



UNIVERZITET U NOVOM ŠADU  
PRIRODNO–MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



MSc. Kristina Čajko

# **Dobijanje i karakterizacija 2D i 3D funkcionalnih materijala iz klase halkogenida dopiranih srebrom**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2018.





UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU

# **Dobijanje i karakterizacija 2D i 3D funkcionalnih materijala iz klase halkogenida dopiranih srebrom**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori: prof. dr Svetlana Lukić–Petrović  
doc. dr Dalibor Sekulić  
Kandidat: MSc. Kristina Čajko

Novi Sad, 2018. godine



## Predgovor

Ovim putem želim da se zahvalim

dr Svetlani Lukić–Petrović, redovnom profesoru Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na saradnji, razumevanju i značajnoj podršci proteklih godina, posebno tokom doktorskih studija, a naročito u periodu pisanja i izrade ove doktorske disertacije.

dr Daliboru Sekuliću, docentu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, komentoru ove doktorske disertacije, na saradnji, podršci i nesebičnom deljenju znanja i iskustava u naučno istraživačkom radu, realizaciji eksperimenata električnih ispitivanja, kao i na korisnim sugestijama tokom pregledanja rukopisa.

dr Tomáš Wágner–u i ing. Jan Příklad–u, sa Univerziteta u Pardubicama, Republika Češka, na preparaciji tankih filmova koji su ispitivani u ovoj doktorskoj disertaciji.

dr Mirjani Dimitrievskoj, na eksperimentalnim merenjima Ramanovom spektroskopijom kao i na pomoći u interpretaciji rezultata.

dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na korisnim sugestijama, konstruktivnim razgovorima i diskusiji koji su doprineli savladavanju i boljem razumevanju problematike vezane za električna ispitivanja u ovoj disertaciji.

Takođe se zahvaljujem kolegama i članovima Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije.

Novi Sad, mart 2018.

Kristina Čajko



# SADRŽAJ

1. Uvod	1
1.1. Pojam i osnovne karakteristike halkogenidnih poluprovodnika	1
1.2. Specifičnosti halkogenida dopiranih srebrom	2
2. Halkogenidi 3D – stakla tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ – dobijanje i kontrola	5
2.1. Osnovne karakteristike postupka sinteze	5
2.2. Formiranje temperaturnog dijagrama sinteze	6
2.3. Kontrola amorfности i homogenosti sintetisanih stakala	12
2.4. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije	14
2.5. Parametri strukture halkogenidnih stakala sistema $Ag - As_{40}S_{30}Se_{30}$	18
3. Halkogenidi 2D – tanki filmovi tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ – dobijanje i kontrola	29
3.1. Karakteristike metode pulsne laserske depozicije	29
3.2. Dobijanje filmova iz sistema $Ag - As_{40}S_{30}Se_{30}$	34
3.3. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije	35
4. Optičke i spektralne karakteristike stakala i tankih filmova tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	41
4.1. Spektri transparentije stakala i tankih filmova	41
4.2. Određivanje širine optički zabranjene zone	46
4.3. Indeks prelamanja 3D i 2D uzoraka	51
4.3.1. Određivanje disperzije indeksa prelamanja 3D uzoraka	52
4.3.2. Disperzioni modeli analize indeksa prelamanja 3D uzoraka	54
4.3.3. Određivanje disperzije indeksa prelamanja 2D uzoraka	61
4.3.4. Elipsometrija	71
4.4. Nelinearni efekti u 3D i 2D materijalima	78
4.5. Rezultati Ramanove spektroskopije	84
5. Specifičnosti termički indukovanih procesa u 3D halkogenidima tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	87
5.1. Mogućnost DSC u izučavanju termički indukovanih procesa	87
5.2. Kinetika predkristalizacionih procesa stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	90
5.2.1. Izokinetički pristup analizi predkristalizacionih procesa	91
5.2.2. Izokonverzioni modeli za procenu parametara termo-indukovanih procesa u staklima	96
5.3. Kinetika kristalizacionih procesa stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	108
5.3.1. Model Kissinger i Mahadevan	108

5.3.2. Model Augis i Bennett	112
5.3.3. Model Matusita i Sakka	113
5.4. Parametri termičke stabilnosti stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	116
6. Električna i dielektrična svojstva halkogenidnih stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	119
6.1. Električna provodljivost u jednosmernom režimu	120
6.2. DC provodljivost stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	122
6.3. Električna provodljivost u naizmjeničnom režimu	125
6.4. AC provodljivost stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	127
6.5. Impedansna spektroskopija	133
6.6. Impedansni spektri stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	135
6.7. Dielektrične osobine halkogenidnih materijala	147
6.8. Dielektrične osobine stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$	148
7. Zaključak	157
Literatura	163
Prilozi	175







## 1. Uvod

### 1.1. Pojam i osnovne karakteristike halkogenidnih poluprovodnika

Pod pojmom *halkogenida* podrazumevaju se materijali koji u sebi sadrže barem jedan od halkogenidnih elemenata – sumpor, selen ili telur. Kiseonik i polonijum, mada spadaju u ovu grupu, nisu elementi za koje se smatra da predstavljaju okosnicu halkogenidnih materijala – kiseonik ulazi u oksidna stakla, a polonijum isključuje njegova visoka radioaktivnost. Odgovarajućim tehnološkim postupcima, halkogenidi se mogu pripremiti u kristalnom stanju, sa uređenom unutrašnjom strukturom, ali i kao amorfna tela – stakla, 3D forme ili tanki filmovi, odnosno 2D strukture.

Od sredine 20. veka, nakon otkrića poluprovodničkih svojstava u amorfnim sistemima, upravo složeni halkogenidi dobijaju na značaju, a osobito se to inteziviralo poslednjih decenija prošlog veka nakon kompleksnih ispitivanja staklastog selena i posle otkrića da su stakla na osnovi arsen sulfida optički prozračna u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra. Neoksidna stakla, u poređenju sa onima koja sadrže kiseonik, imaju lošije mehaničke osobine i smanjenu termičku stabilnost, ali imaju veći koeficijent termičkog širenja, veću relativnu elastično–optičku konstantu, izrazito visok indeks prelamanja, male akustičke gubitke, itd. Dobre fizičke osobine koje oni ispoljavaju ih kandiduju kao elemente za izradu optičkih diskova, uređaja za amplitudno–fazni zapis informacija, infracrvenih detektora i slično.

Poseban značaj danas imaju binarna stakla tipa  $A^{IV} - B^V$  ili  $A^V - B^{VI}$ , trokomponentna  $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ ,  $Me - A^V - B^{VI}$ , četvorokomponentna  $Me - A^V - B^{VI} - C^{VII}$  ili još složenija,  $A^{IV} - A^V - B^{VI} (1) - B^{VI} (2) - C^{VII}$ , gde je Me – metal;  $A^{IV}$  – Si, Ge, Pb;  $A^V$  – P, As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  – S, Se, Te;  $C^{VII}$  – Cl, Br, I.

Standardna procedura za dobijanje amorfnih materijala je, s jedne strane, naglo hlađenje rastopa i to je proces kojim se dobijaju materijali u balk formi (3D) – stakla, a s druge strane, kondenzacija iz gasovite faze – u formi tankog filma (2D).

Stakla iz klase halkogenida se po pravilu dobijaju metodom kaskadnog zagrevanja polaznih elementarnih komponenti do maksimalne temperature sinteze i naglim hlađenjem rastopa. Za preparaciju materijala u formi tankog filma postoji nekoliko različitih tehnika dobijanja. U zavisnosti od namene za koju se planira, kao i od složenosti polaznog materijala, bira se adekvatna metoda preparacije. Neke od njih su: tehnike naparavanja iz gasovite faze, laserska ablacija, spaterovanje, hemijsko ili elektrohemijsko taloženje iz rastvora itd.

U idealnom slučaju stakla su homogena i izotropna, bez ili sa zanemarljivo malom koncentracijom kristalnih centara. Međutim, realno je da se, zavisno od složenosti sistema ili od izabranog tehnološkog procesa, dobiju materijali sa izvesnim odstupanjima od nehomogenosti. Nehomogenosti se mogu podeliti na one koje su posledica unutrašnjeg svojstva materijala i na one koje se javljaju tokom procesa preparacije. Kao nehomogenosti ispoljavaju se fazna separacija, fluktuacije u gustini, pojava kristala u staklastoj matrici ili kristalita čiji je sastav različit od same matrice [1].

