre izloži predopterećenju a potom se opterećuje glavnom silom [118].



Slika 4.1. Geometrijska postavka Vickers-ove metode

Metoda merenja tvrdoće po Vickers-u kao indenter koristi piramidu sa kvadratnom osnovom i uglom od 136° između naspramnih strana [118] (slika 4.1). Površina otiska A može se izračunati iz srednje vrednosti dužina dijagonala $d = (d_1 + d_2)/2$ prema obrascu:

$$A = \frac{d^2}{2 \cos 22^\circ} \quad (4.1)$$

Tvrdoća po Vickers-u definiše se kao odnos sile utiskivanja F i površine otiska A :

$$H_V = \frac{F}{A} = \frac{2F \cos 22^\circ}{d^2} \approx 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (4.2)$$

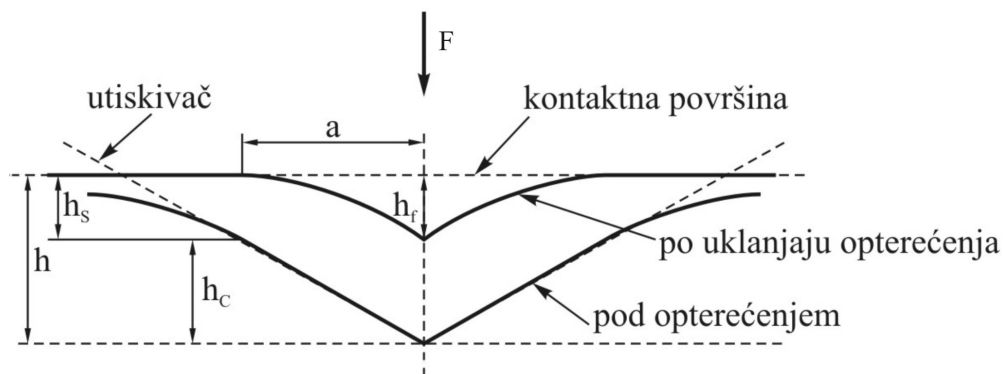
Kao i kod ostalih metoda za merenje tvrdoće, u cilju uspešnosti merenja moraju biti zadovoljeni sledeći uslovi [119-121]:

- sve četiri strane utiskivača moraju se seći u jednoj tački;
- površina ispitivanog uzorka mora biti ravna i glatka da bi se dijagonale otiska mogle izmeriti;
- da bi se izbegao uticaj očvršćavanja u okolini otiska usled deformacije na hladno, potrebno je da debljina uzorka iznosi najmanje $1.2 d$ (odnosno $1.5 d$ kod mekih materijala). Rastojanje centra otiska od ivice materijala ili od centra drugog otiska treba da je najmanje $2.5 d$;
- izbor sile utiskivanja zavisi od vrste materijala, a vreme trajanja utiskivanja od njegove tvrdoće kod tvrdih materijala iznosi 10-15 s, a kod mekih 30 s.

Vickers-ova metoda je zbog tupog ugla između strana piramide naročito pogodna za ispitivanje tvrdoće tankih slojeva materijala ili pojedinačnih delova mikrostrukture. U tim slučajevima kaže se da se određuje mikrotvrdoća, jer je primenjena sila manja od 1N. Međutim, u mikropodručju, za razliku od makropodručja, treba voditi računa o zavisnosti tvrdoće od sile opterećenja (*indentation size efekt ISE*), ali i od pripreme površine uzorka, trenja između utiskivača i materijala, elastičnih osobina materijala, itd.

Tokom inicijalnog opterećenja utiskivačem dolazi do elastične i plastične deformacije u uzorku materijala, a oblici utiskivača i otiska savršeno se poklapaju. U postupku rasterećenja, međutim, povratnost elastičnih deformacija uzrokuje promenu oblika otiska. On više ne oponaša u potpunosti oblik indentora već ispoljava izvesnu zakrivljenost. Ukoliko se izvrši ponovno-elastično opterećenje materijala, kontaktna površina raste postepeno i kontinualno sve do momenta uspostavljanja potpunog kontakta (slika 4.2). Kontinualna promena kontaktne površine manifestuje se nelinearnošću krive rasterećenja (slika 4.3) [122]. Sa $F-h$ krive moguće je odrediti četiri karakteristične veličine: maksimalno opterećenje F_{max} , maksimalnu dubinu otiska h_{max} , elastičnu kontaktnu čvrstoću materijala $S=dF/dh$ i konačnu dubinu otiska h_f koja označava trajnu dubinu po potpunom uklonjanju utiskivača (slika 4.3).

Prema Oliver–Pharr metodu [123] koji se zasniva na Sneddon-ovoj teoriji o korelaciji između primenjene sile i dubine otiska [124], krivu rasterećenja moguće je opisati zakonom:



Slika 4.2. Šematski prikaz ponašanja materijala tokom i po uklonjanju opterećenja
 F – opterećenje, h_{max} – maksimalna dubina indentora za F_{max} , h_c – dubina kontakta indentora u uzorku,
 h_s – permanentna dubina indentora po uklonjanju opterećenja, h_f – konačna dubina otiska.

$$F = \alpha \cdot (h - h_f)^m \quad (4.3)$$

gde su α i m fitujuće konstante. Vrednost parametra m zavisi od geometrije indentora i za Vickersov indentor iznosi 2 [123].

Pri elastičnom kontaktu, materijal se na granici sa utiskivačem savija na dole i ova pojava u literaturi je poznata kao *sink-in* efekat (efekat ulegnuća materijala). Koristeći Sneddon-ovu teoriju elastičnosti, dubina otiska h_s koja odgovara ovom efektu definiše se relacijom [124]:

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{\max}}{S} \quad (4.4)$$

ε je konstanta koja zavisi od geometrije utiskivača (za Vickers-ov utiskivač uzima se vrednost $\varepsilon=0.75$ [124], a S označava elastičnu kontaktnu čvrstoću ma-terijala.

Uzimajući u obzir empirijske rezultate Oliver-Pharr metoda, odnosno prema geometriji na slici 4.2, kontaktnu dubinu h_c moguće je izračunati prema:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S} \quad (4.5)$$

Ukoliko su fitujuće konstante α i m poznate, konačnu dubinu otiska h_f moguće je odrediti prema jednačini 4.3, uz uslove $h=h_{\max}$ i $F=F_{\max}$:

$$h_f = h - \left(\frac{F}{\alpha} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (4.6)$$

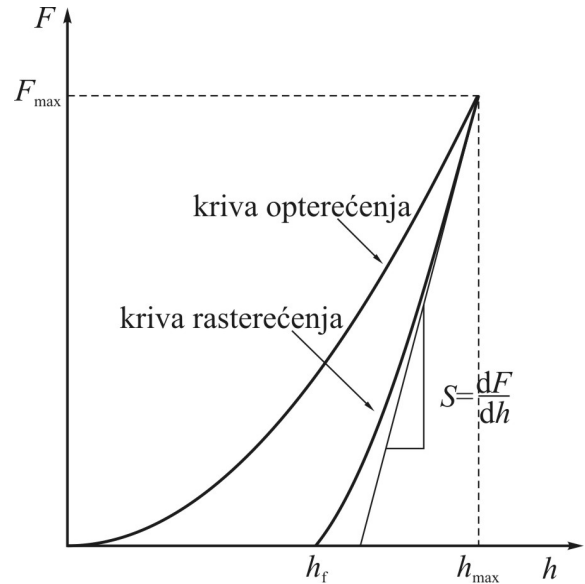
Analogno, za elastičnu kontaktnu čvrstoću moguće je pisati:

$$S = dF / dh = m\alpha (h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (4.7)$$

Poznavanje veličina S i površine kontaktne oblasti A_c (za Vickers-ov indentor važi da je $A_c=24.5 h_c^2$) vrlo je značajno s obzirom na korelaciju ovih veličina sa modulom elastičnosti materijala E :

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A_c} \quad (4.8)$$

Veličina β predstavlja faktor korekcije na izostanak simetrije kod indentora, a E_{eff} je efektivni modul elastičnosti, definisan relacijom:



Slika 4.3. Tipična eksperimentalna kriva opterećenja-rasterećenja

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4.9)$$

Bitno je ukazati na činjenicu da se parametar E_{eff} odnosi na elastične deformacije materijala okarakterisane Jungovim modulom elastičnosti E i Poasonovim koeficijentom ν , kao i elastične deformacije indentora, opisane elastičnim konstantama E_i i ν_i .

Izračunavanjem parametra β bavilo se nekoliko autora. Tako je King [125], primenom numeričkih metoda došao do vrednosti $\beta=1.0124$ za Vickers-ov utiskivač, Hendrix [126] je, pod pretpostavkom da je otisak savršeno ravan, dobio vrednost $\beta=1.0055$, dok je Dao predložio vrednost 1.07 [127]. Pregledom literature ustanovljeno je da je najčešće primenjivana vrednost ovog korekcionog faktora $\beta=1.0124$.

Osim efektivnog modula elastičnosti, sa indentacione krive moguće je odrediti još i sledeće veličine:

- H_M – Martens-ovu tvrdoću, koja je za svaku tačku krive definisana odnosom:

$$H_M = \frac{F}{kh^2} \quad (4.10)$$

gde je k konstanta koja za Vickers-ov indenter iznosi $k=26.43$ [128],

- Indentacionu tvrdoću H_{IT} ili tzv. Meyer-ovu tvrdoću [122], preko izraza:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (4.11)$$

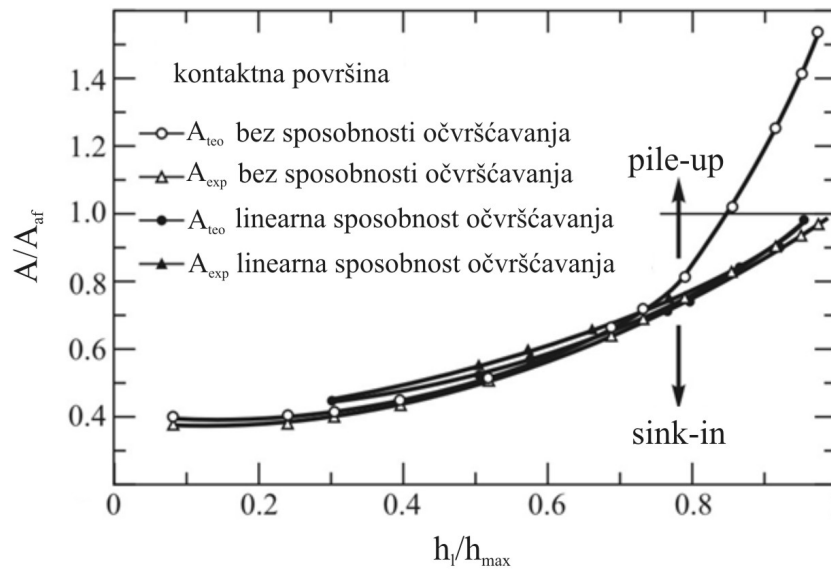
- Vickers-ovu tvrdoću, određenu relacijom:

$$H_V = \frac{F}{A_c} \quad (4.12)$$

4.1.2. Pile-up efekat (efekat nagomilavanja)

Pile-up efekat označava fenomen izdizanja materijala duž ivica utiskivača i spada u najznačajnije plastične deformacije materijala tokom indentacije [123]. Pri pojavi ovog efekta kontaktna oblast značajno je veća od one koju Oliver-Pharr metod predviđa, pa jednačine za određivanje tvrdoće i modula elastičnosti materijala (4.8, 4.11 i 4.12) daju vrednosti veće od realnih [129]. *Pile-up* efekat najviše je izražen kod materijala sa velikim odnosom modula elastičnosti i napona E_{eff} / σ odnosno sa malom ili zanemarljivom sposobnošću očvršćavanja.

Pile-up efekat itekako utiče i na veličinu kontaktne površine između utiskivača i ispitivanog materijala. Na slici 4.4 prikazana su dva nezavisna merenja kontaktne površine: jedno merenje je dobijeno direktno, a drugo prema samom metodu, na osnovu jednačine 4.8. Rezultati oba merenja normirani su u odnosu na funkciju oblika utiskivača A_{af} , koja ne



Slika 4.4. Uticaj pile-up efekta na veličinu kontaktne površine

uzima u obzir ni *pile-up* ni *sink-in* efekat. Sa slike se može zaključiti da je površina kontakta kod materijala sa izraženim *pile-up* efektom mnogo veća od vrednosti koju daje metod, te se kod ovih materijala kontaktna površina izračunava direktno, a potom tvrdoća H i modul elastičnosti E prema relacijama 4.9. i 4.10-4.12. Za materijale sa velikom sposobnošću očvršćavanja metod daje veoma dobre rezultate.

Sposobnost očvršćavanja materijala sprečava pojavu *pile-up* efekta zbog činjenice da materijal na površini koja je u dodiru sa utiskivačem usled deformacije počinje da očvršćava pa se time onemogućava njegovo kretanje na gore. Bolshakov i Pharr [130] pokazali su da postoji značajna korelacija između veličina E_{eff} / σ i h_f/h_{max} . Naime, što je odnos h_f/h_{max} bliži 1, to je *pile-up* efekat izraženiji, a stepen očvršćavanja materijala manji. Ukoliko je odnos h_f/h_{max} manji od 0.7, *pile-up* efekat prisutan je u sasvim maloj meri, bez obzira na sposobnost materijala u smislu očvršćavanja [131].

S obzirom da se zasniva na analizi elastičnih efekata tokom indentacije, Oliver–Pharr-ov metod moguće je koristiti za procenu tvrdoće i modula elastičnosti ispitivanog uzorka samo ako je zadovoljen uslov $h_f/h_{max} < 0.7$. Ukoliko je, međutim, odnos dubina otisaka h_f/h_{max} veći od 0.7, u postupku izračunavanja parametara H_V i E_{eff} neophodno je uračunati i doprinos efekta koji se odnosi na sposobnost očvršćavanja tog uzorka.

Međutim, i sami efekti *pile-up* i *sink-in* utiču na sposobnost materijala da očvršćava, pa je često teško razlučiti koju korekciju treba primeniti pri određivanju mehaničkih osobina ispitivanog materijala ukoliko nisu poznate njegove karakteristike na osnovu nekih drugih merenja.

Jedno od rešenja je određivanje odnosa opterećenja i kvadrata kontaktne čvrstoće F/S^2 , parametra koji ne zavisi od *pile-up* i *sink-in* efekta, a koji se direktno određuje na osnovu eksperimentalnih podataka. Njegova nezavisnost od dubine prodiranja utiskivača i

kontaktne površine obezbeđuje da se tvrdoća H ni moduo elastičnosti E materijala ne menjaju sa dubinom otiska [132]:

$$\frac{F}{S^2} = \frac{\pi}{(2 \cdot \beta)^2} \cdot \frac{H}{E^2} \quad (4.13)$$

Relacija 4.13 može se dakle iskoristiti za određivanje tvrdoće materijala H ako je poznat njegov modul elastičnosti E , čak i kada materijal ima izražen *pile-up* efekat.

4.1.3. Određivanje mikrotvrdoće amorfnih halkogenida

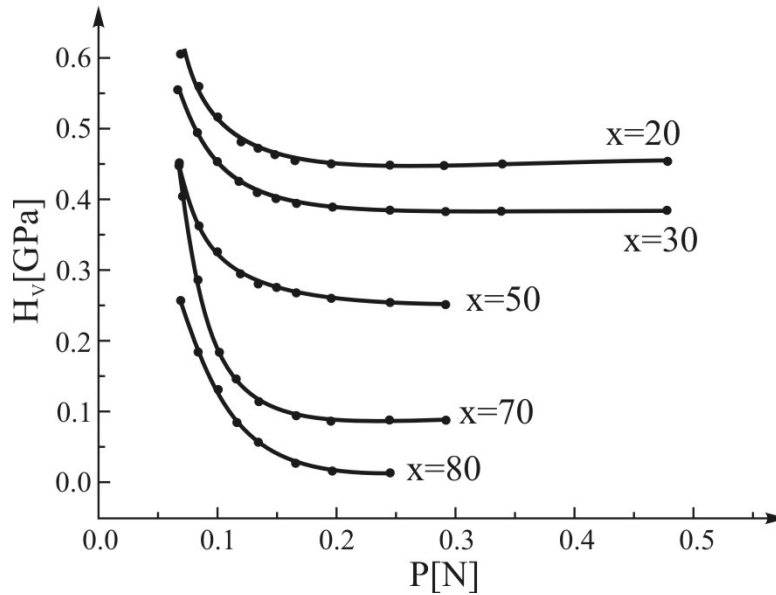
Postupak ispitivanja mikrotvrdoće halkogenidnih stakala praćen je zgušnjavanjem materijala pod dejstvom utiskivača, usled lokalnih deformacija strukturne mreže. Napregnutost stanje materijala lokalizuje se u zapremini čije su dimenzije manje od srednjih rastojanja između defekata mreže, odnosno proces zgušnjavanja posledica je lokalnih deformacija strukturne mreže [116]. To dakle znači da defekti nemaju većeg uticaja na rezultate merenja, a što je neobično značajan zaključak sa aspekta reprezentativnosti merenja, s obzirom na osobenosti strukture neuređenih sistema. Merenjem mikrotvrdoće stakala moguće je dakle utvrditi njihovu realnu strukturu, naročito u slučaju izučavanja strukture u funkciji sastava.

Ipak, kao otežavajući faktor pri merenju mikrotvrdoće amorfnih halkogenida javlja se zavisnost veličine merene mikrotvrdoće od sile opterećenja na indenter. Ova pojava naziva se efekat veličine otiska i obeležava sa ISE [133, 134]. Manifestuje se na dva načina: opadanjem mikrotvrdoće sa porastom sile opterećenja kada se naziva normalni ISE ili porastom mikrotvrdoće sa porastom sile opterećenja kada se označava terminom obrnuti ISE.

Uzroci pojave ovog fenomena, pored eksperimentalnih grešaka koje se javljaju pri merenju malih otisaka i sile opterećenja [135] takođe su i osobine samog ispitivanog materijala. Tu prvenstveno spadaju: rad izvršen prilikom utiskivanja, elastični povratak otiska, kombinovana reakcija plastično-elastične deformacije materijala, oštećenja površine uzorka pri njegovom poliranju, dislokaciona aktivnost, efekti brzine naprezanja i otpor trenja između uzorka i utiskivača [135-137].

Tipična kriva zavisnosti mikrotvrdoće merene Vickersovom metodom od sile opterećenja za stakla sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ [138] prikazana je na slici 4.5 i predstavlja normalni ISE. Pri većim opterećenjima mikrotvrdoća ima konstantu vrednost nezavisnu od opterećenja, dok za manje sile opterećenja pokazuje zavisnost u vidu porasta vrednosti. Sila opterećenja se povećava sve dok se ne jave prve pukotine u uzorku, a njeno daljnje povećavanje nije više merodavno za određivanje prave vrednosti mikrotvrdoće jer se deo energije utiskivača troši i na stvaranje pukotina u produžetku dijagonala mikrootiska, a ne samo na zgušnjavanje materijala.

Postoji više modela u literaturi kojima se (sa većom ili manjom tačnošću) objašnjava ISE fenomen, a koji se zasnivaju na korekciji dimenzija otiska, odnosno uvođenju efektivne sile opterećenja s obzirom na elastični oporavak materijala nakon uklanjanja indentora.

Slika 4.5. ISE efekat kod stakala sistema $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$

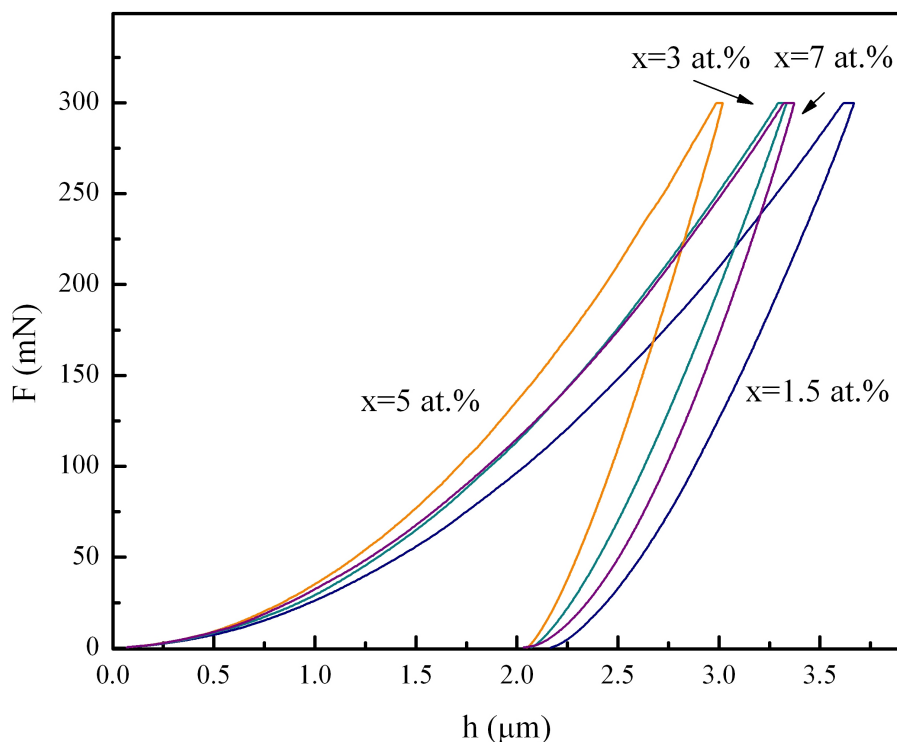
Ovde treba napomenuti da instrument korišćen za merenje mehaničkih karakteristika halkogenidnih stakala koja su bila predmet ispitivanja ove doktorske teze ne daje kao direktnu mernu veličinu dijagonalu otiska, kao ni površinu kontaktne oblasti A_c . Stoga je ona izračunata na osnovu relacije koja povezuje kontaktnu površinu i kontaktnu dubinu indentora h_c ($A_c=24.5 h_c^2$), imajući u vidu geometrijske zakonitosti na slici 4.2, iz kojih sledi da je $A_c = d^2 / 2$, pa je, konačno, veza između dijagonale otiska i veličine $h_c : d = 7h_c$.

Za opis ISE odabran je jedan od aktuelnih modela u literaturi, a čiji su rezultati dati u poglavlju koje sledi.

4.1.4. Rezultati merenja mehaničkih parametara stakala sistema Bi-As₂S₃

Merenja mehaničkih parametara stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}, x=1.5, 3, 5 i 7 at.% izvršena su na uređaju Fischerscope HM2000 S, čiji se princip rada zasniva na Vickers-ovom indentoru. Instrument je kalibrisan prema DIN EN ISO 14577-3 standardu, koristeći BK7 tip referentnog bloka. Eksperimentalni podaci dobijani su u ciklusima opterećenje-rasterećenje (slika 4.6). Za svaku vrednost opterećenja sprovedena su barem tri merna ciklusa, u cilju provere reproducibilnosti rezultata. Brzina promene sile tokom ciklusa iznosila je 0.5 mN/s a uzorci su serijski izlagani opterećenjima u intervalu maksimalnih sila 20–400 mN. Za potrebe merenja, uzorci stakala zatapani su u poliestersku smolu i polirani abrazivnim prahovima odgovarajuće krupnoće do postizanja ogledalskog sjaja.

U tabeli 4.1 prikazane su vrednosti izmerenih parametara po sastavima za odabranu vrednost opterećenja $F=300$ mN. Osim već spominjanih parametara tvrdoće, sa indentacione krive određene su još i sledeće veličine: indentacioni moduo $E_{IT}(1-\nu^2)$, rad elastične deformacije W_e , površina indentora A_s na rastojanju h od vrha pri određenom opterećenju, kao i maksimalna, konačna i kontaktna dubina h_{max} , h_f i h_c , respektivno.



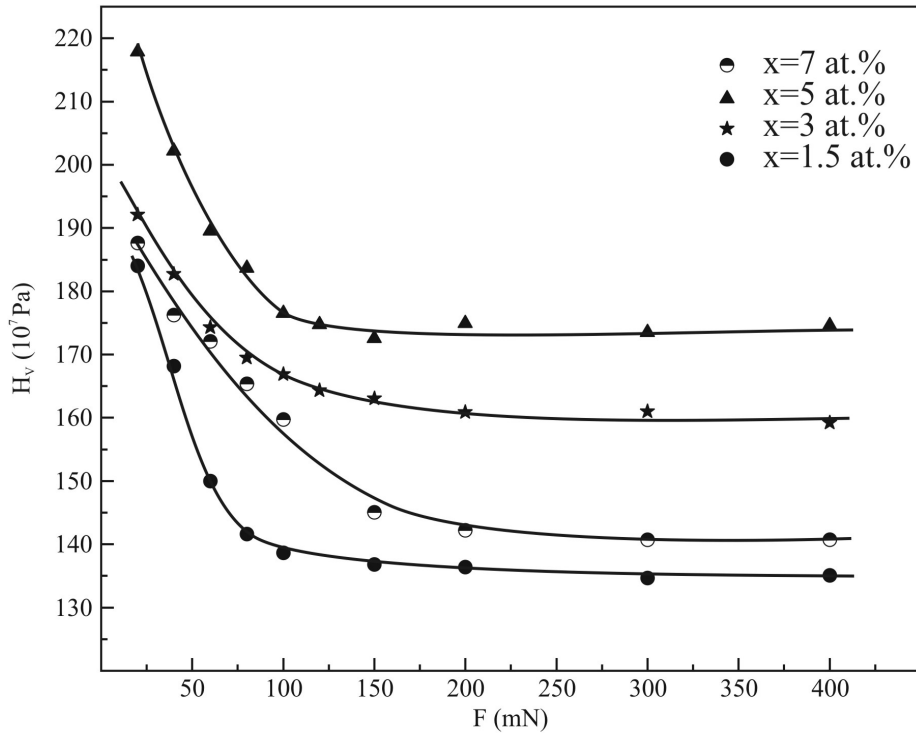
Slika 4.6. Zavisnost sile opterećenja od dubine otiska za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Na osnovu vrednosti odnosa h_f/h_{max} koja kod svih ispitivanih stakala ne prelazi 0.6 (tabela 4.1), može se zaključiti da je pile-up efekat prisutan u sasvim maloj meri.

Dobijeni rezultati za Vickers-ovu tvrdoću ispitivanih stakala prikazani su u formi funkcionalne zavisnosti od opterećenja (slika 4.7) i ukazuju na dva značajna zaključka. Prvi se odnosi na porast veličine H_V u funkciji sadržaja primesnih atoma za prva tri sastava, dok se kod uzorka sa maksimalnim udelom primesnih atoma primećuje odstupanje od ovog trenda. Naime, vrednosti parametra H_V za uzorak $Bi_7(As_2S_3)_{93}$ pri zadatim vrednostima opterećenja niže su od izmerenih za sastave sa $x=3$ i 5 at.% Bi. Budući da je reč o sastavu sa

Tabela 4.1. Karakteristične veličine sa $F-h$ krivih pri opterećenju $F=300$ mN: Martens-ova, Vickers-ova i indentaciona tvrdoća H_M , H_V i H_{IT} respektivno, indentacioni moduo $E_{IT}(1-\nu^2)$, rad eleastične deformacije We , površina indentora A_s , na rastojanju h od vrha pri određenom opterećenju, maksimalna, konačna i kontaktna dubina h_{max} , h_f i h_c , respektivno

x [at. %]	H_M [N/mm ²]	H_V [10 ⁷ Pa]	H_{IT} [N/mm ²]	$E_{IT}/(1-\nu^2)$ [GPa]	We [μJ]	A_s [μm ²]	h_{max} [μm]	h_f [μm]	h_c [μm]
1.5	819.62	134.68	1425.23	16.51	0.18	336.34	3.62	2.13	2.93
3	971.31	160.96	1703.33	19.57	0.17	282.66	3.31	2.0	2.68
5	1158.96	175.87	1861.04	26.83	0.13	236.21	3.02	2.04	2.57
7	907.7	135.85	1437.58	20.66	0.15	303.09	3.45	2.02	2.92



Slika 4.7. Zavisnost H_V od sile opterećenja za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

graničnom koncentracijom primesnih atoma u smislu održavanja njene amorfности, odnosno uzorku kojeg odlikuje pojava fazne separacije (poglavlje 2) očigledno je da efekat dopiranja u slučaju ovog sastava ima za posledicu smanjenje povezanosti mreže usled postojanja strukturne nehomogenosti i obrazovanja homopolarnih atomskih veza.

Ponašanje veličine H_V u funkciji udela Bi ilustrovano je na slici 4.8, gde su za vrednosti Vickers-ovog parametra odabrane one koje ne podležu zavisnosti od primenjenog opterećenja. S tim u vezi, drugi zaključak tiče se izraženog ISE efekta kod svih sastava, u opsegu sila 20–200 mN.

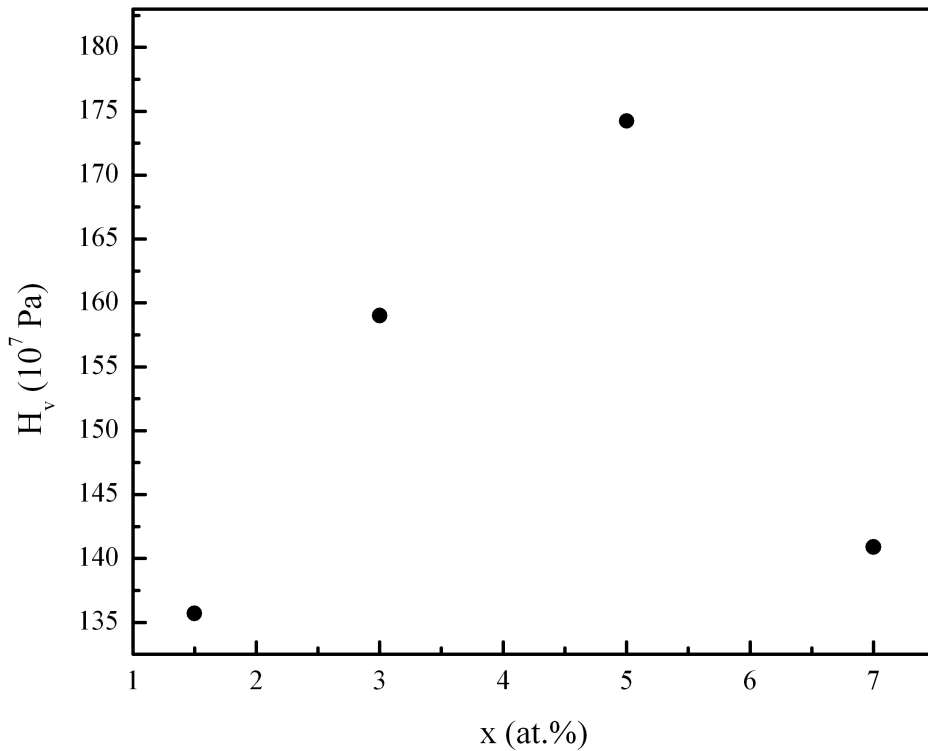
Kao što je već napomenuto, u literaturi postoji nekoliko modela koji se bave analizom ISE. Jedan od njih je model elastično-plastične deformacije EPD. Zasniva se na korekciji dimenzija otiska, budući da se otisak u trenutku merenja razlikuje od otiska u trenutku utiskivanja za iznos koji odgovara elastičnim deformacijama materijala. Uzimajući u obzir ove činjenice, Tarkanian i saradnici [139] predložili su korekciju izraza za tvrdoću:

$$H_T = k \frac{P}{(d + d_0)^2} \quad (4.14)$$

gde je k konstanta koja zavisi od oblika utiskivača (konkretno, za Vickers-ov utiskivač $k=1.8544$). U literaturi [140] je zastupljena još jedna korekciona relacija za opterećenje:

$$P = B(d + d_0)^2 \quad (4.15)$$

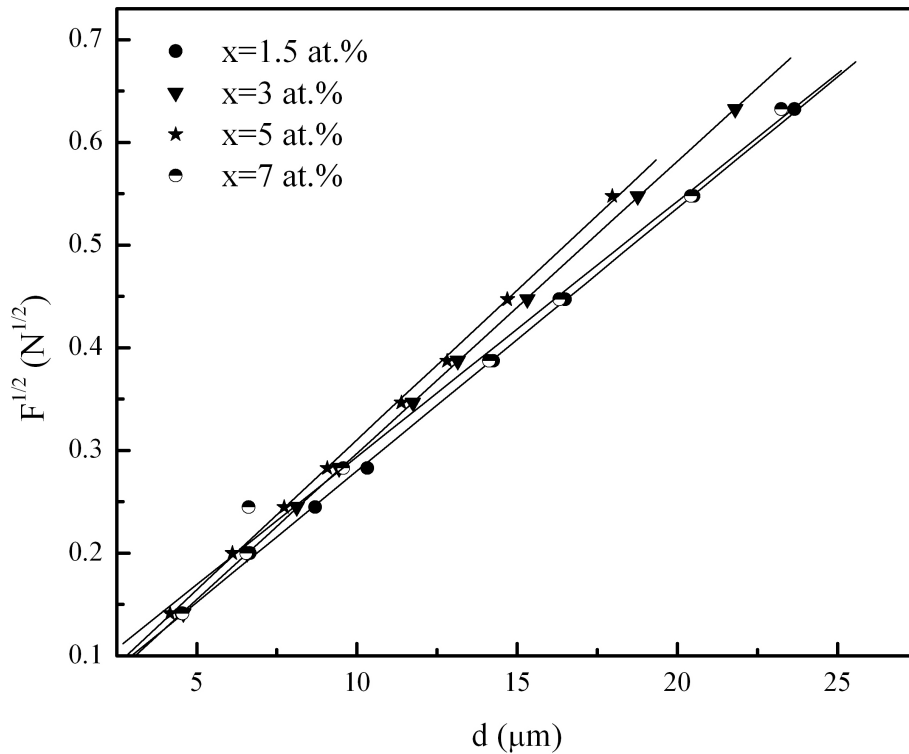
gde je $B = H_T / k$ konstanta koja karakteriše „pravu“ tvrdoću i nezavisna je od opterećenja. d_0 predstavlja korekciju dijagonale otiska, odnosno susceptibilnost materijala u pogledu ISE.



Slika 4.8. Zavisnost H_v od sastava x za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Fitovanjem eksperimentalnih podataka mogu se odrediti vrednosti za d_0 i B , a time i „prava“ tvrdoća H_T .

Primena EPD modela na stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ ilustrovana je na slici 4.9. Odgovarajući parametri fita prikazani su u tabeli 4.2. Poređenjem proračunatih vrednosti H_T

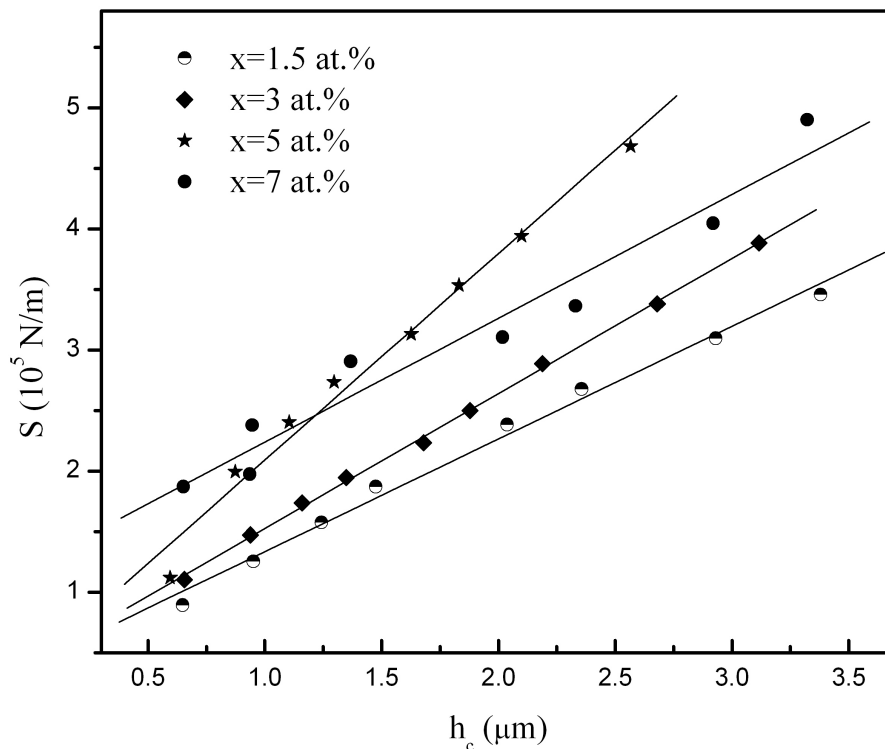


Slika 4.9. Zavisnost $F^{1/2}$ od kalkulisane vrednosti dijagonale otiska d za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

sa izmerenim H_V (tabela 4.1) uočava se odstupanje ka nižim vrednostima za oko 7–18 %. Ono je najveće kod uzorka sa maksimalnim udelom Bi kod kojeg je zabeležena i najveća vrednost elastičnog oporavka, odnosno najveća vrednost korekcije na dijagonalu. S druge strane, najmanja vrednost korekcije na dijagonalu odgovara uzorku sa $x=3$ at.% Bi kod kojeg je razlika između merene i računate vrednosti tvrdoće najmanja, pa bi se mogao izvesti zaključak da ISE kod stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ u značajnoj meri ima uzrok u elastičnom oporavku materijala. Ipak, treba imati na umu da na pojavu ISE utiče više faktora, a da je uzorak sa $x=7$ at.% Bi strukturno nehomogen, te je za izvođenje tvrdnji o uzroku ISE kod ispitivanih sastava neophodno raspolagati sa više različitih eksperimentalnih podataka.

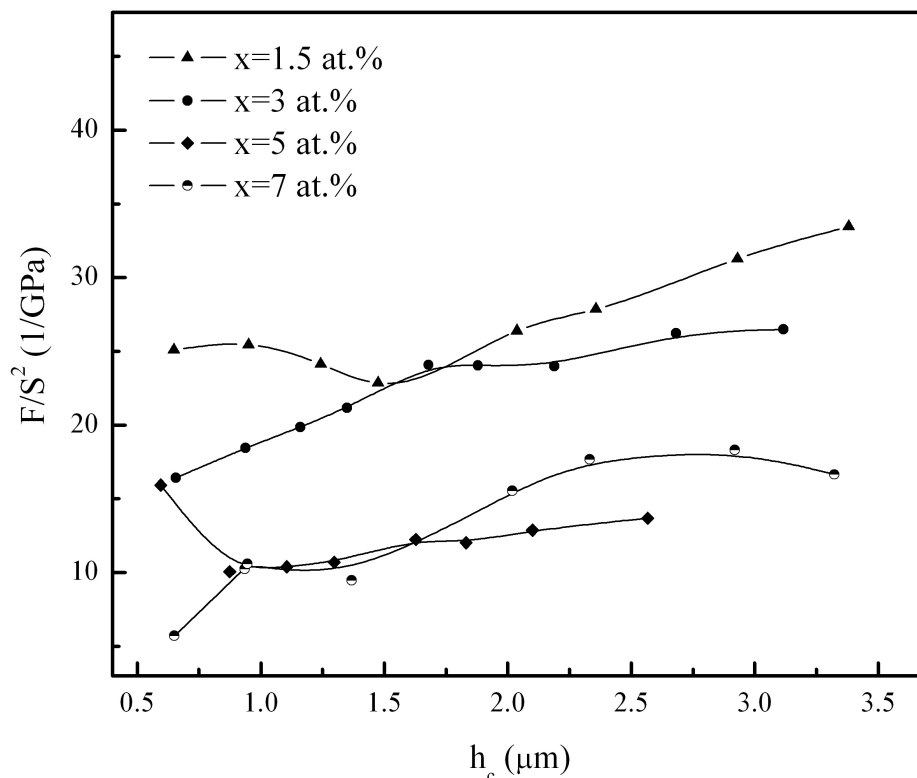
Poznavajući vrednosti veličina h_{max} i h_c (tabela 4.1), moguće je, prema relaciji 4.5 izračunati kontaktnu čvrstoću S za ispitivane sastave, a potom i proceniti njihov moduo elastičnosti E , u skladu sa relacijom 4.13.

Dobijeni rezultati za veličinu S prikazani su na slici 4.10, u formi zavisnosti od kontaktne dubine h_c za ispitivane sastave, i u saglasnosti su sa ponašanjem mikrotvrdoće u funkciji sadržaja primesnih atoma. Takođe je, u cilju verifikacije primene postupka određivanja modula elastičnosti na stakla ispitivanog sistema, proverena pretpostavka o nezavisnosti veličine F/S^2 od dubine utiskivanja (relacija 4.13).



Slika 4.10. Zavisnost kontaktne čvrstoće S od kontaktne dubine h_c za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Rezultati na slici 4.11 ukazuju na zadovoljavajuću konstantnost odnosa F/S^2 kod sastava sa $x=3$ i 5 at.% Bi pri većim vrednostima kontaktne dubine, odnosno u oblasti gde je ISE zanemarljiv, pa su vrednosti modula elastičnosti kalkulisane za maksimalno opterećenje ($F=400$ mN). Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.3. Kod uzoraka sa minimalnim i



Slika 4.11. Zavisnost F/S^2 od kontaktne dubine h_c za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

maksimalnim sadržajem Bi, međutim, odnos F/S^2 može se smatrati konstantnim samo u aproksimativnom smislu, a objašnjava se većim elastičnim oporavkom ovih uzoraka tokom indentacije zbog čega se plastična deformacija, odnosno potpuna realizacija kontakta indentora sa materijalom ostvaruje pri većim vrednostima F [130]. Stoga se rezultati u tabeli 4.3 za ova dva sastava trebaju uzimati kao procenjene vrednosti.

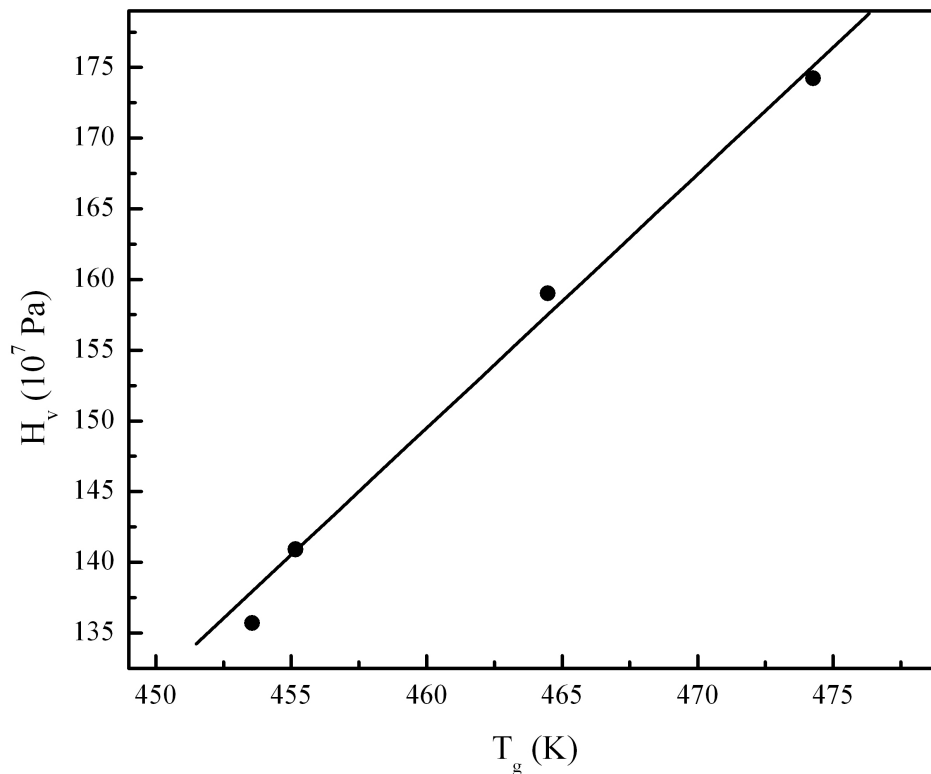
Tabela 4.3. Vrednosti modula elastičnosti E za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	1.5	3	5	7
E [GPa]	17.8	21.7	31.8	25.3

One odgovaraju vrednostima koje su tipične za halkogenidna stakla [141, 142]. S druge strane, prilikom tumačenja ponašanja ovog parametra u funkciji sadržaja primesnih atoma, treba imati na umu da on zavisi i od gustine pakovanja atoma, a ne samo od jačine veza među konstituentima. To bi dalje značilo da sastavu kojem odgovara najveći elastični oporavak tokom indentacije ($x=7$ at.% Bi) ne mora odgovarati i najveća vrednost modula elastičnosti ukoliko je gustina pakovanja C_g njegovih strukturnih jedinica manja u odnosu na ostale posmatrane sastave. Kalkulacija veličine C_g nije uvek pouzdana zbog nepoznavanja vrednosti efektivnog jonskog radijusa sa dovoljnom tačnošću, ali su već rendgenska merenja (poglavlje 2) pokazala da staklo sa maksimalnim udelom bizmuta karakteriše prisustvo kristalnih centara u mreži, odnosno drugačija strukturna organizacija. S druge strane, na

osnovu vrednosti u tabeli 4.3, moglo bi se pretpostaviti da iz analiziranog sistema staklo sa $x=5$ at.% Bi odlikuje najgušći atomski aranžman.

Korelacija između veličina mikrotvrdoće H_V i temperature razmekšavanja T_g , inače utvrđena u mnogim halkogenidnim staklima [143] u slučaju stakala ispitivanog sistema manifestuje se u formi linearne zavisnosti (slika 4.12). Naime, porast temperature staklastog prelaza za prva tri dopirana sastava praćen je povećanjem parametra H_V i ukazuje na jačanje građe stakla i povećanje čvrstoće i krutosti strukturne mreže pri ovim koncentracijama primesnih atoma. Analogija u trendu ponašanja ova dva parametra postoji i kod sastava $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$, s obzirom da je njegova vrednost veličine T_g niža od istih za stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$.



Slika 4.12. Zavisnost H_V od T_g u staklima sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Iz gore izloženog moguće je zaključiti da je mikrotvrdoća mera jačine hemijskih veza [144, 145] i da je vrednost T_g prvenstveno određena kratkodometnim uređenjem dok je doprinos međumolekularnih interakcija u analiziranim uzorcima zanemarljiv.

U literaturi postoje različiti pristupi koji prate povezanost termičkih i mehaničkih veličina. Tako je na primer, Сандитов, u skladu sa postavkama teorije slobodne zapremine, odnosno koristeći model delokalizovanog atoma, uspostavio vezu između modula elastičnosti i temperature razmekšavanja za neorganska stakla i amorfne polimere [146]. Neki od elemenata njegovog računa primenjeni na stakla ispitivanog sistema u cilju izračunavanja nekih bitnih termomehaničkih parametara. O ovom će biti reči u poglavlju koje se bavi termomehaničkom analizom ispitivanih stakala.

4.2. Termomehaničke karakteristike

4.2.1. Termičko širenje

Na osnovu rezultata publikovanih u velikom broju radova može se zaključiti da termomehanička analiza halkogenidnih stakala pruža mogućnost određivanja niza parametara čije su vrednosti funkcionalno zavisne od sastava stakla, njegove termičke istorije kao i unutrašnje strukture, odnosno broja i veličine strukturnih jedinica. Eksperimentalno, ona podrazumeva detekciju termičkog širenja materijala kao fenomena koji je posledica anharmonijskih oscilacija atoma, odnosno molekula strukturne mreže i opisuje se linearnim koeficijentom termičkog širenja α_g :

$$\alpha_g = \frac{\Delta \ell}{\ell_0 \cdot \Delta T} \quad [\text{K}^{-1}] \quad (4.16)$$

Vrednosti termičkih koeficijenata ekspanzije čvrste faze halkogenidnih stakala reda su veličine 10^{-5} K^{-1} i generalno su veće u poređenju sa drugim tipovima stakala, što je posledica dominacije usmerenih kovalentnih veza u oblastima kratkodometnog uređenja. S druge strane, pojava termičke ekspanzije tesno je povezana sa unutrašnjom strukturom materijala. Zato su najniže vrednosti parametra α_g karakteristične za stakla sa najjače povezanom trodimenzionalnom strukturnom matricom. Veće vrednosti odgovaraju staklima sa slojevitom strukturom, a još veće za stakla sa lančastom ili prstenastom vezom strukturnih jedinica [147].