Fazna separacija se javlja kao posledica težnje sistema da redukuje slobodnu energiju formiranjem ili razdvajanjem na dve ili više faza. Ispitivanje fazne separacije koja se javi u bilo kojem tipu stakla je od značaja za potencijalnu primenu takvih materijala. Na postojanje više faza u staklu mogu ukazati eksperimentalne tehnike kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija i transmisiona elektronska mikroskopija gde se vizuelno mogu uočiti morfološke različitosti u pojedinim područjima, zatim tehnika diferencijalno skenirajuće kalorimetrije gde se na snimljenim DSC krivama uočava više tačaka razmekšavanja [2,3], kao i impedansna spektroskopija ukoliko se u spektrima pojavljuje više polukružnica.

Neka stakla mogu biti fazno razdvojena ne samo kao posledica delimične kristalizacije nego i usled mikrolikvacije, kada se stakala različitog sastava formiraju tokom hlađenja rastopa u kome je odnos komponenti takav da on pripada "non-miscibility area". To je oblast u faznom dijagramu u kojem ne može doći do mešanja ili formiranja jedinjenja u stabilnu homogenu smešu [4,5]. Proces mikrolikvacije se odvija formiranjem nove faze koja se manifestuje u obliku sfernih čestica koje odgovaraju novoformiranoj fazi. Ova pojava je zabeležena kod stakla sistema Ge-Sb-S [4]. Rastvorljivost komponenti je veća u staklima i amorfnim materijalima nego u analognim kristalima. Regioni homogenosti u rastopu na nižim temperaturama su smanjeni, pa se pored kristalizacije, može pojaviti tzv. "unmixing effect" kada se dve ili više tečnosti koje nemaju sposobnost mešanja formiraju iz prethodno homogene matrice [4,6]. Veličina, količina i sastav razdvojenih tečnosti, pa i staklastih faza zavisi od temperature, termalne istorije i sastava početnog rastopa. Veličina razdvojenih faza može biti jako mala i taj problem dolazi do izražaja prilikom ispitivanja tehnikom elektronske mikroskopije [6]. Mali kristali u fazno razdvojenim staklima mogu se smatrati makrodefektima [7].

## 1.2. Specifičnosti halkogenida dopiranih srebrom

Ono što je poseban kvalitet amorfnih sistema, je da se variranjem procentualnog udela elementarnih komponenti, ali i variranjem tehnološkog postupka sinteze mogu dobiti materijali sa unapred definisanim osobinama [8].

Opšte je poznato da halkogenidna stakla odlikuje povećana električna provodljivost dopiranjem metalima, pri čemu je dopiranje srebrom posebno interesantno. Osim toga, prisustvo Ag u halkogenidnoj matrici pruža osnov za fotoindukovane izmene nekih fizičkih parametara. Posebno je od značaja za široku primenu ovih materijala u optoelektronici, kao i u proizvodnji mikro-optičkih elemenata njihova visoka transparentnost u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra, kao i ponašanje linearnih i nelinearnih optičkih parametara.

Za stakla dopirana srebrom u sistemima Ag-As-S(Se) karakteristična je pojava egzistencije više oblasti amorfности u faznim dijagramima. Poznato je da kod halkogenidnih stakala dopiranih atomima Ag može doći do pojave fazne separacije koja se ispoljava kroz formiranje nehomogenih struktura. U literaturi je ovakva pojava zabeležena kod tro- i četvorokomponentnih sistema kao što su Ag-As-Se, Ag-As-S, Ag-As-S-Se [3,9,10,11,12].

Funkcionalnost 2D i 3D materijala dopiranih srebrom ogleda se u njihovoj širokoj primeni u proizvodnji različitih optičkih elemenata kao što su sočiva, mikrosočiva, filteri,

premaži, antirefleksioni premaži, talasni vodovi, IC laseri itd. Ranija ispitivanja optičkih karakteristika pokazala su da su takvi materijali podložni fotoindukovanim strukturnim promenama koje ih čine pogodnim za proizvodnju displej uređaja visoke rezolucije i za proizvodnju difrakcionih optičkih elemenata [13], a što se posebno ispoljilo u trokomponentnim i četvoro-komponentnim sistemima [14]. Dalja ispitivanja pokazala su da povećanje koncentracije atoma srebra utiče na smanjenje vrednosti optičkog procepa [15], kao i na povećanje termičke stabilnosti [16]. Pored optičkih karakteristika, električne i strukturne osobine sistema Ag–As–S–Se su intenzivno proučavane [15,17]. Na primer, pokazano je da dopiranje amorfne matrice As–S–Se srebrom utiče na električnu provodljivost tako da se ona može povećati za nekoliko redova veličine.

Zbog svoje jonske provodljivosti, stakla sa srebrom imaju primenu u industriji kao baterije [18], PMC memorije (*eng. programmable metallization cell memories*) [19] kao i visoko osetljivi jonski senzori [20,21,22]. Da li će staklo koje sadrži srebro ispoljiti jonsku provodnost zavisi od ukupne količine srebra, homogenosti materijala i od tipa halkogenog elementa [9].

Važno je naglasiti da električne osobine imaju bitan značaj za formiranje prekidačkih komponenti [1], kao i da stakla sa srebrom ispoljavaju mogućnost indukovanja prekidačkih efekata, što je značajno sa aplikativne tačke gledišta [23].

U ovoj doktorskoj disertaciji predmet istraživanja su bila halkogenidna stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  (za  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$  at. % Ag) – 3D forma i tanki filmovi preparirani iz prethodno sintetisanih stakala (za  $x \leq 5$  at. % Ag) – 2D forma. Cilj je bio da se, pre svega, utvrdi oblast amorfности po odabranom preseku u faznom dijagramu, a potom da se analizira kako procentualni udeo Ag u halkogenidnoj matrici utiče na niz fizičkih parametara koji su bitni za aplikaciju. Pri tome je kao jedan od važnih ciljeva bila i provera uticaja izbora načina dobijanja materijala, a potom i forme (2D ili 3D) na sve relevantne morfološke, termičke, optičke i električne karakteristike materijala.



## 2. Halkogenidi 3D – stakla tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ – dobijanje i kontrola

### 2.1. Osnovne karakteristike postupka sinteze

Halkogenidna stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  su sintetisana metodom kaskadnog zagrevanja u laboratorijama Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, na Departmanu za fiziku, Prirodno–matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. Peć koja je korišćena u procesima sinteze je posebno konstruisana i izrađena za ove potrebe. U sklopu peći nalazi se motor koji obezbeđuje oscilovanje oko centra mase sa periodom oscilovanja od 60 s radi uspostavljanja homogenizacije samog uzorka. Peć je automatizovana i dozvoljava programiranje kompletnog režima sinteze od brzine zagrevanja do dužine trajanja platoa (slika 2.1). Unutar peći nalazi se cilindrični nosač (od prohrom čelika) koji je zatvoren na jednom kraju u koji se smešta ampula i služi da obezbedi ravnomernu temperaturnu raspodelu kao i da posluži kao zaštita unutrašnjosti peći u slučaju eventualne eksplozije ampule sa uzorkom.



Slika 2.1. Peć za sintezu

Sinteza 3D halkogenida je realizovana korišćenjem specijalnih ampula od kvarcnog stakla koje može da izdrži visoke temperature. Na samom početku neophodno je pripremiti ampulu prema sledećem redosledu: ampula se potapa u hrom sumpornu kiselinu tokom 24 sata u cilju eliminisanja mogućih prisutnih nečistoća, zatim se ispira vodom, destilovanom vodom i na kraju etanolom. Poslednja faza se sastoji u termičkom tretiranju u sušionici od nekoliko stotina stepeni celzijusa na nekoliko sati što omogućuje da se eliminišu eventualno prisutne OH grupe iz kvarcnog stakla [24] kao i da se redukuje unutrašnje naprezanje stakla. Korišćene su ampule unutrašnjeg prečnika 13 mm, debljine zidova 2 mm i dužine oko 20 cm. U sledećoj fazi izvršen je proračun atomskog udela pojedinih komponenti u uzorcima, a u skladu sa ciljanim sastavima. U tabeli 2.1 date su vrednosti proračuna za sve uzorke iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$  at. %), obračunato na 10g

uzorka. Masa elementarnih komponenti je odmeravana na analitičkim terazijama METTLER B–6, sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  g.

Tabela 2.1. Za svako staklo iznos atomskih procenata i masenih procenata  $m_i$

Sastav	u [at.%]	$m_i$ , maseno učešće elemenata [%]			
		Ag	As	S	Se
$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	0.00000	47.36190	15.20201	37.43609
$\text{Ag}_{0.5}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{99.5}$	$\text{Ag}_{0.5}\text{As}_{39.8}\text{S}_{29.85}\text{Se}_{29.85}$	0.84937	46.95962	15.07289	37.11812
$\text{Ag}_1(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{99}$	$\text{Ag}_1\text{As}_{39.6}\text{S}_{29.7}\text{Se}_{29.7}$	1.69280	46.56016	14.94467	36.80237
$\text{Ag}_2(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{98}$	$\text{Ag}_2\text{As}_{39.2}\text{S}_{29.4}\text{Se}_{29.4}$	3.36207	45.76956	14.69091	36.17746
$\text{Ag}_3(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{97}$	$\text{Ag}_3\text{As}_{38.8}\text{S}_{29.1}\text{Se}_{29.1}$	5.00830	44.98988	14.44065	35.56118
$\text{Ag}_4(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{96}$	$\text{Ag}_4\text{As}_{38.4}\text{S}_{28.8}\text{Se}_{28.8}$	6.63196	44.22088	14.19382	34.95334
$\text{Ag}_5(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{95}$	$\text{Ag}_5\text{As}_{38}\text{S}_{28.5}\text{Se}_{28.5}$	8.23351	43.46235	13.95035	34.35378
$\text{Ag}_{10}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{90}$	$\text{Ag}_{10}\text{As}_{36}\text{S}_{27}\text{Se}_{27}$	15.92499	39.81952	12.78109	31.47440
$\text{Ag}_{12}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{88}$	$\text{Ag}_{12}\text{As}_{35.2}\text{S}_{26.4}\text{Se}_{26.4}$	18.86164	38.42867	12.33466	30.37503
$\text{Ag}_{13}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{87}$	$\text{Ag}_{13}\text{As}_{34.8}\text{S}_{26.1}\text{Se}_{26.1}$	20.30153	37.74671	12.11577	29.83599
$\text{Ag}_{15}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{85}$	$\text{Ag}_{15}\text{As}_{34}\text{S}_{25.5}\text{Se}_{25.5}$	23.12625	36.40887	11.68636	28.77853

Precizno izmerene polazne komponente (visokog stepena čistoće 99.999%) su unošene u očišćene ampule koje su vakuumirane ( $\sim 10^{-3}$  Pa) i zatapane pomoću acetilensko–kiseoničnog plamena. Na slici 2.2 prikazane su zatvorene ampule sa elementarnim komponentama pripremljene za sintezu. Može se zapaziti da je, zbog specifičnosti komponenti (reaktivnost, stabilnost, krupnoća), redosled unošenja u ampule bio: As, Ag, Se, S.



Slika 2.2. Ampule ispunjene sa elementarnim komponentama nakon završetka punjenja

## 2.2. Formiranje temperaturnog dijagrama sinteze

Izbor temperaturnog dijagrama sinteze za svaki sistem predstavlja vrlo osetljiv i važan korak u postupku dobijanja amorfnih materijala. Naime, pokazano je da brzina zagrevanja, izbor temperaturnih platoa, njihov broj i dužina trajanja, mogu značajno da utiču na kvalitet dobijenog stakla. Takođe ne treba zanemariti činjenicu da u toku sinteze dolazi do međusobne reakcije konstituenata usled čega se stvaraju visoki pritisci u ampuli, pa izbor adekvatne dužine trajanja održavanja sistema na konstantnoj temperaturi sprečava eksploziju ampule. Zadržavanje na određenoj temperaturi treba da obezbedi dovoljno vremena da pare i



gasovi izreaguju sa ostalim elementima i na taj način se smanjuje pritisak u ampuli. Ovo je jedan od osnovnih razloga za izbor režima kaskadnog zagrevanja.

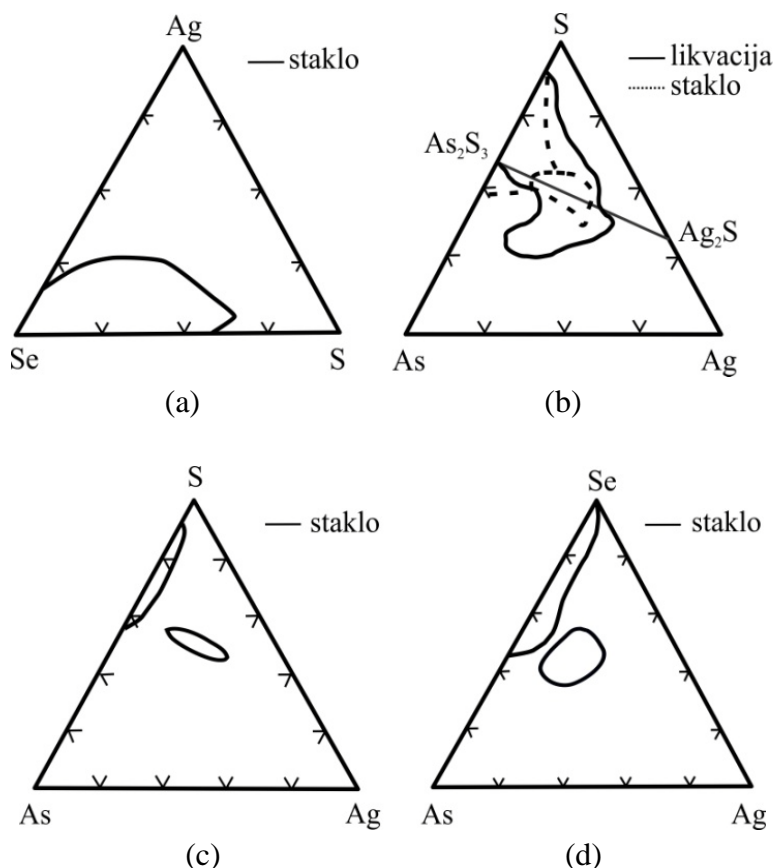
Ali pre svega, neophodno je proučiti fazne dijagrame i oblasti formiranja stakla u izabranom sistemu. Na oblast formiranja amorfnе faze u faznim dijagramima kompleksnih sistema utiču karakteristike strukturnih jedinica koje se mogu pojaviti u mreži stakla u vidu dvo- i tro- komponentnih jedinjenja kao i veličina oblasti amorfnoг stanja u faznim dijagramima. U tabeli 2.2 su date temperature topljenja  $t_m$  elemenata i nekih jedinjenja u kristalnom stanju za koje se pretpostavlja da bi se mogli pojaviti kao strukturni elementi u mreži 3D halkogenida Ag–As–S–Se sistema koje je predmet istraživanja.