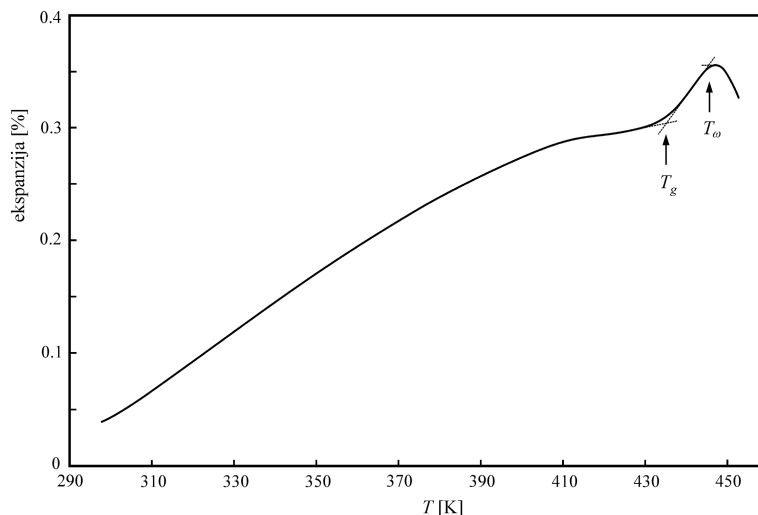
S obzirom na izotropnost fizičkih svojstava u amorfnih materijalima, jasno je da se termički koeficijent zapreminskog širenja može izraziti kao $\beta \approx 3\alpha$, odnosno:

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta T} \quad [\text{K}^{-1}] \quad (4.17)$$

Iz jednačine 4.16 očigledno je da je $\ell = \ell(t)$ prava linija čiji nagib odgovara koeficijentu toplotnog širenja α_g . Međutim, ako u ispitivanom temperaturnom intervalu postoji fazni prelaz, linearna zavisnost se gubi. U takvim slučajevima savremene aparature omogućuju da se analizom ovog efekta odrede bitni termički parametri na osnovu kojih je moguće izvoditi zaključke od velikog značaja za određivanje niza, pre svega mehaničkih, karakteristika ispitivanog uzorka na različitim temperaturama.

Jedna od takvih tehnika je i dilatometrijska analiza (DT), koja se zasniva na merenju promene dužine ili zapremine uzorka tokom njegovom termičkog tretmana. Ona omogućava detekciju niza pojava koje se dešavaju u uzorku za vreme grejanja, poput faznog prelaza, promena u gustini, fazne separacije itd. Kad je reč o halkogenidnim staklima, sa DT krive moguće je direktno očitati tačku razmekšavanja, T_g kao i temperaturu T_ω koja odgovara granici viskozno-plastične i tečne faze.

Temperatura razmekšavanja T_g određuje se u preseku ekstrapoliranih linearnih delova krive $\ell=\ell(t)$ u čvrstoj i viskozno-plastičnoj fazi, odnosno kao prelomna tačka, kako je ilustrovano na slici 4.13. Sve do ove vrednosti parametar α_g ne menja se značajnije sa temperaturom, s obzirom da je ovom temperaturnom intervalu jedini doprinos širenju u povećanje



Slika 4.13. DT kriva stakla $(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$ [148]

međuatomskih rastojanja usled termičkih vibracija. Iznad T_g , zbog povećanja broja konfiguracionih stepeni slobode kretanja atoma, dolazi do skokovitog porasta parametra α_g za veličinu $\Delta\alpha$.

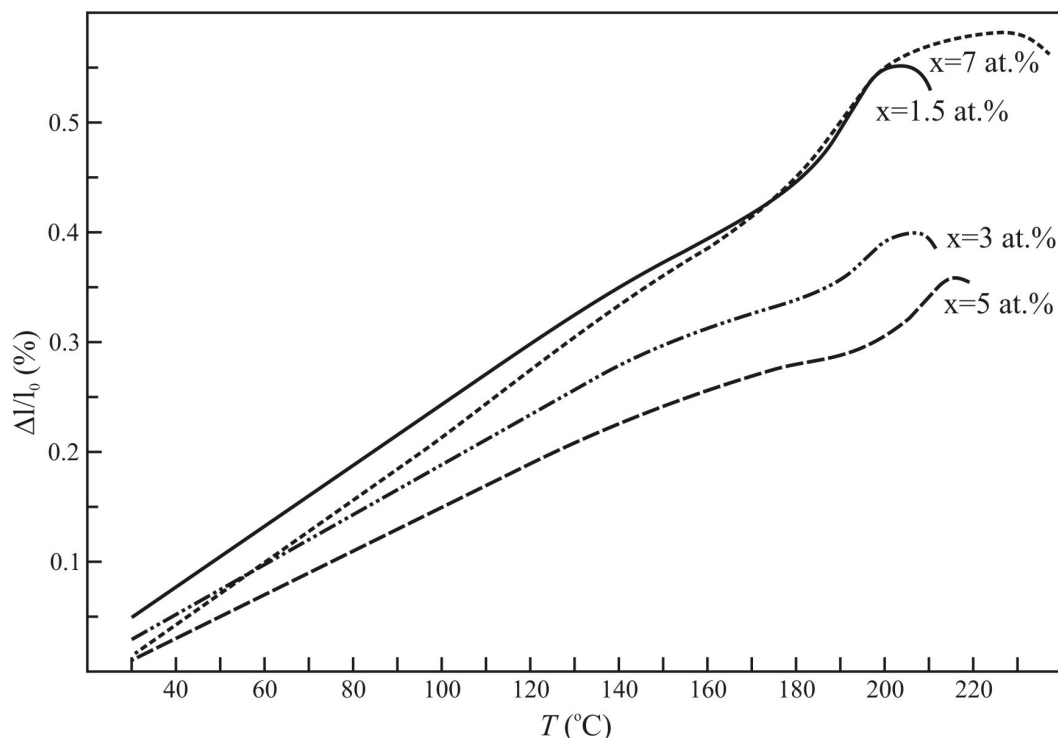
Dakle, halkogenidna stakla u viskozno-plastičnoj fazi okarakterisana su ukupnim termičkim koeficijentom linearnog širenja α_ℓ koji je zbir dva doprinosa, $\alpha_\ell = \alpha_g + \Delta\alpha$. Veličina $\Delta\alpha$ predstavlja udeo u efektu termičkog širenja koji potiče od postepenog kidanja hemijskih veza između molekula i povećanja njihove pokretljivosti [149, 150].

Temperatura T_ω koja odgovara granici viskozno-plastične i tečne faze predstavlja temperaturu na kojoj se staklo transformiše pod uticajem sopstvene težine usled značajnog smanjenja viskoznosti stakla. Određuje se kao onset tačka pika na dilatometrijskoj krivoj (slika 4.13).

4.2.2. Termomehaničke karakteristike stakala sistema Bi-As₂S₃

Za potrebe merenja parametara termičke ekspanzije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$, $x=1.5, 3, 5$ i 7 at.% korišćen je termomehanički analizator Perkin-Elmer TMA 7 sa vertikalno postavljenim mernim sistemom. Pomoću abrazivnih prahova različite krupnoće uzorci su oblikovani do zahtevane forme koja podrazumeva planparalelnost dveju naspramnih strana (u odnosu na držač uzorka). Ispitivanja se vršena u intervalu od sobne do temperature bliske deformaciji stakla u viskozno-plastičnoj fazi, odnosno do momenta kada dilatometrijska kriva počinje naglo da opada. Uzorci su izlagani delovanju sile $F=5$ mN, čija je vrednost odabrana kao optimalna za obezbeđenje permanentnog kontakta merne sonde sa uzorkom, a da pritom nema uticaja na rezultate registrovanih efekata termičke ekspanzije.

Dilatometrijske krive ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 4.14. Na njima je upadljiva karakteristična promena u nagibu u oblasti omekšavanja. Takođe je moguće uočiti trend pomeranja parametra T_g ka većim vrednostima sa uvećanjem udela Bi kod prva tri sastava u odnosu na vrednost koja karakteriše matricu, a što je već konstatovano u analizi

Slika 4.14. Dilatometrijske krive stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

DSC snimaka (poglavlje 3.2). Takođe se, u skladu sa kalorimetrijskim merenjima, kod uzorka sa maksimalnim sadržajem Bi detektuje odstupanje u smislu očitavanja dosta niže vrednosti za T_g od prethodnih sastava. Sa dilatometrijskih snimaka određeni su i termički koeficijenti širenja čvrste faze α_g i viskozno-plastične faze α_l . Njihove vrednosti su, pored vrednosti temperatura faznih prelaza T_g i T_ω date u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Karakteristične veličine sa dilatometrijskih krivih za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$:
 T_g – temperatura razmekšavanja, T_ω – temperatura koja odgovara granici viskozno-plastične i tečne faze, termički koeficijenti širenja čvrste faze α_g i viskozno-plastične faze α_l

x [at. %]	T_g [°C]	T_ω [°C]	α_g [$10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]	α_l [$10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]
1.5	180.4 (25)	199.1 (25)	27.31	76.0
3	190.1 (25)	198.8 (25)	25.0	73.1
5	201.1 (25)	215.3 (25)	19.4	43.1
7	180.4 (25)	203.0 (25)	28.73	64.8

Smanjenje vrednosti α_g kod uzorka sa $x=3$ i naročito sa 5 at.% Bi ukazuje na intenzivniju međusobnu povezanost strukturnih jedinica, što je u saglasnosti sa eksperimentalno konstatovanim povećanjem mikrotvrdoće. Jačanje strukturne mreže sa povećanjem sadržaja Bi odražava se na otežano širenje prilikom termičkog tretmana, kao i na sporije dostizanje fazne transformacije omekšavanja. Ovo ujedno ukazuje i na njihovu veću termičku stabilnost. Međutim, upadljivo je da sastav sa maksimalnim udelom primesnih atoma odstupa od ovog ponašanja i kod njega je zabeležena najveća vrednost termičkog koefici-

jenta širenja čvrste faze. To još jednom ukazuje na različitu strukturu organizaciju ovog stakla u odnosu na preostala iz proučavanog sistema, a što su pokazala i mehanička merenja.

S druge strane, dominantni doprinos relativno visokim vrednostima parametra α_g kod svih sastava kakve su inače karakteristične za halkogenidna stakla [151, 152] daje promena dužina veza između oblasti kratkodomentnog uređenja, odnosno energija Van der Valsovih sila koje povezuju strukturne jedinice u trodimenzionalnu mrežu. Kako je već naglašeno, u samim oblastima uređenja, odnosno između strukturnih jedinica preovlađuju usmerene kovalentne veze čija je se energija U naglo menja sa promenom međuatomskog rastojanja, a kako je $\alpha \approx \text{const}/(U'')^2$, (gde je U'' drugi izvod energije veze), doprinos efektu širenju od strane strukturnih elemenata veoma je mali.

Temperatura T_0 koja odgovara granici viskozno-plastične i tečne faze ispoljava porast u funkciji sadržaja primesnih atoma (tabela 4.4) za izuzetkom sastava sa $x=7$ at. Bi kod kojeg nehomogenost strukture utiče na dostizanje faznog prelaza na nižoj temperaturi.

Fenomen termičke ekspanzije halkogenidnih stakala je, kako je već spomenuto, određen anharmoničnošću oscilacija atoma, odnosno molekula strukturne mreže i moguće je ga interpretirati prema teoriji slobodne zapremine, u skladu sa postavkama modela fluktuacionih šupljina [153-155]. Do formiranja ovih šupljina dolazi usled pomeranja kinetičkih jedinica (atoma ili grupa atoma) iz ravnotežnih položaja tokom faznog prelaza. U viskozno-plastičnoj fazi stakla su okarakterisana ukupnim termičkim koeficijentom linearnog širenja α_v , odnosno zbirom koeficijenta termičkog širenja α_g i veličine $\Delta\alpha$ koja predstavlja udeo u efektu termičkog širenja i povezana je sa brojem fluktuacionih šupljina.

Proizvod $\Delta\alpha \cdot T_g$ funkcija je udela fluktuacione slobodne zapremine f_g koja je „zamrznuta“ na $T=T_g$ [154]:

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln \frac{1}{f_g} \quad (4.18)$$

Rad deformacije tokom obrazovanja šupljine troši se na savlađivanje van der Valsovih sila između strukturnih lanaca i proporcionalan je unutrašnjem pritisku p_{im} koji se, prema teoriji slobodne zapremine, definiše obrazcem [154, 155]:

$$p_{im} = \frac{E_h}{V_h} \quad (4.19)$$

E_h je energija obrazovanja mikrošupljina u zapremini V_h , koja je definisana sledećom relacijom:

$$E_h = 3k_B T_g \quad (4.20)$$

k_B je Bolcmanova konstanta. Iz gornje jednačine sledi:

$$V_h \cong 3k_B T_g / p_{im} \quad (4.21)$$

Ovde je potrebno naglasiti da se unutrašnji molekularni pritisak p_{im} i mikrotvrdoća H_V mogu poistovetiti po veličini, budući da p_{im} označava deformacioni odziv mreže stakla izložene dejstvu napona.

Na osnovu jednačine za energiju međumolekulskih interakcija i definicije tvrdoće kao pritiska potrebnog za savladavanje međumolekulskih sila, Сандитов je predložio relaciju koja povezuje tvrdoću materijala sa modulom elastičnosti E i Poasonovim koeficijentom ν .

$$H_V = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)} E \quad (4.22)$$

Promena koeficijenta termičke ekspanzije $\Delta\alpha$ na temperaturi razmekšavanja T_g može se dakle iskazati preko gore pomenutih parametara na sledeći način:

$$\Delta\alpha T_g = 3(1-2\nu) \frac{H_V}{T_g E} \quad (4.23)$$

Kombinovanjem jednačina (4.22) i (4.23) dobija se relacija:

$$\Delta\alpha T_g = \frac{(1-2\nu)^2}{2(1+\nu)} \quad (4.24)$$

što znači da je, prema izrazu 4.18, udeo fluktuacione slobodne zapremine f_g na temperaturi razmekšavanja stakla takođe funkcija Poasonovog koeficijenta.

Mikrotvrdoću je moguće izraziti preko parametara T_g i V_h :

$$H_V = T_g \frac{g k}{V_h} \quad (4.25)$$

gde je $g = \ln(1/f_g)$. Integracijom jednačina 4.19 i 4.24 dobija se relacija koja povezuje T_g i E_h :

$$T_g = \frac{1}{g k} E_h \quad (4.26)$$

Konačno, veza između termičkih i mehaničkih parametara opisana je sledećim relacijama:

$$V_h = g k \frac{T_g}{H_V} \quad E_h = g k T_g \quad H_V = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)} E \quad (4.27)$$

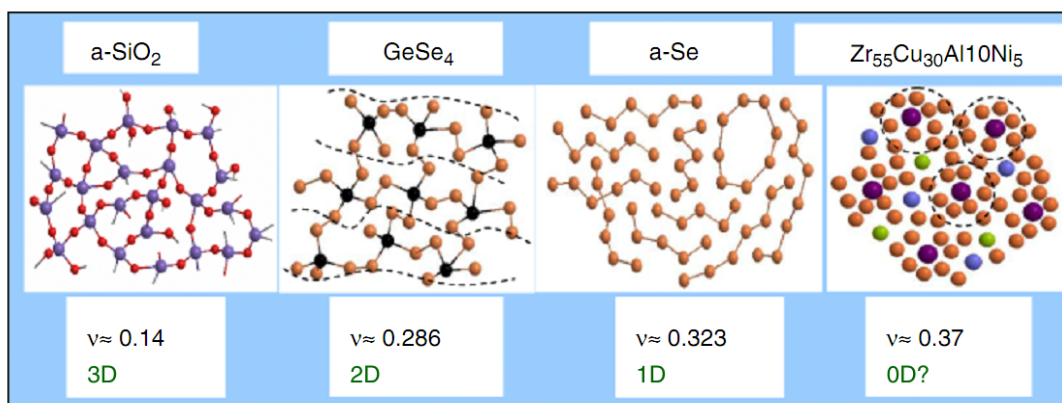
Koristeći vrednosti za $\Delta\alpha$ i T_g dobijene sa dilatometrijskih krivih, moguće je, prema relaciji 4.22, izračunati Poasonov koeficijent ν za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, a na osnovu njega i modula elastičnosti E . Rešavanjem jednačine 4.24 iterativnim postupkom dobija se vrednost za udeo fluktuacione slobodne zapremine f_g a što onda omogućava, prema relaciji 4.26, određivanje energije obrazovanja mikrošupljina E_h u zapremini V_h . Vrednosti ovih termomehaničkih parametara za stakla ispitivanog sistema prikazane su u tabeli 4.5.

Kao što je već u uvodnom delu ovog poglavlja rečeno, a što i ilustruje slika 4.15, Poasonov broj u korelaciji je sa stepenom povezanosti strukture analiziranog materijala [156, 157]. Vrednosti ovog koeficijenta za stakla sistema Bi-As-S nameću zaključak o povećanju gustine atomskog pakovanja atoma u funkciji sadržaja primesnih atoma praćenog smanjenjem dimenzionalnosti mreže. Posmatrano sa aspekta inkorporacije atoma Bi u arsen-sulfidnu mrežu, trend ponašanja Poasonovog broja ukazuje na to da do ugradnje primesnih atoma u matricu, odnosno do supstitucije atoma As sa atomima Bi u pirami-

Tabela 4.5. Neki termomehanički parametri stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$:
 ν – Poasonov koeficijent, $g = \ln(1/f_g)$, gde je f_g udeo fluktuacione slobodne zapremine, V_h – zapremina u kojoj se obrazuju šupljine, E_h energija obrazovanja mikrošupljina, E – moduo elastičnosti

x [at.%]	ν	g	V_h [10^{-30} m ³]	E_h [kJ/mol]	E [GPa]
1.5	0.28	4.135	19.22	2.59	23.5
3	0.29	4.135	16.43	1.75	29.7
5	0.35	4.962	18.46	3.25	35.2
7	0.32	4.51	20.78	2.82	29.9

dalnim strukturnim jedinicama i obrazovanja As molekulskih jedinica dolazi tek u sastavu sa $x=5$ % Bi. To ima za posledicu smanjenje broja mostovnih atoma S, a time i stepena međusobne povezanosti strukturnih jedinica. Ovom sastavu takođe odgovara i najveća vrednost temperature razmekšavanja (poglavlje 3.2) zbog činjenice da je ovaj parameter određen upravo kratkodometnim uređenjem. Kod uzoraka sa manjim udelom Bi vrednost veličine T_g odgovara energiji koju treba uložiti za raskidanje van der Valsovih sila između strukturnih lanaca, a kod uzorka sa $x=5$ % Bi energiji za raskidanje kovalentnih veza unutar piramidalnih jedinica.



Slika 4.15. Različite vrednosti Poasonovog koeficijenta za različite strukture mreže [42]

Vrednosti zapremine mikrošupljina V_h ne pokazuju jednoznačan trend što bi takođe moglo ukazati na različitu inkorporaciju atoma Bi u arsen-sulfidnu matricu. Najniža vrednost, zabeležena kod uzorka sa $x=3$ at.% Bi mogla bi se tumačiti većom zastupljenošću unakrsnog vezivanja strukturnih elemenata u odnosu na ostale sastave. Poređenjem vrednosti modula elastičnosti određenih prema relaciji 4.27 sa vrednostima prikazanim u tabeli 4.3, uočava se zadovoljavajuća korelacija. S druge strane, sličnost zavisnosti veličina E i T_g od sadržaja atoma Bi (tabela 4.3 i slika 3.6) u saglasnosti je sa proporcionalnošću između ova dva parametra, uočenom kod niza hemijski blisko povezanih stakala [158, 159]. Ipak, treba imati na umu da je parametar E slika srednje zapreminske energije sistema, a T_g srednje energije veze između atoma, nezavisno od vrste atomskog pakovanja, pa je moguća i situacija da se za različite vrednosti T_g dobija ista vrednost E .

5. ELEKTRIČNA I DIELEKTRIČNA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH STAKALA

5.1. Osnovne karakteristike energetskog spektra amorfnih poluprovodnika

Električne karakteristike halkogenidnih stakala u značajnoj meri određene su osobenošću energetskog spektra elektronskih stanja ovih materijala [32, 160, 161]. Naime, mehanizam odvijanja elektronskih procesa u kristalima krajnje je jednostavan i određen transportom nosilaca naelektrisanja između delokalizovanih stanja u valentnoj i provodnoj zoni. U halkogenidnim poluprovodnicima međutim postoji još i kvazikontinualna distribucija lokalizovanih stanja koja obezbeđuje multipletnost prelaza u transportnim, optičkim i optoelektronskim procesima. Termin lokalizovano stanje odabran je u tom smislu da ukaže na činjenicu o postojanosti elektrona u ovom stanju i na temperaturi apsolutne nule, odnosno izostanku njegove difuzije ka drugim položajima odgovarajuće potencijalne energije u amorfnj mreži. S obzirom na činjenicu da je mobilnost nosilaca naelektrisanja u neuređenim materijalima ograničena repovima zona i stanjima u procepu, halkogenidna stakla generalno ispoljavaju manju provodljivost od kristala analognog sastava.

Realne amorfne materijale odlikuje i geometrijsko i strukturno odsustvo uređenosti. Geometrijska neuređenost manifestuje se u nagomilavanju deformacija u rasporedu strukturnih elemenata i odstupanju dužina atomskih veza i uglova između njih od konstantnih vrednosti već pri udaljavanju od prve koordinacione sfere. Međutim, upravo očuvanje kratkodometne uređenosti obezbeđuje poluprovodnički karakter halkogenidnih stakala. Strukturna neuređenost ovih materijala ispoljava se u vidu prekinutih veza, dvostrukih veza i modifikovanih osnovnih strukturnih jedinica, koji predstavljaju tzv. defektne centre. Pod terminom lutajuća veza podrazumeva se tačkasti defekt na kojem se ne može ostvariti uobičajena koordinacija zbog ograničenja lokalnog okruženja.

Prema Anderson-ovoj teoriji [162, 163], prostorne fluktuacije u potencijalu, uzrokovane konfiguracionom neuređenošću u amorfnim materijalima, dovode do „razvlačenja“ stanja u procepu između ivica zona, pa se, kad je reč o amorfnim poluprovodnicima, ne može govoriti o postojanju zabranjene zone u klasičnom smislu [164].

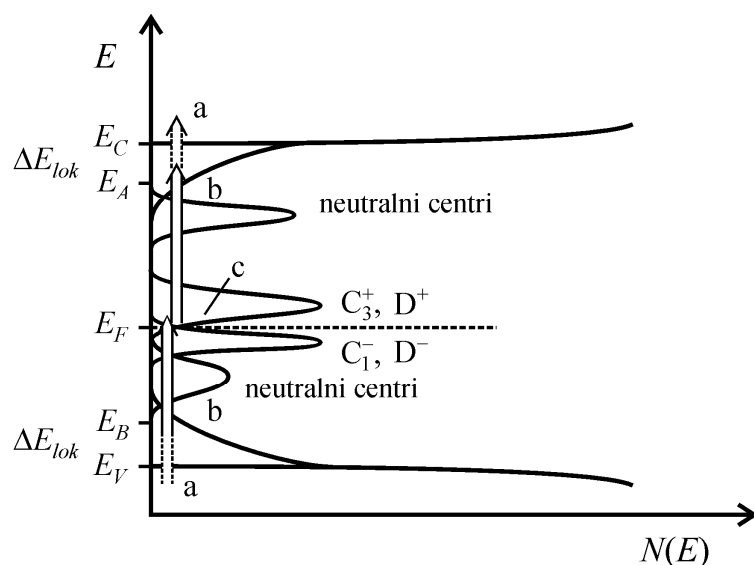
Pojava lokalizacije verovatnija je što je veći stepen neuređenosti, pa se lokalizovana stanja prvenstveno javljaju u repovima valentne i provodne zone, a njihova širina zavisi od karaktera hemijskih veza. Na granici između lokalizovanih stanja u repovima i delokalizovanih stanja valentne ili provodne zone dolazi do skokovite izmene pokretljivosti nosilaca naelektrisanja μ usled različitog mehanizma transporta nosioca naelektrisanja. Iako sama priroda lokalizovanih stanja u neuređenim poluprovodnicima još uvek nije u potpunosti izučena, njihova kvazikontinualna distribucija eksperimentalno je potvrđena kroz rezultate niza metoda (fotoindukovana apsorpcija, fotoprovodljivost, transportni procesi...)

Anderson je takođe pretpostavio da halkogenidna stakla poseduju samo sparene spinove zbog intenzivne elektron-fonon interakcije. Ova vrsta interakcije favorizovana je kako zbog niske koordinacije atoma odnosno fleksibilnosti mreže tako i zbog postojanja lone-pair orbitala. Anderson je pretpostavio da je energetska povoljnija situacija ona u kojoj je Kulonova odbojna sila između elektrona kompenzovana energijom veze između dva elektrona (uključujući i energiju deformacije rešetke). Neutralna lutajuća veza sadrži nesparsen elektron čiji je afinitet ka formiranju defekta veći od njegove jonizacione energije pa je elektronsko sparivanje pri rearanžmanu atoma energetska favorizovano. U halkogenidnim staklima javljaju se dakle lokalizovana stanja koja potiču od lutajućih veza sa negativnom korelacionom energijom [165]. Pod pojmom negativna korelaciona energija podrazumeva se činjenica da je energija potrebna za zahvat drugog elektrona manja od one koju treba uložiti pri zahvatu prvog.

Ideja spinskog uparivanja razrađena je nezavisno u modelima Street i Mott-a (model naelektrisanih defektnih centara CDB) i Kastner-a, Adler-a i Fritzsche-a (VAP model, odnosno model valentnih alternacionih parova) [19, 166].

Prema CDB modelu, transfer elektrona sa lutajuće veze na drugu dovodi do kreiranja D^- stanja sa dva spinski uparena elektrona i D^+ stanja sa dve šupljine koje onda mogu formirati kovalentnu vezu sa lone-pair elektronima na susednom atomu. Energija potrebna za dovođenje elektrona pri formiranju D^- centra nadomešćuje se energijom koja se oslobodi pri formiranju nove veze na D^+ stanju. U zonskoj slici halkogenidnih stakala, D^- centri se nalaze malo ispod Fermi nivoa, D^+ centri iznad njega, a D^0 centri koji nastaju pobuđivanjem jednog elektrona iz D^- centra u provodnu zonu ili dovođenjem elektrona na D^+ centar, u neposrednoj blizini Fermi nivoa [147] (slika 5.1).

Konfiguracioni opis halkogenog atoma C prema VAP modelu identičan je sa opisom u CDB modelu, odnosno stanje D^- odgovara stanju C_1^- i stanje D^+ stanju C_3^+ . Međutim, VAP model značajan je i zbog toga što daje objašnjenje negativne korelacione energije sa aspekta

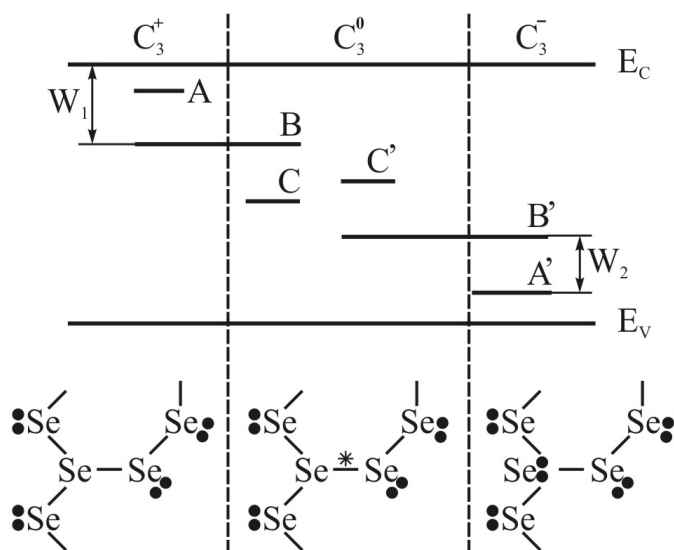


Slika 5.1. Energetski spektar amorfnih materijala modelu Kastner-a, Adler-a i Fritzsche-a

hemijskih karakteristika halkogenidne mreže. Potrebno je naglasiti da se gore pomenuti električni aktivni centri vrlo razlikuju od klasičnih donorskih i akceptorskih stanja koja se indukuju u kristalima. Naime, svaki od atoma u amorfnoj matrici može egzistirati u nekom od tri koordinaciona stanja C_3^+ , C_1^- i C_3^0 . VAP model takođe predviđa manju energiju obrazovanja defektnih centara ukoliko se oni formiraju u međusobnoj blizini, tako da do izražaja dolazi Kulonovska privlačna sila. Ovakvi defektni parovi nazivaju se bliskim valentnim alternacionim parovima (IVAP-ovima) čija je glavna karakteristika da su nenasumični, za razliku od VAP konstituenata.

Energetski najfavorizovanije stanje odgovara simetričnom C_3^0 koji se može konvertovati u preostala dva stanja, u zavisnosti od toga da li ima ulogu donora ili akceptora (slika 5.2). Ova konverzija nije ograničena na posmatrani atom, odnosno nije isključivo interna i može se odvijati između različitih suseda čime se obezbeđuje kretanje električni aktivnih centara kroz amorfnu mrežu mehanizmom prekida hemijske veze. Takođe, konverzija između različitih stanja jednog električni aktivnog centra praćena je atomskom relaksacijom njegovog okruženja. S obzirom da se ova relaksacija odvija u vremenu kraćem od 10^{-13} s, optički prelazi koji se odnose na ove centre javljaju se na atomskim konfiguracionim koordinatama inicijalnog stanja.

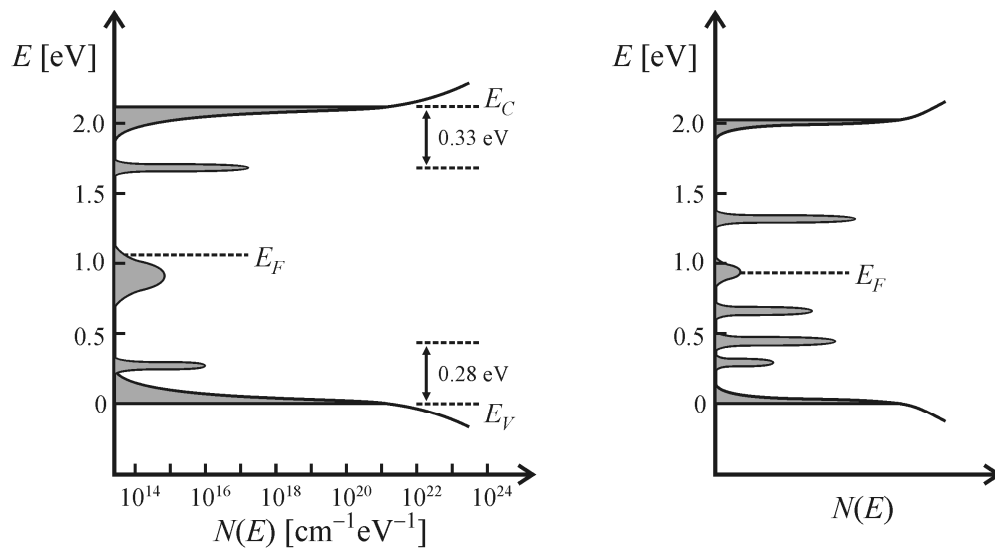
Na slici 5.2 prikazan je dijagram energetskih stanja električno aktivnih centara. Nivo A odgovara energiji optičkog pobuđivanja elektrona iz valentne zone na C_3^+ stanje, odnosno energiji zahvata elektrona iz provodne zone od strane C_3^+ centra. Analogno, nivo A' odgovara optičkom prelazu elektrona sa C_1^- stanja u provodnu zonu ili zahvatu šupljine iz valentne zone od strane C_1^- centra. Nivo C označava energiju potrebnu za emisiju elektrona sa C_3^0 centra (i time njegovu konverziju u C_3^+ stanje) a C' nivo odnosi se prelaz elektrona iz valentne ili provodne zone na C_3^0 stanje, odnosno kreaciju C_1^- centra.



Slika 5.2. Energetski dijagram električno aktivnih defektnih centara

Usled deformacije rešetke (koja se javlja kako pri interakciji sa susednim valentnim elektronima, tako i između samih D tj. C centara), lokalizovanom stanju se ne može dodeliti jedna vrednost energije.

Sem tačkastih defekata, u amorfnim poluprovodnicima javljaju se i kvazimolekularni i hipervalentni defektni centri, pa se distribuciona slika gustine elektronskih stanja usložnjava i zapravo sadrži niz razdvojenih maksimuma unutar pukotine pokretljivosti [167, 168] (slika 5.3). Бонч-Бруевич [168] je jedan od autora koji se bavio teorijskim proračunom raspodele lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni kod neuređenih poluprovodnika, uzrokovanih prisustvom primesa ili defekata u mreži, a koji se, pod određenim pretpostavkama, mogu smatrati diskretnim lokalizovanim nivoima.



Slika 5.3. Šematski prikaz energetskega spektra kod amornog Se (levo) i As_2S_3 (desno) [10,11]

Opšte je poznato da halkogenidna stakla mahom ispoljavaju p -tip provodljivosti, iako razlog tome nije posve jasan. Jedno do najčešće korišćenih objašnjenja je da efekat strukturne neuređenosti u ovim materijalima ima manji uticaj na lone-pair orbitale koje čine valentnu zonu u odnosu na nevezujuće orbitale [169]. Zbog toga je oblast lokalizovanih stanja u repu valentne zone manja u poređenju sa lokalizovanim stanjima provodne zone. To ima za posledicu da je broj elektrona ekscitovanih iznad procepa u provodnu zonu manji od broja šupljina ekscitovanih u valentnu zonu pa se halkogenidna stakla ponašaju kao p -poluprovodnici. Takođe, prilikom termičke aktivacije, vreme života slobodnih šupljina ekscitovanih sa pozitivno nalektrisanih defektnih centara duže je od vremena života slobodnih elektrona ekscitovanih sa negativno nalektrisanih defektnih centara, koji se zbog toga pretežno rekombinuju, što ponovo upućuje na dominantnost p -tipa provodljivosti [1].

Specifičnost energetskega spektra elektronskih stanja u halkogenidnim staklima trebala bi ih činiti inertnim na dopiranje primesnim atomima u smislu modifikacije parametara električne provodljivosti. Ovu činjenicu ustanovio je još Коломиец [170], a Mott [164] ju je u svojim radovima objasnio time da koordinaciono okruženje svakog atomskog položaja u halkogenidnoj mreži nije fiksno kao u kristalima već promenljivo u smislu zadovoljenja

valentnosti svih koordinacionih atoma. Promena sastava nekristalnog poluprovodnika stoga je moguća u širokom koncentracionom opsegu njegovih sastavnih komponenti, a da pritom ne dolazi do obrazovanja nezasićenih veza, odnosno donorskih i akceptorskih stanja niti promene znaka glavnih nosilaca naelektrisanja.

Prema eksperimentalnim rezultatima, temperaturna zavisnost provodljivosti halkogenidnih stakala ispoljava eksponencijalni karakter, a aktivaciona energija po vrednosti približno odgovara polovini aktivacione energije procesa optičkog pobuđivanja što ukazuje ne samo na poluprovodnički karakter ovih materijala već i značajnu gustinu lokalizovanih stanja koji fiksiraju položaj Fermi-nivoa u okolini sredine procepa. Većina eksperimentalnih rezultata takođe je ukazivala da se legiranje primesama u koncentracijama koje dovode i do značajnije promene optičkog procepa ne odražava na promenu položaja Fermi-nivoa. Konstantnost položaja Fermi-nivoa objašnjava se 8-N pravilom, prema kojem svi nesparni elektroni atoma primese obrazuju kovalentne veze sa elektronima susednih atoma.

Ipak, izuzeci od ovog pravila primećeni su prilikom dopiranja stakala sa, Cu, Mn, Ag, In itd. i manifestuju se u promeni električne provodljivosti i za nekoliko redova veličine. Ispostavilo se da efekat dopiranja zavisi od toga da li naelektrisane primese uspostavljaju ravnotežu sa VAP ili ne. Tako je Ovshinsky 1977. godine [171] ukazao na činjenicu da se legiranje amorfne matrice prelaznim elementima, odnosno elementima koji preferiraju interakciju preko elektrona iz d i f orbitale, može odraziti na njeno lokalno okruženje kao i na modifikaciju električnih karakteristika. Još veće iznenađenje predstavljalo je otkriće da Bi kao primesa utiče na promenu tipa provodljivosti matrice [172, 173], a da ostali elementi iz V grupe Periodnog sistema nemaju tu karakteristiku. Brojni modeli koji su se bavili objašnjenjem ovog fenomena navode dva moguća mehanizma koji obezbeđuju pomeraj Fermi-nivoa: homogena inkorporacija primese u naelektrisanom stanju u matricu [92, 174, 175] i nehomogena inkorporacija primese, odnosno fazna separacija [176].

Prema CDB i VAP modelu, koncentracije pozitivnih i negativnih električni aktivnih centara svih komponenata međusobno su jednake. Ukoliko primesni atomi ulaze u matricu u jonskom stanju, ova ravnoteža se narušava. Naime, prisustvo pozitivno naelektrisanih jona primese dovodi do značajnog smanjenja koncentracije pozitivnih centara atoma matrice i u momentu kada njihova gustina postane veća, povećaće se i koncentracija negativnih defektnih centara matrice, i to tako da njihov broj uvek bude veći. Ukoliko je koncentracija primesnih atoma dovoljno velika, Fermi-nivo će se „podizati“ sve dok ne uđe u zonu koju formira primesa kao modifikator, a koja je, u skladu sa naelektrisanjem primese, lokalizovana u gornjoj polovini procepa. Ovim se obezbeđuje da električna provodljivost halkogenidnih stakala dopiranih prelaznim elementima bude određena preskočnim mehanizmom sa promenljivom dužinom skoka elektrona, kao dominantnim.

U slučaju dopiranja matrice elementima koji ne ulaze u matricu u jonskom stanju, a koji takođe značajno modifikuju električnu provodljivost, kako u smislu brojne vrednosti tako i tipa glavnih nosilaca naelektrisanja, Fermi-nivo se ne pomera pa se fenomen modifikacije objašnjava sa stuktornog aspekta, odnosno egzistencijom više faza.

Egzistencija lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti halkogenidnih stakala ima za posledicu mogućnost realizacije transporta nosilaca naelektrisanja preko tri različita mehanizma:

- 1) preskocima između lokalizovanih stanja na ivicama zona,
- 2) tunelovanjem između lokalizovanih stanja u blizini Fermi nivoa i
- 3) preskocima u delokalizovana stanja.

5.2. Električna provodljivost u jednosmernom režimu protoka struje

Mehanizme električne provodljivosti halkogenidnih stakala u režimu proticanja jednosmerne struje moguće je objasniti i interpretirati prema postavkama modela Davisa i Mott-a [164]. Temperatursko ponašanje električne provodljivosti u jednosmernom režimu opisuje se Arrhenius-ovom jednačinom:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5.1)$$

Veličina σ je ukupna provodljivost koja predstavlja zbir doprinosa gore pomenuta tri mehanizma čiji pojedinačni udeo zavisi od temperaturskog intervala u kojem se ispitivani materijal tretira. σ_0 je predeksponencijalni faktor, a ΔE energija aktivacije procesa provođenja.

S obzirom da se različiti mehanizmi transporta nosioca naelektrisanja mogu odvijati simultano, a što je naročito izraženo na nižim temperaturama, vrednost aktivacione energije nije indikativna u smislu utvrđivanja karaktera provodljivosti. Mott i Davis [164] stoga su predložili kriterijum razdvajanja mehanizama provođenja prema vrednosti predeksponencijalnog faktora σ_0 . Zbog manje gustine stanja kao i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja pri provođenju između lokalizovanih stanja, faktor σ_0 treba da je za 2–3 reda veličine manji u odnosu na σ_0 za delokalizovana stanja, a koji za većinu amorfnih halkogenida iznosi između 10 000 i 50 000 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Vrednost faktora σ_0 pri preskocima u okolini Fermi nivoa obično iznosi oko 1 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Najveći udeo u provodljivosti na visokim temperaturama čine preskoci termički aktiviranih nosioca naelektrisanja između delokalizovanih stanja, analogno kao u kristalima. Provodljivost ovog tipa okarakterisana je velikom pokretljivošću nosilaca naelektrisanja koja u procepu naglo opada. Pod pretpostavkom o konstantnosti gustine elektronskih stanja i mobilnosti, temperaturska zavisnost specifične provodnosti ovog mehanizma može se opisati relacijom [1]:

$$\sigma = \sigma_{01} e^{-\frac{\Delta E_{\sigma}}{kT}} \quad (5.2)$$

gde je $\sigma_{01} = e N_{eff} kT \mu_1$ predeksponencijalni faktor, N_{eff} efektivna gustina stanja na nivou E_c (ili E_v ako su u pitanju šupljine), a μ_1 pokretljivost nosilaca naelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja. Veličina ΔE_{σ} predstavlja širinu procepa.

Temperaturska zavisnost pokretljivosti nosilaca naelektrisanja za ovaj mehanizam provođenja slabo je izražena.

Na nižim temperaturama značajna su i druga dva mehanizma provođenja za koje je karakteristična izmena energije nosioca naelektrisanja sa fononom.

Ukoliko su glavni nosioci naelektrisanja šupljine a provodljivost se realizuje preskocima između lokalizovanih stanja na ivicama zona, temperatursku zavisnost specifične provodljivosti moguće je opisati relacijom [177]:

$$\sigma = \sigma_{02} e^{-\frac{E_F - E_B + \Delta W_1}{kT}} \quad (5.3)$$

gde je $\sigma_{02} = e N_T k T \mu_2$ predeksponencijalni faktor, N_T gustina lokalizovanih stanja u repovima provodne ili valentne zone, ΔW_1 aktivaciona energija skoka, E_B energija ivice zone a μ_2 pokretljivost nosilaca naelektrisanja u ovom mehanizmu provođenja.

Kod dominirajuće provodnosti elektronskog tipa analogna relacija sadrži energiju ivice zone E_A .

Treći mehanizam provođenja odnosi se na proces tunelovanja fononski stimulisanih nosioca naelektrisanja između lokalizovanih stanja u blizini Fermi nivoa. Temperatursku zavisnost specifične provodljivosti u ovom slučaju moguće je definisati relacijom [1]:

$$\sigma = \sigma_{03} e^{-\frac{\Delta W_2}{kT}} \quad (5.4)$$

gde je $\sigma_{03} = e N(E_F) k T \mu_3$ predeksponencijalni faktor, $N(E_F)$ gustina lokalizovanih stanja u okolini Fermijevog nivoa, ΔW_2 energija aktivacije skoka, a μ_3 pokretljivost nosilaca naelektrisanja u slučaju ovog mehanizma provođenja. Vrednost energije ΔW_2 približno odgovara poluširini zone defekata ($\Delta W_2 \approx 0.1 \text{ eV}$).

Na niskim temperaturama energija i broj fonona se smanjuju te za nosioce naelektrisanja tada postaju pogodniji prelazi na veća rastojanja do energetski favorizovanih centara. Ovakav mehanizam naziva se mehanizmom prelaza sa promenljivom dužinom. On predstavlja jednu od najznačajnijih karakteristika amornih halkogenida. Specifična električna provodnost amornog materijala sa promenljivom dužinom skoka nosioca naelektrisanja opisuje se funkcijom [31]:

$$\sigma = \sigma_{04}(T) e^{-\frac{B}{T^{1/4}}} \quad (5.5)$$

gde je B parametar koji karakteriše opadanje talasne funkcije sa povećanjem rastojanja od centra, odnosno sa dužinom skoka.

Merenjem temperaturske zavisnosti provodnosti uzorka halkogenidnog stakla u režimu jednosmerne struje (DC) moguće je odrediti vrednosti faktora σ_0 i aktivacione energije E_σ , a na taj način i predvideti dominantne mehanizme provodnosti u odgovarajućim temperaturnim intervalima. Neretko su, međutim, intervali ovih promena mali te ih je teže

uočiti ili je neki od mehanizama provođenja dominantan u širem temperaturskom opsegu pa „maskira“ potencijalno prisutne druge mehanizme i na taj način onemogućava njihovu identifikaciju. U tim slučajevima vrše se merenja u režimu proticanja naizmjenične struje (*AC*).

Mehanizmi transporta nosioca nalektrisanja u *DC* režimu zastupljeni su i u *AC* režimu merenja, s tim što se u ovom slučaju, osim temperaturske, posmatra i frekventna zavisnost provodljivosti.

5.3. Rezultati merenja *DC* provodljivosti stakala sistema $\text{Bi}_x\text{As}_2\text{S}_3$

Električna provodljivost jednosmerne struje stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ određivana je u stacionarnom i u dinamičkom režimu merenja.

Stakla sa $x=1.5, 3, 5$ i 7 at.% Bi mehanički su obrađena uz pomoć abrazivnih prahova različite krupnoće do forme planparalelnih pločica dimenzija približno $4 \times 4 \times 2$ mm³. Na pločice je sa obe strane nanesen sloj provodne srebrne paste koji služi kao elektroda. Uzorci su termički tretirani u intervalu od sobne pa do temperature bliske temperaturi razmekšavanja T_g . Uređaj oznake Source Meter Keithley 2410 koji je korišćen za merenje provodnosti uzoraka prikazan je na slici 5.4. Eksperimentalna postavka podrazumeva postavljanje uzoraka na specijalno konstruisan nosač u visokotemperaturskoj komori i izlaganje jednosmernom naponu.



Slika 5.4. Instrument za merenje provodljivosti u *DC* režimu rada

Merenje provodljivosti u nepromenljivom električnom polju sastoji se u određivanju omskog otpora uzoraka na odabranim temperaturama pri konstantnom radnom naponu $U=10$ V. Vrednost radnog napona odabrana je kao optimalna, uzimajući u obzir red veličine otpornosti koji karakteriše halkogenidna stakla. Specifična provodljivost uzoraka računata je na osnovu relacije:

$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad (5.6)$$

gde su d i S debljina i površina pločice uzorka respektivno, a R izmerena vrednost otpora. Ovde treba naglasiti da su veličine d , R i S izmerene sa sledećim tačnostima:

$$\Delta d = 0.025 \text{ mm},$$

$$\Delta S = \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2}$$

(a i b su stranice pločastih uzoraka, izmerene kao i debljina d mikrometarskim zavrtnjem, pa je $\Delta a = \Delta b = 0.025$ mm) i

$$\Delta R = 0.071\% \cdot R + 6\Omega$$

(prema uputstvu za rad uređaja Source Meter Keithley 2410).

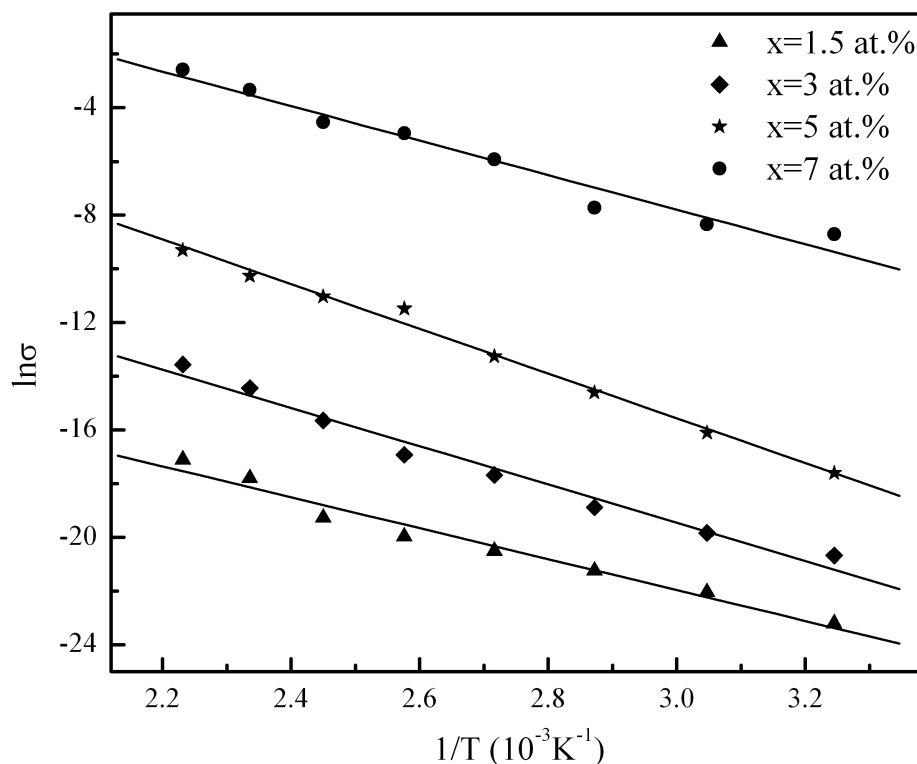
Na osnovu ovih parametara, greška za provodljivost izračunata je prema relaciji:

$$\Delta\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial d}\right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right)^2 (\Delta R)^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial S}\right)^2 (\Delta S)^2}.$$

Dobijene vrednosti ukazuju na to da je provodljivost ispitivanih sastava, definisana relacijom 5.6, određena sa preciznošću na drugu decimalu (primera radi, provodljivost uzorka $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ na $t=35$ °C okarakterisana je vrednošću $\sigma = 1.64 (2) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$).

Dobijeni rezultati, ilustrovani su na slici 5.5, omogućavaju izvođenje tri značajna zaključka. Prvi je da provodljivost ovih halkogenidnih stakala označava termički aktiviran proces budući da temperaturno ponašanje provodljivosti zadovoljava Arrhenius-ov tip zavisnosti. Eksponencijalni porast provodljivosti sa temperaturom istovremeno upućuje na poluprovodnički karakter ovih materijala. Takođe je očigledna tendencija porasta provodljivosti sa povećanjem sadržaja Bi u sistemu As–S, naročito kod uzorka sa maksimalnom koncentracijom primesnih atoma.

Iz nagiba linearne zavisnosti funkcije $\ln\sigma_{DC}$ i njenog preseka sa ordinatnom osom određeni su predeksponencijalni faktor σ_0 i energija aktivacije ΔE_σ . Njihove vrednosti kao i



Slika 5.5. Zavisnost $\ln\sigma_{DC}$ od $1/T$ za stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

vrednosti provodljivosti na sobnoj temperaturi (koja je iznosila $t=35$ °C, s obzirom da su merenja vršena u letnjem periodu godine) predstavljene su u tabeli 5.1.

Prema kriterijumu Daviss-a i Mott-a [164], vrednosti predeksponencijalnog faktora uzoraka sa $x=1.5$ i 3 at.% Bi ukazuju na dominaciju mehanizma provođenja preskocima između lokalizovanih stanja u ispitivanom temperaturskom intervalu. U tom slučaju ΔE_σ označava sumu energetskih rastojanja između lokalizovanih stanja i Fermi nivoa kao i aktivacionu energiju mobilnosti procesa preskoka između lokalizovanih stanja. Veća aktivaciona energija kod uzorka sa 3 at.% Bi ukazuje na manju širinu repova lokalizovanih stanja u odnosu na sastav sa minimalnim udelom Bi.

Tabela 5.1. Vrednosti predeksponencijalnog faktora σ_{308K} , energije aktivacije ΔE_σ i optičkog procepa E_g^{opt} za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	σ_{308K} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	ΔE_σ [eV]	σ_0 [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	$\frac{E_g^{opt}}{2}$ [eV]
1.5	$8.27 (15) \cdot 10^{-11}$	0.50 (3)	$9.31 \cdot 10^{-3}$	0.96 (4)
3	$7.76 (14) \cdot 10^{-9}$	0.59 (4)	2.59	0.82 (6)
5	$2.26 (18) \cdot 10^{-8}$	0.72 (7)	$1.31 \cdot 10^4$	0.72 (2)
7	$1.64 (2) \cdot 10^{-4}$	0.55 (4)	$9.81 \cdot 10^4$	—

Prema istom kriterijumu, glavni transportni mehanizam kod uzoraka sa 5 i 7 at.% Bi predstavljaju preskoci nosilaca naelektrisanja u delokalizovana stanja pa ΔE_σ označava energetsku razliku između ivice pokretljivosti i Fermijevog nivoa ($E_c - E_F$, odnosno $E_F - E_v$). Dominacija preskoka u delokalizovana stanja kod ovih uzoraka je očekivana s obzirom na značajnu redukciju širine energetskog procepa u funkciji sadržaja primesnih atoma (poglavlje 6). Vrednost energije aktivacije kod stakla sa $x=5$ at.% Bi odgovara upravo polovini optičkog procepa. To istovremeno ukazuje na činjenicu o fiksiranosti položaja Fermi nivoa i izostanku promene tipa provodljivosti ($p-n$ prelaza) u ovom sistemu, iako se pregledom literature [14, 15, 178] ispostavlja da Bi može ući u matricu u jonskom obliku zbog čega se narušava ravnoteža između električno aktivnih centara i dolazi do „pomeraja“ Fermi-nivoa ka provodnoj zoni. Isti zaključak može se primeniti i na sastav sa maksimalnim sadržajem primesnih atoma, iako se ne raspolaže sa eksperimentalno određenom vrednošću širine optičkog procepa koja odgovara ovom sastavu zbog njegove neprozračnosti u datom spektralnom području (poglavlje 6). Naime, iz zavisnosti $E_g=f(x)$ za ostale sastave (poglavlje 6, tabela 6.1) moguće je proceniti i vrednost za $x=7$ at.% Bi koja u tom slučaju iznosi $E_g=1.16$ eV, a što je upravo dvostruko veće od ΔE_σ .

S druge strane, fenomen povećanja provodljivosti za 4 reda veličine izmeren kod uzorka sa 7 at.% Bi očigledno je posledica morfoloških promena u strukturi ovog sastava, registrovanih na SEM snimcima u vidu fazne seperacije odnosno postojanja oblasti bogatih bizmutom (poglavlje 2) [179]. Uticaj fenomena fazne separacije na skokovit porast u provodljivosti primećen je i kod drugih halkogenidnih stakala [180]. Takođe, ne treba ni

zanemariti pojavu kristalnih centara na difraktogramu uzorka sa maksimalnim sadržajem Bi (poglavlje 2) jer bi i kristalni kanali mogli imati značajnu ulogu u tumačenju mehanizma njegove provodnosti.

Konačno, neosporan zaključak koji se može izvesti na osnovu merenja *DC* provodljivosti uzoraka sistema Bi–As–S jeste da uvođenje Bi u arsen-sumpurnu matricu u koncentracijama pri kojima se održava potpuna amorfnost strukture utiče na postepeno povećanje jednosmerne komponente provodljivosti. Skok u provodljivosti za nekoliko redova veličine registruje se kod sastava sa složenijom strukturnom građom i tumači se posledicom fazne separacije. Udeo lokalizovanih stanja u ukupnom mehanizmu provođenja značajan je samo za manje koncentracije primesnih atoma, a za veće koncentracije dominantan faktor predstavljaju preskoci između delokalizovanih stanja.

5.4. Ponašanje halkogenidnih stakala u polju naizmenične struje

Odziv posmatranog materijala uvedenog u spoljašnje naizmenično električno polje generalno se može manifestovati u vidu protoka struje ili u promenama lokalnih dipolnih momenata. Uzimajući u obzir činjenicu da halkogenidna stakla pripadaju klasi amorfnih poluprovodnika, u tekstu koji sledi podrazumevaće se da je njihov odziv u spoljašnjem polju isključivo provođenje.

Spektralna zavisnost polarizacije $P(\omega)$, indukovane u materijalu pod dejstvom polja, direktno je proporcionalna promeni polja [181]:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (5.7)$$

gde je ε_0 dielektrična konstanta vakuuma, a $\chi(\omega)$ dielektrična susceptibilnost, koja predstavlja kompleksnu veličinu:

$$\chi^*(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega) \quad (5.8)$$

Imaginarni deo dielektrične susceptibilnosti naziva se još i faktor dielektričnih gubitaka.

Veza između komponenata dielektrične susceptibilnosti i dielektrične propustljivosti može se izraziti na sledeći način:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \chi_1(\omega) \quad (5.9)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \chi_2(\omega) \quad (5.10)$$

To dalje znači da je frekventno-zavisnu relativnu dielektričnu konstantu moguće povezati sa *AC* provodljivošću. Realni deo provodljivosti izražava se preko dielektričnih gubitaka na sledeći način:

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad (5.11)$$

dok za imaginarni deo, koji označava faznu razliku između polja i nosilaca naelektrisanja, važi:

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'(\omega) \quad (5.12)$$

U izračunavanju AC provodljivosti halkogenidnih stakala polazi se od Debye-evog modela [182]. Prema njemu, odziv materijala smeštenog u električno polje definiše se polarizacionom relaksacijom, okarakterisanom sa jedinstvenom, fiksiranom vremenskom konstantom τ :

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (5.13)$$

Rešenje ove jednačine je:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.14)$$

Dielektrična susceptibilnost dobija se Laplace-ovom transformacijom funkcije $-dP(t)/dt$:

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1+i\omega\tau} = \chi(0) \left[\frac{1-i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right] \quad (5.15)$$

S obzirom da za $\omega\cdot\tau=1$ funkcija $\left[\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right]$ ima ekstrem, za jednoznačnu vrednost relaksacionog vremena bi i dielektrični gubici trebalo da pokažu ekstremne vrednosti.

U neuređenim sistemima kakva su halkogenidna stakla postoji šira distribucija relaksacionih vremena $n(\tau)$ koja ukazuje na međusobnu nezavisnost mikroskopskih procesa koji daju svoj udeo u ukupnom relaksacionom vremenu τ . To dalje znači da se i ukupna provodljivost može posmatrati kao suma svih pojedinačnih doprinosa. U slučaju kontinualne raspodele $n(\tau)$, realni deo AC provodljivosti moguće je opisati sledećom relacijom [183]:

$$\sigma_1(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha n(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau \quad (5.16)$$

gde je α polarizabilnost para ravnotežnih položaja između kojih se vrši preskok nosilaca naelektrisanja.

Linearnu frekventnu zavisnost provodljivosti, uočenu ne samo kod halkogenidnih stakala već i generalno amorfni poluprovodnika, moguće je dobiti iz gornje jednačine pod pretpostavkom $n(\tau) \propto 1/\tau$. U tom slučaju, izraz za provodljivost dobija formu [183]:

$$\sigma_1(\omega) \propto \int_0^{\infty} \frac{\omega}{1+\omega^2 \tau^2} d(\omega\tau) \propto \omega \quad (5.17)$$

Pretpostavka $n(\tau) \propto 1/\tau$ implicira da relaksaciono vreme τ mora biti eksponencijalna funkcija proizvoljne relaksacione promenljive ξ :

$$\tau = \tau_0 \exp(\xi) \quad (5.18)$$

gde je τ_0 karakteristično relaksaciono vreme.

Postoje dva relaksaciona mehanizma koja zadovoljavaju ovaj eksponencijalni karakter [183]:

- 1) klasični preskok nosioca naelektrisanja preko potencijalne barijere koja razdvaja dva energetska povoljna položaja u tzv. dvojamskom potencijalu, gde je $\xi = W/kT$ (W je visina barijere)
- 2) fononski stimulirano kvantno-mehaničko tunelovanje kroz barijeru koja razdvaja dva ravnotežna položaja, gde je $\xi = 2\alpha R$ (R je rastojanje između ova dva položaja). Faktor koji određuje verovatnoću tunelovanja je stepen preklapanja talasnih funkcija dva lokalizovana stanja.

Naime, osim koordinacionih defekata (VAP-ova) i homopolarnih veza, usled strukturne neuređenosti halkogenidna stakla sadrže i spektar niskoenergetskih stanja koji je odgovoran za termičko i dielektrično ponašanje na niskim temperaturama. Niskotemperaturske anomalije objašnjavaju se modelom dvostruke potencijalne jame Philips-a i Anderson-a [184, 185]. Prema ovom tzv. modelu sistema sa dva nivoa (*two-level-system* TLS), izvesni atomi ili grupe atoma čak i na niskim temperaturama zadržavaju svoju pokretljivost krećući se (tunelujući) između dva energetska minimuma razdvojena potencijalnom barijerom. Pojava dvostruke potencijalne barijere u ovim materijalima objašnjava se činjenicom o nestabilnosti uobičajene jednostruke barijere, s obzirom na fluktuacije mikroskopskih strukturnih parametara u amorfnoj mreži. U ravnotežnom stanju, brzina prelaza napred i nazad je ista. Na niskim temperaturama, međutim, vremenska skala brzine prelaza postaje duža od brzine hlađenja, pa se prelazi proređuju i sistem izlazi iz ravnotežnog stanja [184, 185].

Kako je *AC* ponašanje svih neuređenih sistema međusobno vrlo slično, bez obzira na tip nosilaca naelektrisanja i mehanizam transporta, ono se, na osnovu rezultata niza modela koji se ponaosob bave izučavanjem transportnih mehanizama, generalno može okarakterisati sledećim činjenicama.

- Realni deo naizmenečne komponente provodljivosti σ_1 raste sa frekvencijom, a imaginarni član σ_2 je pozitivan ili jednak nuli.
- Zavisnost $\sigma_1(\omega)$ na višim frekvencijama može se opisati relacijom: $\sigma_1(\omega) \propto \omega^s$, gde je faktor s veličina koja zavisi i od temperature i od frekvencije. Na nižim frekvencijama, σ_1 ne ispoljava zavisnost od frekvencije i njena vrednost odgovara *DC* komponenti.
- Temperaturna zavisnost *AC* komponente provodnosti znatno je manja u poređenju sa *DC* komponentom.
- *AC* provodnost zadovoljava vremensko-temperaturski princip superpozicije, odnosno zavisnost $\log \sigma = \log(f)$ nezavisna je od temperature i ima isti oblik za sve neuređene sisteme.

Za izračunavanje naizmenečne komponente provodnosti amorfni poluprovodnika potrebno je dakle poznavati polarizabilnost para položaja α , distribuciju relaksacionih vremena $n(\tau)$ i relaksacionu promenjivu ξ .

Pollak i Geballe [186] predložili su metod izračunavanja polarizabilnosti u aproksimaciji parova. Za dva položaja, na rastojanju R i energetski različita za iznos Δ , polarizabilnost α moguće je izračunati na osnovu brzine transfera nosilaca naelektrisanja između dva položaja:

$$F_1 = \omega_{21} f_2 - \omega_{12} f_1 = -F_2 \quad (5.19)$$

gde su f_1 i f_2 verovatnoće naseljenosti stanja 1 i 2 a ω_{ij} je brzina prelaza. Uvođenjem u električno polje dolazi do perturbacije nivoa i promene u njihovoj zaokupljenosti. U slučaju malih jačina polja, odziv materijala može se opisati relacijom:

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)} \left(\frac{1}{1+i\omega\tau} \right) \quad (5.20)$$

što odgovara Debye-evskoj formi frekventne zavisnosti. Efektivno relaksaciono vreme τ određeno je izrazom:

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 \left[\cosh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)^{-1} \right] \quad (5.21)$$

pri čemu je brzina prelaza definisana na sledeći način:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta_{ij} + \Delta_{ji}}{2kT}\right) \quad (5.22)$$

Gornja jednačina važi u oblasti frekvencija za koje je energija prelaza mnogo veća od Debye-eve.

5.5. Modeli AC provodljivosti amorfnih poluprovodnika

U skladu sa CDB i VAP modelom energetskog spektra amorfnih poluprovodnika, provodljivost halkogenidnih stakala u režimu proticanja naizmenične struje interpretira se kao suma doprinosa preskoka svih elektronskih parova između defektnih stanja. To takođe znači da je izučavanjem AC komponente provodljivosti moguće ustanoviti prirodu defektnih centara [187].

Opšta karakteristika svih amorfnih poluprovodničkih materijala je frekventna zavisnost njihove elektroprovodljivosti [188]. Ovaj fenomen generalno se pripisuje relaksaciji izazvanom kretanjem, preskocima ili tunelovanjem nosilaca naelektrisanja između ravnotežnih stanja. Već je u odeljku 5.2. naglašeno da su mehanizmi transporta nosilaca naelektrisanja, s obzirom da su određeni distribucijom energetskih stanja, zajednički i za jednosmerni i za naizmenični režim proticanja struje. Imajući u vidu da je DC provodljivost termički aktiviran proces, najčešće određen samo jednim transportnim mehanizmom koji je dominantan u datom temperaturskom intervalu, ispitivanje naizmenične komponente provodljivosti

ispostavlja se neophodnim ukoliko se žele registovati i drugi, potencijalno prisutni, mehanizmi preskoka u ispitivanim sastavima. Jedan od načina za njihovo uočavanje u posmatranom temperatursko-frekventnom području jeste određivanje vrednosti aktivacione energije i analiza temperaturskog ponašanja frekventnog faktora s .

Provođenje realizovano nosiocima pobuđenim u delokalizovana stanja u blizini E_c ili E_v može se opisati frekventnom zavisnošću u formi relacije Drude-ovog tipa [189]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.23)$$

gde $\sigma(0)$ predstavlja specifičnu provodljivost u stacionarnom režimu, a τ vreme relaksacije. Provodljivost u ovom slučaju gotovo je nezavisna od frekvencije primenjenog polja sve do frekvencije reda veličine 10^8 Hz [190].

Ukoliko se provodljivost realizuje preskocima nosilaca naelektrisanja u lokalizovana stanja blizu krajeva valentne ili provodne zone, frekventnu zavisnost moguće je opisati relacijom [191]:

$$\sigma(\omega) \approx \omega \left[\ln \frac{V_{ph}}{\omega} \right]^4 \quad (5.24)$$

Pokazalo se da kao relacija koja približno opisuje ponašanje provodljivosti u slučaju ovog mehanizma može poslužiti i jednačina [192]:

$$\sigma(\omega) \approx \text{const.} \cdot \omega^s \quad (5.25)$$

gde je s tzv. frekventni faktor.

S obzirom da se širokom frekventnom intervalu vrednost parametra s ne smanjuje u značajnijoj meri (od 0.84 za $\omega = 10^2$ Hz do 0.65 za $\omega = 10^8$ Hz), u opisu dinamičke provodljivosti može se sa zadovoljavajućom tačnošću koristiti i aproksimativna relacija:

$$\sigma(\omega) \approx \text{const.} \cdot \omega^{0.8} \quad (5.26)$$

Mehanizam tunelovanja nosilaca naelektrisanja u okolini Fermi nivoa ispoljava praktično istu frekventnu zavisnost kao i prethodni mehanizam (relacija 5.28).

U literaturi je zastupljeno nekoliko modela koji opisuju AC provodljivost amorfni poluprovodnika: model kvantno-mehaničkog tunelovanja, model tunelovanja velikih polarona i model korelisanih preskoka barijere [187], od kojih se poslednji pokazao najuspešnijim u interpretaciji eksperimentalnih rezultata.

S obzirom na aktuelnost primene modela kvantno-mehaničkog tunelovanja (QMT) u opisu eksperimentalnih rezultata na niskim temperaturama, koje nisu obuhvaćene u postupku merenja električnih karakteristika sastava koja su predmet izučavanja ove disertacije, njegov detaljniji opis biće izostavljen.

Do formiranja polarona u kovalentnim sistemima dolazi ako je preskok nosioca naelektrisanja na odgovarajući položaj praćen značajnom deformacijom lokalne rešetke. Za velike polarone tj. polarone čija je prostorna distribucija velika u poređenju sa međuatomskim rastojanjima, preklapanje potencijalnih jama susednih položaja moguće je zahvaljujući dugodometnoj prirodi dominirajuće Kulonovske interakcije. Za male polarone se pretpostavlja da su lokalizovani, tako da kod njih nema preklapanja deformacionih oblaka. Mali polaroni ponašaju se kao slobodne čestice koje na višim temperaturama postaju mobilne usled termičke aktivacije pa je polaroni transfer nezavisan od rastojanja između položaja. Izraz za AC provodljivost tumačenu u skladu sa ovim mehanizmom ima sledeću formu:

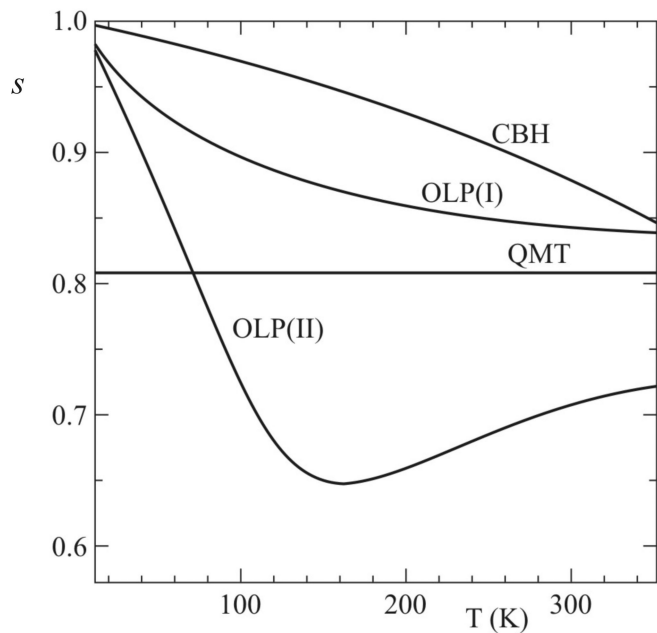
$$\sigma_1(\omega) = \frac{C e^2 k T}{\alpha} N^2(E_F) \omega R_\omega^4 \quad (5.27)$$

gde je C konstanta, $N(E_F)$ gustina stanja na Fermi nivou, a R efektivno tunelujuće rastojanje definisano sa:

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} - \frac{W_H}{kT} \right) \quad (5.28)$$

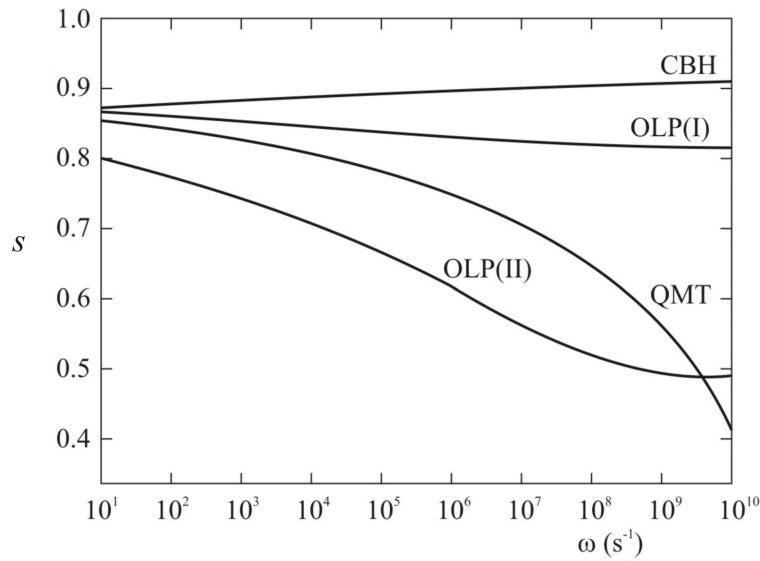
W_H je aktivaciona energija polaronskog transfera, a α polarizabilnost para položaja između kojih se realizuje preskok nosilaca naelektrisanja.

Teorija tunelovanja velikih polarona (overlapping polaron model *OLP*) [193] predviđa smanjenje frekventnog faktora s sa povećanjem temperature pa čak i za velike vrednosti r_0 veličina s nastavlja da opada, eventualno težeći ka vrednosti koju predviđa QMT model. Za male vrednosti r_0 , s ispoljava minimum na određenoj temperaturi, a zatim nastavlja da raste sa porastom temperature [194]. Na slici 5.6 predstavljena je temperaturna zavisnost frekventnog faktora za dve redukovane vrednosti r_0 (*OLP* (I) i *OLP* (II), koje se odnose se na radijuse velikog odnosno malog polarona respektivno). Slika 5.7 ilustruje frekventnu zavisnost parametra s za gore pomenute modele.



Slika 5.6. Temperaturna zavisnost faktora s prema različitim modelima

Kao najuspešniji u interpretaciji eksperimentalnih rezultata, naročito na nižim i srednjim temperaturama, pokazao se metod korelisanih preskoka barijere (correlated barrier hopping model *CBH*) [195, 196], koji se zasniva na pretpostavci da naelektrisani defektni centri D^+ i D^- povećavaju Kulonovski potencijal i koji, prilikom preklapanja, smanjuju aktivacionu energiju preskoka barijere W_M (slika 5.8).

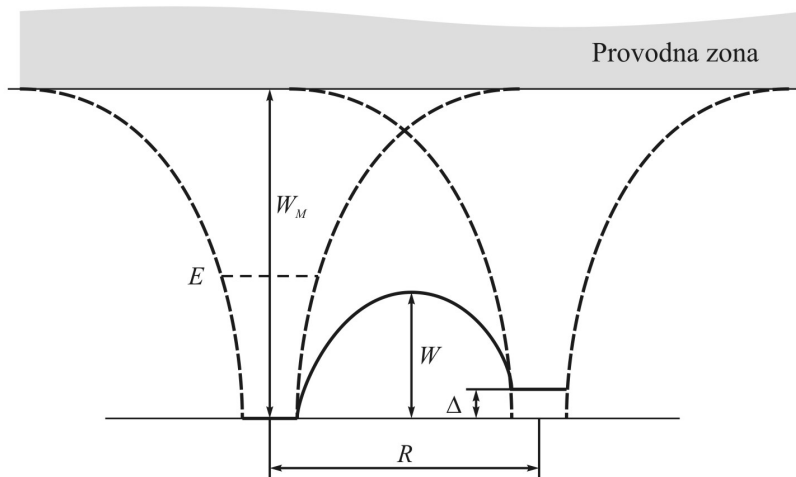


Slika 5.7. Frekventna zavisnost faktora s za različite modele; oznake I i II se odnose na redukovane vrednosti radijusa polarona 20 i 25 respektivno.

Pritom se takođe pretpostavlja da je efektivna korelaciona energija na nižim i srednjim temperaturama dovoljno velika tako da su svi D^0 centri konvertovani u D^+ i D^- centre. U tom slučaju, jedina moguća forma transfera elektrona između defektnih centara u naizmeničnom električnom polju je simultano kretanje dva elektrona. Pobuđivanjem *lone-pair* stanja formira se prazna orbitala, koja može formirati kovalentnu vezu sa lone-pair na susednom halkogenom atomu, pa se na taj način generiše D^+ centar, a zarobljavanje para transferovanih elektrona na nekom od izvornih D^+ centara dovodi do prekidanja veze i formiranja D^- centra. Na ovaj način naelektrisani defektni centri izmenjuju mesta, a kao posledica elektronskog transfera javlja se promena dipolnog momenta.

Naizmenična komponenta provodljivosti prema ovom modelu može se opisati relacijom:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{12} \pi^3 g_0^2 (kT)^2 \omega R_\omega^6 \quad (5.29)$$



Slika 5.8. Ilustracija smanjenja potencijalne barijere prema CBH modelu

gde je g_0 gustina stanja, a R_ω rastojanje između dva položaja između kojih se odvija preskok, koje se definiše na sledeći način:

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 \left[W_M - kT \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \right]} \quad (5.30)$$

Model CBH predviđa i temperatursku (slika 5.6) i frekventnu (slika 5.7) zavisnost faktora s . Pritom je bitno istaći da u ovom modelu faktor s za male vrednosti W_M/kT opada sa opadanjem frekvencije, dok za veće vrednosti W_M/kT veličina s ima vrednost blisku 1 i gotovo da ne zavisi od frekvencije [184].

Faktor s na sobnim temperaturama ima vrednost u intervalu od 0.7–1 i opada sa porastom temperature prema relaciji [187]:

$$s = 1 - \frac{6kT}{\left[W_M - kT \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \right]} \quad (5.31)$$

Zavisnost realnog dela AC provodljivosti od temperature može se aproksimativno prikazati na sledeći način [192]:

$$\sigma \approx T^n \quad (5.32)$$

gde je n :

$$n = (1-s) \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \quad (5.33)$$

U osnovnim postavkama, međutim, CHB model ne predviđa izraženu temperatursku zavisnost $\sigma(\omega, T)$ na višim temperaturama, a na šta su ukazali eksperimentalni rezultati. Shimakawa [197] je u tom smislu dopunio model pretpostavkom da na višim temperaturama raste gustina paramagnetnih D^0 stanja usled termičke aktivacije defektnih centara pa, umesto skokova bipolarona, veći udeo u provodljivosti na ovim temperaturama čine skokovi polarona: elektrona između D^0 i D^+ stanja, odnosno šupljina između D^0 i D^- stanja.

Kombinovani mehanizam polarona i bipolarona pokazao se uspešnim u interpretaciji eksperimentalnih rezultata za mnoga halkogenidna stakla.

5.6. Rezultati merenja AC provodljivosti stakala sistema $\text{Bi}_x\text{As}_2\text{S}_3$

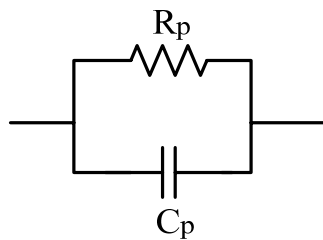
Za potrebe merenja AC provodljivosti stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ korišćen je uređaj 4149A Impedance/Phase Gain Analyzer, prikazan na slici 5.9. Uzorci obrađeni u formu planparalelnih pločica i premazani srebrnom pastom smešteni su u visokotemperatursku komoru i izlagani naizmeničnom naponu frekvencije 100 Hz–1 MHz. Instrument HP 4194A može meriti impedansu $R+jX$ u modu ekvivalentnog rednog strujnog kola,



Slika 5.9. Instrument za merenje provodnosti u AC režimu

odnosno admitansu $G+jB$ u modu ekvivalentnog paralelnog strujnog kola u funkciji frekvencije ($G = 1/R_p$ i $B = 2\pi f C_p$).

Prilikom merenja električnih karakteristika visoko-otpornih materijala između dve provodne elektrode, model komponente koji najviše odgovara realnoj komponenti je paralelna veza kondenzatora i otpornika (slika 5.10). Stoga je za merenje AC provodljivosti halkogenidnih stakala koja su predmet izučavanja ove teze odabran mod ekvivalentnog paralelnog strujnog kola, odnosno merenje parametara R_p i C_p [190].



Slika 5.10. Model visokootporne komponente

Ukupna struja koja teče kroz dielektrik, okarakterisan ovim parametrima, je:

$$I = I_{R_p} + I_{C_p} = j\omega CU \quad (5.34)$$

gde je C kapacitivnost uzorka debljine d i površine S ($C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$).

Relativna permitivnost ϵ_r je veličina koja je predstavlja u kompleksnom obliku:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad (5.35)$$

da bi se mogli odrediti gubici koji postoje usled nesavršenosti dielektrika. To dalje znači da je kapacitivnost uzorka određena relacijom:

$$C = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon'_r - j \varepsilon''_r) \frac{S}{d} \quad (5.36)$$

Uvrštavanje gornjeg izraza u relaciju 5.34, za ukupnu struju se dobija:

$$I = j \omega \varepsilon_0 (\varepsilon'_r - j \varepsilon''_r) \frac{S}{d} U = j \omega \varepsilon_0 \varepsilon'_r \frac{S}{d} U + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_r \frac{S}{d} U = I_{c_p} U + I_{R_p} U \quad (5.37)$$

Dakle, poznavajući vrednosti mernih parametara R_p i C_p , moguće je odrediti realnu i imaginarnu komponentu permitivnosti, kao i naizmeničnu komponentu provodljivosti σ_{AC} (izraz 5.11), prema sledećim relacijama:

$$\varepsilon'_r = \frac{d C_p}{S \varepsilon_0} \quad \varepsilon''_r = \frac{1}{R_p \omega C_0} \quad \sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_r \quad (5.38)$$

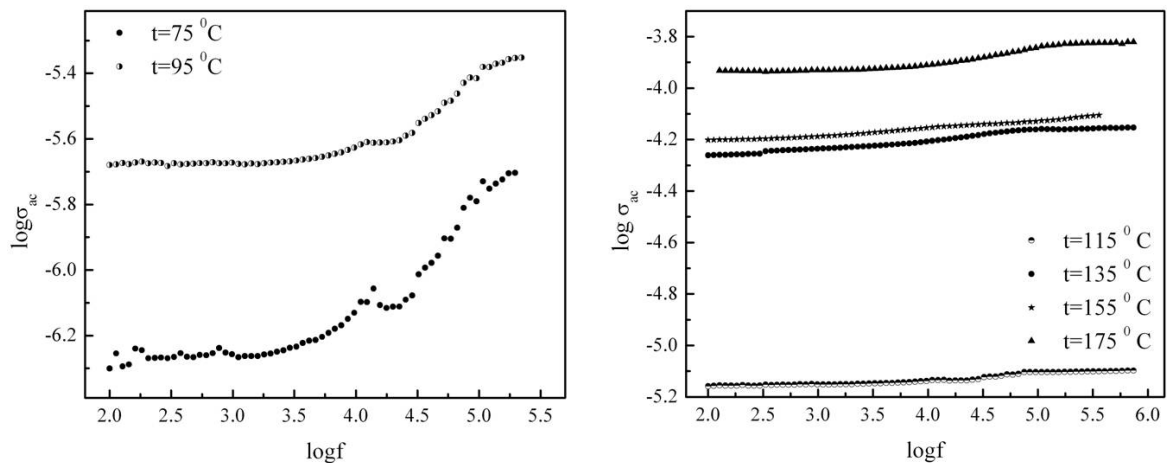
Instrument HP 4194A omogućava merenje admitanse Y (odnosno njenih komponenti R_p i C_p) sa tačnošću od 0.17 %, pa je na osnovu izraza za grešku sa kojom se računata naizmenična komponenta provodljivosti ispitivanih sastava:

$$\Delta \sigma_{AC} = \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial d}\right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R_p}\right)^2 (\Delta R_p)^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)^2 (\Delta S)^2}$$

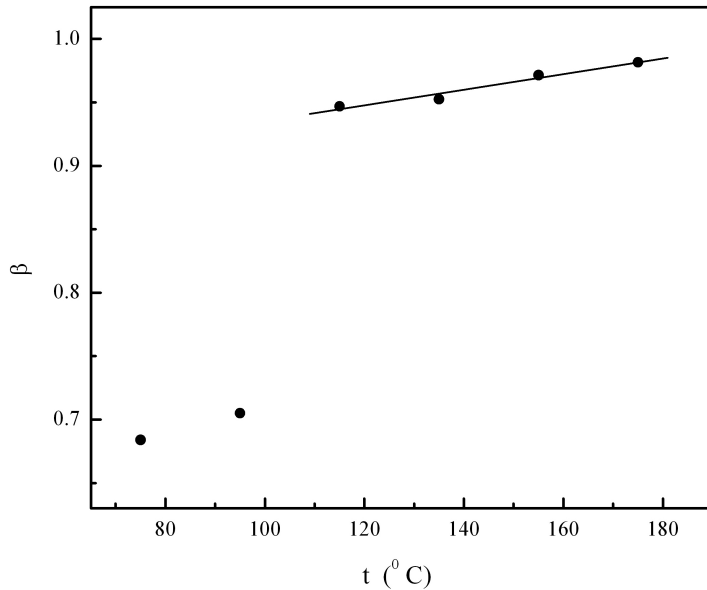
procenjeno da je ova veličina određena sa tačnošću na drugu decimalu.

Zbog visoke omske otpornosti uzoraka sa manjim udelom Bi koja prevazilazi merni opseg pomenutog uređaja, AC provodljivost određena je za sastave sa $x=5$ i 7 at.%. Takođe treba naglasiti da je za sastav sa manjim udelom Bi kao početna temperatura u eksperimentu umesto sobne odabrana temperatura od $t=75$ °C, budući da tek pri ovoj vrednosti termogena otpornost uzorka postaje merljiva raspoloživom aparaturom.

Naizmenična komponenta provodljivost u funkciji od frekvencije na različitim temperaturama za ove sastave prikazana je na slikama 5.11 i 5.13.



Slika 5.11. Frekventna zavisnost AC provodljivosti stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$



Slika 5.12. Temperaturna zavisnost veličine β za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$

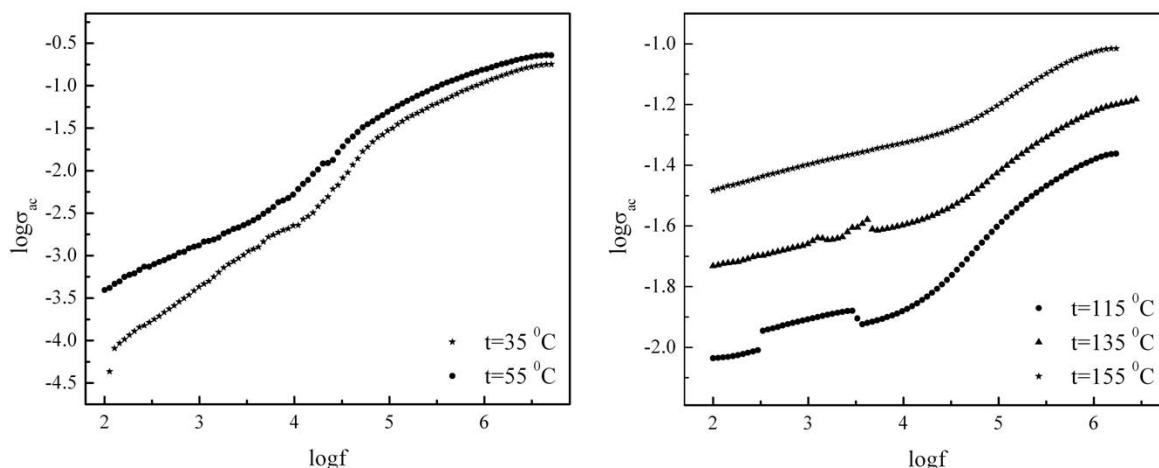
Tabela 5.2. Vrednosti faktora s za sastav $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, na odgovarajućim temperaturama

t [°C]	s
75	0.316 (13)
95	0.295 (9)
115	0.0532 (5)
135	0.0475 (8)
155	0.0286 (6)
175	0.0185 (14)

Izražen porast provodljivosti u funkciji temperature kod stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ ukazuje na činjenicu da je i u režimu protoka naizmenične struje provodljivost ovog sastava termički aktiviran proces [179]. Izostanak značajnije frekventne zavisnosti, naročito na višim temperaturama, ukazuje na to da je u datom frekventnom opsegu nemoguće registrovati kao glavne transportne mehanizme koji podrazumevaju preskoke između lokalizovanih stanja, odnosno stanja u okolini Fermi-nivoa. Na to ukazuju i vrednosti frekventnog faktora s (tabela 5.2), dobijene linearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka u intervalu 3 KHz–300 kHz, (odnosno $\log f=3.5-5.5$) u kojem je na svim temperaturama registrovano povećanje provodljivosti. Vrlo niske vrednosti parametra s na temperaturama iznad $t=95$ °C potvrđuju dominantnost mehanizma termičke aktivacije u provodljivosti sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ u datom frekventnom opsegu.

Prema aproksimativnoj verziji relacije 5.31 ($W_m \approx 6kT/(1-s)$), postupkom linearnog fitovanja funkcije $\beta=f(t)$, gde je $\beta=1-s$ (slika 5.12) procenjena je aktivaciona energija preskoka barijere. Treba napomenuti da je na slici 5.12 fitovana kriva provučena kroz 4 vrednosti parametra β , s obzirom da su na prve dve temperature iz mernog opsega zabeležene značajno veće vrednosti ove veličine, kao posledica izraženije frekventne zavisnosti. Dobijena vrednost $W_m=0.83$ eV koja je tek nešto veća od polovine optičkog procepa (tabela 5.1) takođe ukazuje na to da je provodljivost uzorka $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ u datom opsegu frekvencija termički aktiviran proces.

Kod uzorka sa maksimalnim sadržajem Bi (slika 5.13) uočljivija je promena provodljivosti u funkciji od frekvencije, ali svakako da bi i ovde bilo značajno povećati frekventni merni opseg na višim temperaturama. Prema Jonscher-u [188], provodnost u funkciji od frekvencije objašnjava se relaksacionim fenomenima vezanim za pokretljivost nosilaca naelektrisanja. Po preskoku iz prvobitnog u novi položaj, nosilac naelektrisanja

Slika 5.13. Frekventna zavisnost AC provodljivosti stakla $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$

ostaje u stanju premeštanja između dva minimuma potencijalne energije, što nakon izvesnog vremena uključuje doprinos i ostalih defekata. Defekt može da se relaksira sve dok se minimumi potencijalne energije poklapaju sa položajem u rešetki.

S druge strane, povećanje AC provodljivosti tek na visokim frekvencijama upravo je karakteristično za dielektrike dopirane metalnim primesama [198]. Naime, na niskim frekvencijama, primenjeno električno polje "primorava" nosioce naelektrisanja da driftuju na veća rastojanja. Sa povećanjem frekvencije, pomeraj nosilaca naelektrisanja se redukuje i AC provodljivost počinje da se ponaša po zakonitosti opisanom relacijom (5.25). Ovo povećanje odgovara dielektričnoj disperziji pripisanoj graničnoj polarizaciji koja potiče od slobodnih nosilaca naelektrisanja, koji se, krećući se pod uticajem polja, nagomilavaju na graničnim površinama između kristalnih centara i amorfne matrice.

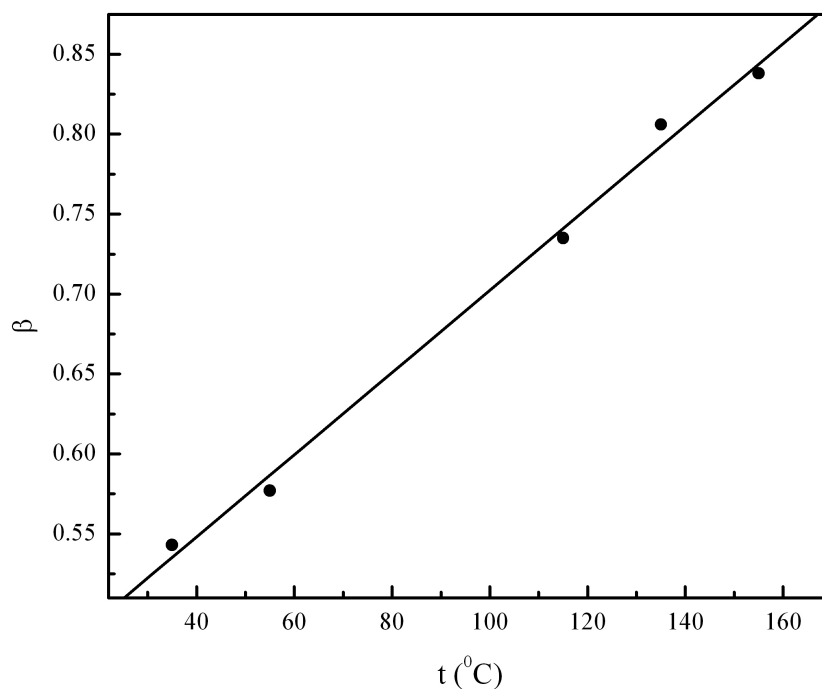
Vrednosti faktora s određene su postupkom linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka u intervalu 30 kHz–30 MHz (odnosno za $\log f$ od 4.5 do 6.5), budući da je za ovaj opseg frekvencija registrovano povećanje provodljivosti na svim temperaturama. Dobijene vrednosti ilustrovane su u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Vrednosti faktora s za sastav $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ za odgovarajuće temperature

t [°C]	s
35	0.457 (11)
55	0.423 (9)
115	0.265 (5)
135	0.194 (3)
155	0.162 (3)

Opadajući karakter temperaturske zavisnosti faktora s u skladu su sa postavkama CHB modela tumače se smanjenjem visine efektivne potencijalne barijere [179]. Njena vrednost procenjena je postupkom linearnog fitovanja funkcije $\beta=f(t)$ (slika 5.14). Dobijena vrednost $W_m=0.2$ eV ukazuje na to da je provodljivost uzorka $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ u viskofrekventnom delu mernog opsega određena mehanizmom preskoka nosilaca naelektrisanja između lokalizovanih stanja.

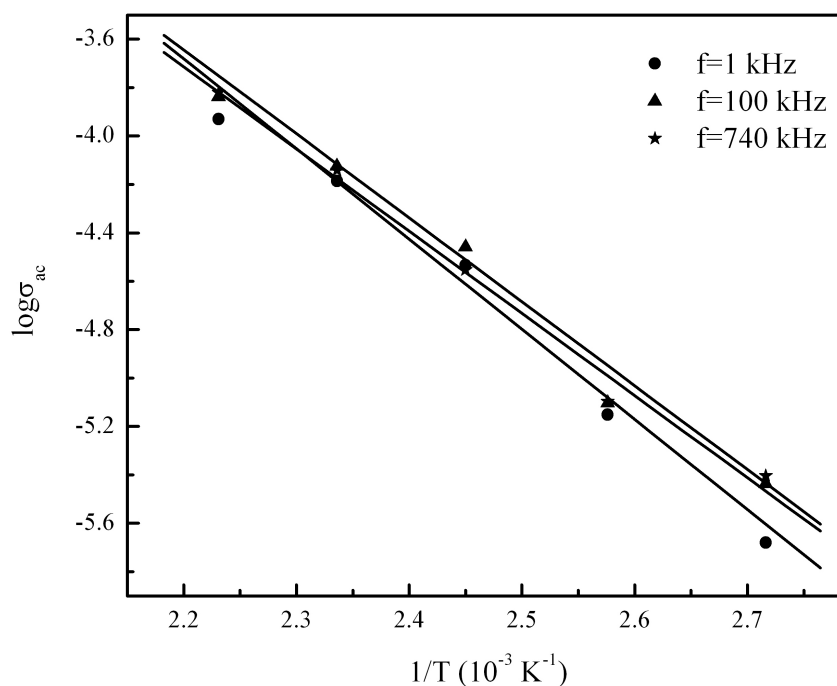
Iz temperaturske zavisnosti provodnosti na odabranim frekvencijama (slike 5.15 i 5.16) određene su vrednosti aktivacionih energija $E_\sigma(\omega)$. Kod uzorka sa manjim udelom primesa dobijene vrednosti (tabela 5.4) bliske su onima koje odgovaraju DC aktivacionoj energiji



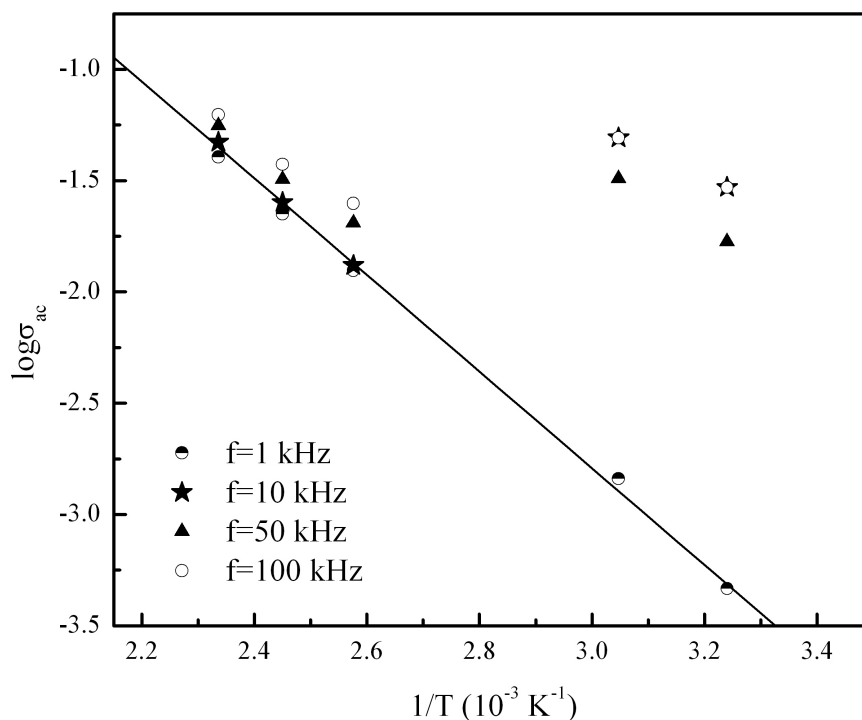
Slika 5.14. Temperaturna zavisnost veličine β za staklo $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$

(tabela 5.1), što je i očekivano s obzirom da su eksperimentalni podaci ukazali na to da su mehanizmi provođenja u oba režima protoka struje u datom frekventnom opsegu isti.

Za sastav sa maksimalnim sadržajem atoma Bi, međutim, eksperimentalne podatke je moguće samo na $f=1$ kHz opisati jednim transportnim procesom, kojem odgovara vrednost energije aktivacije $E_{\sigma}=0.187$ (6) eV. Na višim frekvencijama aktuelna su dva transportna mehanizma. O tome će više reći biti u poglavlju koje sledi.