Tabela 2.2. Temperature topljenja pojedinih strukturnih jedinica u Ag–As–S–Se sistemu

Strukturna jedinica	$t_m$ [°C]	Strukturna jedinica	$t_m$ [°C]	Strukturna jedinica	$t_m$ [°C]
S	115.2	AsSe	312	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	480 (kartica 11–470) [26], 480–496 [31,32,33]
Se	220.08	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	360 [25], 375 [27]	Ag <sub>7</sub> AsS <sub>6</sub>	560 [28,33,34], 571 [31,32,33]
SeS	d 118–119 [25]	Ag <sub>7</sub> AsSe <sub>6</sub>	360 [28]	As	816.8
αAsS	307–14 (kartica 24–77) [26]	Ag <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	396 [29]	Ag <sub>2</sub> S	825[25], 838[35]
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	300, 500 [25]	AgAsSe <sub>2</sub>	400[30]	Ag <sub>2</sub> Se	890 (kartica 20–1063) [26], 897 [27,36], 880[25]
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	310, 320 (kartica 19–84) [26]	AgAsS <sub>2</sub>	421[31], 416–430 [32,33]	Ag	961.8

Kao što se vidi, temperature topljenja polaznih elementarnih supstanci su vrlo različite i kreću se u širokom opsegu od 115 °C za S do 961 °C za Ag. Takođe postoji razlika i između temperatura topljenja kod očekivanih strukturnih jedinica (As–S(Se), Ag–As–S, Ag–As–Se). Fazni dijagrami trokomponentnih sistema Ag–S–Se [37], Ag–As–S i Ag–As–Se prikazani su na slici 2.3. U literaturi je pronađeno da maksimalna količina srebra koja se može uneti u Ag–S–Se sistem iznosi 20 at. % [38], a da je po preseku As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>Se moguće uneti do 20 mol. % Ag<sub>2</sub>Se [39]. Na slici 2.3.b u trokomponentnom sistemu Ag–As–S, punom linijom označen je region likvacije [40], a isprekidanom linijom oblast formiranja amorfnе faze [41]. U faznom dijagramu trokomponentnog sistema Ag–As–Se su pored oblasti amorfности prisutne i oblasti delimične kristalizacije [38,42]. U literaturi je istaknuto na postojanje više razdvojenih oblasti amorfности u sistemima sa srebrom. U trokomponentnom sistemu Ag–As–S zapaža se postojanje dva regiona formiranja amorfnе faze jedan za niže koncentracije srebra (do nekoliko at. % Ag) a drugi za veće udele od oko 20 – 30 at. % (slika 2.3.c) [43,44,45]. Između ovih vrednosti koncentracija srebra postoji tzv. *immiscibility gap*, odnosno stakla sa ovim koncentracijama ne postoje [46]. Dva razdvojena regiona amorfности su takođe prisutna i u sistemu Ag–As–Se (slika 2.3.d) [47,48]. Činjenica na postojanje više razdvojenih oblasti amorfности, uzimajući u obzir postojanje delimične kristalizacije upućuje da pri odabranim presecima u složenom sistemu može doći do raslojavanja. Prema

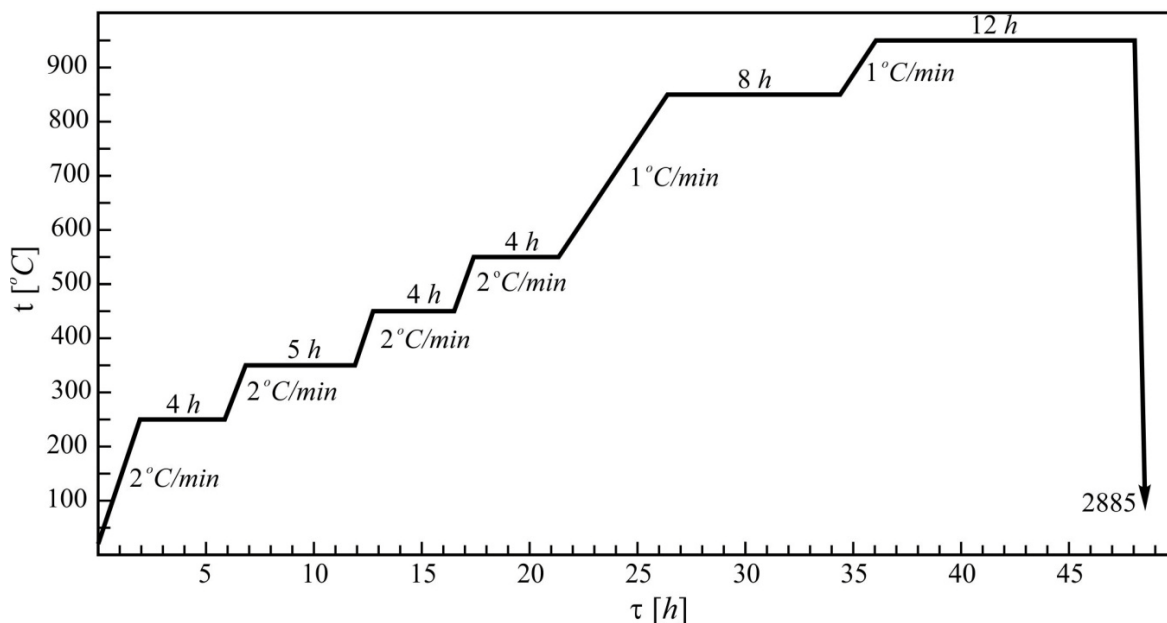
navedenim preseccima i veličinama oblasti preklapanja u faznim dijagramima, za očekivati je da se mogu formirati amorfna jedinjenja iz Ag–As–S–Se sistema dopiranjem do nekih 20 at. % srebra.



Slika 2.3. Fazni dijagrami trokomponentnih sistema: (a) Ag–S–Se [37], (b) Ag–As–S likvacija [40], oblast formiranja amorfne faze [41], (c) Ag–As–S [44] i (d) Ag–As–Se [47]

Na osnovu dostupnih podataka i prethodnih rezultata u istraživanju amorfne matrice  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  dopirane bakrom [49], započeto je iznalaženje maksimalnog udela srebra. Uspešno su sintetisani amorfni uzorci za  $x \leq 10$  at. %, te je nakon toga, polazeći od činjenice da u trokomponentne sastave ulazi i do 20 at. % Ag [38], usledela sinteza sa procentualnim udelom od 15 at. %. Međutim, rendgenski snimak je pokazao značajno prisustvo kristalnih centara. Nakon ovoga sintetisana su stakla sa manjom koncentracijom srebra radi utvrđivanja maksimalne gornje granice procentualnog udela Ag u sistemu koji će održati amorfni karakter. Sintetisan je uzorak sa 12 at. % Ag, gde rendgenogram potvrđuje amorfni karakter, a potom 13 at. % Ag gde je sada rendgenogram pokazao prisustvo kristalnih centara (rezultati su prikazani u poglavlju 2.3). Na osnovu ovoga, došlo se do zaključka da u faznom dijagramu sistema Ag–As–S–Se maksimalna koncentracija Ag koja po izabranom preseku očuvava amorfni karakter matrice jeste  $x \leq 12$  at. % Ag.

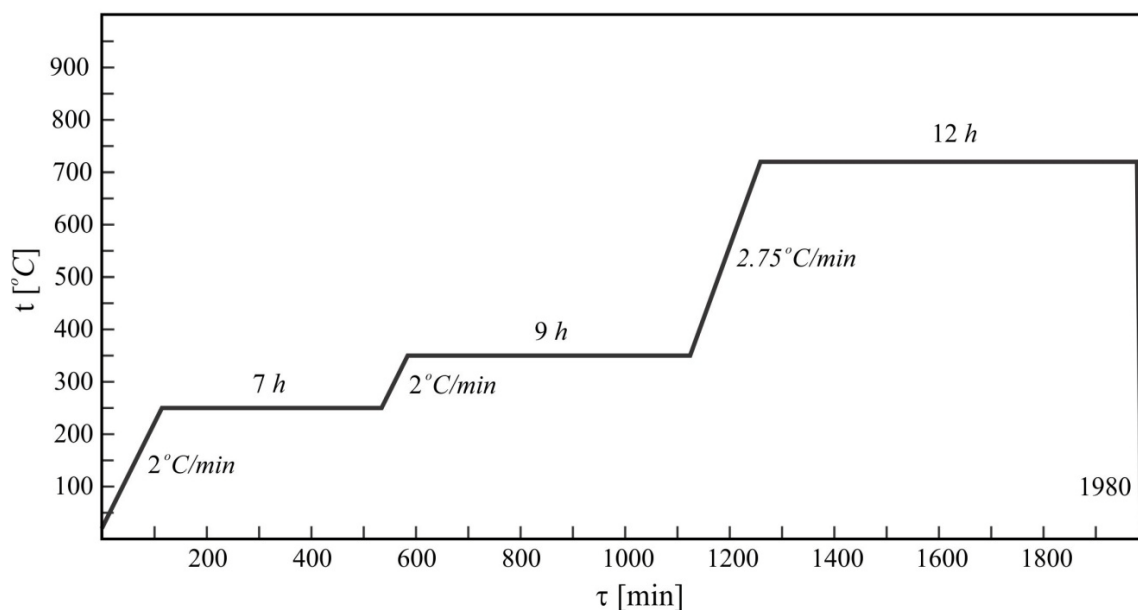
Sinteza poluprovodničkih halkogenidnih materijala koji su analizirani u ovoj doktorskoj disertaciji, vršena je u dva različita režima kaskadnog zagrevanja. Za stakla sa srebrom dužina trajanja sinteze iznosila je približno 48 sati, a detaljan prikaz temperaturnog dijagrama dat na slici 2.4.