Slika 5.15. Zavisnost AC provodljivosti stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ od $1/T$

Slika 5.16. Zavisnost AC provodljivosti stakla $Bi_7(As_2S_3)_{93}$ od $1/T$ Tabela 5.4. Vrednosti energije aktivacije za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

f [kHz]	E_σ [eV]
1	0.74(9)
100	0.69(4)
740	0.67(2)

5.7. Impedansna spektroskopija

Impedansa je opšti parametar električnog kola naizmjenične struje koji predstavlja *ac* ekvivalent termogene otpornosti. Impedansa sistema Z je kompleksna veličina koja je prema Omovom zakonu definisana sa:

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (5.39)$$

gde su realni i imaginarni član impedanse određeni relacijama:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (5.40)$$

$$Z'' = \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (5.41)$$

Impedansna spektroskopija (IS) je tehnika koja se zasniva na analizi ponašanja ispitivanog materijala u polju naizmenične struje u širokom frekventnom području [199]. Ova analiza omogućuje konstrukciju odgovarajućeg električnog kola čiji elementi dosledno reprezentuju električne karakteristike proučavanog materijala koje odgovaraju fizičko-hemijskim elementima njegove strukture [200]. U zavisnosti od grafičke forme impedansnih podataka materijala koji se ispituje, ekvivalentno električno kolo može da se sastoji iz serijske i/ili paralelne veze otpornika i frekventno zavisnih kapacitivnosti.

Impedansna spektroskopija značajna je i zbog mogućnosti razdvajanja i procene doprinosa različitih transportnih procesa u materijalu u različitim frekventnim intervalima, naročito kod materijala nehomogene strukture ili materijala sa faznom separacijom. Rezultate IS analize takođe je moguće interpretirati sa aspekta njihove korelacije sa sastavom, mikrostrukturom, defektima i dielektričnim karakteristikama ispitivanog uzorka [200].

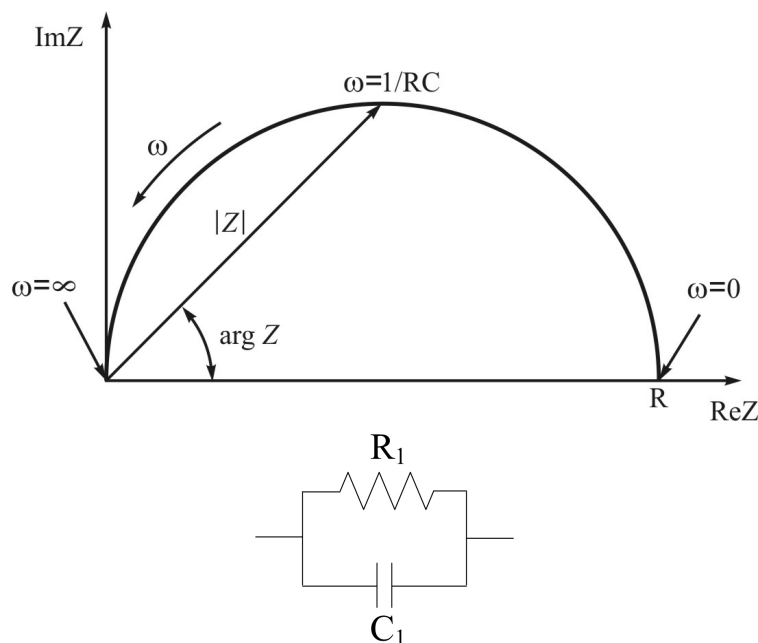
Ova tehnika primenjuje se na sisteme sa električnim kontaktima (materijal+elektroda), a sastoji se u merenju naizmenične struje u određenom frekventnom intervalu (odabranom u skladu sa karakteristikama materijala) u polju naizmeničnog (sinusoidalnog) napona. Umesto merenja na određenim vrednostima frekvencije u dovoljno širokom opsegu, eksperimentalni IS postupak moguće je izvesti i praćenjem odziva sistema za različite vrednosti napona. Međutim, ako je odziv sistema kompleksan, procenu doprinosa svakog pojedinačnog relaksacionog procesa znatno je lakše izvesti u uslovima merenja na pojedinim frekvencijama [201].

Postupak karakterizacije materijala IS tehnikom podrazumeva sledeće korake:

- određivanje kompleksne impedanse u širokom frekventnom opsegu,
- upotrebu realnih modela ekvivalentnih kola i
- fitovanje eksperimentalnih podataka u cilju određivanja parametara materijala (dielektrične konstante, provodljivosti, itd.) i kategorizacije relaksacionih mehanizama odgovarajućih procesa u materijalu.

Bitno je naglasiti da izbor ekvivalentnih kola za opis električnog odziva proučavanog materijala nije jedinstven, odnosno moguće je konstruisati više različitih ekvivalentnih kola da bi se opisao jedan te isti složen impedansni dijagram. Naime, fitovanje eksperimentalnih podataka zasniva se na ideji što tačnije aproksimacije impedanse ispitivanog materijala sa impedansom odgovarajućeg električnog kola na datim frekvencijama.

IS podaci mogu se grafički prikazati na različite načine, tj. preko funkcija: $\log Z' = f(\log \omega)$, $\log Z'' = f(\log \omega)$, $Z'' = f(Z')$, $M'' = f(M')$ (gde su M' i M'' realni i imaginarni deo kompleksnog modula M^* , definisanog kao $M^* = j\omega C_0 Z^*$), itd. Za ilustraciju impedansnih podataka sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ i $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ u kompleksnoj ravni odabran je Nyquist-ov plot [200], odnosno $Z'' = f(Z')$ (slika 5.17).



Slika 5.17. Nyquis-ovt plot i šema ekvivalentnog strujnog kola

U zavisnosti od strukture posmatranog materijala, grafički prikaz impedansnih podataka može biti okarakterisan sa jednim ili više polukrugova koji predstavljaju impedansni odziv električno aktivnih strukturnih elemenata u materijalu. Ove procese moguće je kvantitativno okarakterisati preko parametara odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kola. Vrednosti ovih parametara dobijaju se fitovanjem eksperimentalnih podataka prema nekom od matematičkih modela.

Za materijale u kojima je aktuelan samo jedan polarizacioni proces karakteristična je pojava jednog luka u impedansnim spektrima (slika 5.17). Niskofrekventni presek polukruga sa realnom osom odgovara vrednosti termogene otpornosti materijala $Z' = R$. Imaginarna komponenta impedanse Z'' dostiže svoju maksimalnu vrednost za $\omega = 1/RC$. U ovom slučaju ekvivalent impedansnog odziva materijala je električno kolo sa jednom RC paralelnom kombinacijom. Otpornik u ovakvom kolu označava balk provodljivost materijala, a kapacitansa se odnosi na polarizacione efekte. Proizvod ovih dveju veličina predstavlja vremensku konstantu relaksacionog procesa $\tau = RC$, odnosno vreme dielektrične relaksacije u proučavanom materijalu.

Ukoliko su u ispitivanom materijalu aktuelna dva (ili više) polarizacionih procesa različitih vremenskih konstanti, eksperimentalne podatke moguće je okarakterisati sa dva (ili više) polukrugova. Ekvivalentno električno kolo u tom slučaju sastoji se iz serijske veze dva (ili više) RC elemenata, a karakteristično relaksaciono vreme svakog pojedinačnog procesa definisano je proizvodom odgovarajućih vrednosti parametara R i C [202]. Određivanje veličine τ u ovom slučaju naročito je značajno zbog procene doprinosa mikrostrukturnih elemenata u ukupnom električnom odzivu ispitivanog materijala [203].

Eksperimentalni podaci u kompleksnoj impedansnoj ravni retko međutim prate ceo luk polukruga sa centrom na realnoj osi. Uobičajena odstupanja mernih podataka od „idealnog“ ponašanja su:

- luk ne prolazi kroz početak koordinacionog sistema jer kolo sadrži i serijski otpor $R_{\infty} > 0$ i
- centar kruga nalazi se ispod realne ose zbog postojanja različitih relaksacionih vremena.

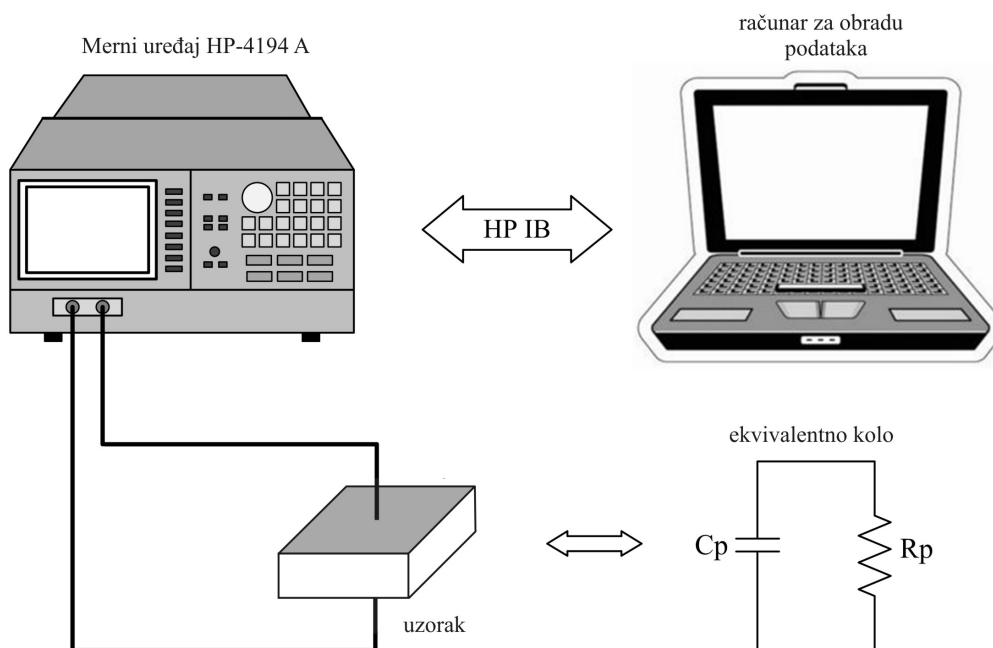
Nedostatak prikaza u formi Nyquist-ovog plota je što direktno ne ilustruje frekventni odziv uzorka. Ukoliko se želi steći i takva informacija, podaci se prikazuju preko Bode plota, koji predstavlja frekventne zavisnosti realne i imaginarne komponente impedanse ponaosob [200].

5.7.1. Rezultati IS analize za stakla sistema Bi-As₂S₃

IS analiza primenjena je na eksperimentalne podatke za uzorke Bi₅(As₂S₃)₉₅ i Bi₇(As₂S₃)₉₃, budući da je jedino kod ova dva sastava iz proučavanog sistema bilo moguće registrovati AC odziv raspoloživom aparaturom.

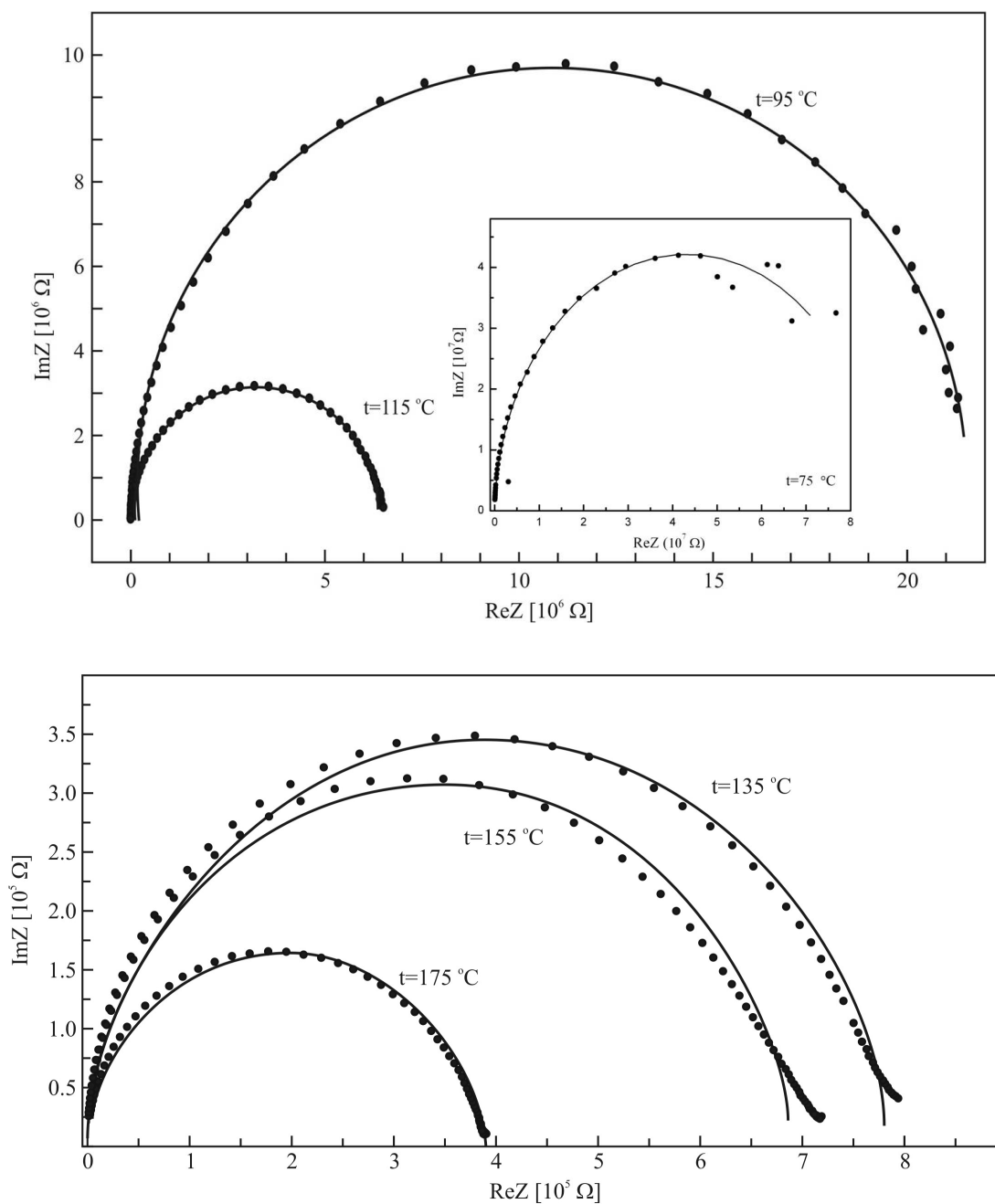
Šematski prikaz merne postavke dat je na slici 5.18. Eksperimentalno izmerene vrednosti R_p i C_p na instrumentu Impedance Analyzer HP-4194A konvertovane su i prikazane u obliku kompleksne impedanse prema sledećoj relaciji:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) = \left(\frac{1}{R_p} + j\omega C_p \right)^{-1}. \quad (5.42)$$



Slika 5.18. Šema merne postavke za IS

Odgovarajući impedansni spektri na odabranim temperaturama prikazani su na slika-ma 5.19 i 5.20. Trend smanjenja prečnika polukrugova u funkciji temperature, uočen kod oba uzorka, ukazuje na promenu otpora ispitivanih materijala sa temperaturom (odnosno na negativni temperaturski koeficijent otpora [204]), što predstavlja ponašanje koje je karakteristično za poluprovodničke materijale. Značajno smanjenje vrednosti impedance u funkciji temperature, naročito kod sastava sa manjim sadržajem Bi, ukazuje na mehanizam termičke aktivacije nosilaca nalektrisanja u procesu provođenja, kako je već ustanovljeno prilikom merenja provodnosti u *AC* režimu protoka struje. Zbog toga je i grafički prikaz za pojedine temperature dat razdvojeno (slika 5.19).



Slika 5.19. Impedansni spektri stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ na pojedinim temperaturama

Eksperimentalne podatke za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$, koji su na slici 5.19 predstavljeni kružićima, moguće je okarakterisati sa jednim polukrugom koji prolazi kroz koordinatni početak, na svim odabranim temperaturama. To ukazuje na činjenicu o postojanju samo jednog relaksacionog procesa [205]. Ovakav vid impedansnog odziva reprezentuje paralelna veza termogenog otpora i kondenzatora u ekvivalentnom električnom kolu.

Upotreba disperzivnog kapacitivnog elementa (CPE) kapaciteta A umesto kondenzatora kapaciteta C u postupku fitovanja eksperimentalnih podataka za oba ispitivana uzorka imala je za cilj procenu odstupanja kapacitance od idealnog Debye-evskog ponašanja [206] i uračunavanje fenomena koji se javljaju u međugraničnim područjima, a vezani su za nehomogenost i difuzione procese u posmatranom materijalu [207].

Impedansa CPE elementa definisana je relacijom [208]:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (5.43)$$

gde je ω ugaona frekvencija, a A i n ($0 < n < 1$) su parametri čije se vrednosti određuju postupkom fitovanja.

Za $n=1$, CPE opisuje idealan kondenzator kapaciteta $C = A$, a za $n=0$ CPE označava idealan otpornik otpornosti $R = 1/A$. Vremenska konstanta τ u ovom slučaju određena je kao $(RA)^{1/n}$. Nju je moguće izračunati i na osnovu relaksacione frekvencije f_m koja odgovara maksimumu krive frekventne zavisnosti imaginarnog dela impedanse, prema relaciji $\tau = 1/2\pi f_{\max}$. Ovaj postupak će biti opisan u tekstu koji sledi. U cilju poređenja, vrednosti veličine τ za ispitivane sastave, izračunate prema oba ova postupka, prikazane su zajedno, u tabeli 5.5 odnosno 5.6.

Tabela 5.5. Parametri analize impedansnih podataka za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$: t – temperatura, R – otpor, A – kapacitet disperzivnog elementa, n – parametar, τ – vremenska konstanta

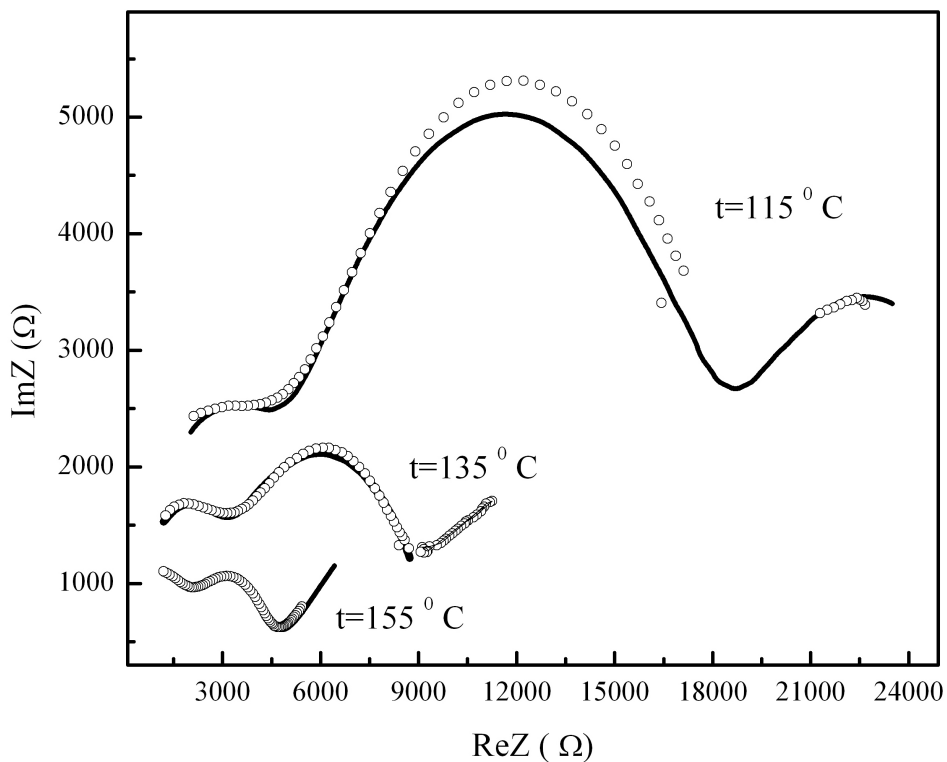
t [°C]	R [MΩ]	A [pF]	n	$\tau=(R \cdot A)^{1/n}$ [μs]	$\tau=1/2\pi f_{\max}$ [μs]
75	86.38	9.32	0.98	723.07	707.34
95	21.86	8.49	0.99	174.24	185.58
115	6.44	8.05	0.99	46.97	51.86
135	0.78	23.84	0.92	72.16	70.45
155	0.69	19.14	0.93	5.69	5.09
175	0.39	31.18	0.90	3.46	3.19

Numeričke vrednosti elemenata ekvivalentnog električnog kola za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ dobijene su fitovanjem eksperimentalnih podataka koristeći EIS Spectrum Analyzer softver i prikazane su u tabeli 5.5 [209]. Promena parametra R u funkciji temperature tipična je karakteristika poluprovodničkih materijala. Visoka vrednost parametra n na svim temperaturama ukazuje na visok stepen homogenosti strukture i mogućnost opisa njenog impedansnog ponašanja sa običnim RC kolom. Distribucija vrednosti vremenske konstante τ govori o

povećanju dinamike relaksacionih procesa u ovom materijalu sa povećanjem temperature [210], što je u saglasnosti sa konceptom dipolarne relaksacije i objašnjava se opadanjem intenziteta međumolekulske interakcije sa povećanjem termičke energije.

S druge strane, pojava tri kružna luka u impedansnim spektrima uzorka $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ (slika 5.20) na višim temperaturama ukazuje na postojanje tri polarizaciona doprinosa sa različitim relaksacionim vremenima [209]. Kompleksiji impedansni odziv ovog sastava posledica je fazne separacije u njegovoj strukturi. U skladu sa rezultatima rendgenske analize i SEM snimaka (poglavlje 2) već je ustanovljeno da uzorak sa maksimalnim udelom Bi predstavlja nehomogenu strukturu, odnosno staklastu matricu sa fazno separatisanim kristalnim inkluzijama. Stoga, granična oblast oko kristalnih centara kao i sami kristalni centri takođe mogu imati doprinos u ukupnoj polarizaciji ovog sastava.

Činjenica da u impedansnom spektru svaki polukrug odgovara jednom R - CPE kolu omogućava pojedinačno sagledavanje doprinosa elemenata mikrostrukture u ukupnom impedansnom odzivu posmatranog materijala u različitim frekventnim intervalima. Imajući u vidu trend ponašanja eksperimentalnih tačaka, fitovanje eksperimentalnih podataka iz impedansnog spektra sastava sa $x=7$ at.% Bi izvršeno je sa tri serijski vezana R - CPE elementa. Vrednosti parametara električnog kola prikazani su u tabelama 5.6 a i 5.6 b. S obzirom na to da se u staklastim keramikama efekti zrna po pravilu ispoljavaju u visokofrekventnom opsegu, a efekti granica zrna na nižim frekvencijama [211, 212], prečnik visokofrekventnog kruga R_1 u impedansnom spektru sastava $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ moguće je, po analogiji, pripisati otpornosti staklaste matrice, a prečnik niskofrekventnog kruga R_2



Slika 5.20. Impedansni spektri sastava $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ na višim temperaturama

otporu granične površine matrica-kristalni centar. Polarizacioni doprinos kristalnih centara na okarakterisan je prečnikom R_3 .

Pregledom vrednosti u tabeli 5.6 a, prvo što se uočava je značajno veći R -CPE doprinos interfacijalnih procesa koji se relaksiraju u niskofrekventnom području u odnosu na doprinos staklaste faze, koja relaksira na višim frekvencijama. Opadanje veličina R_1 i R_2 u funkciji temperature objašnjava se povećanjem gustine nosilaca naelektrisanja [209], dok porast otpora R_3 ukazuje na provodnički karakter kristalnih centara. Veće vrednost parametara R_2 i R_3 u odnosu na R_1 smatraju se posledicom većeg rasejanja elektrona na granici matrica-kristalni centar [213] odnosno na granici dveju faza različite provodljivosti. Veće vrednosti disperzivnih elemenata A_2 i A_3 od disperzivnog elementa A_1 ukazuju na nagomi-lavanje nosilaca naelektrisanja u graničnim oblastima sa povećanjem temperature. Parametar n_1 teži vrednosti 1, što ukazuje na smanjenje stepena nehomogenosti u matrici sa povećanjem temperature i mogućnost opisa njenog impedansnog ponašanja sa običnim RC kolom. S druge strane, parametri n_2 i n_3 karakterišu prilično niske vrednosti što odgovara većem

Tabela 5.6 a. Parametri analize impedansnih podataka za sastav $Bi_7(As_2S_3)_{93}$: t – temperatura, R_1 – otpor staklaste matrice, R_2 – otpo granične površine, R_3 – otpor kristalnih centara, A_i ($i=1,2,3$) – kapacitet odgovarajućeg disperzivnog elementa, n_i ($i=1,2,3$) – parametar

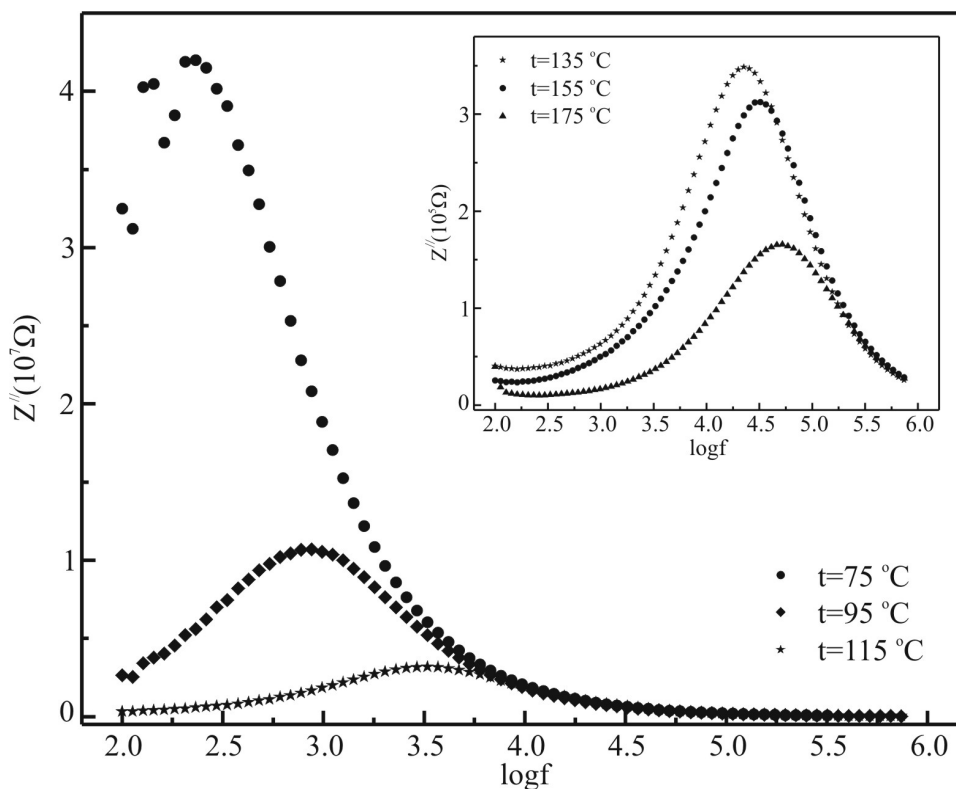
t [°C]	R_1 [kΩ]	R_2 [kΩ]	R_3 [kΩ]	A_1 [nF]	A_2 [nF]	A_3 [μF]	n_1	n_2	n_3
115	4.64	13.80	9.48	0.17	9.07	0.72	0.88	0.77	0.76
135	2.88	5.12	20.34	0.91	13.17	2.0	0.93	0.75	0.42
155	1.60	2.45	28.94	0.05	18.81	4.74	0.99	0.76	0.31

Tabela 5.6 b. Parametri analize impedansnih podataka za sastav $Bi_7(As_2S_3)_{93}$: t – temperatura, τ_i ($i=1,2,3$) – vremenska konstanta odgovarajućeg procesa

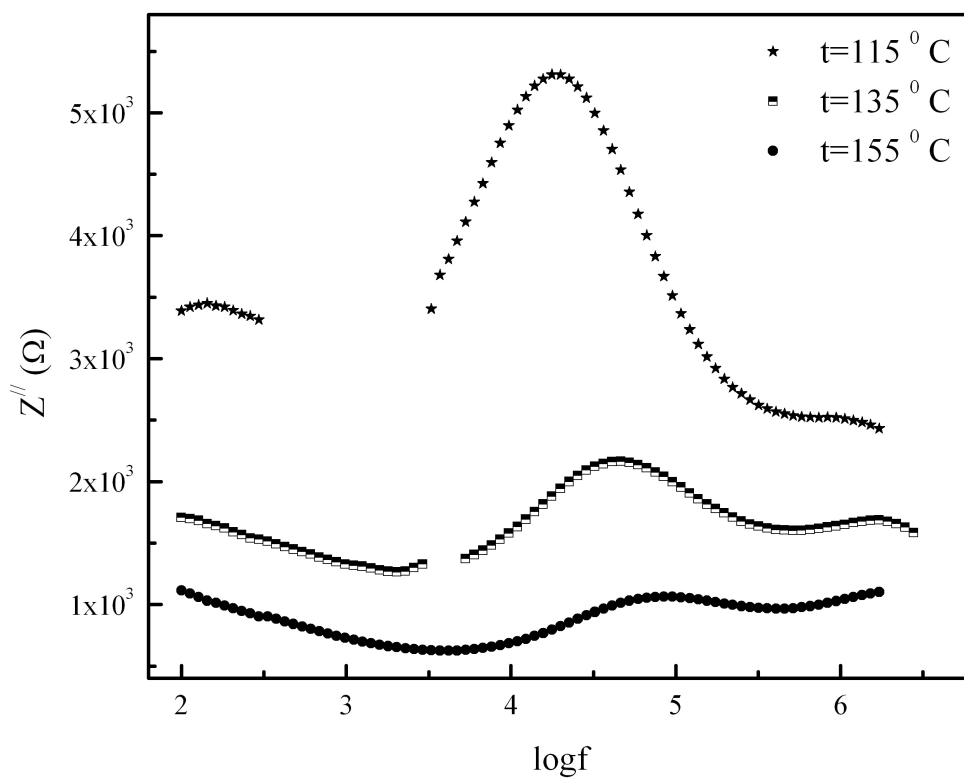
t [°C]	$\tau_1 = (R_1 \cdot A_1)^{\frac{1}{n_1}}$ [μs]	$\tau_2 = (R_2 \cdot A_2)^{\frac{1}{n_2}}$ [μs]	$\tau_3 = (R_3 \cdot A_3)^{\frac{1}{n_3}}$ [ms]	$\tau = 1/2\pi f_{max}$ [μs]
115	0.12	8.52	11.42	8.69
135	0.99	2.76	4.88	3.45
155	0.07	1.96	1.65	2.13

odstupanju od homogenosti u graničnim oblastima i kristalnim centrima. Vremena relaksacije sva tri uočena procesa (tabela 5.6 b) tipična su za staklo-keramičke materijale [214].

Kao što je već naglašeno, vreme relaksacije moguće je odrediti i na osnovu frekvencije f_m maksimuma krive frekventne zavisnosti imaginarnog dela impedanse. Odgovarajuće zavisnosti $Z'' = f(\log f)$ prikazane su na slikama 5.21 i 5.22. Pomeraj maksimuma Z'' ka većim frekvencijama u funkciji temperature, kao i smanjenje vrednosti Z''_{max} na višim temperaturama koji se uočavaju kod oba halkogenida posledica su smanjenja otpornosti, odnosno poluprovodničkog karaktera ovih materijala.



Slika 5.21. Frekventna zavisnost imaginarnog dela impedance za staklo $Bi_5(As_2S_3)_{95}$ na različitim temperaturama



Slika 5.22. Frekventna zavisnost imaginarnog dela impedance za sastav $Bi_7(As_2S_3)_{93}$ na višim temperaturama

Detekcija jednog pika na krivoj $Z'' = f(\log f)$ na svim odabranim temperaturama kod uzorka sa $x=5$ at.% Bi (slika 5.21) odgovara već utvrđenoj činjenici o postojanju jednog relaksacionog procesa. Međutim, i kod sastava sa maksimalnim udelom primesa (slika 5.22) takođe se jasno uočava samo jedan maksimum. On odgovara relaksacionom procesu koji je dominantan na odgovarajućim temperaturama, te je ovim postupkom moguće odrediti vremensku konstantu koja se odnosi na efekat graničnih površina matrica-kristalni centar. Ova činjenica istovremeno govori o značaju prikaza podataka u formi Nyquist-ovog plota i primeni tehnike impedansne spektroskopije u analizi transportnih karakteristika ispitivanog materijala, u smislu mogućnosti istovremene detekcije više različitih potencijalno prisutnih procesa koji doprinose polarizaciji.

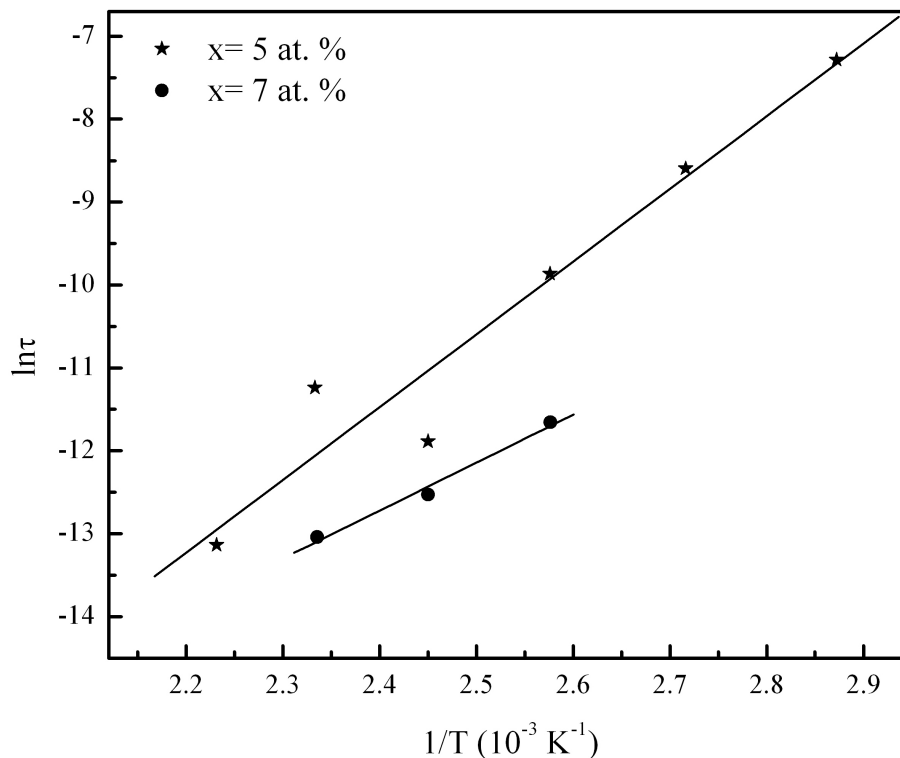
Vreme relaksacije određeno je prema relaciji:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (5.44)$$

Vrednosti parametra τ na odgovarajućim temperaturama prikazane su u tabelama 5.5 i 5.6.b. Treba istaći veliku podudarnost između vrednosti parametra τ dobijenih na ovaj način i modelovanjem eksperimentalnih podataka iz impedansnih spektara sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ i $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$. Linearnim fitovanjem zavisnosti $\ln \tau = f(1/T)$, u skladu sa Arrhenius-ovom jednačinom:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (5.45)$$

određene su i energije aktivacije E_a procesa relaksacije u ispitivanim staklima (slika 5.23).



Slika 5.23. Temperaturna zavisnost relaksacionog vremena za sastave iz sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

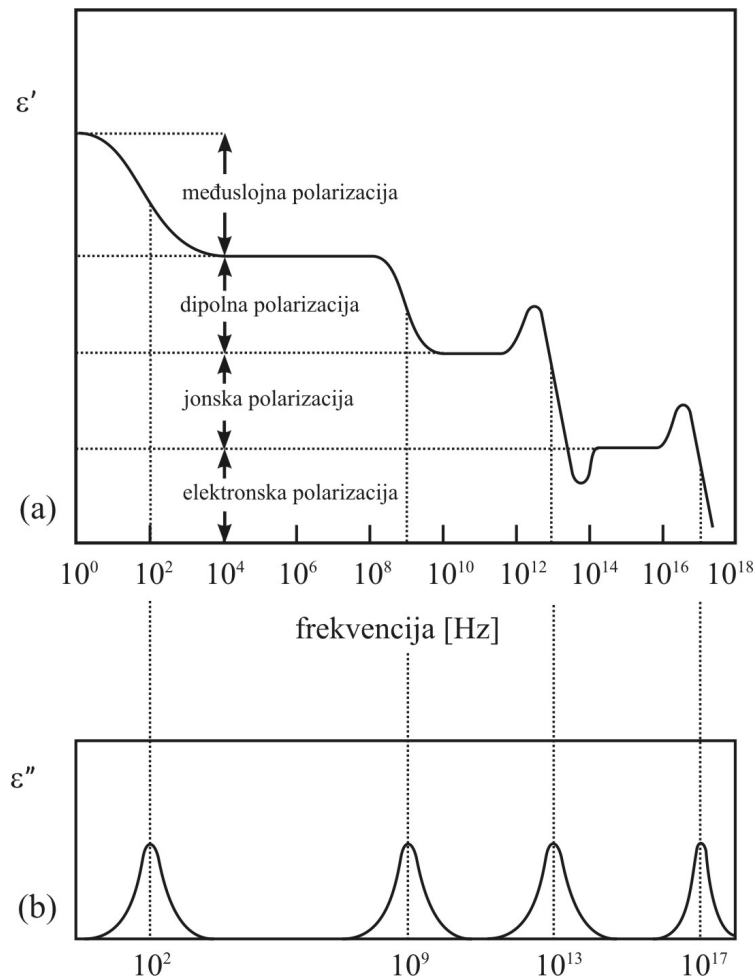
Za sastav $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ dobijena je vrednost $E_a = 0.76(8) \text{ eV}$, a za $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ $E_a = 0.50(6) \text{ eV}$ i vrlo dobro se slažu sa aktivacionim energijama DC provodljivosti (poglavlje 5.3, tabela 5.1). To znači da su mehanizmi provodljivosti i relaksacije u datom frekventnom opsegu istovetni.

Treba napomenuti da je za uzorak $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ ovde reč o procenjenoj vrednosti aktivacione energije, budući da je fitovanje zavisnosti $\ln \tau = f(1/T)$ izvršeno sa tri tačke.

5.8. Dielektrične osobine halkogenidnih stakala

U odeljku 5.4 naglašeno je da uvođenjem materijala, pa svakako i halkogenidnih stakala u jednosmerno ili naizmenično električno polje dolazi do indukovanja polarizacije. U zavisnosti od vrste strukturnih jedinica u materijalima i karaktera hemijskih veza među njima, kao i od frekvencije primenjenog spoljašnjeg polja, razlikuje se nekoliko tipova polarizacije (slika 5.24) [215].

Orijentaciona polarizacija karakteristična je samo za materijale sa polarnim molekulima odnosno kovalentnim vezama između strukturnih elemenata, gde postojeće



Slika 5.24. Promena a) dielektrične permitivnosti (ϵ') i b) faktora gubitaka (ϵ'') u funkciji frekvencije za odgovarajuće vrste polarizacionih mehanizama

permanente dipole spoljašnje električno polje delimično uređuje u toku vremenskog perioda reda veličine 10^{-9} s. Pod *deformacionom* polarizacijom podrazumeva se polarizacija nastala usled pomeraja centara nalektrisanja pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja. U zavisnosti od toga da li je smicanje centara nalektrisanja posledica deformacije atoma, jona ili molekula u dielektriku, razlikuju se *elektronska*, *atomska*, *jonska* i *molekulska* polarizacija. Elektronska polarizacija svojstvena je svim dielektricima i, za razliku od orijentacijske, nestaje po uklanjanju električnog polja u periodu reda veličine 10^{-16} s, pa se naziva i elastičnom. Jonski tip polarizacije karakterističan isključivo za dielektrike sa jonskom kristalnom strukturom. *Međuslojna* polarizacija tipična je za materijale sa velikim brojem strukturnih defekata i sastoji se u pomeranju slobodnih nosilaca nalektrisanja koji se skupljaju na ovakvim mestima. Vreme potrebno za ovaj vid preraspodele iznosi oko 10^{-2} s.

Pomenuti polarizacioni mehanizmi ne ispoljavaju se u istim frekventnim područjima (slika 5.24). Mehanizam elektronske polarizacije prisutan je u najširem delu frekventnog područja, sve do $f=10^{16}$ Hz, dok je jonska polarizacija karakteristična za mikrotalasno, infracrveno i vidljivo područje (do $f=10^{13}$ Hz). Dipolna orijentacijska polarizacija zastupljena u oblasti mikrotalasa (do $f=10^{10}$ Hz), a međuslojna u oblasti radiotalasa [216].

Ukupna polarizacija nekog materijala definiše se kao suma doprinosa svih mehanizama. Za halkogenidna stakla sa pretežno kovalentnim vezama između strukturnih jedinica dominirajući mehanizmi su dipolna i elektronska polarizacija. No, imajući u vidu frekventni opseg u kojem su vršena merenja, moguće je očekivati registrovanje efekata međuslojne i dipolne polarizacije.

Kao posledica kašnjenja u preorijentaciji dipola u promenljivom električnom polju javljaju se dielektrični gubici, koji se uobičajeno opisuju preko tangensa dielektričnih gubitaka ($\text{tg}\delta$). Naime, ako se uvede pojam kompleksne relativne dielektrične propustljivosti kao:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (5.46 \text{ a})$$

onda je:

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5.46 \text{ b})$$

Realni deo ε' u izrazu (5.46 a) je veličina koja se vezuje za maksimalnu energiju potencijalno uskladištenu u materijalu, a imaginarni deo ε'' ukazuje na energiju koju je potrebno utrošiti na uređenje dipola. Dakle, $\text{tg}\delta$ određuje sposobnost apsorpcije energije spoljašnjeg električnog polja. Iako se prednost definicije tangensa dielektričnih gubitaka preko veličina ε' i ε'' sastoji u nezavisnosti od geometrije uzorka materijala, njena važnost je ipak opšteg karaktera jer temperaturno-frekventno ponašanje veličine $\text{tg}\delta$ ne odražava direktno (kao komponente dielektrične propustljivosti) ponašanje materijala u električnom polju.

Analiza dielektričnih svojstava uzoraka podrazumeva snimanje disperzionih krivih dielektrične konstante ϵ' i faktora gubitaka ϵ'' – parametara koje je moguće odrediti merenjem frekventno-temperatureske zavisnosti električnih veličina.

Kao što je već objašnjeno u poglavljima 5.6, i 5.7, šema ekvivalentnog strujnog kola koja se koristi za opis dielektričnih gubitaka halkogenidnih stakala predstavlja paralelnu veza termogenog otpornika i kondenzatora (ili disperzivnog kapacitivnog elementa CPE). Usled prednjačenja struje u kondenzatoru za naponom, javljaju se aktivna i reaktivna komponenta struje koje ujedno opisuju gubitak energije halkogenidnog dielektrika na preorijentaciju dipola.

Ukupnu struju koja protiče kroz dielektrik smešten u naizmenično električno polje čine tri komponente: kapacitivna struja (koja fazno prednjači za naponom), zaostala ili prava struja provođenja i apsorbovana struju i_{abs} koja se javlja kao posledica uspostavljanja odgovarajućeg mehanizma polarizacije [217].

Po pravilu, dielektrični gubici rastu sa temperaturom. Naime, provodni gubici, odnosno gubici usled Joule-ovog efekta značajno rastu u funkciji temperature jer se pritom povećava električna provodljivost dielektričnog materijala. Ovaj tip gubitaka se javlja i u stacionarnim i vremenski promenljivim električnim poljima i praktično je nezavisan od frekvencije primenjenog polja. Dielektrični gubici ispoljavaju se u materijalima za koje je karakteristična orijentaciona polarizacija kao i u nekim materijalima sa jonskom polarizacijom. Spoljašnje električno polje narušava termičko kretanje atoma ili molekula što dovodi do dodatnog zagrevanja dielektrika. Ovi gubici ispoljavaju maksimum na odgovarajućoj temperaturi koja je specifična za dati dielektrik.

5.8.1. Rezultati merenja dielektričnih osobina stakala sistema Bi–As₂S₃

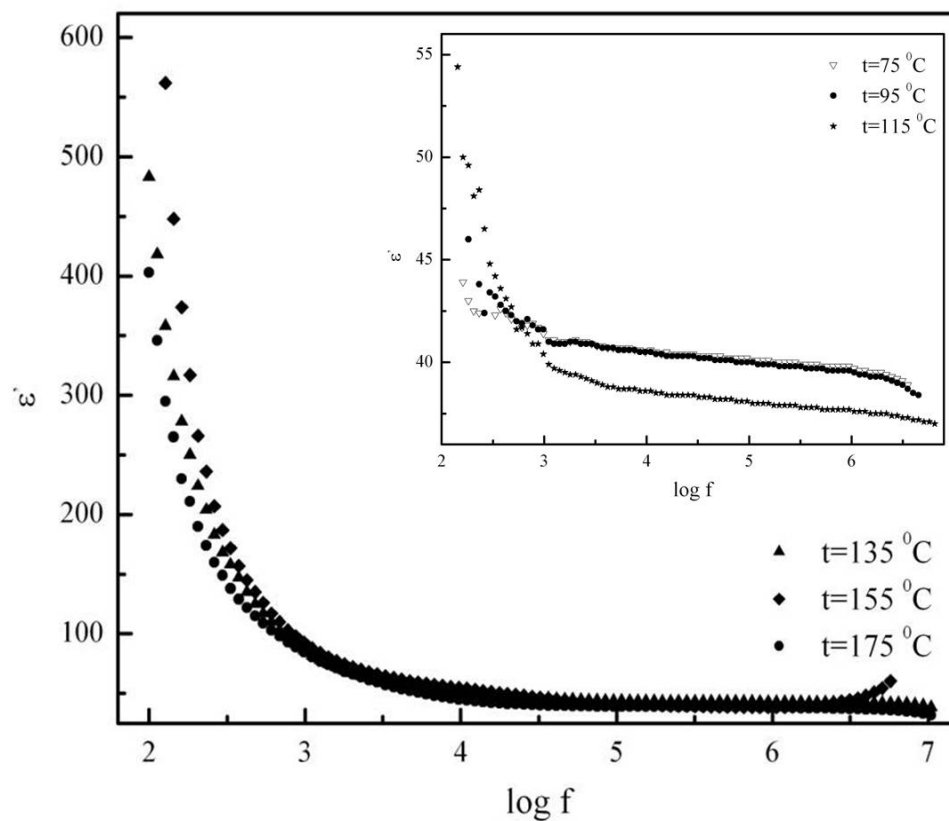
Na osnovu parametara R_p i C_p sistema uzorak-držać od dva paralelno vezana kondenzatora, od kojih je jedan sa ispitivanim materijalom a drugi sa vazduhom između ploča, izmerenih na 4149A Impedance/Phase Gain Analyzer instrumentu (slika 5.9), dielektrična propustljivost i faktor gubitaka stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x} određeni su prema sledećim relacijama:

$$\epsilon' = \frac{C_p}{C_0} \quad (5.47)$$

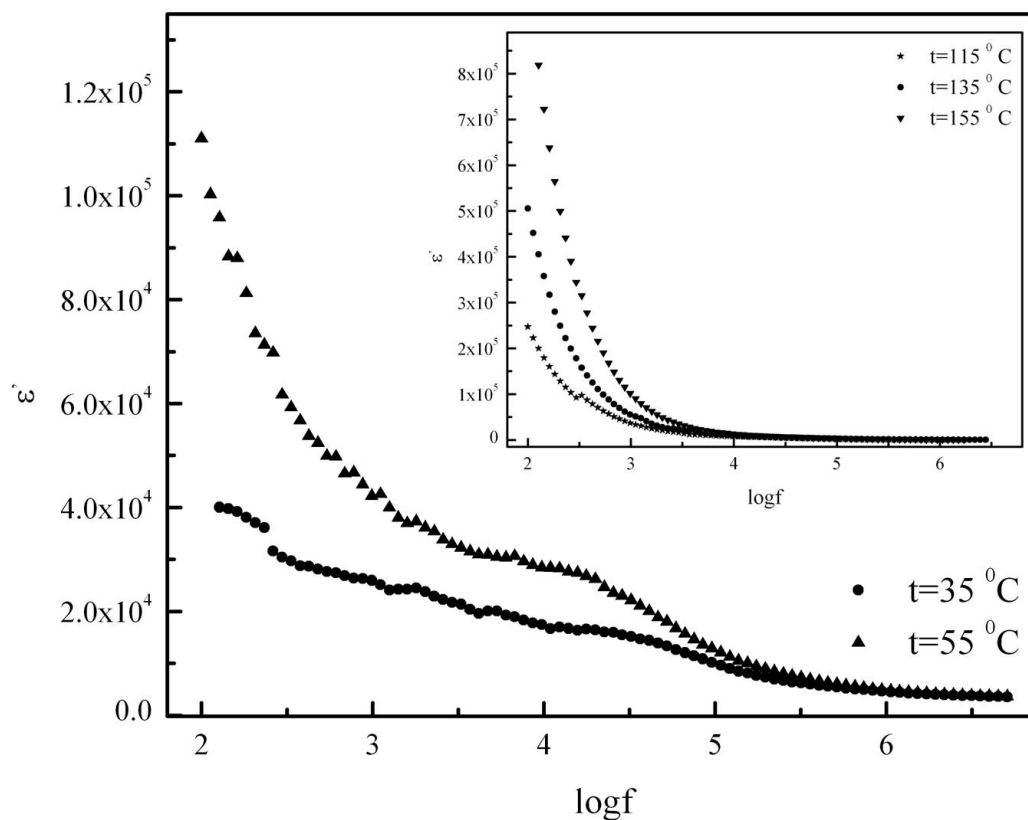
$$\epsilon'' = \frac{1}{R_p \omega C_0} \quad (5.48)$$

Frekventne zavisnosti dielektrične konstante ϵ' na različitim temperaturama za sastave sa $x=5$ i 7 at.% Bi prikazane su na slikama 5.25 i 5.26.