Slika 2.4. Temperaturni dijagram sinteze za uzorke sa  $x = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$  at. % iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Na prikazanom temperaturnom dijagramu može se videti da se režim sinteze sastoji iz 6 platoa i dve različite brzine zagrevanja. Zagrevanje elementarnih supstanci započeto je na sobnoj temperaturi koja se automatski povećavala do  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Nakon postignute utvrđene temperature ampula je održavana na prvom platou narednih 4 sata. U drugoj fazi zagrevanja, temperatura u peći se istom brzinom povećavala do  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  gde je ampula zadržavana 5 sati. U trećem i četvrtom delu procesa kaskadnog zagrevanja pri brzini od  $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , kao i u prethodnim fazama, postignute su temperature od  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respektivno, gde su dužine trajanja temperaturnih platoa na ovim temperaturama iste i traju 4 sata. Brzina zagrevanja u poslednje dve faze eksperimenta je iznosila  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , gde je peti temperaturni plato iznosio  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a ampula je zadržavana na ovoj temperaturi 8 sati. Poslednji, šesti, temperaturni plato bio je na temperaturi od  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon što je ampula sa rastopom odstojala na ovoj temperaturi najmanje 12 sati, u cilju homogenizacije materijala, ona je sa maksimalne temperature sinteze naglo vađena iz peći (kaljenje na vazduhu) i stavljana u prah glinice ( $Al_2O_3$ ). Time je obezbeđeno brzo hlađenje na sobnoj temperaturi i redukcija stresa u novoformiranim staklima. Ampule su ostavljane u glinici u proseku oko 24 sata do potpunog hlađenja.

Sinteza trokomponentnog halkogenidnog stakla  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  je urađena po izmenjenom režimu sinteze i temperaturni dijagram prikazan je na slici 2.5. Može se primetiti da se odabrani režim sinteze sastoji iz tri faze. Brzine zagrevanja za prve dve iznose  $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , dok je za poslednju fazu iznosila  $2.75\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Vremenske dužine trajanja platoa na temperaturama  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  su bile 7, 9 i 12 časova respektivno. Ukupna dužina trajanja sinteze u ovom režimu iznosila je 33 sata. Proces vađenja ampule iz peći kao i hlađenja bio je isti kao i kod prethodno opisanih uzoraka.

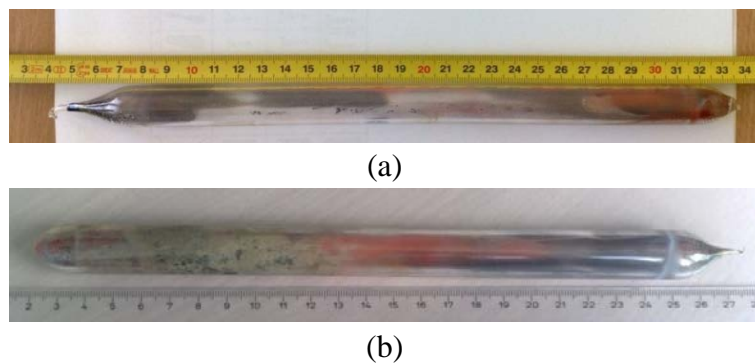


Slika 2.5. Temperaturni dijagram sinteze za staklo  $As_{40}S_{30}Se_{30}$

Na slici 2.6 prikazane su neotvorene ampule uzoraka sa malom koncentracijom srebra koje su izvađene iz glinice, dok su na slici 2.7 prikazane ampule sintetisanih uzoraka sa 13 i 15 at. % srebra. Već u toj fazi se mogla primetiti razlika budući da se kod uzoraka sa većim procentualnim udjelom Ag uočava dosta crvene boje na zidovima epruvete, a u vrhovima se javljaju tragovi praha žute i crvene boje. Na slikama 2.8 i 2.9 date su fotografije svih sintetisanih sastava neposredno nakon vađenja iz epruveta.



Slika 2.6. Izgled ampule sa sintetisanim amorfnim materijalom nakon vađenja iz glinice za uzorke sa (a)  $x = 1$  at. % Ag i (b)  $x = 3$  at. % Ag



Slika 2.7. Izgled ampule sa sintetisanim materijalom nakon vađenja iz glinice za uzorke sa (a)  $x = 13$  at. % Ag i (b)  $x = 15$  at. % Ag

Vizuelno se može zapaziti za uzorke sa  $x \leq 12$  at. % Ag (slika 2.8), da im je spoljašnja površina savršeno glatka i poseduju staklast sjaj, a boja je od izrazito tamno–sive do metalno sive. Odlikuju se školjkastim prelomom što je jedna od karakteristika amorfni materijala. Kod uzoraka sa 13 at. % i 15 at. % srebra su jasno vidljiva izvesna odstupanja od gore navedenih karakteristika. Uzorci imaju rošavu površinu koja je matirana i prekrivena crvenkastom bojom (slika 2.9). Izostaje školjkast prelom što ukazuje na to da sintetisani materijal nije amorfan i na postojanje kristalnih centara (koje je potvrđeno ispitivanjem difrakcijom X zraka). Osim karakteristične sive boje koja se javlja kod svih sintetisanih uzoraka, kod ovih uzoraka je na ravnijoj površini balka uočen neki vid kanalića kroz koji se proteže crvena boja.



Slika 2.8. Izgled sintetisanih uzoraka iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 12$  at. % Ag



Slika 2.9.a Izgled sintetisanog uzoraka  $x = 13$  at. % Ag

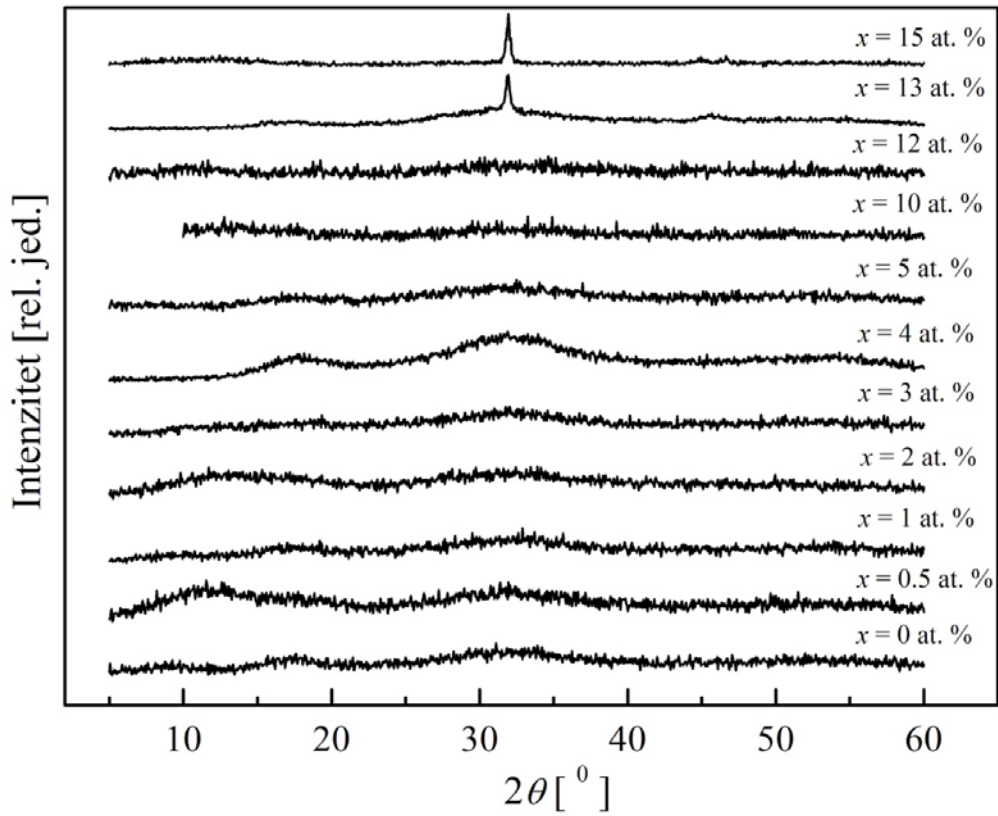


Slika 2.9.b Izgled sintetisanog uzoraka  $x = 15$  at. % Ag, sa njegovim prelomima

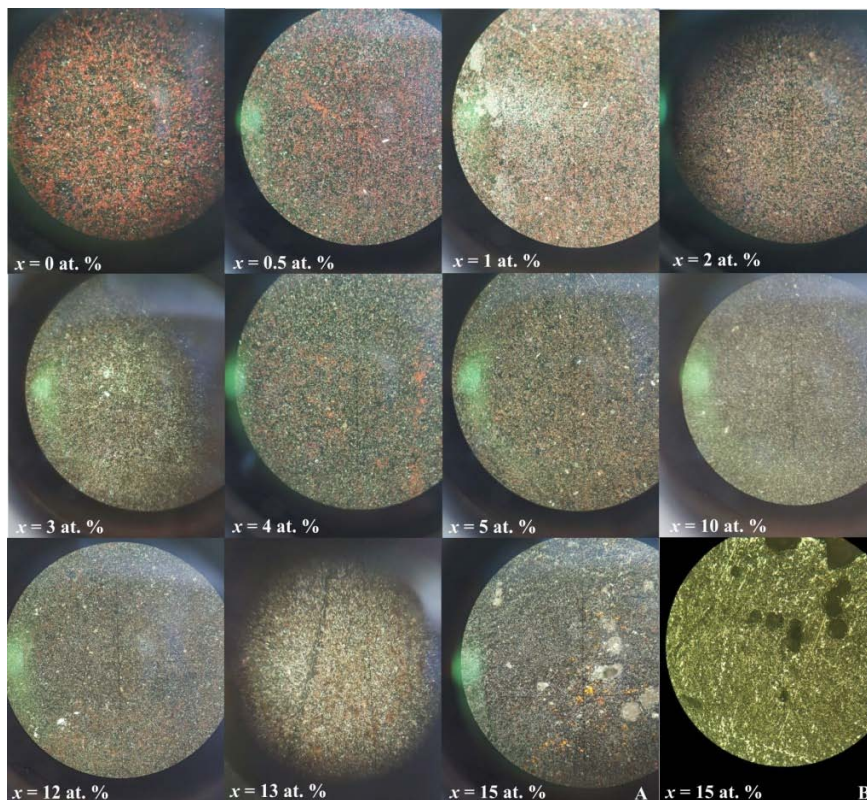
### 2.3. Kontrola amorfности i homogenosti sintetisanih stakala

Osim vizuelne kontrole amorfности i homogenosti sintetisanih uzoraka neophodne su i objektivne eksperimentalne tehnike strukturne karakterizacije. Jedna od njih, koja se može smatrati neizbežnom, je rendgenska difrakcija. U ovim istraživanjima je za snimanje difraktograma korišćen automatski difraktometrijski sistem PHILIPS PW 1373–PW1965/50 sa visokonaponskim generatorom SEIFERT ID 3000 gde je bakarna antikatoda korišćena kao izvor zračenja ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178$  nm). Zračenje je monohromatizovano niklenim filterom. Ovom tehnikom analizirani su svi novosintetizovani balk uzorci a eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi. Rezultati rendgenske analize stakala prikazani su na slici 2.10. Karakterističan izgled na snimcima za uzorke zaključno sa 12 at. % ukazuje na odsustvo difrakcionih pikova što potvrđuje njihov amorfni karakter. Kod uzoraka sa  $x = 13$  at. % i  $x = 15$  at. % Ag pikovi su jasno vidljivi ukazujući na postojanje kristalnih centara. Analizom ovih spektara utvrđeno je da se radi o strukturnoj jedinici srebro arsen selenid  $\text{AgAsSe}_2$  [26].

Relativno gruba kontrola amorfности najčešće se može izvršiti i tehnikom polarizacione mikroskopije. Ovi uzorci su tretirani na polarizacionom mikroskopu Axioskop 40 (Carl Zeiss) Pol/40 A Pol Polarizing Microscope. Primenjena je ortoskopska i konoskopska postavka. Kontrola ovom tehnikom za uzorke sa  $x \leq 12$  at. % Ag, pokazala je odsustvo optičke anizotropije koja je karakteristična za kristale. Na slici 2.11 prikazane su fotografije halkogenidnih stakala sa ispitivanja na polarizacionom mikroskopu pri uvećanju od 250 puta. Fotografije samo vizuelno ilustruju homogenost uzoraka do 12 at. % srebra, dok se za uzorke sa  $x = 13$  at. % i  $x = 15$  at. % Ag jasno može videti da je homogenost, uočena kod prethodnih uzoraka, narušena. Kod sastava sa najvišim procentualnim udelom dopiranog srebra evidentno je prisustvo regiona nepravilnih oblika koji značajno narušavaju njegovu homogenost.



Slika 2.10. Difraktogrami sintetisanih uzoraka iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  na sobnoj temperaturi



Slika 2.11. Fotografije sa polarizacionog mikroskopa ispitivanih uzoraka iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

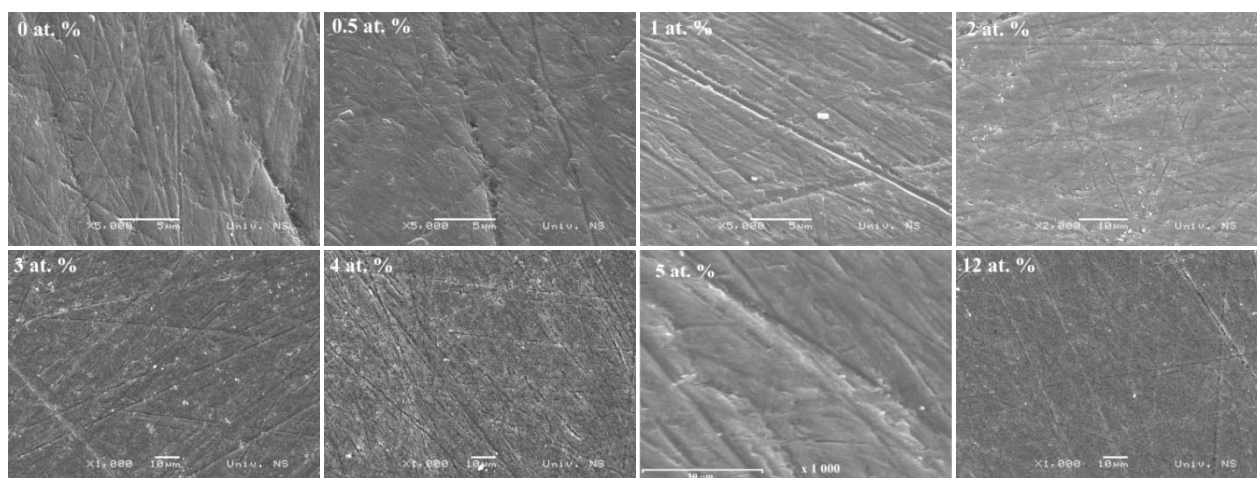
## 2.4. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije

Morfologija ispitivanih stakala je izvršena koristeći skenirajući elektronski mikroskop model JEOL JSM-6460 LV sa rezolucijom 0.1–10  $\mu\text{m}$  pri uvećanjima od 1000 $\times$ –200000 $\times$ . Mikroskop sadrži detektore za sekundarne elektrone (SE, *second electrons*), povratno rasute elektrone (BSE, *backscattered electrons*) kao i energetska-disperzivni spektrometar (*eng. Energetic Dispersive Spectrometer*, EDS). Primarni elektronski snop elektrona je bio ubrzan naponom od 20 kV. Za obradu snimljenih slika i spektara korišćen je softver Oxford INCA Energy EDS system. Na ovaj način izvršena je kvalitativna kao i kvantitativna analiza sastava ispitivanih stakala i filmova iz četvorokomponentnog sistema. Kvalitativna i kvantitativna analiza hemijskog sastava ispitivanih materijala izvršena je metodom elektronske difrakcione analize (EDAX), što je omogućilo proveru kvaliteta uspešnosti sinteze ispitivanih sastava.