Za oba uzorka karakterističan je trend značajnog smanjenja vrednosti dielektrične konstante u funkciji frekvencije. Takođe je moguće uočiti konvergentnost u ponašanju ove dielektrične veličine (u smislu njene tendencije ka konstantnoj vrednosti) na višim frekvencijama kada učestalost preskoka elektrona ne može ispratiti brzu promenu primenjenog spo-



Slika 5.25. Frekventna zavisnost dielektrične konstante stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$ na različitim temperaturama

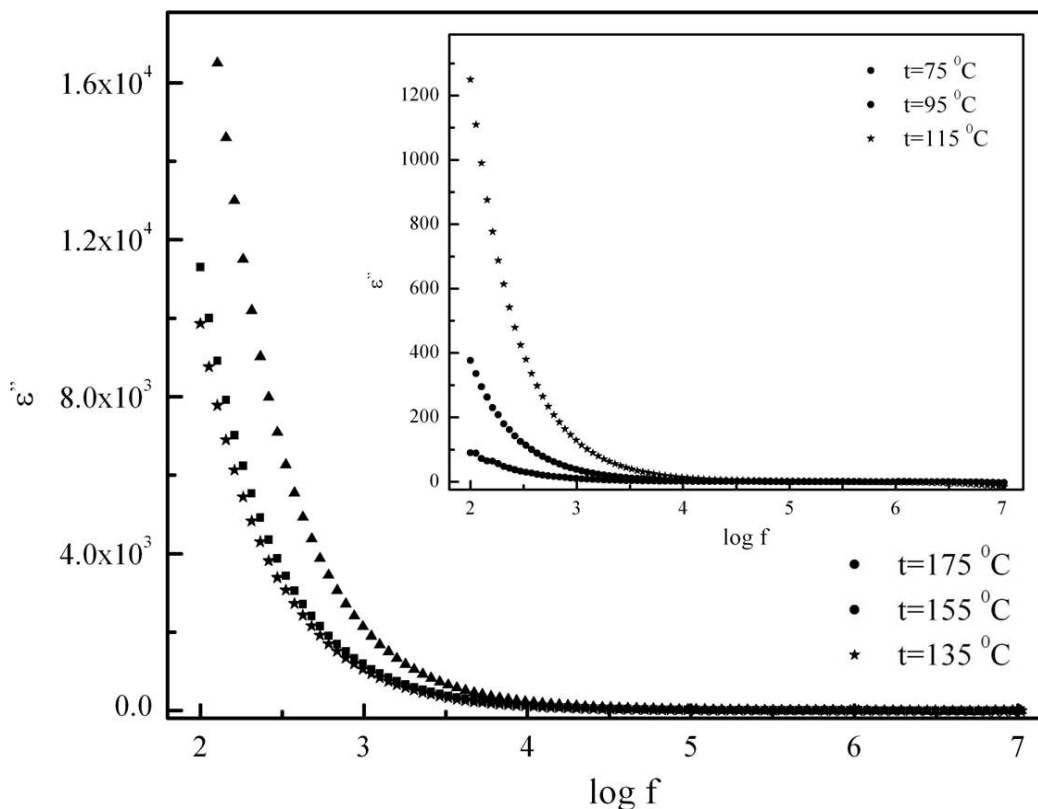


Slika 5.26. Frekventna zavisnost dielektrične konstante sastava $Bi_7(As_2S_3)_{93}$ na različitim temperaturama

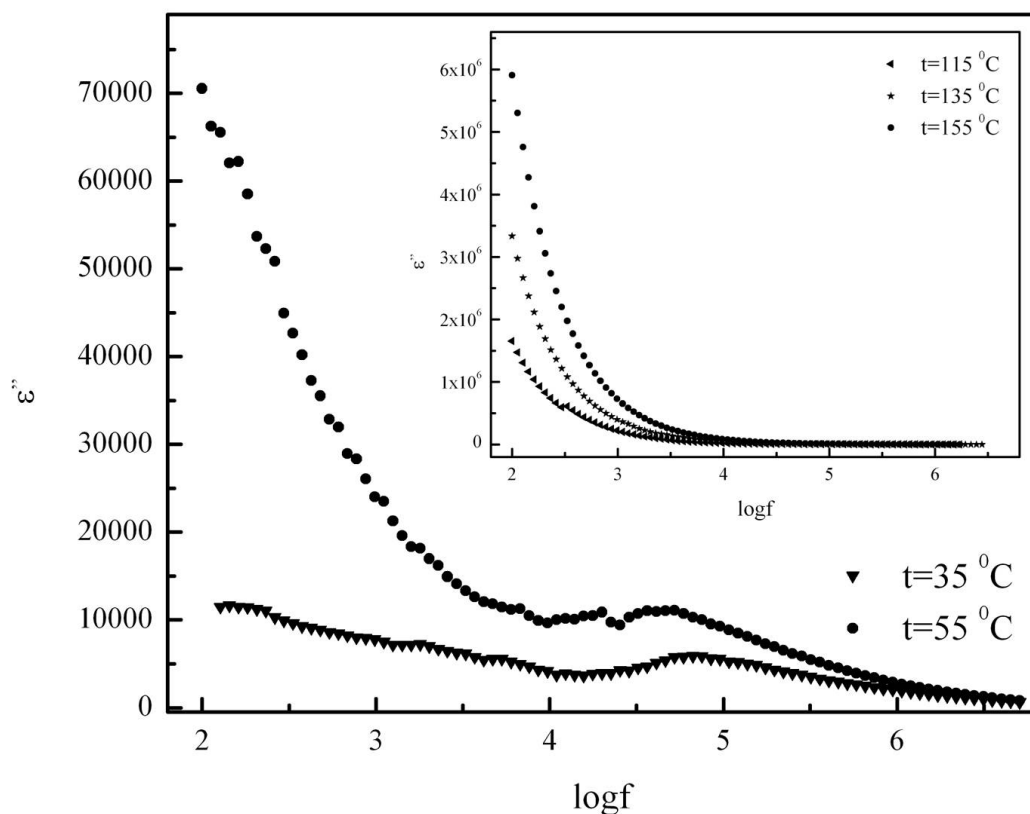
ljašnjeg polja, nezavisno od temperature merenja. Disperzija dielektrične konstante ukazuje na dominaciju mehanizma orijentacione polarizacije budući da je za njegovo uspostavljanje potrebno više vremena nego u slučaju elektronskog ili jonskog mehanizma. Temperaturna zavisnost ovog parametra objašnjava se činjenicom da je orijentaciona polarizacija povezana sa termičkim kretanjem molekula, odnosno da je orijentacija dipola intenzivnija i olakšana ukoliko je veća termička energija molekula.

Imajući u vidu da su na DSC krivoj sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ (poglavlje 3, slika 3.14) konstatovana dva kristalizaciona procesa i da su na rendenogramu ovog uzorka, odgrejanog do onet temperature kristalizacije (poglavlje 2, slika 2.4) identifikovani pikovi koji su pripisani strukturnim jedinica tipa Bi_2S_3 i As , moguće je pretpostaviti činjenicu o postojanju molekularne fazne separacije. Takođe su termogravimetrijska merenja ovog uzorka (poglavlje 3.6) pokazala da tokom termičkog tretmana dolazi do disocijacije određenog broja molekula matrice koje ima za posledicu izdvajanje elementarnog arsena. U tom smislu, značajno povećanje dielektrične propustljivosti sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ na višim temperaturama (za red veličine) moglo bi se tumačiti postojanjem dveju vrsta dipola, odnosno o indukovanju Bi_2S_3 i As klastera, dispergovanih u matrici As_2S_3 .

U skladu sa rezultatima IS analize (poglavlje 5.7), značajno veća dielektrična propustljivost sastava sa maksimalnim sadržajem Bi može se tumačiti obrazovanjem velikih dipola usled nagomilavanja nosilaca naelektrisanja na graničnim površinama matricakristalni centar i na samim kristalnim centrima, odnosno međuslojnom polarizacijom. Polarizacija uspostavljena na ovaj način manifestuje se u visokoj vrednosti dielektrične



Slika 5.27. Frekventna zavisnost faktora gubitaka stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ na različitim temperaturama



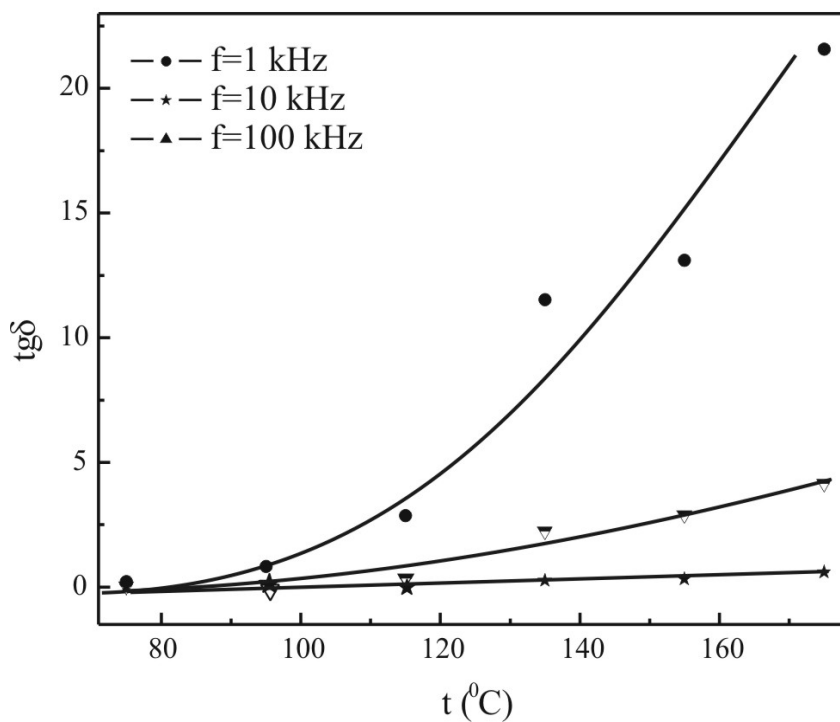
Slika 5.28. Frekventna zavisnost faktora gubitaka sastava $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ na različitim temperaturama

konstante i dielektričnih gubitaka na niskim frekvencijama, a koji se značajno smanjuju sa povećanjem frekvencije [218-220]. Na višim frekvencijama dominantan je efekat matrice što onda rezultira i smanjenjem dielektrične konstante [221].

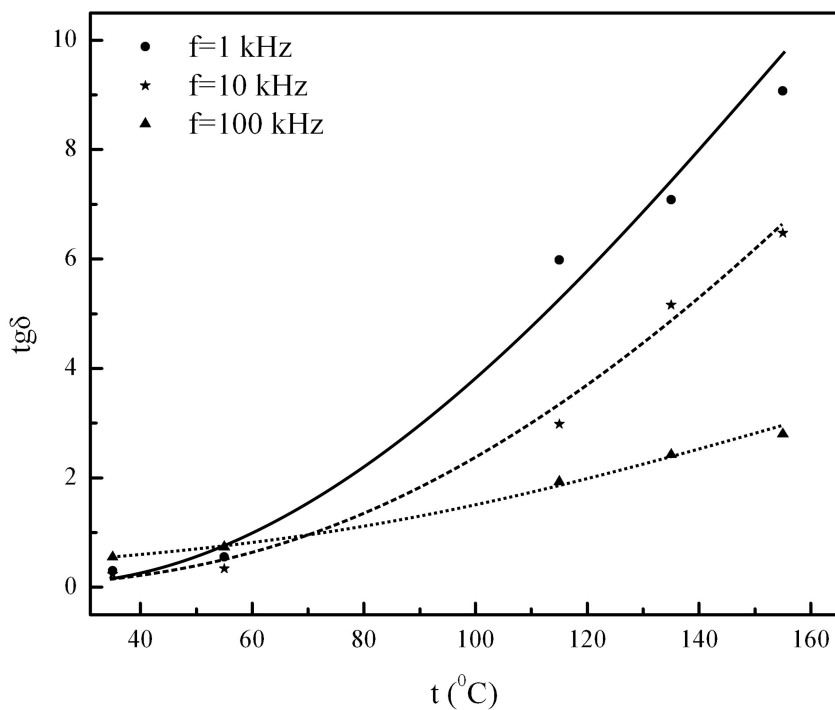
Frekventna zavisnost imaginarnog dela dielektrične propustljivosti ispitivanih materijala na različitim temperaturama prikazana je na slikama 5.27 i 5.28.

U merenom intervalu frekvencija vrednost faktora gubitaka ϵ'' kod oba uzorka značajno raste sa temperaturom. Ovakvo ponašanje generalno se objašnjava činjenicom da je na većim temperaturama, usled povećanja kinetičke energije, otežana orijentacija dipola u smeru promene polja, a što je manji stepen orijentacije dipola potrebna je veća energija za savlađivanje otpora viskozne sredine. S druge strane, povećanje vrednosti parametra ϵ'' za nekoliko redova veličine na niskim frekvencijama kod uzorka sa 7 at.% Bi pripisuje se dominaciji polarizacije na graničnim površinama (amorfna matrica-kristalni centri) i time dužim kanalima provodljivosti.

Izostanak maksimuma na temperaturskim zavisnostima tangensa gubitaka (slike 5.29 i 5.30), kao i značajan porast veličine $\text{tg}\delta$ u funkciji temperature ukazuje na zaključak da se u ispitivanim materijalima gubici javljaju prvenstveno usled provodnog mehanizma, odnosno Džulovog efekta.



Slika 5.29. Temperaturna zavisnost $\text{tg}\delta$ za staklo $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$



Slika 5.30. Temperaturna zavisnost $\text{tg}\delta$ za sastav $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$

6. OPTIČKE I SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE HALKOGENIDNIH STAKALA

6.1. Značaj izučavanja optičkih i spektralnih karakteristika halkogenidnih stakala

Kao što je već naglašeno u poglavlju 5, da bi se razumela priroda elektronskih procesa u amorfnim poluprovodničkim materijalima neophodno je poznavati njihov energetski spektar, mehanizme transportnih procesa i proces interakcije elektromagnetnog zračenja sa strukturnim konstituentima.

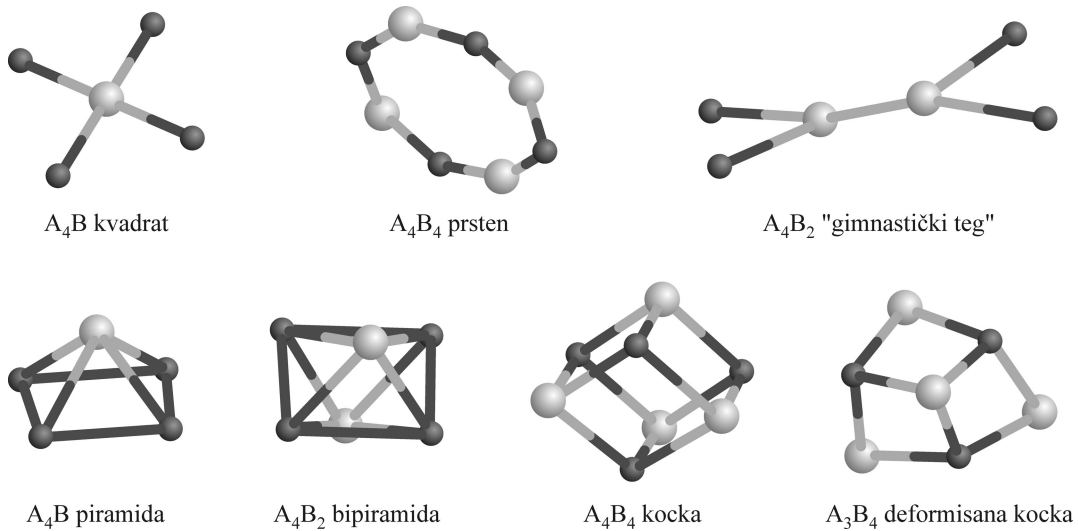
Izučavanje provodljivosti halkogenidnih stakala u stacionarnom i naizmeničnom režimu proticanja struje daje uvid u njihovu elektronsku sliku, a sa ispitivanjem optičkih karakteristika kompletira se znanje o rasporedu, broju i vrsti elektronskih stanja u posmatranom materijalu. Od naročitog interesa je izučavanje optičkih fenomena u blizini apsorpcione ivice, budući da je njen položaj određen sastavom stakla a takođe i spoljašnjim faktorima poput dejstva električnog ili magnetnog polja, optičkog zračenja, termičkog tretmana itd. [222, 223]. Zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji optoelektronskih i elektrofizičkih osobina kao i mogućnosti indukovanja strukturnih promena varijacijom masenih udela konstituenata ili parametara tehnološkog postupka sinteze, halkogenidna poluprovodnička stakla nalaze širok spektar primene u uređajima u bliskoj i srednjoj IR spektralnoj oblasti.

Činjenica da su halkogenidna stakla prazračnija u većem opsegu IR oblasti spektra od npr. silikatnih i fluoridnih stakala obezbeđuje im raznolikost primene u civilnim, medicinskim i vojnim oblastima, a koju je uslovno moguće podeliti na pasivnu i aktivnu primenu. Pod pasivnom primenom halkogenidnih stakala podrazumeva se upotreba ovih materijala u ulozu svetlosnih kanala bez izmene optičkih karakteristika. Aktivna primena amorfnih halkogenida uključuje modifikaciju inicijalnog svetlosnog talasa procesima rasejanja, apsorpcije i refleksije u vlaknu [224].

U amorfnim halkogenidima uočene su različite vrste fotoindukovanih strukturnih ili fizičko-hemijskih promena poput: fotokristalizacije, fotopolimerizacije, fotodekompozicije, fotoindukovanih morfoloških promena [225, 226] i promena u lokalnoj atomskoj konfiguraciji [1, 227, 228]. Pomenute pojave povezane su sa značajnim promenama u vrednostima optičkih parametara i sa pomeranjem apsorpcione ivice [222, 229, 230] što omogućava primenu ovih materijala u proizvodnji velikog broja optičkih uređaja, a eksperimentalno određivanje ovih parametara suštinskim za njihovu analizu.

Stakla sistema As-S predstavljaju materijale koji bi se kao optički mediji mogli koristiti za preparaciju različitih elemenata u optoelektronici, integralnoj optici, laserskoj tehnologiji, holografiji, u postupku zapisa optičkih informacija i sl. [231-234]. Legiranjem ovih stakala primesnim atomima, kao što je Bi, obezbeđuje se dodatno poboljšanje nekih fizičkih karakteristika poput povećanja provodljivosti, indukovanja prekidačkih efekata i slično [15, 235].

Širina optičkog procepa E_g jedan je od osnovnih parametara koji je povezan sa kohezivnom energijom sistema. Vezivanje strukturnih jedinica u amorfim materijalima statističkog je karaktera (slika 6.1), te se, u tom smislu, razmatra kohezivna energija koja oslikava prosečnu jačinu veze za ispitivani sastav, a što istovremeno omogućava određivanje broja mogućih veza i njihov karakter. Naime, intenzitet međumolekulske interakcije utiče na širinu energetskih stanja u valentnoj zoni, što izučavanje raspodele strukturnih elemenata (klastera) čini neophodnim za sagledavanje šire slike o optičkim karakteristikama halkogenidnih stakala. S obzirom na definiciju amornog stanja kao strukturno i geometrijski neuređenog, u mreži arsen-sulfidnog stakla osim energetski najpovoljnijih (a to podrazumeva i najzastupljenijih) piramidalnih strukturnih jedinica tipa $As_{1/2}S_{3/2}$ i $As-S-As$ mostovnih veza, moguće je prisustvo i klastera tipa As_4S_4 (u tetraedarskoj, prstenastoj ili realgarskoj formi), As_2S_5 , As_2S_6 , AsS_3 , kao i homopolarnih veza tipa $As-As$. To nameće neophodnost poznavanja mikrostrukture posmatranog materijala, a jedna od eksperimentalnih tehnika koja omogućava sticanje ovakvih informacija je Raman spektroskopija.



Slika 6.1. Geometrijski prikaz različitih klastera bez ulaženja u detalje elektronske strukture

Širina optičkog procepa halkogenidnih stakala određuje se prema, u praksi, dva najčešće korišćena postupka. Prvi je Stuke-ov metod [236], koji se zasniva na činjenici da zabranjenoj zoni po pokretljivosti kod mnogih amornih poluprovodnika odgovara energija fotona za koju koeficijent optičke apsorpcije α dostiže vrednost reda veličine 10^4 cm^{-1} . Uzimajući u obzir temperaturnu zavisnost procepa, za položaj praga pokretljivosti kod mnogih materijala uzima se energija koja odgovara koeficijentu apsorpcije reda 10^3 cm^{-1} . Drugi metod za određivanje širine optički zabranjene zone je postupak ekstrapolacije linearnog dela krive $\alpha = f(h\nu)$. Treba istaći da se ovo smatra grubim pristupom i da su tako dobijene vrednosti po pravilu manje od širine procepa po pokretljivosti za 0.1 do 0.2 eV [12, 237]. Ukoliko je vrednost apsorpcionog koeficijenta ispitivanog materijala dovoljno velika, koristi se metod Stuke-a. Kada to nije slučaj, vrši se ekstrapolacija zajedničkog linearnog dela za različite debljine uzorka. Direktno izračunavanje koeficijenta apsorpcije na osnovu

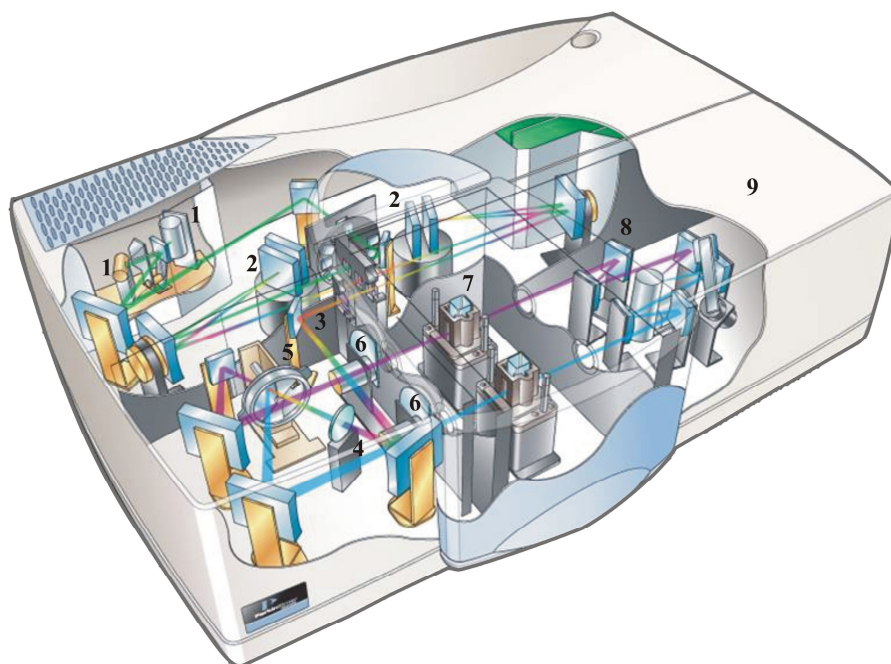
transparentnije moguće je samo uz određenu aproksimaciju. Odgovarajuća korekcija može se izvršiti na osnovu parametara disperzione analize indeksa prelamanja.

6.2. Spektri transparentnije i apsorpcije stakala sistema Bi-As₂S₃

Za potrebe snimanja spektara transparentnije odabrani uzorci stakala ispitivanog sistema mehanički su obrađeni abrazivnim prahovima različite krupnoće do forme planparalelnih pločica, a potom polirani do visokog sjaja. U seriji sukcesivnih merenja, pločice su stanjivane od početne debljine približno 1 mm pa sve do debljine 0.3 mm, odnosno do debljine koja omogućava mehaničko očuvanje uzoraka. Spektri transparentnije snimani su na uređaju NIR Perkin-Elmer spektrofotometru, model LAMBDA-950. Skica uređaja ilustrovana je na slici 6.2. Snimanje je vršeno u intervalu talasnih dužina 400–2500 nm.

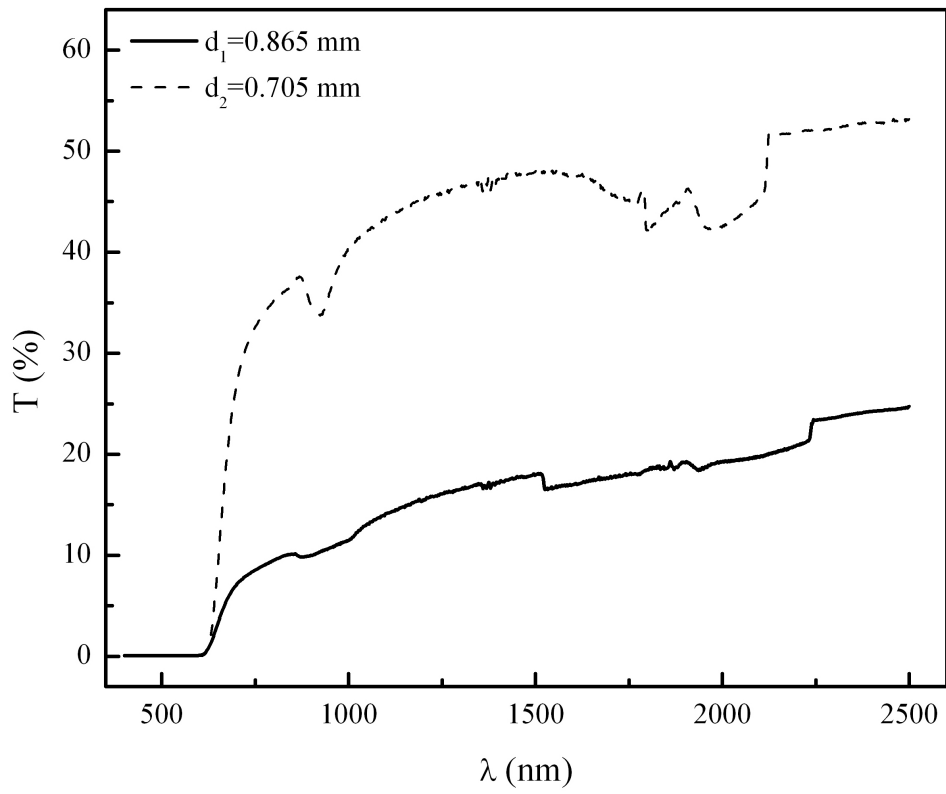
Dobijeni spektri za stakla sa $x=1.5, 3$ i 5 at.% Bi pri različitim debljinama uzoraka prikazani su na slikama 6.3-6.5. Uzorci stakla sa maksimalnim sadržajem Bi pokazali su se neprozračnim u ispitivanom spektralnom području.

Dobijeni rezultati ukazuju na značajan porast transparentnosti ispitivanih uzoraka sa smanjenjem debljine i na relativno visoku vrednost transparentnije na minimalnim debljinama. Skok na oko 900 nm, koji je naročito primetan na spektrima transparentnije uzoraka sa $x=1.5$ i 3 at.% Bi posledica je zamene PbS detektora na Si detektorom. Posmatrajući procentualne vrednosti za istu debljinu različitih sastava, može se zaključiti da se legiranje arsen-sulfidne matrice atomima Bi odražava na izvesno smanjenje ove optičke veličine.

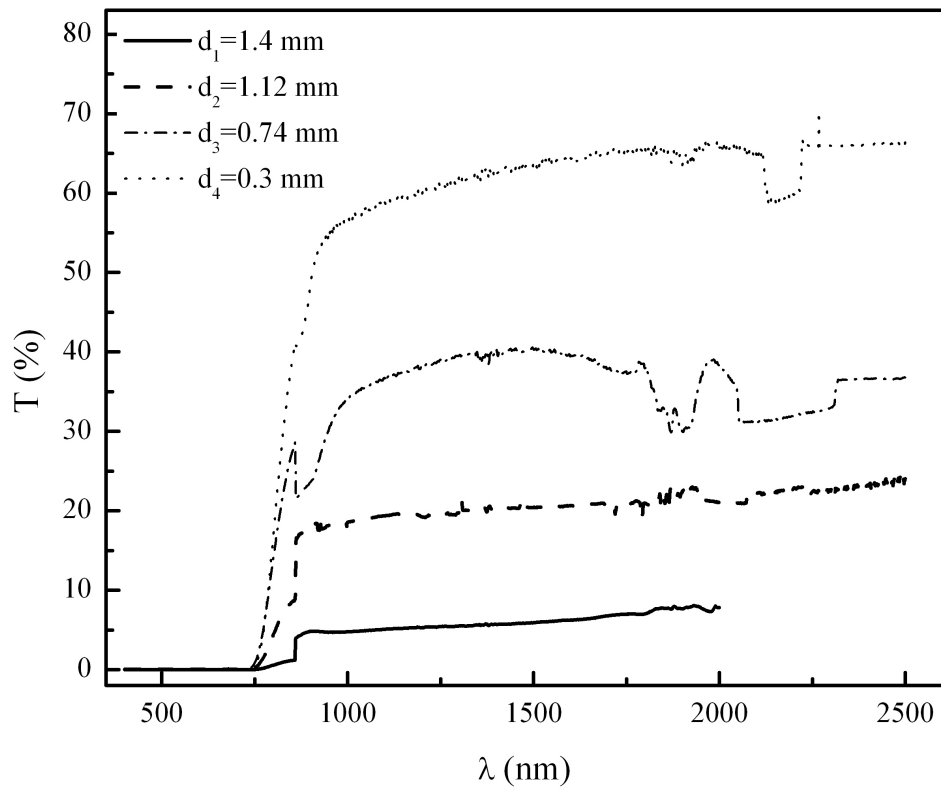


Slika 6.2. Šematski prikaz uređaja LAMBDA 950:

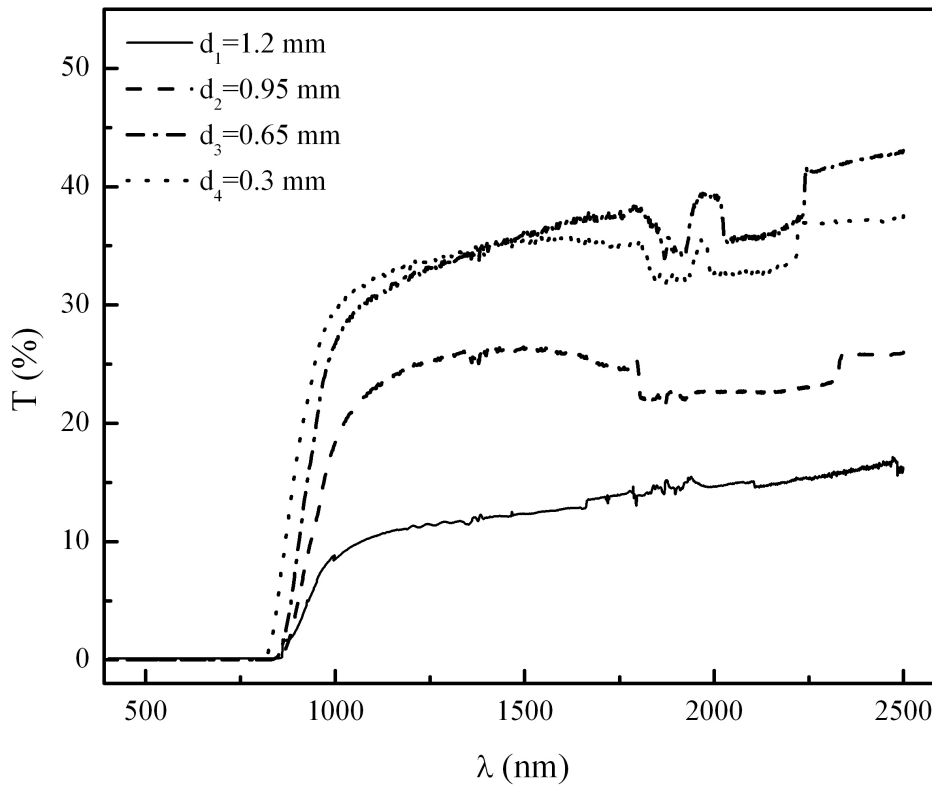
1 – deuterijumska i halogenska lampa, 2 – dvostruki holografski monohromatori, 3 – regulator širine svetlosnog zraka, 4 – depolarizator zraka, 5 – prekidač, 6 – atenuator referentnog zraka i zraka kroz uzorak, 7 – kućište za uzorak, 8 – visokosenzitivni fotomultiplikator i PbS detektor, 9 – prostor za refleksionu ćeliju



Slika 6.3. Spektar transparentnosti stakla $Bi_{1.5}(As_2S_3)_{98.5}$



Slika 6.4. Spektar transparentnosti stakla $Bi_3(As_2S_3)_{97}$



Slika 6.5. Spektar transparenćije stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

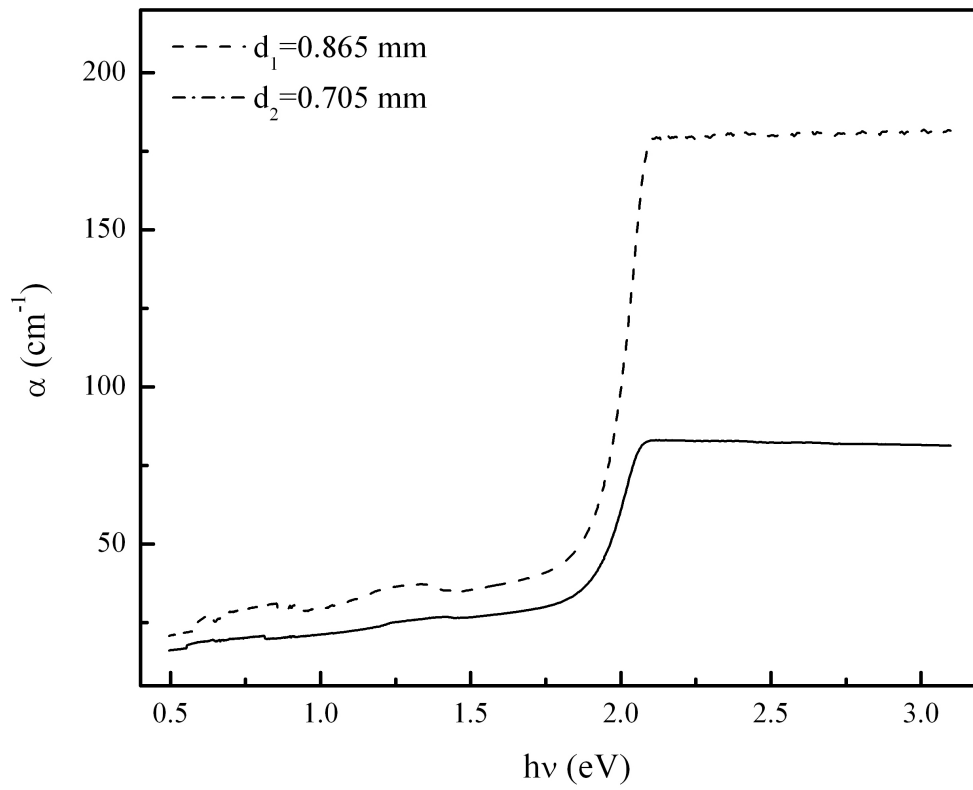
Na prikazanim spektrima takođe se zapaža pomak apsorpcionog kraja, kao posledica sastava stakla. Efekat se manifestuje u pomeranju oblasti transparenćije u pravcu dugotalasnog dela spektra sa povećanjem učešća Bi. Kratkotalasna granica uzorka sa najmanjim udelom Bi je $\lambda_g=627$ nm, za uzorak sa $x=3$ at.% Bi ona iznosi $\lambda_g=750$ nm, a kod uzorka sa $x=5$ at.% Bi je pomerena do na $\lambda_g=850$ nm.

Koeficijenti apsorpcije stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ procenjeni su na osnovu podataka za transparenćiju i debljinu uzorka prema relaciji:

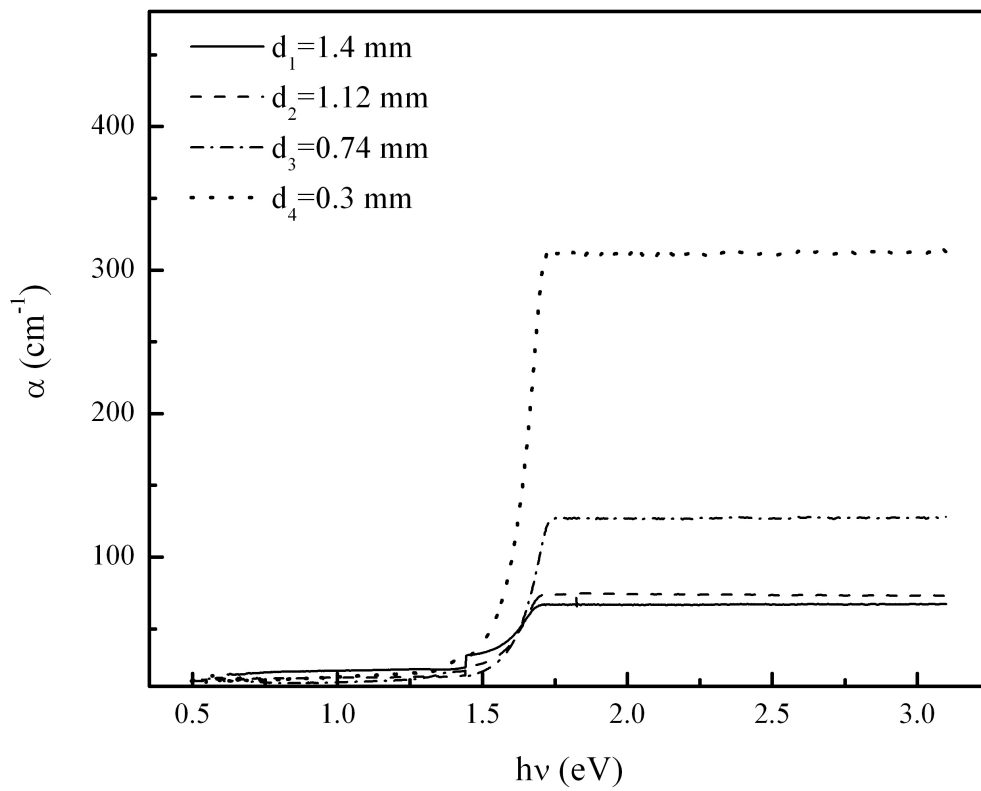
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (6.1)$$

Disperzione krive apsorpcionih koeficijenata prikazane su na slikama 6.6-6.8. Kod sva tri ispitivana sastava pri minimalno postignutim debljinama maksimalna vrednost prikazanog parametra je reda veličine 10^2-10^3 cm^{-1} , što ukazuje na to da eksperimentalno detektovani prelazi nalaze u oblasti tzv. Urbach-ovog eksponencijalnog repa, odnosno da predstavljaju prelaze elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja [238].

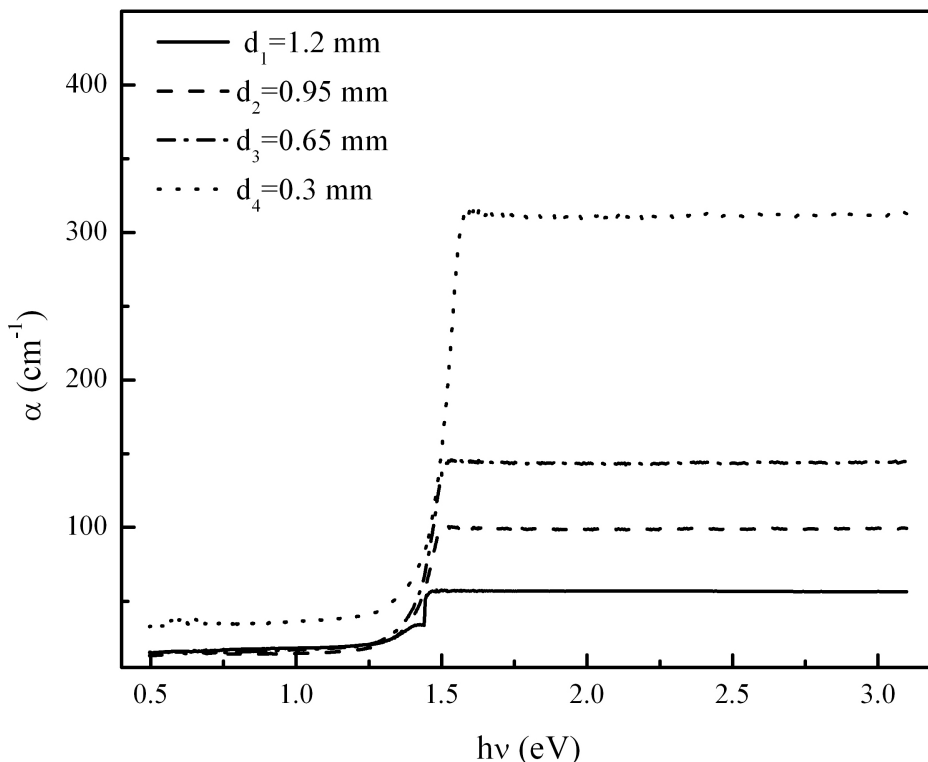
Procena veličine E_g za stakla ispitivanog sistema vršena je na osnovu postupka ekstrapolacije linearnog dela krive $\alpha=f(hv)$ do preseka sa apscisom (tabela 6.1, veličina E_g). Takođe se može uočiti da kod uzorka $Bi_{1.5}(As_2S_3)_{98.5}$ i $Bi_3(As_2S_3)_{97}$ pri minimalno dostignutim debljinama dolazi do pomeraja linearnog dela krive $\alpha=f(hv)$ ka manjim energijama. Zbog toga je, u cilju utvrđivanja tačnosti procene vrednosti parametra E_g , kod sastava sa $x=3$



Slika 6.6. Apsorpcioni koeficijent stakla $\text{Bi}_{1.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{98.5}$



Slika 6.7. Apsorpcioni koeficijent stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$



Slika 6.8. Apsorpcioni koeficijent stakla $Bi_5(As_2S_3)_{95}$

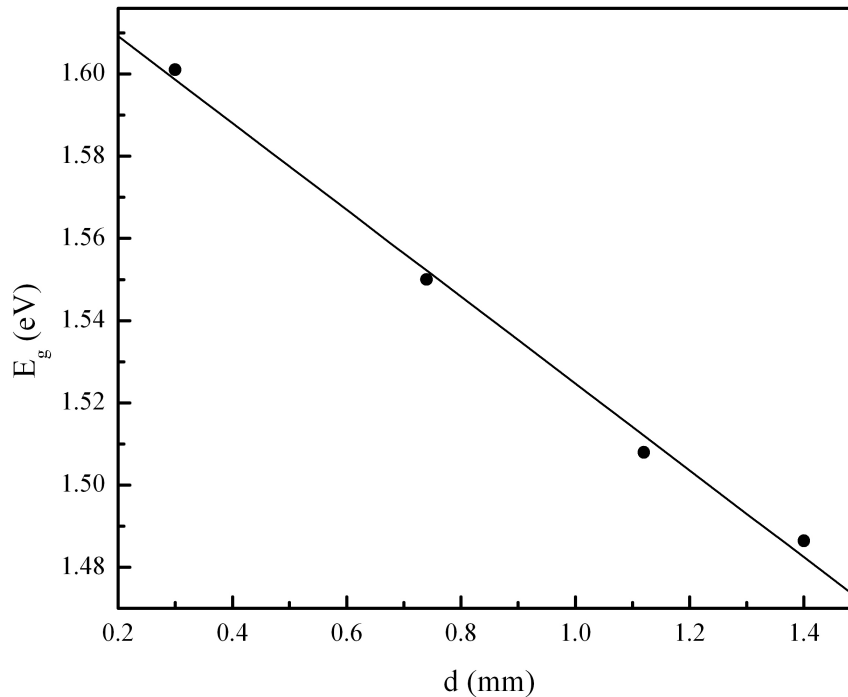
i 5 at.% Bi primenjen i postupak određivanja širine optički zabranjene zone linearnim fitovanjem funkcije $E_g=f(hv)$ (tabela 6.1, veličina E_g^*). Za vrednost optičkog procepa u tom slučaju uzima se ona vrednosti koja odgovara nultoj debljini uzorka (slika 6.9).

Tabela 6.1. Vrednosti širine optički zabranjene zone i repova lokalizovanih stanja

x [at. %]	E_g [eV]	E_g^* [eV]	E_e [meV]
1.5	1.88 (4)	—	144.3(7)
3	1.50 (3)	1.63(6)	90.5(2)
5	1.43(2)	1.45 (2)	86.7(2)

S obzirom na da je trend ponašanja veličine E_g u funkciji udela primesnih atoma istovetan, odnosno opadajućeg karaktera prema oba ova postupka, moguće je bilo koji od njih smatrati dovoljno pouzdanim za procenu širine optičkog procepa.

Poređenjem sa širinom optički zabranjene zone stakla As_2S_3 koja iznosi 2.35–2.4 eV [239], zaključuje se da se ovaj parametar u funkciji sadržaja primesnih atoma Bi u značajnoj meri smanjuje. Na to su takođe ukazala i merenja provodljivosti u jednosmernom režimu (poglavlje 5). Efekat većeg pomeraja apsorpcione ivice ka manjim energijama kao posledica dopiranja As_2S_3 matrice primesnih atomima iz V grupe periodnog sistema objašnjava se povećanjem dužina veza As–S, iako u samoj strukturi stakla ne dolazi do značajnijih promena.



Slika 6.9. Zavisnost E_g od debljine uzorka stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$

Smanjenje širine optičkog procepa sa uvođenjem Bi u amorfnu matricu primećeno je i kod drugih halkogenidnih stakala [16, 240]. Ono se, prema modelu Davis i Mott-a [12], tumači zavisnošću širine lokalizovanih stanja u blizini ivice pokretljivosti od stepena neuređenosti i defekata. Nezasićene veze u amorfim materijalima, koje nastaju kao posledica favorizovanog kombinovanja atoma različite vrste (poglavlje 1) (a što je u skladu sa kriterijumom Bicerano-a i Ovshinsky-og [174]), odgovorne su za formiranje defekata odnosno novih lokalizovanih stanja u energetskom spektru stakala.