Slika 2.12. Nosač sa postavljenim uzorcima iz Ag-As-S-Se sistema, napareni 24 karatnim zlatom

Uzorci u formi balka su pripremani u vidu tankih planparalelnih pločica koje su polirane prahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao abrazivom granulacije oko 28  $\mu\text{m}$  sa obe strane, a na kraju jedna strana je ispolirana najfinijim abrazivom granulacije 0.3  $\mu\text{m}$  do ogledalskog sjaja koristeći svilu. U daljem toku pripreme uzorci su očišćeni od prašine, masnoća, otisaka prstiju, vlakana svile kojima su polirani i papira kojima su sušeni, a potom prebrisani etanolom. Nakon toga je izvršeno napanje zlatom debljine 15 nm tehnikom spaterovanja (slika 2.12) radi povećanja električne provodljivosti, odnosno sprečavanja nagomilavanja naelektrisanja na površini ispitivanih materijala. Nosač sa postavljenim uzorcima (slika 2.12) je stavljan na držač koji se nalazi u komori uređaja koji omogućava rotiranje uzoraka u svim pravcima i njegovo postavljanje pod željenim uglovima.

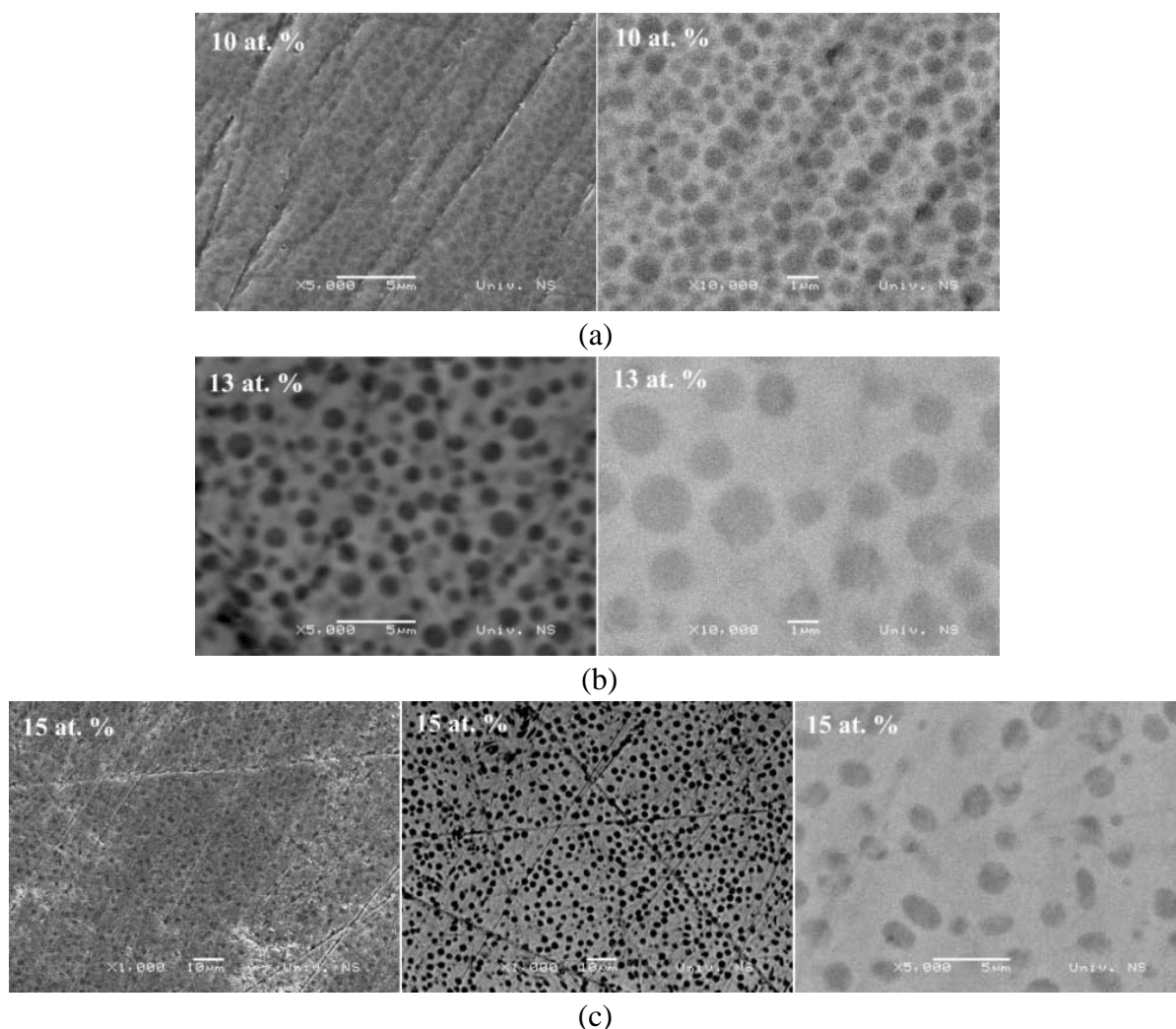


Slika 2.13. SEM snimci balk uzoraka sa  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$  i 12 at. % Ag pri različitim uvećanjima

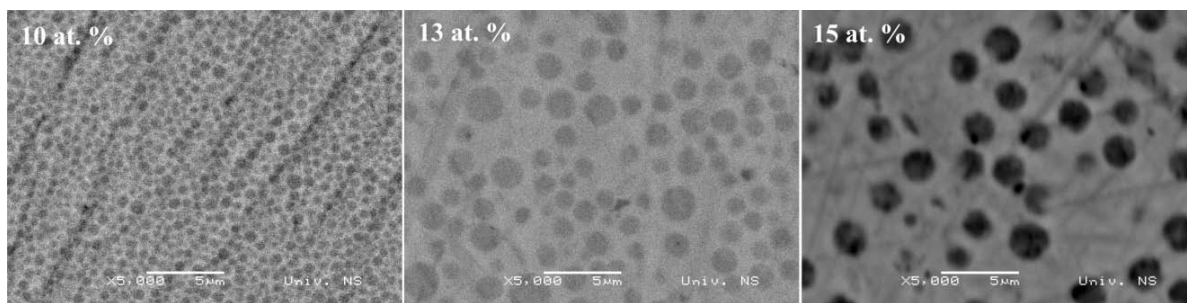


Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije za uzorke  $x \leq 5$  at. % Ag i sa  $x = 12$  at. % Ag prikazane su na slici 2.13 pri različitim uvećanjima. Prikazani SEM snimci nastali su prikupljanjem sekundarnih elektrona. Posmatranja pri različitim uvećanjima u opsegu od 1000 i 10000 puta pokazuju visok stepen homogenosti, kao i to da nema značajnijih reljefnih promena, osim onih u vidu brazdi nastale usled poliranja uzorka u okviru njegove pripreme za SEM merenja.