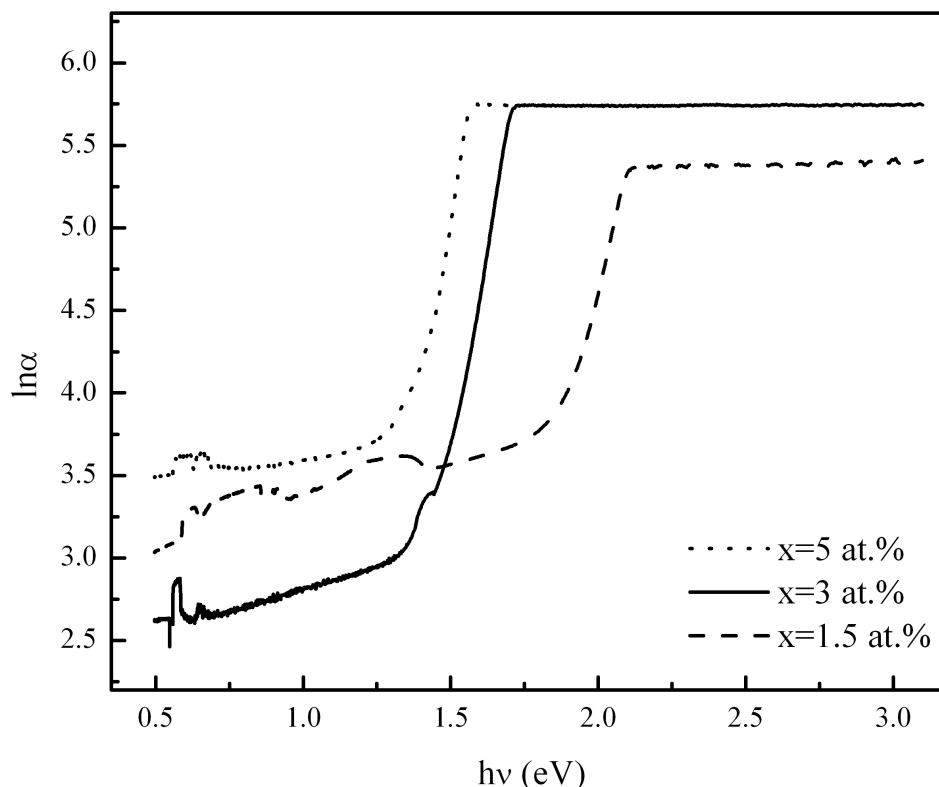
Fitovanjem linearnog dela zavisnosti $\ln \alpha = f(h\nu)$, pri čemu su za vrednosti apsorpcijskog koeficijenta uzete su one koje odgovaraju minimalno dostignutim debljinama uzoraka, određen je tzv. Urbach-ov nagib E_e [241] prema relaciji:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{\hbar\omega}{E_e} \quad (6.2)$$

čime je omogućena procena širine repova lokalizovanih stanja u procepu, odnosno stepen neuređenosti strukture.

Postupak određivanja Urbach-ovog nagiba kod ispitivanih stakala ilustrovan je na slici 6.10. Nešto veći nagib linearnog dela zavisnosti $\ln \alpha = f(h\nu)$ primećuje se kod uzorka sa minimalnim sadržajem Bi dok se nagibi kod druga dva sastava neznatno razlikuju. Na to ukazuju i kalkulisane vrednosti parametra E_e , prikazane su u tabeli 6.1.

S obzirom da vrednost parametra E_e u staklu sastava As_2S_3 iznosi 81 meV [16], najveći efekat povećanja neuređenosti usled indukovanja novih defektnih stanja sistema Bi–As–S ispoljava se upravo za minimalan sadržaj primesnih atoma. To je u skladu sa

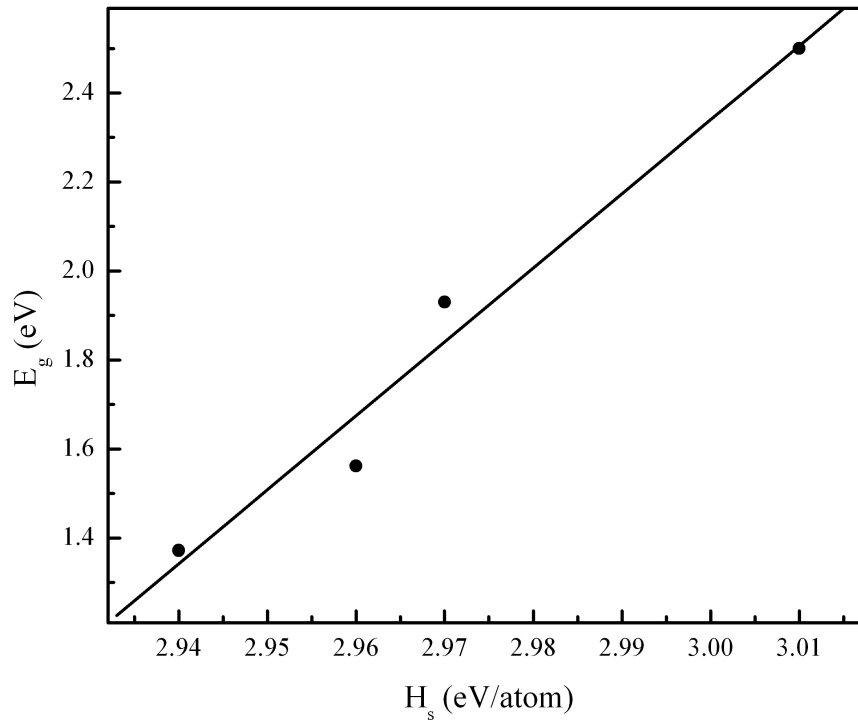


Slika 6.10. Zavisnost $\ln\alpha$ od $h\nu$ stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

najvećom promenom širine optičkog procepa koja je konstatovana kod ovog sastava u odnosu na vrednost koja karakteriše matricu (tabela 6.1). Tumačeno sa aspekta hemijskih veza, a znajući da Bi interaguje samo sa S i to u formi formiranja strukturnih jedinica BiS_2 i Bi_2S_3 , nameće se zaključak da Bi u ovom koncentracionom odnosu obrazuje mostovne veze uvećavajući na taj način neuređenost strukture.

Sa daljnjim povećanjem udela Bi, veličina E_e teži vrednosti koja je karakteristična za matricu što bi se moglo tumačiti inkorporaciji primesnih atoma u vidu supstitucije atoma As sa atomima Bi, odnosno formiranju veza tipa Bi_2S_3 i uređivanju strukture.

Još je u poglavlju 2 ove disertacije, prilikom razmatranja strukturnih parametara stakala sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$, naglašeno da je moguće uspostaviti vezu između parametara energetskog procepa E_g i prosečne energije atomizacije H_s . U poglavlju 2 kalkulirane vrednosti veličine H_s ukazale su na smanjenje energije atomizacije sa povećanjem sadržaja primesnih atoma Bi. Ono je na tom mestu objašnjeno pretpostavkom o obrazovanju energetski slabijih Bi-S veza umesto As-S veza, kao i hipotezom o formiranju defektnih veza između As atoma koji se nalaze u višku nakon inkorporacije Bi. Smanjenje kohezivne energije u staklima sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ upućivalo je dakle na smanjenje širine optički zabranjene zone, a što je eksperimentalno i potvrđeno rezultatima prikazanim u ovom poglavlju. Takođe je utvrđena linearna zavisnost između kalkuliranih vrednosti energije atomizacije i eksperimentalno dobijenih vrednosti optičkog procepa ispitivanih stakala, ilustrovana na slika 6.11.



Slika 6.11. Zavisnost optičkog procepa E_g stakala sistema od energije H_s

Ipak, treba naglasiti da su eksperimentalno dobijeni spektroskopski rezultati ukazali i na to da je najveći efekat povećanja neuređenosti sistema registrovan kod sastava sa minimalnim udelom primesnih atoma, a da se sa daljnim povećanjem koncentracije atoma Bi neuređenost staklaste mreže smanjuje. Zbog toga prvobitno objašnjenje smanjenja kohezivne energije sistema obrazovanjem energetski slabijih Bi–S veza umesto As–S veza mora biti dopunjeno i činjenicom o povećanju dužina veza As–S, kao posledicom formiranja različitih formi As–S klastera.

6.3. Indeks prelamanja stakala sistema Bi–As₂S₃

Sa aplikativne tačke gledišta indeks prelamanja n i koeficijent ekstinkcije k vrlo su značajni parametri koji karakterišu fotonske materijale kakva su halkogenidna stakla. Prvi parametar opisuje brzinu prostiranja svetlosti u posmatranom materijalu, a drugi apsorpciju svetlosti.

Halkogenidna stakla karakterišu visoke vrednosti indeksa prelamanja. Dopiranjem sa odgovarajućim primesnima atomima moguće je proširiti interval talasnih dužina u kojem se ispoljava disperzija indeksa prelamanja matrice. Takođe ih je, različitim tehnikama, moguće napraviti u formi filma. Zbog svega toga, halkogenidna stakla našla su široku praktičnu primenu kako u postupku optičke obrade (kao talasovodi, optička pojačala, difrakcione rešetke, mikrosočiva, *phase-change* zapisivački mediji) [242], tako i u proizvodnji različitih optičkih elemenata u vidljivoj i infracrvenoj spektralnoj oblasti [243], u fotonici [244] itd. Realizacija rada ovih uređaja podrazumeva kompletno poznavanje i precizno kontrolisanje optičkih parametara radnog materijala.

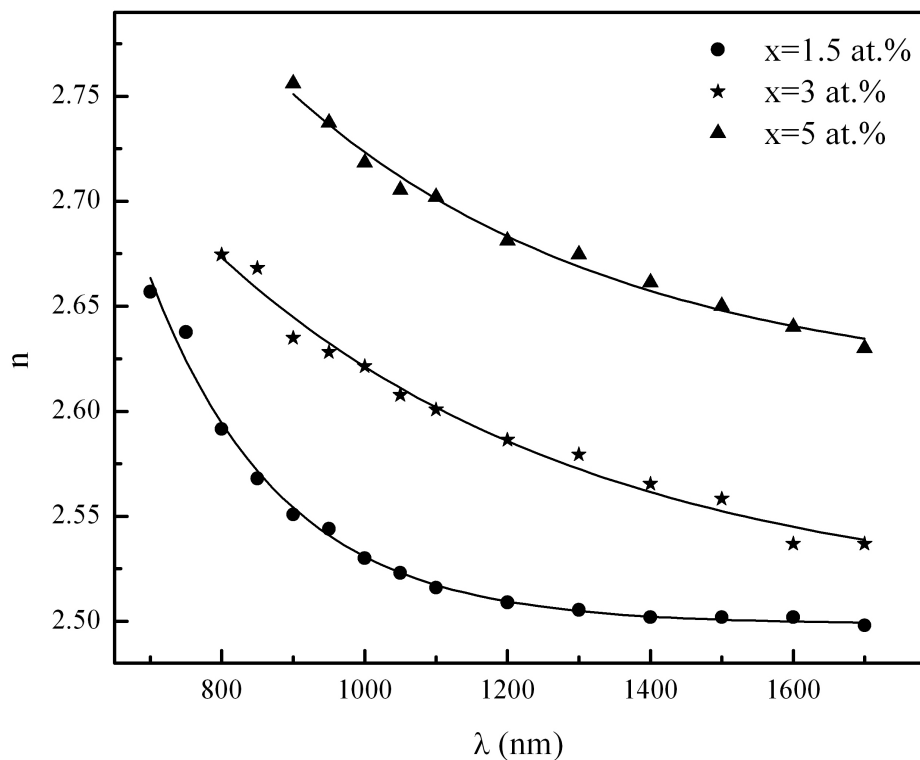
Disperzija indeksa prelamanja stakala koja su bila predmet istraživanja ovog rada određena je direktnom metodom prelamanja zraka na prizmi. Snimanje je vršeno pomoću specijalno formiranog laboratorijskog sistema, koji je opisan u ranijim radovima [245, 246].

Karakteristike spektara transparentije su ukazale da raspoloživa aparatura omogućuje merenja disperzije indeksa prelamanja uzoraka sa $x=1.5, 3$ i 5 at. % Bi.

Prizme su pripremljene od odabranih komada ispitivanih stakala mehaničkom obradom (brušenjem abrazivnim prahovima različite krupnoće), pri čemu je željena forma obezbeđena korišćenjem specijalno konstruisanog držača na koji je uzorak pričvršćivan tokom obrade. Visoki sjaj graničnih pljosni dobijen je naknadnim poliranjem. Ugao prizme meren je na dvokružnom optičkom goniometru Enraf Nonus Y-881, sa tačnošću od $2'$.

Eksperimentalne zavisnosti $n(\lambda)$ za ispitivana stakla u opsegu talasnih dužina od 700–1700 nm prikazane su na slici 6.12. One ukazuju na sledeće zaključke: krive ispoljavaju normalnu disperziju, a vrednosti indeksa prelamanja u okviru su karakterističnih za halkogenidna stakla. Takođe se uočava trend porasta indeksa prelamanja sa povećanjem udela Bi u ispitivanim sastavima.

Poznavanje indeksa prelamanja na talasnim dužinama koje su van opsega obuhvaćenog merenjima (odnosno od UV do IR oblasti spektra) često se javlja kao neophodno za praktične namene. Analitička reprezentacija disperzije indeksa prelamanja takođe je potrebna za proračune tokom izrađivačkog procesa nekog optičkog sistema. Poznavanje disperzionih parametara značajno je za optičku komunikaciju i u postupku izrade optičkih uređaja za specijalnu upotrebu.



Slika 6.12. Disperzija indeksa prelamanja stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Iz analitičkih razloga, poželjna forma za izražavanje indeksa prelamanja je:

$$n = \sum a_j \lambda_j \quad (6.3)$$

gde su a_j koeficijenti empirijski koeficijenti, a λ_j rezonantne talasne dužine. Postoji više disperzionih formula koje zadovoljavaju ove potrebe sa različitom preciznošću, ali su primenljive samo u optičkom području gde je apsorpcija zanemarljiva.

6.4. Disperziona analiza indeksa prelamanja stakala sistema Bi-As₂S₃

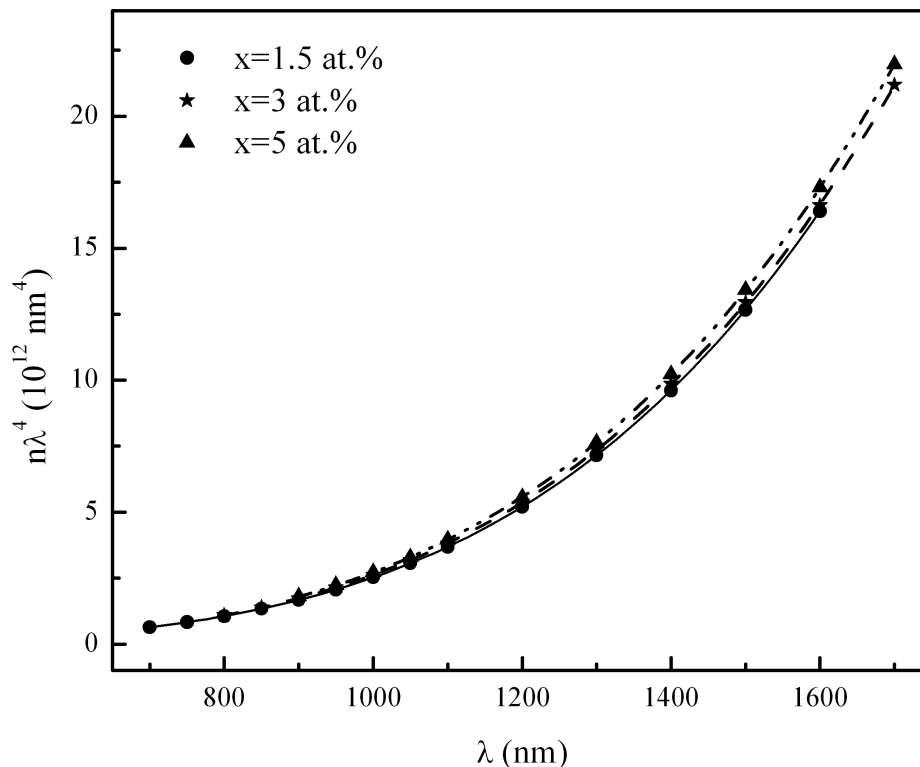
U postupku analize ponašanja indeksa prelamanja stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x} korišćena su tri disperziona modela: Cauchy-ev, Sellmeier-ov i Wemple-DiDomenico-ov model.

6.4. 1. Cauchy-ev disperzioni model

Cauchy-ev model [247] prvenstveno ima značaj kao prvi disperzioni model formulisan u algebarskoj formi. Jednačina koja opisuje ponašanje indeksa prelamanja sa promenom talasne dužine prema ovom modelu je oblika:

$$n\lambda^4 = a\lambda^4 + b\lambda^2 + c \quad (6.4)$$

Primenom Cauchy-evog modela na vrednosti indeksa prelamanja ispitivanih stakla i fitovanjem istih polinomom četvrtog stepena, dobijeni su rezultati predstavljeni na slici 6.13.



Slika 6.13. Zavisnost $n\lambda^4$ od λ stakala sistema Bi_x(As₂S₃)_{100-x}

Poznavanje parametara Cauchy-eve analize omogućava ekstrapolaciju vrednosti indeksa prelamanja u oblastima talasnih dužina u kojima nisu izvršena merenja. Vrednosti parametara Cauchy-eve disperzione analize, dobijene polinomnim fitovanjem eksperimentalnih podataka, prikazane su u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Parametri Cauchy-eve analize za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	a	b [10^5 nm^2]	c [10^{10} nm^4]
1.5	2.51 (7)	0.41 (6)	6.1 (2)
3	2.465 (12)	2.3 (4)	6.7 (3)
5	2.56 (8)	2.4 (3)	7.6 (5)

Parametar a predstavlja graničnu vrednost indeksa prelamanja za $\lambda \rightarrow \infty$. Glavni nedostatak ovog modela je nepotpuno poznavanje fizičkog smisla parametara a , b i c , kao i nedovoljna tačnost fita u bliskoj IR oblasti spektra.

6.4. 2. Sellmeier-ov disperzioni model

Ograničenost Cauchy-evog disperzionog modela u smislu nedovoljnog poznavanja fizičkog smisla parametara koji u njemu figurišu nadomešćuje Sellmeier-ova formula [247], dobijena primenom elektromagnetne teorije na molekulsku strukturu materijala. Prema Sellmeier-ovoj disperzionom modelu materijal se tretira kao skup atoma čiji se elektronski oblaci pomeraju u odnosu na jezgro pod dejstvom oscilujućeg električnog polja svetlosnog zraka. Dipoli nastali na ovaj način dostižu rezonanciju na određenoj frekvenciji pa se dielektrični odziv materijala može opisati preko jednog ili više Lorencovih oscilatora. Za indeks prelamanja u tom slučaju može se pisati:

$$n^2 = 1 + \sum_{j=1}^N \frac{a_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (6.5)$$

gde λ_j označava efektivnu rezonantnu talasnu dužinu, a a_j tzv. sile oscilatora.

S obzirom da dipoli u materijalu osciluju na vrlo bliskim, praktično istim frekvencijama, gornja relacija se može koristiti i u jednostavnijoj formi:

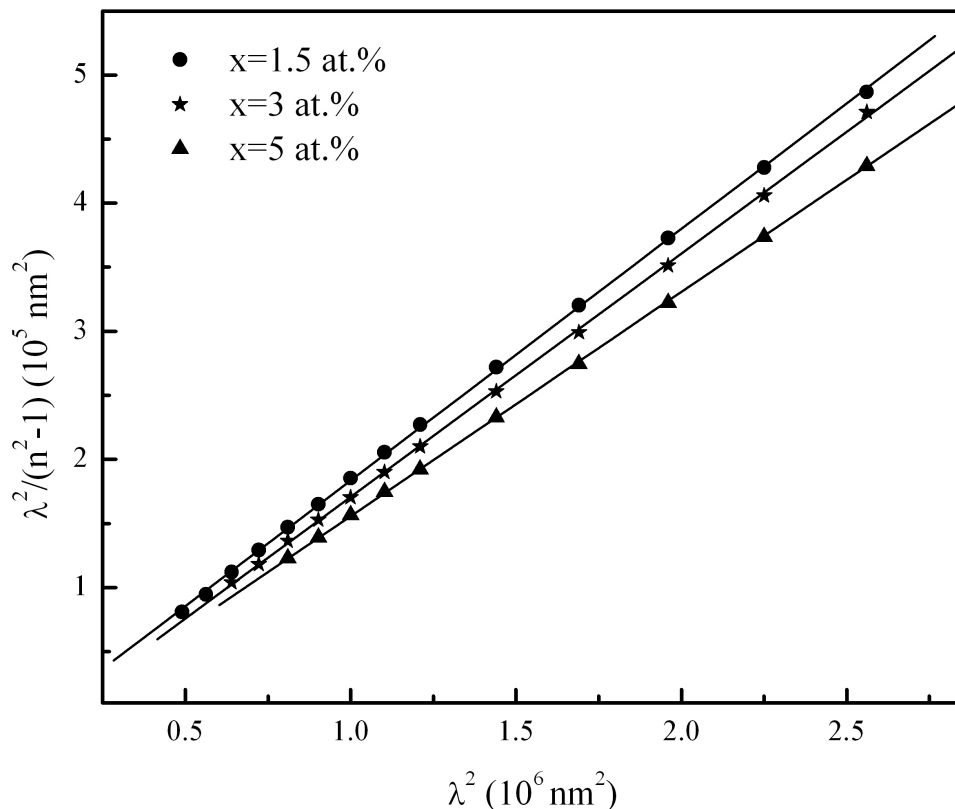
$$n^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (6.6)$$

gde je A ukupna sila oscilatora, a λ_0 talasna dužina prosečne frekvencije oscilatora (elektrona).

Sellmeier-ova teorija zasniva se na pretpostavci da je apsorpcija atomskih dipola jednaka nuli zbog čega u jednačini izostaje član koji se odnosi na širenje oscilatora.

Primena Sellmeier-ovog disperzionog modela na stakla sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ dala je rezultate koji su prezentovani na slici 6.14. Eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja fitovane su polinomom drugog stepena.

Glavna prednost Sellmeier-ove disperzione formule je u povezivanju parametara analize sa strukturom ispitivanog materijala. Greške interpolacije ovom metodom su minimalne, a čak su i greške ekstrapolacije znatno manje u odnosu na ostale disperzione modele. S druge strane, nedostatak ovog disperzionog modela je njegova neprimenjivost u oblasti bliskoj rezonantnoj frekvenciji atomskih dipola, ali je itekako adekvatan za primenu u vidljivoj i bliskoj IR oblasti spektra.



Slika 6.14. Zavisnost $\lambda^2/(n^2-1)$ od λ^2 stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Iz nagiba linearne zavisnosti i njenog preseka sa ordinatnom osom određene su vrednosti Sellmeier-ovih koefijenata A i λ_0 za ispitivane materijale i prikazane u tabeli 6.3. Greške sa kojima su određeni ovi parametri vrlo su male (za A reda veličine 10^{-4} , a za λ_0 10^{-5}), kako se i očekivalo.

Na osnovu ovih vrednosti izračunate su i veličine:

- statički indeks prelamanja: $n_\infty = \sqrt{1+A}$
- srednja frekvencija elektronskih oscilatora $\nu_0 = c/\lambda_0$
- prosečna energija elektronskih oscilatora $E_0 = h\nu_0$

a čije su vrednosti takođe date u tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Parametri Sellmeier-ove analize za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	A	λ_0 [nm]	E_0 [eV]	ν_0 [10^{15} Hz]	n_∞
1.5	5.10	254.11	4.9 (5)	1.18 (9)	2.496 (4)
3	5.26	320.06	3.9 (3)	0.94 (7)	2.502 (5)
5	5.71	332.63	3.7 (2)	0.90 (6)	2.591 (7)

Ukupna sila oscilatora A značajno raste sa povećanjem sadržaja Bi u ispitivanim staklima. Vrednosti talasne dužine odnosno frekvencije oscilatora pripadaju UV oblasti spektra, što je u skladu sa rezultatima elektromagnetne teorije. Evidentna je tendencija povećanja talasne dužine, odnosno smanjenja prosečne frekvencije oscilatora sa porastom udela Bi. Poređenjem vrednosti statičkog indeksa prelamanja u Sellmeier-ovoj analizi sa istim dobijenim prema Cauchy-evom modelu (tabela 6.2, parametar a), zaključuje se da je saglasnost rezultata dveju metoda zadovoljavajuća.

6.4.3. Disperzioni model Wemple i DiDomenico-a

Najčešće korišćeni model u savremenoj literaturi za opis ponašanja indeksa prelamanja u oblasti transparentije je jednooscilatorni model Wemple i DiDomenico-a (WDD model) [248], a koji povezuje indeks prelamanja sa jačinom oscilatora preko sledeće relacije:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (6.7)$$

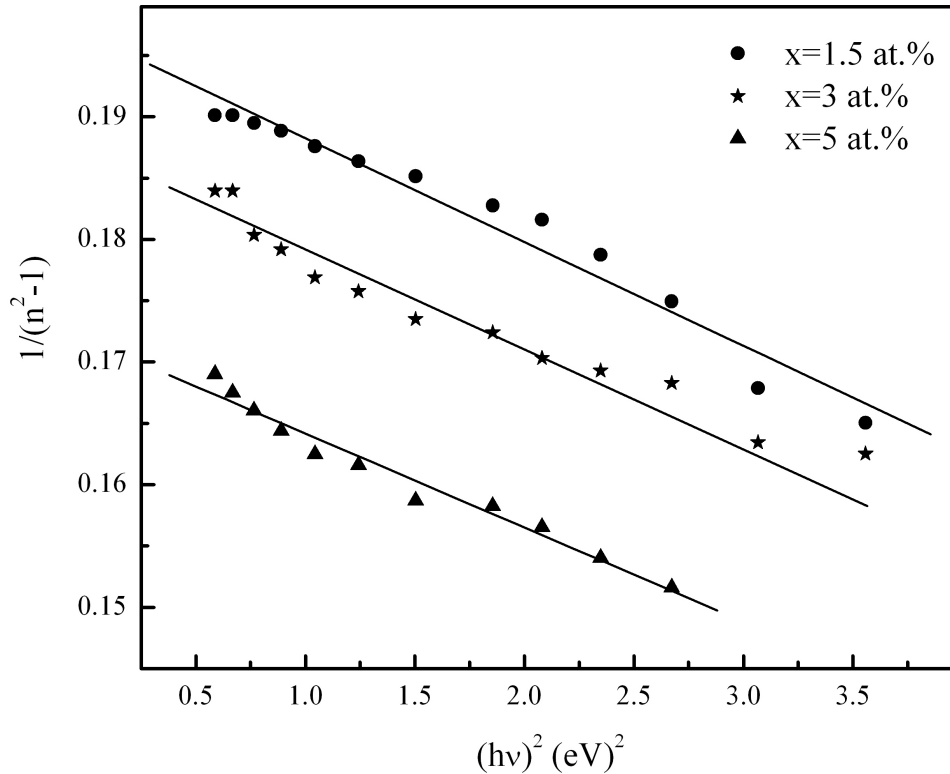
Veličina E označava energiju upadnih fotona, E_0 energiju efektivnog oscilatora, a E_d je disperzioni parametar koji predstavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza.

Pomenuti parametri mogu se dobiti linearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka. Njihovo određivanje je značajno budući da se na taj način mogu dobiti informacije o strukturnoj organizaciji materijala.

Tako se veličina E_0 može poistovetiti sa srednjom energijom prelaza iz nevezujućih *lone-pair* stanja valentne zone u stanja provodne zone, te je njena vrednost indikativna za vrednost prosečnog optičkog procepa. Parametar E_d povezan je sa promenama u strukturnom uređenju stakla. Ovu vezu ilustruje empirijska relacija:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (6.8)$$

gde je β konstanta koja u zavisnosti od karaktera hemijskih veza između strukturnih jedinica uzima jednu od dve moguće vrednosti: kovalentnu ($\beta=0.37 \pm 0.04$ eV) ili jonsku ($\beta=0.26 \pm 0.03$ eV) [249], N_c je efektivni koordinacioni broj najbližih katjonskih suseda anjona, Z_a je formalna hemijska valenca anjona, a N_e je efektivni broj valentnih elektrona po anjonu. Pri- mena WDD modela na ispitivana stakla predstavljena je na slici 6.15.

Slika 6.15. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(hv)^2$ stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

U tabeli 6.4. prikazane su vrednosti odgovarajućih parametara Wemple i DiDomenico analize za ispitivana stakla. Na osnovu podataka iz linearnog fita funkcije izračunate su i veličine (tabela 6.4):

- statički indeks prelamanja: $n_\infty = \sqrt{1 + E_d / E_0}$
- srednja frekvencija elektronskog oscilatora $\nu_0 = c / \lambda_0$

Tabela 6.4. Parametri Wemple DiDomenico analize za stakla sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

x [at. %]	E_0 [eV]	E_d [eV]	$E_d/E_0=A$	λ_0 [nm]	n_0	ν_0 [10^{15} Hz]
1.5	4.82 (5)	24.49 (6)	5.08 (5)	257.0	2.47 (3)	1.17 (2)
3	4.78 (5)	25.55 (9)	5.34 (9)	259.13	2.52 (6)	1.16 (5)
5	4.73 (4)	27.55 (8)	5.82 (7)	261.0	2.61 (4)	1.15 (3)

Disperzioni parametar E_0 smanjuje se sa povećanjem sadržaja Bi u sistemu As–S. S obzirom da fizički smisao parametra E_0 odgovara rastojanju između „centara gravitacije“ valentne i provodne zone, izvesno je da su rezultati WDD analize u saglasnosti sa rezultatima spektroskopskih merenja (odjeljak 6.3). Takođe je očigledno da je energija efektivnog oscilatora povezana sa energijom različitih hemijskih veza u ispitivanom materijalu [240]. Moguće je dakle tumačenje da je smanjenje veličine E_0 posledica obrazovanja novih strukturnih jedinica tipa Bi–S sa nižom vrednošću energije veze Bi–S (315.5 KJ/mol) na račun veza tipa As–S (379.5 KJ/mol) [250].

Disperzioni parametar E_d u funkciji sadržaja primesnih atoma ispoljava porast vrednosti, pa se može zaključiti da uvođenje Bi u arsen-sumpurnu osnovu ima efekat povećanja oscilatorne snage, odnosno jačine međuzonskih optičkih prelaza. S obzirom na relaciju 6.14, svaka od veličina koje figurišu u njoj može biti odgovorna za povećanje vrednosti parametra E_d . Ipak, može se pretpostaviti da promena efektivnog koordinacionog broja N_c i efektivnog broj valentnih elektrona po anjonu N_e imaju dominantan uticaj na vrednost oscilatorne snage.

Naime, staklasta mreža As_2S_3 sastoji se iz lokalno dvodimenzionalnih strukturnih slojeva koje obrazuju piramidalne jedinice tipa AsS_3 povezane preko dvostruko koordinisanih atoma S, a koji međusobno interaguju van der Valsovim međumolekulskim silama [251]. Atom As imaju ulogu vezujućih tačaka među slojevima, zbog čega je eksperimentalna vrednost parametra N_c za ovaj sastav 3.2 [252]. Uvođenjem Bi u ovu strukturu a usled interakcije sa atomima S usložnjava se strukturna organizacija u smislu kreacije složenijih strukturnih jedinica, odnosno povećava se parametar N_c .

Povećanje statičkog indeksa prelamanja u funkciji sadržaja Bi može se tumačiti kao posledica pomaka apsorpcione ivice prema većim talasnim dužinama, prema Kramers-Kronig-ovoj relaciji [253]:

$$n(0) - 1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \alpha d\lambda \quad (6.9)$$

ali i veće elektronske polarizabilnosti atoma Bi (kovalentnog radijusa 146 pm) u poređenju sa atomima As (kovalentnog radijusa 119 pm) i S (kovalentnog radijusa 102 pm) [34].

6.5. Nelinearni efekti u halkogenidnim staklima

Osim mogućnosti određivanja parametara koji karakterišu strukturu materijala, WDD model je značajan i zbog uspostavljanja veze između linearnih i nelinearnih optičkih veličina.

Nelinearna optika izučava nelinearni polarizacioni odziv materijala na upadno zračenje. Ovakvo ponašanje optičkih materijala postalo je predmet interesovanja naučne javnosti budući da je zavisnost indeksa prelamanja takvog materijala od jačine jakog električnog polja aplikativna u laserskim sistemima velike snage. Halkogenidna stakla su u tom smislu zanimljiva [254] jer sadrže visoko-polarizujuće atome (S, Se, Te), a pokazalo se da su jeftinija za izradu optičkih vlakana od odgovarajućih kristala. Materijali sa širinom optičkog procepa oko $E_g \approx 1.6$ eV, a u koje dakle spadaju i stakla proučavanog sistema (tabela 6.1), pogodna su za optičke uređaje koji rade na talasnim dužinama $\lambda = 1.3 - 1.5 \mu m$ [255]. Određivanje njihovih nelinearnih optičkih parametara je prema tome značajno za proizvodnju frekventno konverzionih i optičkih prekidačkih uređaja.

Nelinearni efekti u halkogenidnim staklima javljaju se u slučaju izloženosti svetlosti velikog intenziteta (lasersko zračenje), a manifestuju se u izostanku proporcionalnosti

između polarizabilnosti P i električnog polja E . Promenu polarizabilnosti u ovom slučaju moguće je opisati izrazom koji predstavlja razvoj u Taylor-ov red:

$$\begin{aligned}
 P(t) = & \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E_0 \cos(\omega t - k \cdot z) + \\
 & + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_0^2 (1 + \cos(2kz - 2\omega t)) + \\
 & + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left(\frac{1}{4} \cos(kz - \omega t) + \frac{3}{4} \cos(3kz - 3\omega t) \right)
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

gde je ε_0 dielektrična konstanta vakuuma, $\chi^{(1)}$ je linearna komponenta tenzora susceptibilnosti, $\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$ nelinearne komponente tenzora susceptibilnosti odgovarajućeg reda, a k konstanta propagacije [256].

Prvi član u jednačini 6.10 predstavlja linearni odziv materijala na primenjeno polje. Prvi sabirak u drugom članu označava generisanje statičnog električnog polja, a drugi signala dvostruko veće frekvencije u odnosu na frekvenciju polja. Drugi sabirak u trećem članu, po analogiji, odnosi se na generisanje trećeg harmonika, dok prvi sabirak predstavlja nelinearni doprinos polarizaciji koji se poklapa sa upadnom frekvencijom i odgovoran je za intenzivno zavisnu komponentu indeksa prelamanja materijala n_2 .

Za amorfne materijale, za koje je karakteristična optička izotropnost, linearna susceptibilnost u aproksimaciji prvog reda opisana je sa [257]:

$$\chi^{(1)} = \frac{n^2 - 1}{4\pi} \tag{6.11}$$

Nju je moguće iskazati i preko parametara E_0 i E_d iz WDD analize, imajući u vidu relaciju 6.7. Posmatrajući granični slučaj $h\nu \rightarrow 0$, za $\chi^{(1)}$ se dobija:

$$\chi^{(1)} = \frac{E_d / E_0}{4\pi} \tag{6.12}$$

S obzirom da halkogenidna stakla spadaju u izotropne i neuređene strukture [258], član $\chi^{(2)}$ u izrazu 6.10 jednak je nuli. Dakle, prvi član koji opisuje nelinearan odziv halkogenidnih stakala u elektromagnetnom polju, a koji je različit od nule, je susceptibilnost trećeg reda $\chi^{(3)}$, pa je njihova efektivna električna susceptibilnost definisana sa:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} \cdot E^2 \tag{6.13}$$

S obzirom da je kod većine materijala relativna permeabilnost jednaka 1 na optičkim frekvencijama, za indeks prelamanja se može koristiti izraz [259]:

$$n^2 = 1 + \chi_{eff} \tag{6.14}$$

odnosno, za statički indeks prelamanja n_0 :

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)} \tag{6.15}$$

Kombinovanjem relacija 6.15 i 6.14 i uvrštavanjem u 6.13, konačno se dobija:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)} E^2}{n_0^2}} \quad (6.16)$$

Pošto je $\sqrt{\frac{\chi^{(3)} E^2}{n_0^2}} \ll 1$, izraz 6.16 se može zapisati u jednostavnijoj formi:

$$n \approx n_0 \left(1 + \frac{E^2 \chi^{(3)}}{2 n_0^2} \right) \quad (6.17)$$

Intenzitet zračenja primenjenog polja definisan je izrazom [260]:

$$I = \frac{c \varepsilon_0}{2 n_0} |E|^2 \quad (6.18)$$

gde je c brzina svetlosti, pa se za indeks prelamanja materijala može pisati:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (6.19)$$

gde je $n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{c n_0^2 \varepsilon_0}$ optička konstanta koja karakteriše jačinu nelinearnosti.

U optički nelinearne procese spadaju: nelinearna apsorpcija, nelinearna refrakcija, nelinearno rasejanje, fotorefrakcija i optički indukovani fazni prelazi. Pojavu nelinearne refrakcije u odzivu neuređenih materijala na dejstvo jakog elektromagnetnog polja moguće je objasniti preko elektronske strukture, razmatrajući jonizaciju atoma i distorziju elektronskih orbitala. Distorzija elektronskih oblaka naročito je važna u optičkim materijalima kao što su halkogenidna stakla, gde je kretanje molekula inače vrlo limitirano zbog jake međusobne interakcije. Glavni doprinosi nelinearnom indeksu prelamanja potiču od nekoliko mehanizama: elektronskih i termičkih procesa, orijentacije molekula u električnom polju i elektrostrikcije. Od navedenih procesa, maksimalno vreme odziva na primenjeno polje karakteristično je za termičke efekte ($\sim 10^{-9}$ s), dok je vreme odziva elektronske polarizacije minimalno ($\sim 10^{-15}$ s) [260], zbog čega je udeo ovog efekta i najznačajniji kad je reč o primeni ovih materijala u optičkim informacionim tehnologijama koji zahtevaju vreme odziva reda veličine femtosekunde, odnosno pikosekunde.

Parametar n_2 može biti pozitivan ili negativan i u tom smislu odgovoran je za efekat fokusiranja ili defokusiranja električnog polja u samom materijalu. U uslovima superkontinualnog generisanja, intenzivno zavisna komponenta indeksa prelamanja preko procesa samofazne modulacije dovodi do generisanja novih frekvencija (odnosno širenja spektralnog profila signala), a čija međusobna interakcija u materijalu zavisi od njegovih disperzionih karakteristika. U medijima poput optičkih vlakana, upravljanje disperzionim ponašanjem materijala na osnovu manipulisanja sa interakcionom (svetlost-materijal) dužinom ključno je za optimizaciju stepena kontinuiteta spektralnog širenja.

Do pojave sopstvene fazne modulacije (*self phase modulation* SPM) dolazi ukoliko je nelinearna promena indeksa prelamanja materijala indukovana posmatranim talasom. Ukoliko se kroz vlakno prostire više talasa na različitim talasnim dužinama, efekat nelinearne promene indeksa prelamanja naziva se međusobna fazna modulacija (*cross phase modulation* XPM).

Prostiranje intenzivnog optičkog pulsa kroz vlakno indukuje fazni pomeraj između dveju posmatranih tačaka u vlaknu, a koji se sastoji iz linearnog i nelinearnog dela fazne razlike. S obzirom na vremensku zavisnost intenziteta upadnog zračenja, i nelinearni član u ukupnoj faznoj razlici je funkcija vremena što prouzrokuje frekvencijsku modulaciju signala pulsa. Kod materijala sa pozitivnim parametrom n_2 , SPM efekat manifestuje se u simetričnom pomeraju uzlazne ivice signala na višim, a silazne ivice signal ka nižim frekvencijama (tzv. *blue shift* i *red shift*). Ove novogenerisane frekvencije mogu međusobno interagovati i uticati na nelinearno fazno stanje drugog prostirućeg talasa, u smislu modulacije faze jednog talasa intenzitetom drugog talasa. XPM nalazi svoju primenu u uređajima za *optički switching* [255, 261]. Fazna razlika između dveju ili više komponenti indukovana u vlaknu manifestuje se na izlazu kao promena u polarizaciji signala, u smislu rotacije ravni polarizovane svetlosti za odgovarajući broj stepeni.

Kako je već u uvodnom delu ovog poglavlja naznačeno, za halkogenidna stakla karakteristična je pojava Urbach-ove ivice u apsorpcionom spektru, što ima za posledicu da je pojava fotonske apsorpcije moguća i ukoliko je energija fotona manja od polovine optičkog procepa. Ipak, u IR oblasti spektra ove materijale odlikuju niske vrednosti koeficijenta multifononske apsorpcije što omogućava njihovu primenu u uređajima poput stabilizatora intenziteta zračenja, uređajima za optički switching, kompresorima optičkog pulsa itd ... [262,263] koji rade na talasnim dužinama reda veličine $1.5 \mu\text{m}$, sa vremenskim odzivom na primenjeno polje reda velicine ps. Treba međutim napomenuti da iako se multifononska apsorpcija negativno odražava na prostiranje optičkog pulsa kroz materijal u vidu ograničenja intenziteta zračenja koji doprinosi faznom pomeraju u samom uzorku, ona takođe nalazi svoje primenu u sistemima poput optičkih uređaja za ograničavanje signala (*optical limiting devices*). Princip rada ovih uređaja zasniva se na promeni prostorne energetske distribucije laserskog zraka transmitovanog kroz nelinearni medijum.

Ekperimentalno određivanje nelinearnog indeksa prelamanja podrazumeva primenu vrlo sofisticiranih laboratorijskih tehnika (*Z-sken metoda, four-wave mixing, generisanje optičkog trećeg harmonika ...* itd). Kad je reč o teorijskom pristupu, postoji nekoliko empirijskih relacija koji omogućavaju procenu nelinearnih parametara: susceptibilnosti trećeg reda i optičke konstante n_2 , koristeći linearne parametre. Ovde će biti opisan upravo takav postupak izračunavanja nelinearnog indeksa prelamanja n_2 stakala sistema Bi-As₂S₃, i to prema dvema metodama: Tichy i Ticha relaciji [256] i metodu čiji su autori Fournier i Snitzer [264].

Tichy i Ticha relacija daje procenu parametra nelinearne susceptibilnosti trećeg reda $\chi^{(3)}$ za halkogenidna stakla. Prema ovom pristupu koji se zasniva se na kombinaciji Milero-vog pravila i statičkog indeksa prelamanja n_0 iz WDD modela, za $\chi^{(3)}$ dobija se [265,266]:

$$\chi^{(3)} = \frac{A(n_0^2 - 1)^4}{(4\pi)^4} \quad (6.20)$$

gde je A konstanta, koja se može okarakterisati jedinstvenom vrednošću za odgovarajuću klasu materijala [266]. Ukoliko je susceptibilnost trećega reda $\chi^{(3)}$ izraženu u esu (elektrostatičkim jedinicama) za konstantu A u neuređenim sistemima uzima se vrednost $A=1.7 \cdot 10^{-10}$.

Za fotonska stakla, a u koja spadaju i halkogenidna stakla, Tichy i Ticha predložili su sledeću relaciju za procenu nelinearnog indeksa prelamanja:

$$n_2 = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (6.21)$$

Kombinovanjem gornjih jednačina, za n_2 se dobija:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \cdot \frac{A}{(4\pi)^4} (n_0^2 - 1)^4 \quad (6.22)$$

Fournier i Snitzer su, s druge strane, predložili formulu za određivanje nelinearnog indeksa prelamanja koja u sebi sadrži parametre WDD modela:

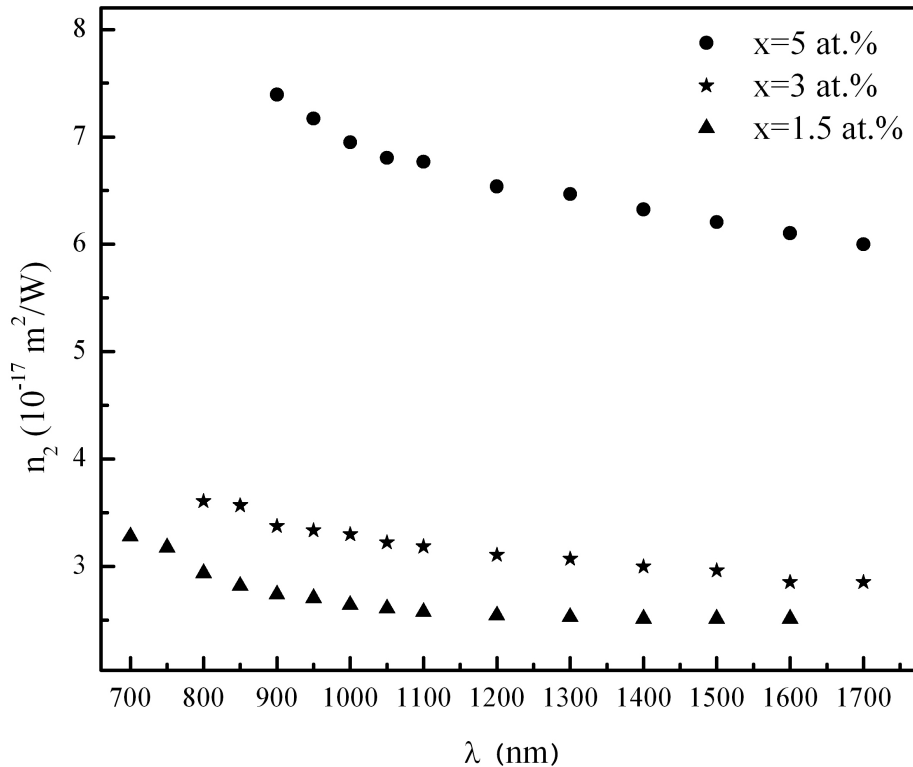
$$n_2 = \frac{(n^2 + 2)^2 (n^2 - 1) E_d}{4\pi n N (E_0)^2} \quad (6.23)$$

gde je N broj atoma u jedinici zapremine.

Vrednosti nelinearnog indeksa prelamanja stakala (u m^2/W) sistema Bi–As–S prema Fournier i Snitzer relaciji ilustrovani su u formi disperzione krive na slici 6.16. Očigledan je trend povećanja nelinearnosti sa povećanjem udela primesnih atoma, kao i da n_2 ispoljava isto ponašanje u funkciji talasne dužine kao i linearni indeks prelamanja n (slika 6.12). Da bi se izvršilo poređenje rezultata, vrednosti za n_2 dobijene prema Tichy i Ticha relaciji ($6.48 \cdot 10^{-11}$ esu za $x=1.5$ at.% Bi, $8.32 \cdot 10^{-11}$ esu za $x=3$ at.% Bi i $1.13 \cdot 10^{-10}$ esu za $x=5$ at.%) konvertovane su u jedinice m^2/W , na osnovu veze [260]:

$$\chi^{(3)} [\text{m}^2/\text{W}^2] = 1.4 \cdot 10^{-8} \chi^{(3)} [\text{esu}] \quad (6.24)$$

Vrednosti optičke konstante n_2 prema relaciji 6.24 izražene u SI jedinicama su: $9.1 \cdot 10^{-19}$ m^2/W (za $x=1.5$ at.% Bi), $1.16 \cdot 10^{-18}$ m^2/W (za $x=3$ at.% Bi) i $1.58 \cdot 10^{-18}$ m^2/W (za $x=5$ at.% Bi). One dakle takođe ukazuju na veću nelinearnost u sastavima sa većim udelom Bi, što se i moglo očekivati s obzirom na već konstatovano povećanje linearnog indeksa prelamanja sa povećanjem udela primesnih atoma. Ovakvo ponašanje se, u skladu sa Moss-ovim pravilom ($n_2 \approx 1/E_g^4$) [267], objašnjava kao posledica smanjenja optičkog procepa sa uvođenjem Bi



Slika 6.16. Disperzija nelinearnog indeksa prelamanja stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

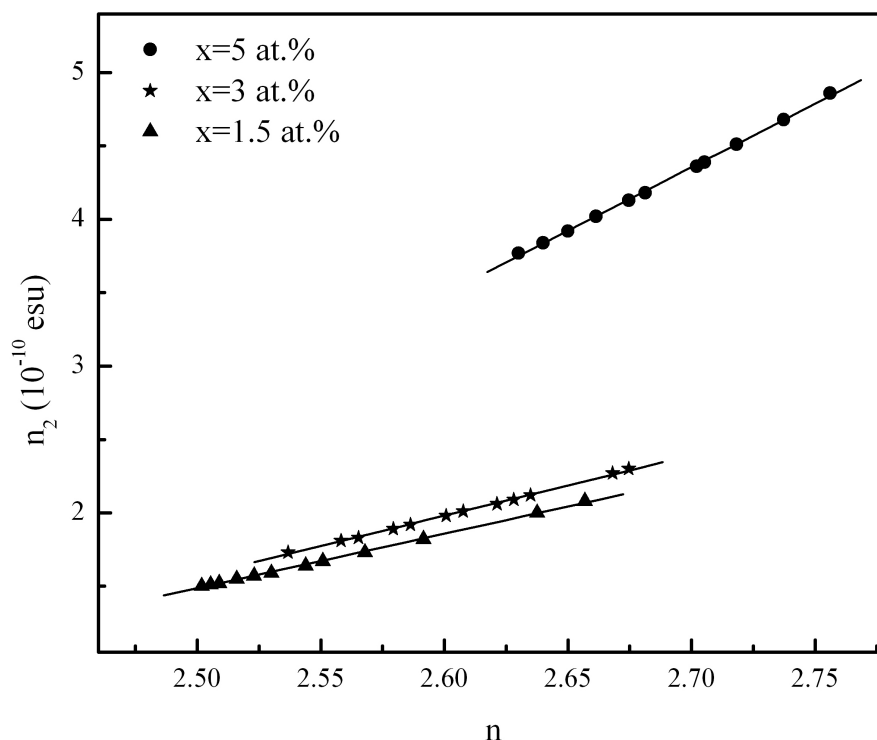
usled povećanja verovatnoće obrazovanja različitih defektnih stanja u procepu. Ipak, činjenica je da se vrednosti parametra n_2 prema ovim dvema metodama razlikuju za red veličine. Pregledom literature [268] ustanovljeno je da su ovakva odstupanja među različitim empirijskim pristupima za procenu nelinearnog indeksa refrakcije uobičajena, budući da se zasnivaju na različitim aproksimacijama i da je za ocenu njihove pouzdanosti neophodno raspolagati eksperimentalnom vrednošću ovog parametra.

Gustina je takođe jedan od parametara koji ima ključnu ulogu u određivanju ponašanja indeksa prelamanja. Već je utvrđeno (poglavlje 2) da gustina mreže arsen-sulfidnog stakla monotono raste u funkciji sadržaja primesnih atoma. Takođe, veći atomski radijus atoma Bi u odnosu na radijuse atoma matrice ima za posledicu veću polarizabilnosti sastava sa većim udelom Bi odnosno veći linearni, a time i nelinearni indeks prelamanja.

Vrednosti nelinearnog indeksa prelamanja stakala sistema Bi–As₂S₃ prema Fournier i Snitzer metodi reda su veličine $10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ što bi moglo ukazivati na činjenicu da su ispitivani materijali potencijalno primenjivi u nelinearnim uređajima koji rade na $\lambda \sim 1.5 \mu\text{m}$. Naime, imajući u vidu da se spektralni pikovi u energetskom spektru nelinearnog indeksa prelamanja i nelinearne apsorpcije u amorfnim poluprovodnicima javljaju na $0.5\text{--}0.9 E_g$ [258], materijale čija je vrednost optičkog procepa u intervalu 1–1.6 eV karakterišu aplikativno optimalne vrednosti nelinearnih parametara. Međutim, praksa je pokazala da i materijali sa nešto većim optičkim procepom (E_g 1.8 eV), a kod kojih je n_2 $10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ zadovoljavaju uslove za primenu u telekomunikacionim uređajima, što se objašnjava postojanjem energetskih stanja u repovima valentne i provodne zone koji limitiraju optičku transparentiju.

Za aplikaciju u optički integriranim kolima, međutim, potrebni su materijali koji imaju nelinearnost veću za dva reda veličine, s obzirom da je dužina svetlosne propagacije u ovim uređajima ograničena najviše na ~ 1 cm.

Na slici 6.17 prikazan je nelinearni parametar n_2 u funkciji linearnog parametra n . Ova zavisnost je linearnog karaktera i ukazuje na povećanje nelinearnog indeksa prelamanja sa povećanjem linearnog indeksa refrakcije.



Slika 6.17. Korelacija između indeksa prelamanja stakala sistema $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$

Na kraju se može zaključiti da dobijeni rezultati zadovoljavaju korelaciju: manji optički procep \rightarrow veći linearni indeks prelamanja \rightarrow veća optička konstanta n_2 , a koja je u saglasnosti sa Moss-ovim pravilom i generalno ustanovljenom činjenicom da što je veći indeks prelamanja materijala, odnosno što je manji optički procep to su njegove nelinearne karakteristike bolje.

6.6. Raman spektroskopija

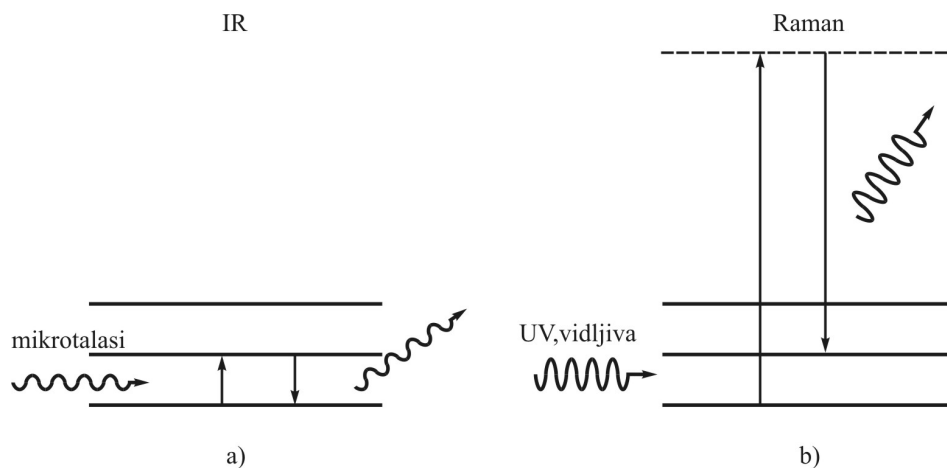
6.6.1. Teorijsko razmatranje nastanka Raman spektara

Raman spektroskopija jedna je u nizu spektroskopskih metoda koje omogućavaju sticanje informacija o strukturi materijala na osnovu njegove interakcije sa elektromagnetnim zračenjem. Zasniva se na neelastičnom sudaru fotona i posmatranog molekula pri čemu dolazi do razmene kvanta energije koji odgovara prelazu molekula iz jednog vibracionog stanja u drugo. Karakteristike ovog spektra zavise od mase atoma, njihovog geometrijskog

uređenja u molekulu i intenziteta međuatomskih interakcija pa je njegovom analizom moguće izvršiti i identifikaciju molekula [269].

Do informacija o oscilacijama molekula i uopšte njihovim osobinama na osnovu promene vibracione energije molekula može se doći i drugim tehnikama, ali su se infracrvena i Ramanova spektroskopija u ovom postupku karakterizacije materijala izdvojile kao primarne. One se i međusobno nadopunjuju, budući da predstavljaju vibracionu sliku molekula dobijenu na osnovu odvijanja različitih interakcija sa fotonima.

Infracrveni spektar proučavanog materijala nastaje kao rezultat prelaza molekula između dva vibraciona nivoa u osnovnom elektronskom stanju i opaža se kao apsorpcioni spektar u IR (infracrvenoj) oblasti (slika 6.18 a). Raman spektar, s druge strane, za uzrok ima elektronsku polarizaciju, indukovanu u molekulu pod dejstvom UV ili vidljive svetlosti i opaža se kao spektar rasejane svetlosti (slika 6.18 b). Treba naglasiti da je interakcija IR zračenja sa oscilujućim molekulom jedino moguća ako se frekvencije električnog polja i vektora dipolnog momenta molekula poklapaju, dok je uslov za pojavu vibracionih linija u Raman spektru promena polarizacije molekula sa oscilovanjem.

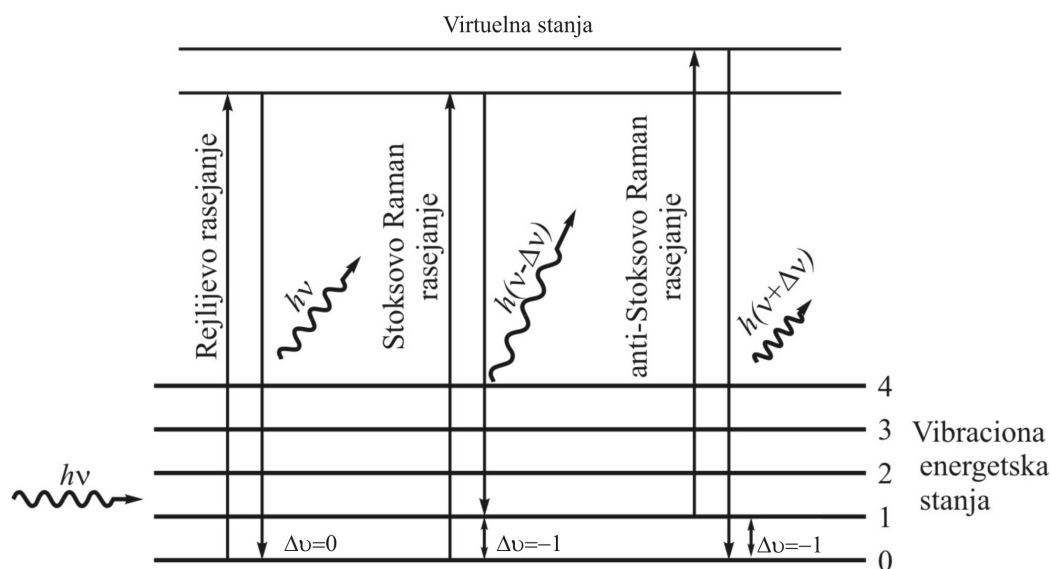


Slika 6.18. Ilustracija IR i Raman prelaza

Vibracije atoma u molekulu mogu biti istežuće i savijajuće. Prve se dešavaju u pravcu hemijske veze i manifestuju u vidu njenog produžetka ili skraćanja, dok je za drugi tip oscilacija karakteristična promena ugla veze. Istežuće vibracije dalje se dele na simetrične i asimetrične, u zavisnosti od toga da li se sve veze atoma istovremeno skraćuju (produžavaju) ili se ponašaju nezavisno. Prilikom simetričnog istežanja, jačina interakcije između elektrona i jezgara različita je pri njihovom maksimalnom i minimalnom međurastojanju. Zbog toga se polarizabilnost tokom vibriranja menja, pa je takav vibracioni mod Raman aktivan. Tokom asimetričnog istežanja, elektroni se lakše polarišu u hemijskoj vezi čija se dužina usled vibriranja povećava a teže polarišu u vezi koja se kompesuje pa, s obzirom da je ukupna promena u polarizaciji jednaka nuli, ovakav mod je Raman neaktivan.

Prilikom ozračivanja materijala zračenjem koje ima diskretan spektar karakteristične frekvencije ν , u spektru rasejanog zračenja, pored zračenja iste frekvencije kao upadno, pojavljuju se još dve komponente čije se frekvencije razlikuju od upadne svetlosti (slika

6.19). Najveći deo upadnog svetlosnog snopa elastično se raseje, i to predstavlja tzv. Rayleigh-ovo rasejanje, dok se samo mali udeo (1 od 10^7 fotona) neelastično rasejava. Nakon neelastičnog sudara rasejani foton ima energiju uvećanu ili umanjenu za iznos koji odgovara promeni vibracione energije pobuđenog elektrona. Elektron koji je pobuđen u virtuelno stanje ne vraća se u „izvorno“ osnovno stanje već u stanje koje je više ili niže od njega, a energetska razlika se manifestuje u promeni talasne dužine rasejanog fotona u odnosu na upadni foton. Kako se prema Bolcmanovoj raspodeli najveći broj molekula nalazi u osnovnom vibracionom stanju, broj rasejanih fotona sa nižom energijom mora biti znatno veći od broja fotona više energije, odnosno intenzitet linija koje odgovaraju niskofrekventnim linijama u Raman spektru veći je od intenziteta visokofrekventnih linija. Po analogiji sa razlikom u talasnim dužinama pobuđivačke i emitovane svetlosti kod fluorescencije (ili fosforescencije) materijala koju je uočio Stoks, niskofrekventne linije u Raman spektru nazivaju se Stoksovim, a visokofrekventne anti-Stoksovim.



Slika 6.19. Rejljevo i Raman (Stoksovo i antiStoksovo) rasejanje

Energija metastabilnog stanja u koje je molekul pobuđen zavisi od frekvencije pobuđivačkog zračenja. Tako se u običnom Raman efektu ovaj nivo nalazi između osnovnog i prvog višeg elektronskog stanja molekula, dok se u tzv. rezonantnom Raman efektu, koji se odigrava za veće energije upadnog zračenja, virtuelni nivo može naći u nekom od viših elektronskih stanja, i to između njegovih vibracionih nivoa. Intenziteti linija koje odgovaraju rezonantnom efektu višestruko su veći od standardnih Raman linija zbog kraćeg vremena života njima odgovarajućih metastabilnih stanja.

Osnovne aspekte procesa Ramanskog rasejanja moguće je sveobuhvatno analizirati kombinovanjem elemenata klasične i kvantne mehanike. Prema osnovnim principima klasične mehanike, oscilovanje harmonijskog oscilatora može se razmatrati kao oscilovanje sa proizvoljnom energijom, a opšte je poznato iz kvantne mehanike da oscilatorna energija molekula ima diskretne vrednosti, opisane Šredingerovom jednačinom:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E_v - \frac{k}{2}(r-r_0)^2 \right\} \psi(r) = 0 \quad (6.25)$$

Njena rešenja su oblika:

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (6.26)$$

gde je ν oscilatorni kvantni broj, a ν_0 frekvencija oscilovanja harmonijskog oscilatora.

Kod višeatomskih molekula oscilovanje se dodatno usložnjava ali je i takve vibracije moguće prikazati kao superpoziciju određenog broja normalnih vibracija koje su međusobno nezavisne i matematički ih rešiti na osnovu teorije grupa.

Već je naglašeno da je promena polarizacije molekula sa oscilovanjem uslov za pojavu linija u Raman spektru. Ona time takođe određuje i njegova selekciona pravila. Ako se posmatra svetlosni talas frekvencije ν , čiji vektor električnog polja osciluje prema zakonu:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (6.27)$$

u ozračenom molekulu indukuje se dipolni moment:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (6.28)$$

gde je α koeficijent proporcionalnosti, odnosno polarizabilnost molekula.

Ako molekul osciluje na frekvenciji ν_1 , pomeraj jezgra usled oscilovanja može se zapisati u formi:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_1 t \quad (6.29)$$

gde je q_0 amplituda oscilovanja.

U slučaju malih vibracionih amplituda, može se smatrati da je polarizabilnost linearna funkcija pomeraja, odnosno:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (6.30)$$

gde je α_0 polarizabilnost molekula u ravnotežnom položaju. Kombinovanjem jednačina 6.26-6.28 dobija se:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t = \alpha_0 \cos 2\pi \nu t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cdot \cos 2\pi \nu_1 t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_1)t] \} \end{aligned} \quad (6.31)$$

Prema klasičnoj teoriji, prvi članu u izrazu (6.31) označava oscilujući dipol koji emituje zračenje frekvencije ν (dakle Rejljevo rasejanje) dok se drugi član odnosi na Ramanovo rasejanje na frekvencijama $\nu \pm \nu_i$. Takođe se može primetiti da upravo ovaj član iščezava ukoliko je $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 = 0$, što odgovara već konstatovanoj činjenici da je Ramansko rasejanje praćeno promenom polarizacije molekula.

U Ramanovom spektru, a prema kvantnoj mehanici, dozvoljene su one vrste vibracija pri kojima se neke od komponenata tenzora polarizacije menjaju tokom oscilovanja, odnosno veličina, oblik ili orijentacija polarizacionog elipsoida. Prema selekcionom pravilu za harmonijski oscilator, dozvoljeni su svi prelazi za koje važi $\Delta\nu = \pm 1$. Pritom, prelazi sa $\Delta\nu = +1$ daju doprinos Stoksovima linijama, a prelazi sa $\Delta\nu = -1$ anti-Stoksovima linijama (slika 6.19). Osim toga, zabrana pojedinih prelaza proizilazi i iz simetrije molekula, odnosno u Ramanovom spektru dozvoljene su vibracije koje su simetrične u odnosu na centar simetrije molekula.

Odnos intenziteta Stoksovih I_S i anti-Stoksovih I_A linija u Raman spektru [270] moguće je opisati na sledeći način:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu + \nu_i}{\nu - \nu_i}\right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_B T}\right) \quad (6.32)$$

gde su k_B i h Bolcmanova i Plankova konstanta respektivno, a T je temperatura.

6.6.2. Primena teorije grupa u analizi Raman spektara

Analiza vibracionih spektara čvrste faze složen je proces jer detektovane linije predstavljaju kombinaciju dva ili više simultanih vibracionih prelaza. Njihovu interpretaciju moguće je izvršiti ili određivanjem simetrijskih osobina vibracione trake (*metod teorije grupa*) ili pripisivanjem uočenih prelaza vibracijama određenih atomskih grupa (*metod analize frekvencije grupa*) [270]. Postupak pridruživanja eksperimentalnih frekvencija odgovarajućim strukturnim grupama podrazumeva razmatranje lokalnih i mešovitih vibracija. Ipak, metod analize frekvencije grupa opštijeg je karaktera i primenjiv prvenstveno za interagujuće strukturne elemente sa posve različitim individualnim frekvencijama [271]. U slučaju prisustva mešovitih (nelokalizovanih) vibracija u spektru ili potrebe za uspostavljanjem korelacije sa strukturom, ovaj metod ima limitirajući domet.

Teorija grupa bavi se analizom simetrije i selekcionih pravila vibracionih prelaza u viševalentnim atomima. Pod grupom se podrazumeva skup simetrijskih elemenata za koji važe sledeća pravila [272]:

- Postoji takav način množenja elemenata da umnožak bilo koja dva elementa je ponovo element grupe

- Postoji jedinični simetrijski element koji komutira sa svim ostalim elementima, ne menjajući ih operacijom množenja
- Za proizvod dva simetrijska elementa važi zakon asocijacije
- Svaki element grupe ima svoj inverzni element.

Broj elemenata grupe h određuje njen red.

Simetrijski elementi međusobno povezani transformacijama sličnosti obrazuju simetrijsku klasu. Bitno je istaći da dve različite klase nemaju zajednički element. Skup svih proizvoda simetrijskih operacija za odgovarajuću grupu moguće je prikazati tabelarno u vidu multiplikacione tabele. Grupa se smatra određenom ukoliko su poznati svi elementi multiplikacione tabele.

Osnovna karakteristika tebele množenja grupe je mogućnost zamene njenih elemenata sa nekom analitičkom funkcijom koja ima osobinu reprodukcije. Takav analitički izraz može biti sastavljen od jednostavnih celih brojeva, eksponencijalnih funkcija ili matrica. Svaki skup takvih izraza koji zadovoljava odnose definisane u tabeli naziva se reprezentacijom grupe i označava se sa Γ . Ukoliko datu reprezentaciju grupe nije moguće odgovarajućim transformacijama svesti na jednostavniju, ona se naziva ireducibilnom. Ireducibilne reprezentacije međusobno su nezavisne. Njihov broj jednak je broju simetrijskih klasa.

Prema Mulliken-ovoj notaciji, jednodimenzionalne reprezentacije obeležavaju se slovima A i B . Oznaka A upotrebljava se u slučaju da je karakter glavne rotacione operacije 1, odnosno oznaka B kad je ovaj karakter -1 . Dvodimenzionalne reprezentacije imaju oznaku E , a trodimenzionalne T . Indeksi 1 i 2 upotrebljavaju se ako reprezentacija ima simetričnu ili antisimetričnu osu rotacije II reda normalnu na osnovnu rotacionu osu ili vertikalnu ogledalsku ravan. Primovi i dvostruki primovi označavaju simetične, odnosno antisimetrične operacije u odnosu na horizontalnu ogledalsku ravan. Ako tačkasta grupa simetrije ima centar inverzije, indeksi g i u označavaju reprezentacije koje su simetrične, odnosno antisimetrične u odnosu na ovaj simetrijski element.

Matrični prikaz podrazumeva povezivanje pojedinih matrica sa odgovarajućim simetrijskim operacijama. Npr., za elementarnu ćeliju kristala arsen sulfida koji ima tetramolekularnu monokličku ćeliju sačinjenu od 4 molekula As_2S_3 , a čije se prisustvo kao značajne strukturne forme očekuje u proučavanim materijalima, karakteristični su sledeći simetrijski elementi: operacija identičnosti E , osa rotacije II reda C_2 , centar inverzije i i ogledalska ravan σ_h (tabela 6.5). Ovde je bitno napomenuti da nabrojane operacije međutim nisu i jedine koje su zastupljene u datom molekulu već su moguće i njihove multiplikativne kombinacije. Odgovarajuće četiri transformacione matrice obrazuju matričnu reprezentaciju C_{2h} grupe. Suma dijagonalnih elemenata naziva se karakter matrice χ . Suma brojeva duž dijagonale matrice odnosno suma karaktera matrice daje skraćenu verziju matričnog prikaza Γ .

Tačkasta grupa simetrije klasifikuje se na vrste u skladu sa ireducibilnim reprezentacijama. Tako npr., tačkasta grupa C_{2h} , koja odgovara monokličkoj ćeliji kakva je ćelija polikristalnog arsen-sulfida (orpimenta), ima 4 simetrijske klase (operacije), odnosno 4 ireducibilne jednodimenzionalne reprezentacije A_g , B_g , A_u i B_u (tabela 6.5). Pritom,

translacioni modovi imaju $A_u(z)$ i $B_u(x \text{ ili } y)$ simetriju, a rotacioni $A_g(R_z)$ i $B_g(R_x \text{ ili } R_y)$ simetriju. Oduzimanjem tri translaciona moda (A_u+2B_u) i tri rotaciona moda (A_g+2B_g) dobija se ukupan broj vibracionih modova ($4A_g+2B_g+3A_u+3B_u$), od kojih je 6 IR aktivno ($3A_u+3B_u$), a preostalih 6, odnosno ($4A_g+2B_g$), Raman aktivno.

Prema postavkama teorije grupa, vibracioni mod je IR aktivan ukoliko odgovara ireducibilnoj reprezentaciji koja ima istu simetriju (ili transformaciju) kao x , y ili z koordinata jer vibraciono kretanje koje pomera centar naelektrisanja u molekulu u bilo kojem od ova tri pravca rezultuje promenom dipolnog momenta. S druge strane, posmatrani vibracioni mod biće vidljiv u Raman spektru ukoliko se poklapa sa bilo kojom od sledećih binarnih funkcija: xy , xz , yz , x^2 , y^2 , z^2 ili sa nekom njihovom linearnom kombinacijom, jer u tom slučaju dolazi do promene polarizabilnosti (tabela 6.6).

Tabela 6.5: Tabela karaktera simetrijske grupe C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	linearna funkcija reprezentacije	kvadratna funkcija reprezentacije
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xy, xz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, z	

6.6.3. Raman spektri stakala sistema Bi-As₂S₃

Primena Raman spektroskopije u ispitivanju halkogenidnih stakala evoluirala je od izučavanja kratkodometne uređenosti do identifikacije srednjedometnog uređenja i razumevanja prirode defektnih stanja, kao i ispitivanja rigidnosti amorfne mreže u novije vreme. *Ab initio* metode pokazale su se vrlo uspešnim u izračunavanju strukturnih i vibracionih karakteristika materijala zahvaljujući razvoju kompjuterske tehnike, a time i povećanju tačnosti rešavanja Šredingerove jednačine. Kombinovanjem i poređenjem vibracionih spektara dobijenih računskim putem za različite klustere koji mogu obrazovati mrežu stakla sa eksperimentalno dobijenim spektrima, moguće je definisati uređenje strukture na srednjedometnom nivou kao i osobine staklastih sistema.

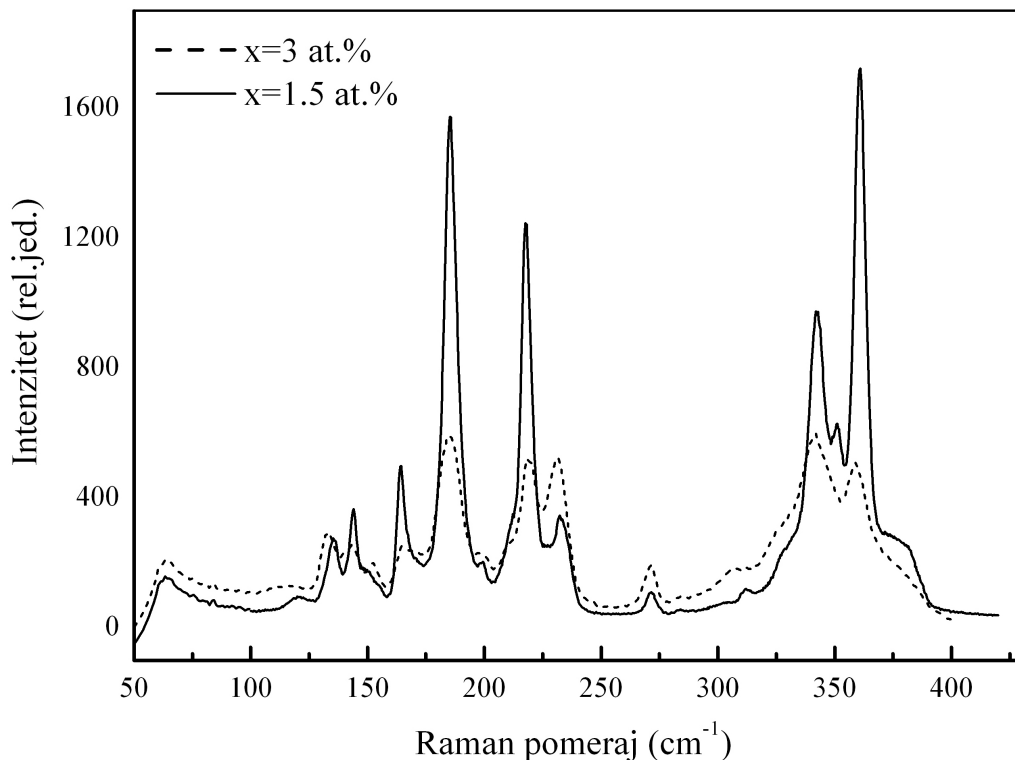
Još je u uvodnom poglavlju ove disertacije naglašeno da je staklo As₂S₃ stehiometrijski sastav slojevite strukture i srednjedometnog uređenja čiju građu čini mreža piramidalnih jedinica $As(S_{1/2})_3$ gde su S atomi mostovni atomi. Numeričke vrednosti međuatomskih rastojanja iznose: As-S=0.339 nm i S-S=0.244 nm [273]. S obzirom na značajan stepen poklapanja strukturne organizacije u kristalnoj i amorfnoj formi arsen sulfida, moguće je pretpostaviti i veliku sličnost u njihovom Raman odzivu, odnosno tumačiti Raman spektar stakla po analogiji sa Raman spektrom orpimenta. U tom smislu, polazna tačka u postupku interpretacije je činjenica da je za orpiment karakteristična tetraedarska monoklinička

elementarna ćelija C_{2h} tačkaste grupe simetrije, odnosno $P_{21/n}$ prostorne grupe simetrije. U Raman spektru ovog kristala glavne linije se pojavljuju na 292, 310, 355 i 382 cm^{-1} [274].

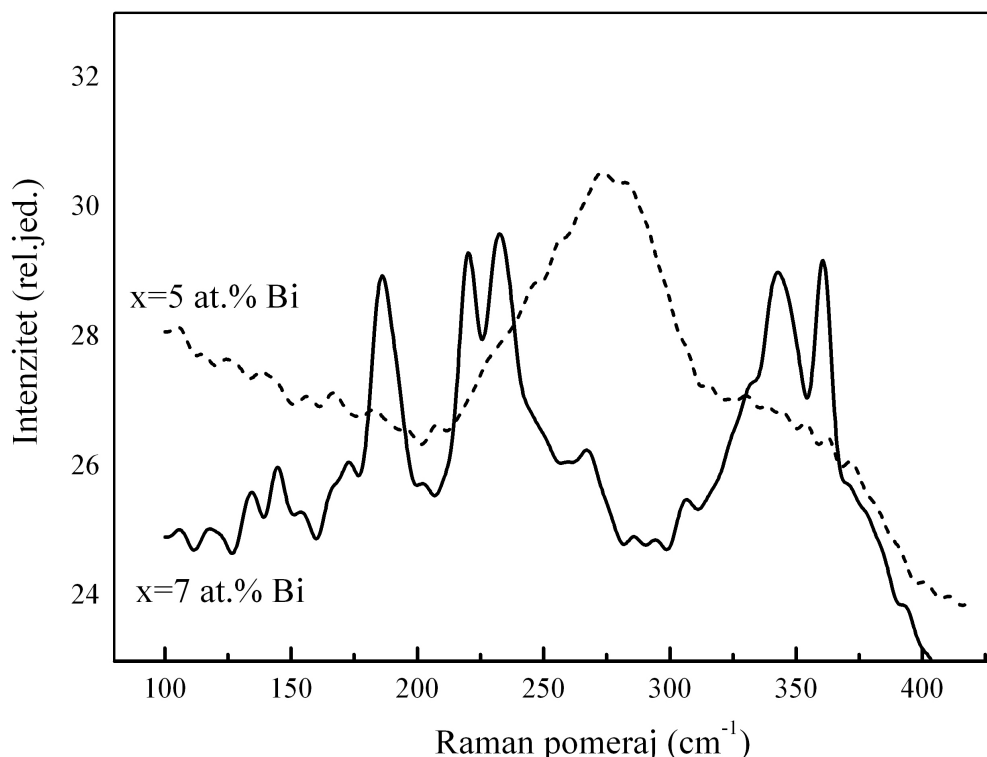
Ipak, ispitivanja Raman spektra ovog sastava u staklastoj formi [275, 276] ukazala su na izvesno odstupanje od stehiometrije, u smislu detekcije linija (traka) i u niskofrekventnom opsegu a koje su posledica postojanja homopolarnih veza tipa As–As i S–S u strukturi. Pomenute veze najčešće se posmatraju kao defekti, nasumično raspoređeni u mreži kontinualnoj po amorfности i gotovo kontinualnoj po hemijskoj uređenosti. Postoje međutim i nešto drugačije interpretacije poput Philips-ove [277], prema kojoj homopolarne veze obrazuju delove različitih molekulskih klastera koji međusobno interaguju van der Valsovim vezama. U ovom slučaju mreža stakla samo je delimično polimerna, odnosno fazno separatisana na molekularnoj ili nano skali.

Rezultati Mössbauer-ove spektroskopije [278] primenjene na staklo As_2S_3 takođe su pokazali da je ovaj sastav na nano nivou fazno separatisan na As_4S_4 molekule (monomere) i klastere sa atomima S u višku [279]. Vibracioni modovi realgarske nanofaze javljaju se u opsegu $150 < \nu < 250 \text{ cm}^{-1}$, a glavna traka na oko 340 cm^{-1} . Intenziteti ovih linija kao i njihova razdvojenost u spektru vrlo zavisi ne samo od udela As u staklu već i od temperaturnog profila postupka sinteze.

Snimanje Raman spektara ispitivanih stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ izvršeno je na sobnoj temperaturi, koristeći konfokalni Raman sistem Alpha 300 R (WITec) za snimanje i laser Nd: YAG talasne dužine 532 nm, u *backscattering* geometriji. Dobijeni spektri prikazani su na slikama 6.20 i 6.21. Njihovo tumačenje podrazumevalo je analizu spektroskopskih podataka kako u funkciji sadržaja primesnih atoma Bi, tako i u cilju



Slika 6.20. Raman spektri stakala $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, za $x=1.5$ i 3 at. % Bi



Slika 6.21. Raman spektri stakala $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$, za $x=5$ i 7 at. % Bi

uspostavljanja veze sa lokalnom strukturom stakla odnosno definisanja njene uređenosti ne samo sa aspekta teorije grupa, već i poređenjem sa vibracionim spektrima za različite As–S klastere. Budući da u amorfim sistemima važi princip očuvanja uređenosti u prvoj koordinacionoj sferi, postupak interpretacije Raman spektara proučavanih sastava zasnivao se na određivanju atomskog aranžmana polazeći od kristalne forme arsen-sulfida (orpimenta).

Strukturu kristalnog orpimenta obrazuju slojevi u kojima je svaki atom As kovalentno vezan za 3 atoma S u triangularnom piramidalnom aranžamanu [280], obrazujući elemente srednjedometne uređenosti. Slojevi su međusobno povezani kovalentnim vezama, dok je interakcija unutar sloja van der Valsova. Elementarnu ćeliju orpimenta čini 8 atoma As i 12 atoma S. Kako je već naglašeno, za orpiment karakteristična je tetraedarska monoklinička elementarna ćelija, za koju je ukupan broj fononskih modova 60. Njih je moguće klasifikovati kao $\Gamma_{\text{vib}}=15A_g + 15B_g + 15A_u + 15B_u$, pri čemu su Raman aktivni modovi A_g i B_g . Na Raman spektru ovog kristala, kao što je već pomenuto, uočavaju se 4 glavne linije na 292, 310, 355 i 382 cm^{-1} .

Većina dosadašnjih literaturnih podataka ukazala je na to da u Raman spektru arsen-sulfida u staklastoj formi dolazi do značajnog širenja trake modova istezanja. Eksperimentalno određeni vibracioni modovi amornog As_2S_3 uglavnom se sastoje od intenzivnih modova istezanja u intervalu 300–400 cm^{-1} i manje intenzivnih modova savijanja piramidnih jedinica ispod 200 cm^{-1} . Traka koja odgovara vibracijama usled istezanja ima tri glavne komponente na 310, 340 i 380 cm^{-1} , od kojih se prve dve pripisuju simetričnim i

asimetričnim istežanjima a poslednja interakciji između arsen-sulfidnih piramida [281]. Pomenute vibracije uočavaju se i na spektrima proučavanih materijala, kao što se i očekivalo (slike 6.20 i 6.21). Međutim, očigledna je i prisutnost traka u niskofrekventnom delu spektara, a koje nije moguće objasniti bez uvođenja i drugih tipova strukturnih jedinica.

Značajan broj intenzivnih pikova u niskofrekventnom delu spektra ukazuje dakle na složenost strukturne građe ispitivanih uzoraka. Ove pikove moguće je pripisati vibracijama novih strukturnih jedinica, nastalih usled uvođenja Bi, i/ili odstupanjima matrice od stehiometrije. Takođe treba naglasiti da su pojedini pikovi na spektrima relativno uski što ukazuje na postojanje molekulskih vrsta ili klastera u strukturnoj građi. Potpuno drugačiji Raman odziv stakla sa $x=5$ at.% Bi (slika 6.21) u smislu postojanja dva pika velike širine nedvosmisleno ukazuje na specifičnost ovog sastava za datu koncentraciju primesnih atoma.

U interakciji Bi sa S nastaje strukturna jedinica Bi_2S_3 koja obrazuje ortorombičnu elementarnu ćeliju, sačinjenu od 20 atoma, koja pripada prostornoj simetrijskoj grupi P_{nma} . Za ovu grupu karakteristično je 60 fononskih modova koji se, prema D_{2h} tačkastoj grupi simetrije, mogu klasifikovati kao: $10A_g + 10B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 5A_u + 5B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$, pa je ukupan broj Raman aktivnih modova 27 ($A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$) [67]. U tabeli 6.6 prikazane su fononske frekvencije koje odgovaraju ovim modovima. Za staklo Bi_2S_3 u formi praha eksperimentalnim putem detektovane su uske trake na 33, 38, 46, 53 cm^{-1} [274,282], kao i šire trake na 80, 185, 236 i 260 cm^{-1} [283]. Raman modovi elementarnog Bi su na 70 (B_g) i 97 (A_{1g}) cm^{-1} [284].

Očigledno je da se u Raman spektrima sastava sa $x=1.5, 3$ i 7 at.% Bi (slike 6.20 i 6.21) sa aspekta uticaja primesnih atoma ispoljavaju vibracije elementarnog Bi i Bi_2S_3 . Ipak, imajući u vidu se vibracijama ovih strukturnih jedinica mogu opisati samo neki od pikova iz niskofrekventnog dela spektra, za potpunu interpretaciju Raman spektra materijala ispitivanog sistema neophodno je uvesti pretpostavku o nanofaznoj separaciji matrice u vidu egzistencije više različitih molekulskih klastera tipa As–S. Njihovo prisustvo moglo bi biti posledica ne samo stehiometrijskog odstupanja matrice, već i mehaničkih naprezanja usled uvođenja atoma Bi koja dovode do disocijacije $2\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}_2$ i obrazovanja As_4S_4 (realgarske) nanofaze. Za realgar As_4S_4 takođe je karakteristična $P_{21/n}$ prostorna grupa simetrije, a odgovarajući Raman aktivni modovi javljaju se na sledećim talasnim brojevima: 135 (B_{1g}), 142 (E), 165 (A_{1g}), 191 (B_{2g}), 220 (A_{1g}), 345

Tabela 6.6. Raman modovi Bi_2S_3

Raman modovi	Teorijski proračunata frekvencija za dati mod ν (cm^{-1})
B_{1g}	32.8
B_{2g}	38.1
A_g	40.4
A_g	53.5
A_g	70.9
B_{1g}	86.0
A_g	99.3
B_{1g}	173.4
A_g	184.0
A_g	195.5
A_g	211.1
B_{3g}	228.2
A_g	237.2
A_g	253.3
B_{1g}	260.7
B_{1g}	277.3

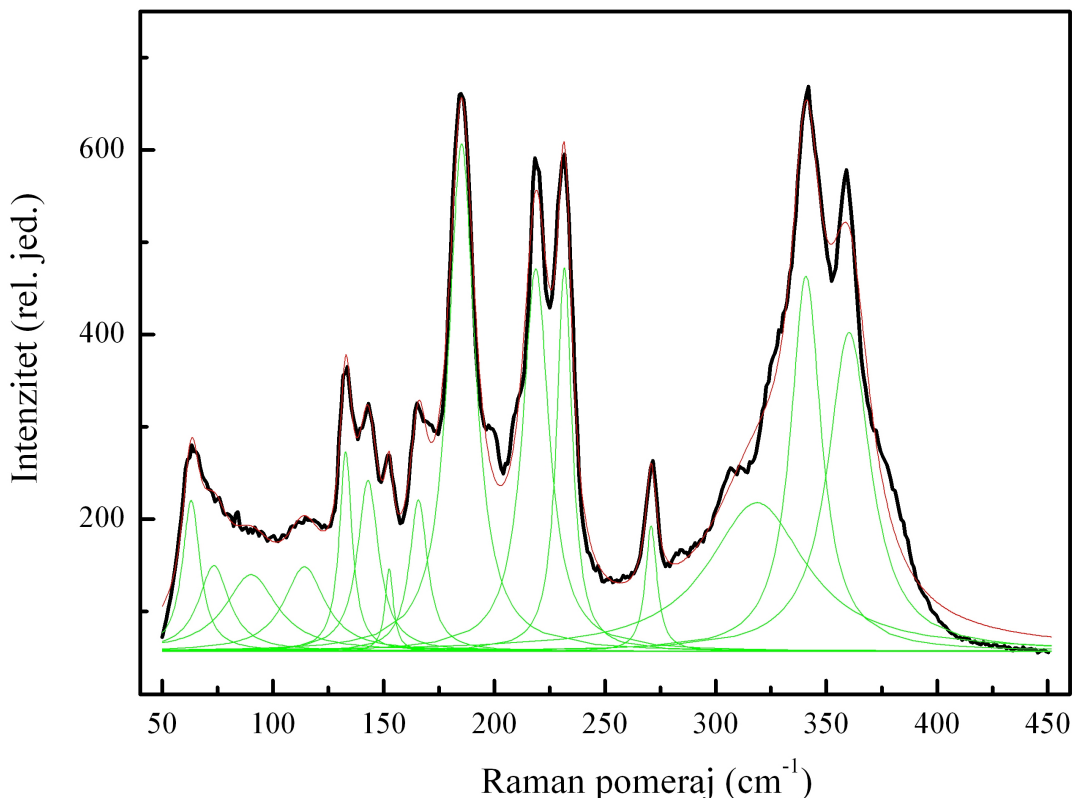
(E), 352 (B_{1g}) i 365 (E) cm^{-1} [285]. Očigledno je, dakle, da su u Raman spektrima uzoraka iz sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ prisutni pikovi koji odgovaraju i orpiment i realgar fazi.

Tabela 6.7: Raman modovi As–S, Bi i Bi_2S_3 klastera, teorijski proračunatih prema density functional theory u poređenju sa eksperimentalno detektovanim pikovima kod stakala sistema $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Položaj pika (cm^{-1})				
	eksperimentalno detektovan, za stakla $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$	proračunat za različite strukturne forme		Intenzitet km/mol
1.	63	53	Bi_2S_3	0.12
2.	73	61.7	AsS_4 (tetraedar)	
3.	90	70	Bi	
		80	Bi_2S_3	
		97	Bi	
4.	114	113.18	As_4S_4 (prsten)	2.71
		115.71	As_3S_2 (bipiramida)	
		118.6	As_4S_4 (kubni)	0.96
5.	133	140	As_4S_4 (realgar)	
6.	144	142	As_4S_4 (realgar)	
		140	$\text{AsS}_{3/2}$ (piramida)	
6.	153	156.15	As_4S_4 (prsten)	1.55
8.	165	165	As_4S_4 (realgar)	
		172.15	AsS_3 (piramida)	0.89
9.	185	185	Bi_2S_3	5.15
		183.4	As_4S_4 (prsten)	3.93
		177	As_2S_3 (bipiramida)	0.89
		172.15	AsS_3 (piramida)	
10.	218	211.9	As_4S_4 (kubni)	3.77
		220	As_4S_4 (realgar)	
11.	232	227 i 238.4	As_4S_4 (prsten)	6.41/8.72
		242.5	As_3S_2 (bipiramida)	41.86
		236	Bi_2S_3	
12.	271	279.3	As_4S_4 (kubni)	1.82
13.	309	301.6	As_2S_3 (bipiramida)	23.9
		309.6	AsS_3 (piramida)	0.20
14.	327	330.6	As_2S_3 (bipiramida)	19.83
15.	340	345	As_4S_4 (realgar)	
16.	351	346.5	As_4S_4 (prsten)	4.69
		352	As_4S_4 (realgar)	
17.	360	358.3	AsS_4 (tetraedar)	2.28

Činjenica da na eksperimentalnim krivama (slike 6.20 i 6.21) postoje još i pikovi u području $50\text{--}130\text{ cm}^{-1}$ i da su svi pikovi u niskofrekventnom delu istog intenziteta kao i oni u visokofrekventnom, ukazuje na složeniju, nanofaznu, separaciju stakala, u smislu egzistencije više različitih molekulskih klastera. To nameće neophodnost proračuna za sve moguće klasterne tipa As–S: AsS_3 (trouglasti), AsS_4 ($\text{S}_3\text{--As--S}$, 3–1 model), AsS_4 (T_d), As_2S_3 (cik-cak (engl. *zig-zag*)), As_2S_6 (gimnastički teg (eng. *dumbell*)), As_4S_4 (kubni), As_4S_4 (prsten) i As_4S_3 (linearni). Vibracioni modovi za pojedine klasterne dobijeni su kvantno-mehaničkim postupkom, odnosno izračunavanjem Šredingerove jednačine za dati broj atoma u klasteru u *local density* aproksimaciji (density functional theory DFT) [286-288]. Rezultati ove kalkulacije prikazani su u tabeli 6.7. Takođe treba napomenuti da međusobno kuplovanje pojedinih As–S klastera takođe doprinosi intenzitetu Raman linija u spektru.

Zbog podudarnosti položaja pikova i međusobnog odnosa intenziteta na spektrima sastava sa $x=1.5, 3$ i 7 at.% Bi, na slici 6.22 ilustrovan je postupak dekonvolucije samo za uzorak sa troprocentnim udelom primesnih atoma. U tabeli 6.7 prikazani su rezultati fitovanja ovog spektra sa ukupno 17 Lorencovih pikova. Postupak njihove interpretacije zasnivao se na poređenju frekvencija eksperimentalno detektovanih pikova na Raman spektrima ispitivanih sastava (slike 6.19 i 6.20) sa teorijski proračunatim frekvencijama koje odgovaraju vibracionim modovima za pojedine As–S klasterne, kao i modovima strukturnih jedinica tipa Bi i Bi_2S_3 (tabela 6.6), vodeći računa o intenzitetu pikova za svaki klaster ponaosob.



Slika 6.22. Dekonvoluiran Raman spektar stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$

Iako nije bilo moguće izvršiti dekonvoluciju Raman spektra stakla sa $x=5$ a.% Bi (slika 6.21), jasno je da ovaj sastav odlikuje drugačija strukturna građa u odnosu na ostale iz proučavanog sistema. Postojanje dveju širokih traka u intervalu talasnih brojeva od $210\text{--}310\text{ cm}^{-1}$ i od $310\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na specifičnost strukturne organizacije ovog sastava u odnosu na preostale sastave iz ispitivanog sistema. Ona bi se mogla objasniti drugačijim mehanizmom interakcije primesnih atoma sa matricom, odnosno obrazovanjem ortorombičnih stukturalnih jedinica tipa Bi_2S_3 , koje bi imale za posledicu disocijaciju izvesnog broja molekula matrice, usled mehaničkog naprezanja. Kako je već ustanovljeno prilikom analize procesa dekompozicije stakla ovog sastava (poglavlje 3.6), disocijacija molekula arsen-sulfida na arsen-pentasulfid dovodi do stvaranja izvesnog broja atoma As u višku, a što se manifestuje i na Raman spektru. Naime, pregledom literature ustanovljeno je vibracijama da As–As veze u staklastoj mreži odgovara pik na 234 cm^{-1} [288]. S druge strane, za strukturnu jedinicu Bi_2S_3 karakteristične su široke trake na 185 , 236 i 260 cm^{-1} . Interpretacija Raman spektra stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ mogla bi dakle se zasnivati na pretpostavci o postojanju molekularne fazne separacije. U tom slučaju, traka u intervalu $210\text{--}310\text{ cm}^{-1}$ mogla bi se pripisati superpoziciji vibracija tipa As–As (232 cm^{-1}) i Raman aktivnih modova Bi_2S_3 (trake na 185 , 236 i 260 cm^{-1} [284]), a traka $310\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ simetrično/asimetričnim istezanjima $\text{AsS}_{3/2}$ piramide. Činjenica da su stakla sastava As_2S_3 i As_2S_5 strukturno posmatrano vrlo slična ima za posledicu da im se i Raman spektri u značajnoj meri podudaraju [289], zbog čega u Raman odzivu halkogenida $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ nije moguće identifikovati vibracije koje odgovaraju klasterima tipa As_2S_5 .

7. ZAKLJUČAK

Predmet izučavanja ove doktorske disertacije bio je nastavak istraživanja relevantnih fizičkih osobina halkogenidnih stakala iz sistema Bi-As₂S₃, započetih tokom izrade magistarske teze sa temom *Uticao dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema As-S*, gde su tretirani uzorci sa $x=2, 4, 6, 8$ i 10 at.% Bi. U tu svrhu, izvršena je sinteza uzoraka sa $x=1.5, 3, 5$ i 7 at.% Bi, kako bi kompletirala serija sastava za one koncentracije primesnih atoma Bi za koje se očekivalo da održavaju amorfnost strukture.

Provera neuređenosti strukture ispitivanih materijala izvršena je polarizacionom mikroskopijom, rendgenskom difrakcijom i SEM tehnikom. Izotropnost strukture uzoraka sa $x=1.5, 3$ i 5 at.% Bi potvrđena je na osnovu odsustva efekata optičke anizotropije, odnosno izostanka pikova na rendgenskim snimcima. U sastavu sa maksimalnim sadržajem Bi ($x=7$ at.% Bi) registrovana je pojava kristalnih centara: Bi₂S₃, Bi, AsS, As, As₂S₃ i S, kao i fenomen fazne separacije. U cilju dobijanja podataka o kvalitativnoj i kvantitativnoj zastupljenosti elemenata u strukturi ispitivanih materijala, takođe je sprovedena elektronska difrakciona analiza (EDAX).

U okviru **termičkih istraživanja** halkogenida iz sistema Bi-As₂S₃ određeni su parametri procesa detektovanih na DSC krivama - fazna transformacija omekšavanja stakla i kristalizacija. Konstatovan je značajan porast parametra razmekšavanja T_g određenog onset metodom u funkciji udela Bi za prva tri dopirana sastava. U postupku izračunavanja promene toplotnog kapaciteta primenjena je direktna metoda i na osnovu dobijenih vrednosti ispitivana stakla svrstana su u termodinamički jake rastope. Trend ponašanja veličine Δc_p u funkciji udela Bi u saglasnosti je sa povećanjem kristalizacione tendencije sistema pri većim koncentracijama primesnih atoma. Energija aktivacije procesa omekšavanja E_t određena je za uzorke sa $x=3$ i 5 at.% prema Kissinger-ovom modelu. Budući da je staklo sa većim sadržajem Bi okarakterisano znatno većom vrednošću parametra E_t kao i manjim relaksacionim vremenom prelaza u staklasto stanje u odnosu na sastav sa $x=3$ at.% Bi, zaključeno je da se povećanje udela primesnih atoma negativno odražava na termičku stabilnost i sposobnost ostakljavanja. Tokom termičkog tretmana uzorka sa $x=3$ at. % Bi uočen je jedan kristalizacioni proces, dok je kod halkogenida sa 5 at.% Bi ovaj termički događaj složen i realizuje se kao dvoetajni. U postupku analize kinetike ovih procesa ispitivana je mogućnost primene različitih izokinetičkih i izokonverzionih metoda. Konstatovana je zadovoljavajuća saglasnost između rezultata primene OFW, KAS, Straink-ove i Friedman-ove metode. Takođe je utvrđeno da se kod sastava sa manjim udelom Bi i kod prvog kristalizacionog procesa u staklu sa većim sadržajem Bi parametar E može smatrati nezavisnim od udela iskristalisane frakcije χ . To znači da je reakcioni mehanizam koji određuje ove kristalizacione procese jedinstven, odnosno da je reč o difuzno-kontrolisanom rastu kristalnih centara. Za drugi kristalizacioni događaj u sastavu sa $x=5$ at.% Bi utvrđeno je smanjenje brzine nukleacije u funkciji

vremena. Primenom izokonverzionih metoda, odnosno na osnovu temperaturnog ponašanja Avramijevog indeksa n utvrđeno je da se transformacija amornog stanja u kristalno u sastavu sa manjim udelom Bi i u staklu sa 5 at.% Bi u slučaju prvog kristalizacionog procesa odvija kao difuzno-kontrolisani trodimenzionalni rast kristalnih centara. Za drugi kristalizacioni proces karakteristično je da se fazna transformacija najpre realizuje dvodimenzionalno, a u završnoj fazi jednodimenzionalno. Termogravimetrijska merenja sastava iz sistema Bi-As₂S₃ ukazala su na izdvajanje arsen-sulfida tokom termičkog tretmana uzoraka sa $x=1.5$ i 3 at.% Bi, dok je kod sastava Bi₅(As₂S₃)₉₅ kao dekomponujući fragment identifikovano i jedinjenje As₂S₅, nastalo usled disocijacije izvesnog broja molekula matrice. Pokazano je da su rezultati analize TG krive sastava sa maksimalnim udelom primesa u potpunoj korelaciji sa rezultatima rendgenske i SEM analize.

Merenja mehaničkih parametara stakala sistema Bi-As₂S₃ omogućila su da rezultati IIT analize ukažu na porast parametara mikrotvrdoće H_V u funkciji sadržaja primesnih atoma za prva tri dopirana sastava, kao i izražen normalni ISE fenomen u opsegu manjih opterećenja. Primena EPD modela u procesu korekcije eksperimentalnih podataka omogućila je određivanje parametara na osnovu čijih vrednosti je ustanovljen uticaj efekta elastičnog oporavka ispitivanih materijala na rezultate merenja. Prema procenjenim vrednostima modula elastičnosti zaključeno je da staklo sa $x=5$ at.% Bi karakteriše najgušći atomski aranžman. U cilju uspostavljanja korelacije između termičkih i mehaničkih veličina izvršena su dilatometrijska merenja ispitivanih sastava. Koristeći vrednosti dobijene sa dilatometrijskih krivih (za koeficijent linearnog širenja $\Delta\alpha$ i temperature razmekšavanja T_g) i poznavajući vrednosti H_V , izračunat je Poasonov koeficijent ν , a na osnovu njega i moduo elastičnosti E . Takođe je, iterativnim postupkom, izračunat udeo fluktuacione slobodne zapremine f_g , a na osnovu njega i energija obrazovanja mikrošupljina E_h u zapremini V_h .

Merenja električnih karakteristika stakala sistema Bi-As₂S₃ izvršena su u dva režima: jednosmernom i naizmeničnom. Na osnovu DC rezultata zaključeno je da uvođenje Bi u arsen-sumpornu matricu u koncentracijama pri kojima se održava potpuna amorfnost strukture utiče na postepeno povećanje jednosmerne komponente provodljivosti. Skok u provodljivosti za nekoliko redova veličine registrovan je kod sastava sa složenijom strukturnom građom i tumačen je posledicom fazne separacije. Udeo lokalizovanih stanja u ukupnom mehanizmu provođenja značajan je samo za manje koncentracije primesnih atoma, a za veće koncentracije dominantan faktor predstavljaju preskoci između delokalizovanih stanja. Zbog visoke omske otpornosti koja prevazilazi merni opseg korišćenog uređaja, merenja u dinamičkom režimu bilo je moguće realizovati samo kod uzoraka sa $x=5$ i 7 at.% Bi. Rezultati dobijeni za sastav sa manjim sadržajem primesnih atoma ukazali su da je u mernom frekventnom intervalu (100 Hz - 1 MHz) i dalje dominantan mehanizam termičke aktivacije nosilaca naelektrisanja, odnosno da je za registrovanje drugih transpornih mehanizama, a time i izučavanje prirode defektnih centara, neophodno sprovesti merenja na višim frekvencijama. Kod sastava sa maksimalnim

sadržajem Bi uočena je promena provodljivosti u funkciji frekvencije na svim temperaturama, a dobijeni rezultati tumačeni su u skladu sa postavkama modela korelisanih preskoka barijere (CHB model). Takođe je kod ovog uzorka konstatovana različitost u ponašanju krive provodljivosti na višim i nižim frekvencijama.

Na *AC* rezultate primenjena je **IS analiza** koja je omogućila da se impedansne karakteristike ispitivanih sastava okarakterišu odgovarajućim ekvivalentnim električnim kolom. Numeričke vrednosti elemenata kola R i A (gde je A kapacitet disperzivnog kapacitivnog elementa CPE). dobijene su fitovanjem eksperimentalnih podataka iz impedansnih spektara, koristeći odgovarajući softver. Impedansni odziv stakla $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ okarakterisan je jednim relaksacionim procesom, odnosno ekvivalentnim električnim kolom sačinjenim od paralelne veze otpornosti R i kondenzatora C . Impedansno ponašanje sastava $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ je složenije, odnosno određeno sa tri relaksaciona efekta, pa je modeliranje eksperimentalnih podataka izvršeno sa tri serijski vezana R - A elementa. Zaključeno je da, osim amorfne matrice, i granična oblast oko kristalnih centara, kao i sami kristalni centri imaju doprinos u ukupnoj polarizaciji ovog sastava. Doprinosi svakog od ovih procesa su kvantitativno ocenjeni.

Dielektrična propustljivost i faktor gubitaka halkogenida $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ i $\text{Bi}_7(\text{As}_2\text{S}_3)_{93}$ određeni su na osnovu vrednosti parametara termogene otpornosti R_p i kapaciteta C_p , izmerenih u frekventnom intervalu 1 kHz-1 MHz. Disperzija dielektrične konstante kod oba sastava ukazala je na dominaciju mehanizma orijentacione polarizacije. Imajući u vidu da je na DSC krivoj sastava $\text{Bi}_5(\text{As}_2\text{S}_3)_{95}$ uočeno da se proces kristalizacije odvija u dve etape i sa različitim brzinama, kao i to da je za ovaj sastav karakterističan drugačiji mehanizam dekompozicije u odnosu na ostale sastave, značajno povećanje njegove dielektrične konstante na višim temperaturama pripisano je pojavi molekularne fazne separacije, odnosno indukovanju Bi_2S_3 i As klastera. U skladu sa rezultatima IS analize, još veća dielektrična propustljivost sastava sa maksimalnim sadržajem Bi protumačena je obrazovanjem velikih dipola usled nagomilavanja nosilaca naelektrisanja na graničnim površinama matrica-kristalni centar i na samim kristalnim centrima. Polarizacija uspostavljena na ovaj način manifestuje se u visokoj vrednosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka na niskim frekvencijama. Na višim frekvencijama dominantan je efekat amorfne faze, što onda rezultira i smanjenjem vrednosti dielektrične konstante u visokofrekventnom opsegu.

Optička i spektralna ispitivanja halkogenida iz sistema $\text{Bi-As}_2\text{S}_3$ obuhvatila su merenja transparentije, disperzije indeksa prelamanja i Raman spektara. Spektri transparentije poslužili su za procenu apsorpcionih koeficijenata, na osnovu kojih su određene širine optičkog procepa E_g i oblasti lokalizovanih stanja u repovima zona. Utvrđeno je da se parametar E_g značajno smanjuje sa uvođenjem primesnih atoma Bi u osnovnu matricu As_2S_3 . Najveći efekat povećanja neuređenosti strukture osnovne matrice usled formiranja novih, defektnih stanja primećen je kod uzorka sa najmanjim sadržajem Bi.

Merenjem disperzije indeksa prelamanja potvrđeno je povećanje ovog parametra sa udelom Bi (od 2.49 do 2.59). Ponašanje indeksa prelamanja analizirano je prema tri disperziona modela i utvrđena je zadovoljavajuća korelacija između eksperimentalnih podataka i analitičkih krivih, kao i između pojedinih parametara disperzionih modela. Sem toga, određeni su i odgovarajući disperzioni parametri, čije vrednosti pružaju informacije o uticaju strukture na indeks prelamanja. Takođe je, na osnovu veličina iz Wemple diDomenico (WDD) modela, uspostavljena veza između linearnih i nelinearnih optičkih veličina ispitivanih sastava. Na osnovu teorijski procenjenih vrednosti nelinearnog indeksa prelamanja ($10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$) zaključeno je da su ispitivani materijali potencijalno primenjivi u nelinearnim uređajima koji rade na $\lambda \sim 1.5 \text{ um}$.

Analiza Raman spektara sastava sa $x=1.5, 3$ i $7 \text{ at.}\%$ Bi ukazala je na postojanje različitih molekulskih vrsta ili klastera u strukturnoj građi, odnosno na egzistenciju i realgarske faze pored orpiment faze na nano-nivou. S druge strane, postojanje dveju širokih traka na Raman spektru sastava sa $x=5 \text{ at.}\%$ Bi objašnjeno je dominacijom dveju amorfnih faza Bi_2S_3 i As_2S_3 . Ovakva interpretacija u saglasnosti je sa rezultatima termičkih, termogravimetrijskih i dielektričnih merenja i stoga čini opravdanom hipotezu o postojanju molekularne fazne separacije u staklu ovog sastava.

8. LITERATURA

- [1] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Essex, England (1990).
- [2] A. F. Ioffe, A. R. Regel, *Prog. Semiconductors* 4, 237 (1960).
- [3] S.R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* 73, 395 (1985).
- [4] A. V. Kolobov, K. Tanaka, u *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, (Chalcogenide Glasses and Sol–Gel Materials)*, Academic Press, New York (2001).
- [5] Н.А Горюнова , Б.Т. Коломиец , *Стекло Полупроводники , Изв. АН СССР. Наук* (1956).
- [6] Н.А Горюнова, Б.Т. Коломиец, *Ж. Техн. Физ.* 25, 984 (1955).
- [7] R. Zalen ,*The Physics of Amorphous Solids*, John Willey and Sons, New York (1983).
- [8] Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, J. Heo, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1249 (2001).
- [9] V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, *Chalcogenide Lett.* 9 (2), 79 (2012).
- [10] S. Charnovich, *J. Optoelectron. Adv. Mater* 13 (4), 412 (2011).
- [11] G. Yang, H. Jain, A. Ganjoo, D. Zhao, Y. Xu, H. Zeng, G. Chen, *Opt. Express* 16 (14) 10565 (2008).
- [12] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [13] E. A. Davis, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, London/New York (1973).
- [14] N. Thoge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, *J Appl Phys.* 51, 1048 (1980).
- [15] K.L. Bhatia, G. Parthasarathy, A.K. Sharma, E.S.R. Gopal. *Phys Rev B.* 38, 6342 (1988).
- [16] M.A. Majeed Khan, M. Zulfequar, M. Husain, *Opt Mater.* 22, 21 (2003).
- [17] F.A. Lo'pez, M.C. Ramirez, J.A. Pons, A. Lo'pez-Delgado, F.J. Alguacil. *J. Therm. Anal. Calorim.* 94, 517 (2008).
- [18] J. Bercino, S.R. Ovshinsky, *J. Non Cryst. Solids* 74, 75 (1985).
- [19] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1504 (1976).
- [20] W. H. Zachariansen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932).
- [21] G. Lukovsky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H. Six, *Phys Rev B* 10, 5134 (1974).
- [22] J.C. Phillips, M.F. Thorpe, *Solid. State. Commun.* 53, 699 (1985).
- [23] J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 34, 153, (1979).
- [24] J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* 27, 294 (1864).
- [25] M.F. Thorpe, *J. Non Cryst. Solids* 57, 355 (1983).
- [26] K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 39, 1270 (1989).
- [27] P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3, 703 (2001).
- [28] P. Boolchand, P. Chen, D.I. Novita, B. Goodman, *Rigidity Transitions and Boolchand Intermediate Phases in Nanomaterials*, INOE, Bucharest, (2009).
- [29] Г. Роусон, *Неорганические Стеклообразующие*, Мир, Москва (1970).
- [30] *Powder Diffraction File, Inorganic Phases*, International centre for diffraction data, Swarthmore, PA (1986).
- [31] N.F. Mott, *Phil. Mag.* 19, 835 (1969).

- [32] S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21, 1450 (1968).
- [33] V. Vlcek, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids 97-98, 1223 (1987).
- [34] L. Pauling, The Nature of Chemical Bonds, Cornell, University Press, New York (1960).
- [35] S.S. Fouad, S.A. Fayek, M.H. Ali, Vacuum 49, 25 (1998).
- [36] Mainka, P. Sharma, N.Thakur, Phil. Mag. 89, 3027 (2009).
- [37] L. Zhenhua, J. Non Cryst. Solids 127, 298 (1991).
- [38] A. Kolobov, Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, John Wiley & Sons, Germany (2006).
- [39] L. Tichy, H. Ticha, Mater. Lett. 21, 313 (1994).
- [40] M. Kastner, Phys. Rev. Lett. 28, 355 (1972).
- [41] C. Benoit, P. Aigrain, M. Balkanski, Selected Constants Relative to Semiconductors, Pergamon Press, New York (1961).
- [42] A. El-Korashy, N. El-Kabany, H. El-Zahed, Physica B 365, 55 (2005).
- [43] L. Tichy, H. Ticha, J. Non Cryst. Solids 189, 141 (1995).
- [44] P. Boolchand, Insulating and Semiconducting Glasses, World Scientific, Singapore (2000).
- [45] K. Richardson, D. Krol, K. Hirao, Int. J. Appl. Glass Sci. 74,1 (2010).
- [46] E.E. Stroganova, N.Y. Mikhailenko, O.A. Moroz, Glass Ceram. 60, 315 (2003).
- [47] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, J. Mater. Sci. 32, 5851 (1997).
- [48] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, RSC (1997).
- [49] P. Ehrenfest, Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach dem entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales, Verhandlungen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam (1933).
- [50] M. D. Ediger, C. A. Angell, R. S. Nagel, J. Phys. Chem. 100, 13200 (1996).
- [51] K.S. Schweizer, J. Chem. Phys. 91 (9), 5802 (1989).
- [52] M. Lasocka, Mater. Sci. Eng. 23, 173 (1976).
- [53] G. Adam, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- [54] D. Turnbull, M.H. Cohen, J. Chem. Phys. 34, 120 (1961).
- [55] А.П. Литвин, А.С. Поваренных, Конституция и Свойства Минералов, т. 2, Наук. думка, Киев (1967).
- [56] L. Leuzzi, T. M. Nieuwenhuizen, Thermodynamics of the Glassy State, Series in Condensed Matter Physics, Taylor and Francis, New York/Oxon, UK (2007).
- [57] M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 52, 3038 (1970).
- [58] user com, Information for users of Mettler Toledo Thermal Analysis systems, (1998, 1999, 2003).
- [59] A. Sharma, P.B. Barman, J. Therm. Anal. Calorim. 96, 413 (2009).
- [60] N. Tohge, T. Minami, M. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 38-39, 283 (1980).
- [61] J. Jäckle, Philos. Mag. B 56, 113 (1987).
- [62] C.A. Angell, Slow Dynamics in Condensed Matter, American Institute of Physics, New York (1992).
- [63] S. Mahadevan, A. Giridhar, J. Non-Cryst. Solids 197, 219 (1996).
- [64] K.Sangwal, B. Surowska, P. Błaziak, Mater. Chem. Phys. 77, 511 (2002).
- [65] B.R. Lawn, V.R. Howes, J. Mater. Sci. 16, 2745 (1981).
- [66] H.S. Chen, J. Non-Cryst. Solids 27, 257 (1978).

- [67] J.E. Shelby, *J. Non-Cryst. Solids* 34, 111 (1979).
- [68] J. Colmenero, J.M. Barandiaran, *J. Non-Cryst. Solids* 30, 263 (1978).
- [69] H.E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stan.* 57, 217 (1956).
- [70] J. Guo, F.Q. Zu, Z.H. Chen, X.F. Li, Y. Xi, R.-R. Shen, Y. Zhang *J. Non-Cryst. Solids* 352, 3859 (2006).
- [71] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1980).
- [72] K. L.Ngai, R.W. Rendell, L.D. Pye, W.C. LaCourse, H. J. Stevens, *The Physics of Non-Crystalline Solids*, Taylor & Francis, London (1992).
- [73] C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* 73, 1 (1985).
- [74] R.D. Maurer, *J. Appl. Phys.* 33, 2132 (1962).
- [75] N. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119, 277 (1925).
- [76] P.F. James, *Glass and Glass-Ceramics*, Chapman and Hall, London (1989).
- [77] G. Tammann, *The States of Aggregation*, Van Nostrand (1925).
- [78] N. S. Trasi, *L. S. Taylor Cryst. Eng. Comm.* 14, 5188 (2012).
- [79] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7, 1103 (1939).
- [80] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8, 212 (1940).
- [81] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9, 177 (1941).
- [82] S. Ranganathan, M. Von Heimendahl, *J. Mat. Sci.* 16, 2401 (1981).
- [83] M. Von Heimendahl, G. Kuglstatter, *J. Mat. Sci.* 16, 2405 (1981).
- [84] J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2nd Edition, Pergamon, New York, (1971).
- [85] S. Vyazovkin *J. Comput. Chem.* 22, 178 (2001).
- [86] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochimica Acta*, 340 (341), 53 (1999).
- [87] A.K. Galwey, *Thermochimica Acta*, 397, 249 (2003).
- [88] S. Vyazovkin, *Thermochimica Acta*, 397, 269 (2003).
- [89] F. Paulik, *Special Trends in Therm. Anal.*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1995).
- [90] L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, *Polymer*, 46 (9), 2950 (2005).
- [91] P.G. Boswell, *J. Therm. Anal. Calorim.* 18, 353 (1980).
- [92] K.L. Bhatia, *J. Non-Cryst. Solids* 54, 173 (1983).
- [93] K.L. Bhatia, D.P. Gosain, G. Parthasarthy, E.S.R. Gopal, *J. Non-Cryst. Solids* 86, 65 (1986).
- [94] B. Boonchom, *J. of Therm. Anal. Calorim.* 98, 863 (2009).
- [95] C. Pacurariu, I. Lazau, *J. Non Cryst. Solids* 358, 3332 (2012).
- [96] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29, 1702 (1957).
- [97] T. Akahira, T. Sunose, *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. & Technol.)* 16, 22 (1971).
- [98] M. Straink, *Thermochim. Acta*, 97, 288 (1996).
- [99] B. Boonchom, *J. of Chem. Engineering Data*, 53, 1533 (2008).
- [100] A. Giridhar, S. Mahadeven, *J. Non-Cryst. Solids* 51, 283 (1982).
- [101] J.A. Augis., J.E. Bennett, *J. Therm. Anal. Calorim.* 13, 283 (1978).
- [102] C. D. Doyle, *Nature*, 207, 290 (1965).
- [103] Y.Q. Gao, W.Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 81, 129 (1986).
- [104] K. Matusita, M. Tashiro, *Phys. Chem. Glasses* 14, 77 (1973).

- [105] K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, *J. Mater Sci.* 19, 291 (1984).
- [106] K. Matusita, S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses* 20, 81 (1979).
- [107] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 38, 1881 (1965).
- [108] T. Ozawa, *Polymer*, 12, 150 (1971).
- [109] V. Šatava, *Thermochim Acta.* 2, 423 (1971).
- [110] L.A. Wahab, S.A. Fazek, A.H. Ashour, *Mater. Chem. Phys.* 68, 272 (2001).
- [111] L.A. Wahab, K. Sedeek, A. Adam, *Mater. Chem. Phys.* 59, 232 (1999).
- [112] R. Chander, R. Thangaraj, *Chalcogenide Letters* 5, 229 (2008).
- [113] L. Heireche, M. Heireche, M. Belhadji, *J. Cryst. Process Tech.*, 4, 111 (2014).
- [114] J. W. Town, P. D. Rao, *Thermogravimetric and Distillation Studies on Mercury, Antimony and Arsenic Sulfides*, Mineral Industry Research Laboratory University of Alaska Fairbanks, Alaska, (1975).
- [115] M. Watanabe, R.V. Caporali, R.E. Mould, *Phys Chem Glasses* 2, 12 (1961).
- [116] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартнев, И.В. Разумовская, *Стекла и Стекловидные Покрытия*, Зинатне, Рига (1970).
- [117] T. Rouxel, *C. R. Mecanique* 334, 743 (2006).
- [118] R. Smith, G. Sandland, *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 1, 623 (1922).
- [119] M. L. Arsenijević, A. Balčić, M. Brekić, *Fizičko-mehanička Ispitivanja Materijala*; Univerzitet u Beogradu, Beograd (1972).
- [120] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Oxford University Press, Oxford (1951).
- [121] P. Terzić, *Ispitivanje Metala - Mehanička Ispitivanja*, Tehnološko – Metalurski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1988).
- [122] A.X. Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, Springer Verlag, New York, (2000).
- [123] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [124] I.N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* 3, 47 (1965).
- [125] R.B. King, *Int. J. Solids Struct.* 23, 1657 (1987).
- [126] B.C. Hendrix, *J. Mater. Res.* 10, 255 (1995).
- [127] M. Dao, N. Chollacoop, K.J. Van Vliet, T.A. Venkatesh, S. Suresh, *Acta Materialia*, 49, 3899 (2001).
- [128] ISO/DIN 14583: *Instrumented Indentation Test for Hardness and Other Materials Parameter* (2000).
- [129] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 19, 3 (2004).
- [130] A. Bolshakov, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 13, 1049 (1998).
- [131] J. L. Hay, G. M. Pharr, *Instrumented Indentation Testing*. In *ASM Handbook: Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, 8, 232 (2000).
- [132] D.L. Joslin, W.C. Oliver, *J. Mater. Res.* 5, 123 (1990).
- [133] P.M. Sargent, T.F. Page, *Proc. Brit Ceram Soc* 26, 209 (1978).
- [134] D.J. Clinton, R. Morell, *J Chem Phys* 17, 461 (1987).
- [135] B.W. Mott, *Micro-indentation Hardness Testing*, Butterworths Scientific Publication, London (1956).
- [136] H. Li, R.C. Bradt, *J Non-Cryst Solids* 146, 197 (1992).
- [137] C. Hays, E.G. Kendall, *Metallography* 6, 275 (1973).
- [138] L. Šidanin, F. Skuban, S. Baloš, S.R. Lukić, D.M. Petrović, *XII Conf. CO-MAT-TECH*, Trnava, Slovak Republic, 1231 (2004).

- [139] M.L. Tarkanian, J.P. Neumann, L. Raymond, *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications*, J.H. Westbrook ASME, Metal Park, OH (1973).
- [140] H.J. Weis, *Phys. Status Solidi* 99 ,491 (1978).
- [141] P. Gadaud, S. Pautrot, *J. Non-Cryst. Sol.* 316, 146 (2003).
- [142] E. Le Bourhis, P. Gadaud, J.P. Guin, N. Tournier, X.H. Zhang, J. Lucas, T. Rouxel, *Script. Mater.*, 45, 317 (2001).
- [143] L. Tichy, H. Ticha, *J. Non-Cryst. Sol.* 189, 141 (1995).
- [144] F.M. Gao, J.L. He, E.D. Wu, S.M. Liu, D.L. Yu, D.C. Li, S.Y. Zang, Y.J. Tian, *Phys. Rev. Lett.* 91, 015502 (2003).
- [145] A. Simunek, J. Vackar, *Phys. Rev. Lett.* 96, 085501 (2006).
- [146] Д.С. Сандитов, *Новое в Области Испытаний на Микротвердость*, Наука, Москва (1974)
- [147] A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Akademie Verlag, Berlin (1983)
- [148] F. Skuban, S.R. Lukić, I.O. Gúth, M.I. Avramov, *XLIV Konferencija za ETRAN, Sokobanja, IV*, 376 (2000).
- [149] G. Adams, J.H. Gibbs, *J Chem. Phys* 43, 139 (1965).
- [150] А.П. Литвин, А.С. Поваренных, *Конституция и Свойства Минералов*, т. 2, Наук. думка, Киев (1967).
- [151] D.M. Petrović, F. Skuban, S.R. Lukić, M.M. Garić, *Funct. Mater.* 6, 478 (1999).
- [152] F. Skuban, D.M. Petrović, S.R. Lukić, M.M. Garić, *J. Therm. Anal. Cal.* 59, 877(1999).
- [153] Я.И. Френкель, *Кинетическая Теория Жидкостей*, Акад. Наук, Москва (1945) .
- [154] Д.С. Сандитов , Г.М. Бартнев, *Физические Свойства Неупорядоченных Структур*. Наука. Новосибирск (1982).
- [155] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, *Новый Подход к Интерпретации Флуктуационного Свободного Объемы Аморфных Полимеров и Стекол, Высокомолек. Соедин.* (1999).
- [156] T. Rouxel, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 3019 (2007).
- [157] B. Bridge, N. D. Patel, and D. N. Waters, *Phys. Status Solidi A* 77, 655 (1983).
- [158] S. V. Nemilov, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 18, 1 (1992).
- [159] S. V. Nemilov, *Thermodynamics and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC, Boca Raton (1995).
- [160] S. Raoux, M. Wuttig, *Phase Change Materials: Science and Applications* , Berlin: Springer,(2009).
- [161] S. Baranovski, *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, John Wiley (2006).
- [162] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109,1492 (1958).
- [163] P.W. Anderson, *Phil. Mag.* B 52, 505 (1985).
- [164] E.A Davis, N.F Mott, *Phil.Mag* 22 , 903 (1970).
- [165] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 34, 953 (1975).
- [166] A.E. Owen, J.M. Marshall, *Proc. 7th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond.*, Edinburg, 529 (1977).
- [167] A.E. Owen , W.E. Spear , *Phys. Chem. Glasses*, 17, 174 (1976).
- [168] V. L. Bonch-Bruevich, A.G. Mironov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 3, 3009 (1962).

- [169] A.V. Kolobov, *J. Non-Cryst. Solids* 198, 728 (1996).
- [170] Б.Т. Коломиец, Т.Ф. Назарова, *Физика и Техника Полупроводник* 1, 2 (1959).
- [171] S.R. Ovshinsky, u *Proc. 7th Intl. Conf. on Amorph. & Liq. Semiconductors*, Edinburgh, Scotland, 519 (1977).
- [172] J.C. Schottmiller, D.L. Bowman, C.Wood, *J. Appl. Phys.* 39, 1663 (1968).
- [173] Tohge, N., Yamamoto, Y., Minami, T. Tanaka, M., *Appl. Phys. Lett.* 34, 640 (1979).
- [174] S.R. Ovshinsky, D.Adler, *Contemp. Phys.* 19, 109 (1978).
- [175] P. Nagels, L. Tichy, A. Triska, H. Ticha, *J. Non. Cryst. Solids* 59 &60. 1015 (1983).
- [176] L.Tichy, H.Ticha, A. Triska, P. Nagels, *Sol. St. Comm.* 53, 399 (1985).
- [177] P. Nagels, *Amorphous Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin (1979)
- [178] P. Nagels, M. Rotti, W. Vikhrov, *Phys. Collog.* C4, 907 (1981).
- [179] M.V. Šiljegović, S.R. Lukić-Petrović, D.L. Sekulić, A.S. Tverjanovich, *Mat. Sci. Semicon. Processing* 38, 324 (2015)
- [180] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S.N. Yannopoulos, *J. Non-Cryst. Sol.* 355, 2010 (2009).
- [181] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London,Chelsea, Dielectrics Press (1983).
- [182] P. Debye, *Polar Molecules*, New York, Dover (1945).
- [183] S.Murugavel, M. Upadhyay, *Journal of the Indian Institute of Science* 91, 2 (2011).
- [184] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.*, 7, 351 (1972).
- [185] P. W Anderson; B. I. Halperin, C. Varma, *M. Phil. Mag.* 25, 1 (1972).
- [186] M. Pollak, T. H. Geballe, *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961).
- [187] S.R. Elliot, *Advances in Physics*, 6, 2, 135 (1987).
- [188] A.K. Jonscher, *Nature* 267, 673 (1977).
- [189] P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, *Ann. Phys. (Leipzig) Ser.* 4(1), 566 (1900).
- [190] Н.Мотт, Э. Давис, *Электронные Процессы в Некристаллических Веществах*, Издательство МИР, Москва (1974).
- [191] I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.*, 18, 41 (1969).
- [192] J.C. Giuntini, P. Belougne, B. Deroide, J.V. Zanchetta, *Solid State Comm.* 62, 739 (1987).
- [193] M. Pollak, G.E. Pike, *Phys. Rev Lett.* 28, 1449 (1972).
- [194] A.R. Long, *Adv. Phys.* 31, 553 (1982).
- [195] G. E. Pike, *Phys. Rev. B*, 6, 1572 (1972).
- [196] S. R. Elliott, *Phil. Mag. B*, 37, 553 (1978).
- [197] K. Shimakava, *Phil. Mag. B*, 46, 123 (1983).
- [198] K.W. Wagner, *J. Amer. Phys* 40, 317 (1973).
- [199] R.Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 1491 (1994).
- [200] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey (2005).
- [201] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy – Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley & Sons, New Jersey (2012).
- [202] T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.* 2, 3 (1990).
- [203] M.A. Seitz, *Int. J. Hybrid Microelectron.* 3,1 (1980).

- [204] P. Dhak, D. Dhak, M. Das, P. Pramanik, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 22, 1750 (2011)
- [205] S. S. Shinde, A. V. Moholkar, J. H. Kim, K. Y. Rajpure, Surf. Coat. Tech. 205, 3567 (2011)
- [206] E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Electroceram. 10, 165 (2003).
- [207] F. D. Morrison, D. J. Jung, J. F. Scott, J. Appl. Phys. 101, 094112 (2007).
- [208] R. Martinez, A. Kumar, R. Palai, J. F. Scott, R. S. Katiyar, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 105302 (2011).
- [209] M. V. Šiljegović, D. L. Sekulić, S. R. Lukić Petrović, D. M. Petrović, J. Mat. Sci: Mater. Electron. DOI 10.1007/s10854-015-3937-8
- [210] M. Younas, M. Nadeem, M. Atif, R. Grossinger, J. Appl. Phys. 109, 093704 (2011).
- [211] Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Milutinović, D. Sekulić, V. N. Ivanovski, J. Appl. Phys. 113, 187221 (2013).
- [212] O.P. Thakura, D. Kumar, O. Parkash, L. Pandey, Materials Chemistry and Physics 78, 751 (2003).
- [213] K. M. Batoo, F. A. Mir, M. S. A. El-sadek, M. Shahabuddin, N. Ahmed, J. Nanopart. Res. 15, 2067 (2013).
- [214] C. R. Gautam, D. Kumar, Prabhakar Singh, O. Parkash, ISRN Spectroscopy 2012, 410583 (2012).
- [215] N. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, Dielectric Properties and Molecular Behaviour, D. Van Nostrand, London, 480 (1969).
- [216] M. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, New York, 543 (1997).
- [217] Дж. Стевелс, Электрические Свойства Стекол, Москва, (1961).
- [218] G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, Compos. Part A: Appl Sci Manufact 33, 375 (2002).
- [219] G.M. Tsangaris, N. Koloumbi, S. Kyvelidis, Mater Chem Phys 44, 245 (1996).
- [220] W.D. Kingery, Introduction to Ceramics, Wiley, New York, 931 (1976).
- [221] A. Prasad, A. Basu, Mater Lett 66, 1 (2012).
- [222] E. Márquez, J.B. Ramirez-Malo, J. Fernández-Peña, P. Villares, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, J. Non-Crys. Solids 164-166, 1223 (1993).
- [223] E. Márquez, J.B. Ramirez-Malo, J. Fernández-Peña, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Opt. Matter. 2, 143 (1993).
- [224] D. G. Baker, Fiber Optic Design and Applications, Reston Publishing, Reston, Va., (1985)
- [225] E. Márquez, C. Corrales, J.B. Ramirez-Malo, J. Reyes, J. Fernández-Peña, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Mater. Lett. 20, 183 (1994).
- [226] E. Márquez, R. Jiménez-Garay, A. Zakery, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Philos. Mag. B 63, 1169 (1991).
- [227] A.E. Owen, A.P. Firth, P.J.S. Ewen, Philos. Mag. B 52, 347 (1985).
- [228] P.J.S. Ewen, A.E. Owen, High-performance Glasses, Blackie, London (1992).
- [229] E. Márquez, J.B. Ramirez-Malo, J. Fernández-Peña, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Opt. Matter. 2, 143 (1993).
- [230] S. R. Lukić, D. M. Petrović, M. I. Avramov, E. Marquez, J. of Mat. Sci. Lett., 16, 1845 (1997).
- [231] J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, J. Non-Cryst. Solids, 256–257, 6 (1999).

- [232] A. Zakery, S. R. Elliot, *J. Non-Cryst. Solids*, 330, 1 (2003).
- [233] J. Teteris, M. Reifelde, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5, 1355 (2006).
- [234] J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9, 1679 (2007).
- [235] N.Thoge, Y.Yamamoto, T. Minami, M.Tanaka, *J. Appl Phys Lett.* 34, 640 (1979).
- [236] J. Stuke, *J. Non-Cryst. Solids*, 4, 1 (1970).
- [237] I.O. Guth, S.R. Lukić, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3, 4, 903 (2001).
- [238] F. Urbach., *Phys. Rev.* 92, 1324, (1953)
- [239] M. Popescu, A. Andriesh, V. Chumash, M. Iovu, S. Shutov, D. Tsiuleanu, *The Physics of Chalcogenide Glasses*, Stiintifica Bucharest - I.E.P.Stiinta, Chisinau, (1996).
- [240] E. Márquez, A.M. Bernal-Oliva, J.M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, T. Wagner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 1793 (2006).
- [241] J.Tauc, *J. Non-Cryst. Solids* 97-98, 149 (1987).
- [242] D.A. Minkov, E. Vateva, E. Skordeva, D. Arsova, M. Nikifora, *J.Non-Crys. Solid* 90, 481 (1987)
- [243] X. H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 352, 2411 (2006).
- [244] K. Suzuki, Y. Hamachi, T. Baba, *Optics Express*, 17, 22393 (2009).
- [245] S.R. Lukić, V. Manić, B. Đurić-Stanojević, I.O. Gut, *Zbornik radova sa X kongresa fizičara Jugoslavije*, 115 (2000)
- [246] S.J. Skuban, S.R. Lukić, I.O. Gúth, D.M. Petrović, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 4, 737 (2002).
- [247] Born M., E Wolf., *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1984).
- [248] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3, 1338 (1971).
- [249] J.M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, J.A.A. Angel, E. Marquez, *J. Non-Cryst. Sol.* 315, 134 (2003).
- [250] *Handbook of Chemistry and Physics*, Weast R.C., CRC Press, Cleveland (1974).
- [251] A.A. Вайполин, А.А. Порай-Кошиц, *Физика твердого тела*, 5, 1, 246 (1963)
- [252] R.K. Galkkiewicz, J. Tauc, *Solid State Commun.* 10, 1261 (1972).
- [253] J.D. Yackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, Wiley, New York (1975).
- [254] M. Frumar, J. Jedelsky, B. Frumarova, T. Wagner, M. Hrdlicka, *J. Non-Cryst. Sol.* 326-327, 399 (2003).
- [255] K. Ogusu, J. Yamasaki, S. Maeda, M. Kitao, M. Minakata, *Opt. Lett.* 29, 265 (2004).
- [256] H. Ticha, L. Tichy, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4, 381 (2002).
- [257] G. New, *Introduction to Nonlinear Optics*, Cambridge University Press (2011).
- [258] K. Tanaka, *J. Mater. Sci.* 16, 633 (2005).
- [259] R. W. Boyd, *Poglavlje 4 The intensity dependent refractive index u Nonlinear Optics*, 2nd edition, Academic Press (2003).
- [260] A.Zakery, S.R. Elliott, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*, Springer, New York (2007)
- [261] M. Asobe, *Opt. Fiber Technol.* 3(2), 142 (1997).
- [262] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélémy, J. Lucas, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (8), 1435 (2001).
- [263] X. F. Wang, Z. W. Wang, J. G. Yu, C. L. Liu, X. J. Zhao, and Q. H. Gong, *Chem. Phys. Lett.* 399(1-3), 230–233 (2004).
- [264] J. Fournier, E. Snitzer, *IEEE J. Quantum Electron.* 10, 473 (1974)

- [265] C. Wang, Phys. Rev. B 2, 2045 (1970).
- [266] J.J. Wyne, Phys. Rev. 178, 1295 (1969).
- [267] T.S. Moss, Phys. Status Solidi B 131, 415 (1985).
- [268] P. Yadav, A. Sharma, J. of Electronic Materials. 44 (3), 916 (2015).
- [269] R. S.Czernuszewicz, T.G. Spiro, IR, Raman, and resonance Raman spectroscopy, Wiley, NewYork (1999).
- [270] C.M. Julien, Proceedings of the International Workshop "Advanced Techiques for Energy Sources Investigation and Testing", 4-9 September, Sofia, Bulgaria (2004).
- [271] E. Silberman, H. W. Morgan, The Use of Group Theory in the Interpretation of Infrared and Raman Spectra, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1977).
- [272] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford (1954).
- [273] V. Mastelaro, S. Benazeth, H J. Dexpert, Non-Cryst. Solids, 185, 274 (1995).
- [274] K. Trentelman, L. Stodulski, Anal. Chem., 68, 1755 (1996).
- [275] T.Wagner, S.O. Kasap, M.Vlcek, A. Sklenar, A. Stronski, J. Mat. Sci. 3, 5581 (1998).
- [276] M. Frumar, Z. Polak, M. Vlcek, Z. Cernosek, J. Non Cryst. Solids, 221, 27 (1997).
- [277] J.C. Phillips, C.A. Beavers, E.B. Gould, Phys. Rev. B, 21, 5724 (1980).
- [278] I. Zitkovsky, P. Boolchand, J. Non Cryst. Solids, 114, 70 (1989).
- [279] R. Zallen, G. Lucovsky, Selenium, Van Nostrand Reinhold, New York, 148 (1976).
- [280] M.B. Myers, E.J. Felty, Mat. Res. Bull 2, 535 (1967).
- [281] A. R. Kampf, R. T. Downs, R.M.Housley, R.A.Jenkins, J. Hyršl, Mineralogical Magazine, 75(6), 2857 (2011).
- [282] Y. Zhao, K. Ting, E. Chua, C. K. Gan, J. Zhang, B. Peng, Phys. Rev. B 84, 205330 (2011).
- [283] J. S. Lannin, J. M. Calleja, M. Cardona, Phys. Rev. B: Condens. Matter 12, 585 (1975).
- [284] R. Zallen, M. L. Slade, Phys. Rev. 18, 5775 (1978).
- [285] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).
- [286] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [287] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [288] D.Y. Choi, S. Madden, A. Rode, R. Wang, B. Luther-Davies, J. Appl. Phys. 102, 083532 (2007).
- [289] R. M. Holomb, V. M. Mitsa, J. Opt. Adv. Mat. 6, 1177 (2004).

BIOGRAFIJA

mr Mirjana Šiljegović rođena je u Sarajevu, u Bosni i Hercegovini, 16. decembra 1979 godine. Osnovne studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na odseku fizika, završila je 2003. godine. Poslediplomske studije na istom fakultetu upisala je 2004. godine, a završila 2008. godine, sa uspehom 9.2.

Već na osnovnim studijama mr Mirjana Šiljegović pokazala je interes za eksperimentalna istraživanja u oblasti fizike kondenzovane materije, što je rezultiralo izradom diplomskog rada pod nazivom « Refrakcija na jednoslojnim i dvoslojnim tankim filmovima i balku nekih amorfnih halkogenida », u kojem je ispitivala optičke osobine halkogenida.

Dalja istraživanja u ovoj naučnoj oblasti mr Mirjana Šiljegović nastavila je i tokom izrade magistarskog rada « Uticaj dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema As-S », u kojem su ispitivane termičke, optičke, električne i dielektrične karakteristike date klase materijala, a diskutovan je i uticaj primesnih atoma na osobine arsen-sulfidne matrice.

Od 2004. godine zaposlena je kao istraživač-pripravnik na Prirodno-matematičkom fakultetu. U istraživača saradnika izabrana je 01.10.2008. godine, a u zvanje asistenta 30.12. 2013 godine.

Naučni rad mr Mirjane Šiljegović obuhvata koautorstvo u 14 radova u prestižnim međunarodnim časopisima, 22 saopštenja na značajnim naučnim međunarodnim skupovima i konferencijama i 3 rada u domaćim časopisima.

Trenutno je učesnik na 2 projekta MNTR-a.

Istovremeno, mr Mirjana Šiljegović uključena je i u nastavni proces na Departmanu za fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu kao asistent na eksperimentalnim i računskim vežbama iz sledećih predmeta:

- Fizika okoline, za studente ekologije
- Fizika, za studente Tehnološkog fakulteta
- Elektrotehnika, za studente Tehnološkog fakulteta.

Takođe, mr Mirjana Šiljegović bila je višegodišnji član Marketing tima PMF-a, aktivno učestvujući u promociji naučnih i nastavnih programa fakulteta na različitim manifestacijama.



Novi Sad, novembar 2015 godine.

mr Mirjana Šiljegović

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	mr Mirjana Šiljegović
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Svetlana Lukić Petrović
Naslov rada: NR	Korelacija između sastava i svojstava amorfnog As_2S_3 dopiranog bizmutom
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski (latinica)
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2015
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Fizički opis rada: FO	(7 poglavlja/ 176 stranica /137 slika i grafikona / 46 tabela/ 289 referenci
Naučna oblast: NO	Fizika

Naučna disciplina: ND	Fizika kondenzovane materije
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Halkogenidna stakla, diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija, termogravimetrija, impedansna spektroskopija, Raman spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Departmana za fiziku PMF-a u Novom Sadu
Važna napomena: VN	Rezultati istraživanja prikazani u tezi realizovani su u okviru naučnih projekata finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja i Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.
Izvod: IZ	U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja termičkih, mehaničkih, električnih i optičkih karakteristika kvazibinarnih halkogenida iz sistema Bi-As ₂ S ₃ . Na osnovu termičkih merenja analizirana je kinetika kristalizacionih i predkristalizacionih procesa i utvrđen je mehanizam dekompozicije za različite sastave dobijenih stakala. Primenom impedansne spektroskopije kvantitativno su ocenjeni doprinosi relaksacionih procesa na pojedinim temperaturama u ukupnoj polarizaciji za stakla sa 5 i 7 at.% Bi. Na osnovu merenja Raman spektroskopije identifikovane su nastale strukturne jedinice i konstatovana pojava nanofazne separacije u staklima sa 1.5 i 3 at.% Bi. Mehanička merenja ispitivanih halkogenida različitog sastava ukazala su na povećanje Vickers-ove tvrdoće sa povećanjem udela primesnih atoma. Na osnovu procenjene vrednosti modula elastičnosti ustanovljeno je da uzorak sa 5 at.% Bi odlikuje najgušće atomsko pakovanje. Merenja električnih karakteristika u jednosmernom režimu (<i>DC</i>) pokazala su da je udeo lokalizovanih stanja u ukupnom mehanizmu provođenja značajan samo za manje koncentracije primesnih atoma, a da za veće koncentracije dominantan faktor postaju preskoci između delokalizovanih stanja. Skok u provodljivosti za nekoliko redova veličine kod sastava

	<p>sa složenijom strukturom protumačen je kao posledica fazne separacije. Rezultati AC merenja dobijeni za sastav sa 5 at.% Bi ukazali su da je u mernom frekventnom intervalu i dalje dominantan mehanizam termičke aktivacije nosilaca naelektrisanja. Kod sastava sa maksimalnim sadržajem Bi uočena je promena provodljivosti u funkciji frekvencije na svim temperaturama, a dobijeni rezultati su u skladu sa postavkama modela korelisanih preskoka barijere (CHB model).</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP</p>	<p>30.01. 2014</p>
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>predsednik: dr Dragoslav Petrović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu član: dr Svetlana Lukić Petrović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu član: dr Goran Stojanović, redovni profesor, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu član: dr Ivan Videnović, docent, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu član: dr Dalibor Sekulić, naučni saradnik, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu</p>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES**

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Doctoral Dissertation
Author: AU	mr Mirjana Šiljegović
Mentor: MN	dr Svetlana Lukić Petrović
Title: TI	Correlation Between Composition and Properties of Amorphous Bismuth-doped As ₂ S ₃
Language of text: LT	Serbian (latin)
Language of abstract: LA	Serbian (latin)
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2015
Publisher: PU	Author reprint
Publication place: PP	Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Physical description: PD	(7 chapters / 176 pages / 137 pictures and graphics / 46 tables / 289 references)
Scientific field SF	Physics
Scientific discipline SD	Condensed Matter Physics

Subject, Key words SKW	Chalcogenide glasses, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, impedance spectroscopy, Raman Spectroscopy, scanning electron microscopy
UC	
Holding data: HD	Library of Department of Physics, Faculty of Sciences Novi Sad
Note: N	The research results presented in the thesis were realized within the framework of research projects funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development and the Provincial Secretariat for Science and Technological Development of Republic of Serbia.
Abstract: AB	<p>This paper presents the results of investigation of thermal, mechanical, electrical and optical properties of quasibinary chalcogenides from the system Bi-As₂S₃. Kinetics analysis of softening and crystallization processes was done on the basis of thermal measurements, as well the analysis of decomposition mechanism for different compositions of obtained glasses. The application of impedance spectroscopy enabled quantitative description of relaxation process contributions at selected temperatures in the overall polarization for the samples with 5 and 7 at.% Bi. Based on measurements of Raman spectroscopy identification of structural units in the investigated chalcogenides was made, as well as the appearance of nano-scale phase separation in the glasses with 1.5 and 3 at.% Bi. Mechanical measurements pointed to the increase of the Vickers hardness with increase of doping atoms content. Based on the estimated value of the modulus of elasticity it was found that the sample with 5 at.% Bi is characterized by the densest atomic arrangement. Measurements of the electrical properties in dc regime (<i>DC</i>) pointed out that the share of localized states in the whole mechanism of conduction is significant only for the smaller concentrations of doping atoms. For the samples with higher concentrations dominant factor in conductivity are transitions between delocalized states. The jump in conductivity by few orders of magnitude, noticed for the compound with heterogeneous structure was interpreted as a consequence of micro-scale phase separation. Results of <i>AC</i> measurements for the composition with 5 at.% Bi showed that the</p>

	<p>mechanism of thermal activation of charge carriers is still dominant in the measured frequency range. For the composition with the maximum content of Bi changes in conductivity versus frequency were observed at all temperatures, and the results were interpreted in accordance with the model of correlated hopping over the barrier (CHB).</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	30.01. 2014
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>president: dr Dragoslav Petrović, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad member: dr Svetlana Lukić Petrović, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad member: dr Goran Stojanović, Full Professor, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad member: dr Ivan Videnović, Assistant Professor, Faculty of Physics, University of Belgrade member: dr Dalibor Sekulić, Research Associate, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad</p>