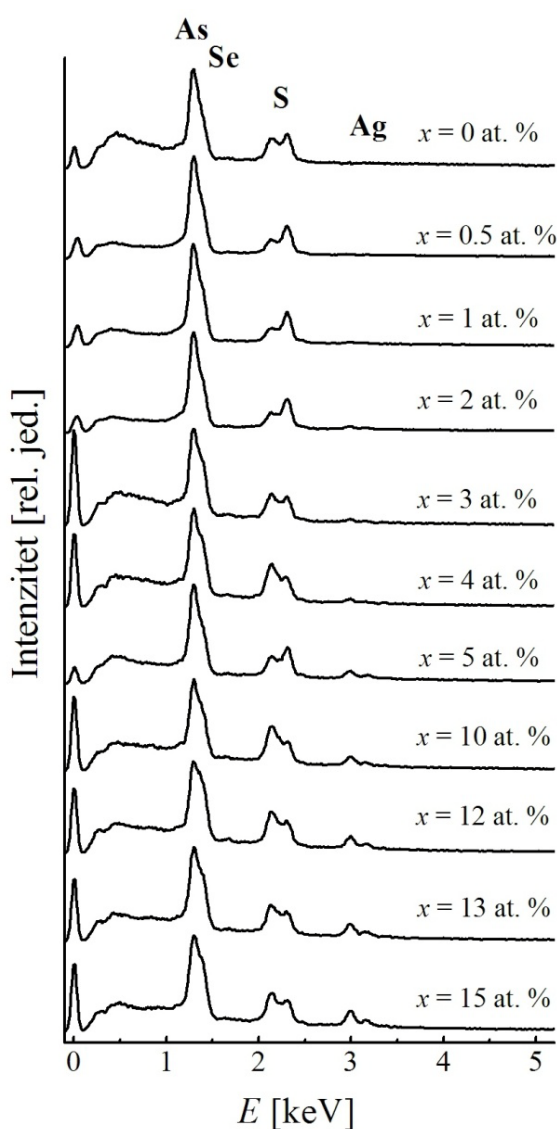
Uvođenjem većeg udela srebra sa 10, 13 i 15 at. % u osnovnu matricu stakla remeti se homogena građa materijala što se jasno uočava na SEM snimcima (slika 2.14). U osnovnoj matrici se mogu uočiti različite morfološke forme, odnosno tamniji regioni oblika kružnice na svetlijoj površini. Uporedan prikaz SEM snimaka pri uvećanjem od 5000× ispitivanih sastava dat je na slici 2.15. Vizuelno se može primetiti da se veličina inkluzija povećava sa sadržajem srebra, a da im se broj smanjuje.



Slika 2.14. SEM snimci uzorka sa (a)  $x = 10$  at. % Ag pri uvećanjima od 5 000× i 10 000× ; (b)  $x = 13$  at. % Ag pri uvećanjima od 5 000× i 10 000× i (c)  $x = 15$  at. % Ag pri uvećanjima od 1 000× i 5 000×



Slika 2.15. SEM snimci uzoraka sa  $x = 10$  at. % Ag,  $x = 13$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag pri uvećanju od  $5\,000\times$



Slika 2.16. EDS spektri uzoraka

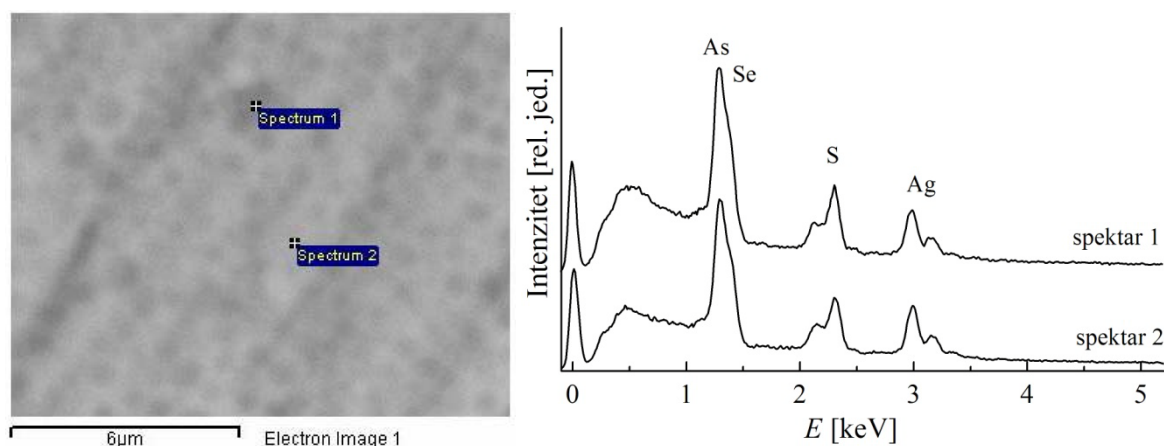
Kvalitativna analiza sintetisanih halkogenidnih materijala izvršena je snimanjem energetsko disperzivnih spektara (EDS) koji pružaju informaciju o raspodeli hemijskih elemenata na energetskoj skali (slika 2.16). Rezultati su potvrdili prisustvo hemijskih elemenata koji formiraju sintetisane sastave. Pik koji je prisutan u blizini 0 keV na svim EDS spektrima posledica je standardnog šuma. Kvantitativna analiza je prikazana tabelarno gde su vrednosti atomskih procentualnih udela dobijenih analizom energetsko disperzivnog spektra dati u oznaci [at. %] EDS (tabela 2.3). Pored ovih vrednosti u tabeli se nalaze vrednosti za atomski [at. %] udeo koje su izračunate i zadate u skladu sa procentualnim učešćem zadatim tokom procesa sinteze. Međutim, dobijene količine atoma S, Se, As i Ag se razlikuju od proračunatih i unetih količina tokom sinteze. Ovakva razlika može biti posledica lokalne nehomogenosti u raspodeli atoma u odabranom regionu tokom mapiranja. Atomi As su uvek detektovani u manjem atomskom procentualnom udelu, dok su atomi Ag detektovani u približno istim vrednostima ili malo većim od računatih. Atoma S i Se je više detektovano, ali je njihov međusobni odnos približan sa zadatim.

Tabela 2.3. Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	Elementi	[at. %] EDS	[at. %]	$x$ [at. %]	Elementi	[at. %] EDS	[at. %]
0	S	33.92	30	5	S	24.69	28.5
	As	35.25	40		As	35.77	38
	Se	30.83	30		Se	33.60	28.5
	Ag	0	0		Ag	5.94	5
	Ukupno	100.00	100.00		Ukupno	100.00	100.00
0.5	S	32.72	29.85	10	S	28.74	27
	As	34.97	39.8		As	33.40	36
	Se	31.75	29.85		Se	26.53	27
	Ag	0.56	0.5		Ag	11.33	10
	Ukupno	100.00	100.00		Ukupno	100.00	100.00
1	S	32.83	29.7	12	S	28.52	26.4
	As	33.77	39.6		As	30.09	35.2
	Se	32.53	29.7		Se	28.12	26.4
	Ag	0.87	1		Ag	13.28	12
	Ukupno	100.00	100.00		Ukupno	100.00	100.00
2	S	33.01	29.4	13	S	25.83	26.1
	As	34.74	39.2		As	32.57	34.8
	Se	30.21	29.4		Se	26.87	26.1
	Ag	2.05	2		Ag	14.72	13
	Ukupno	100.00	100.00		Ukupno	100.00	100.00
3	S	31.93	29.1	15	S	26.68	25.5
	As	35.57	38.8		As	31.10	34
	Se	29.28	29.1		Se	25.77	25.5
	Ag	3.23	3		Ag	16.45	15
	Ukupno	100.00	100.00		Ukupno	100.00	100.00
4	S	29.95	28.8				
	As	35.36	38.4				
	Se	29.44	28.8				
	Ag	5.25	4				
	Ukupno	100.00	100.00				

Rezultati dobijeni tehnikom elektronske mikroskopije su se pokazali veoma značajnim, ne samo u ovoj fazi, nego i u daljem toku karakterizacije svih sastava ovog novog poluprovodničkog sistema. Jasna fazna separacija u uzorcima sa većom koncentracijom srebra uočena je već kod uzoraka sa 10 at. %. Na slici 2.17 prikazani su EDS spektri registrovani na ovom staklu na tamnijem regionu (u kružnim formacijama–spektar 1) i svetlijem delu (spektar 2). Pokazalo se da je manji udeo srebra u tamnijim inkluzijama.

Vrednosti atomskih procentualnih udela dobijene analizom energetsko disperzivnog spektra date su u oznaci [at. %] EDS i prikazane u tabeli 2.4. U literaturi se regioni bogati srebrom nazivaju *Ag-rich regions*, a regioni ili faze sa manjim udelom srebra se nazivaju *Ag-poor regions* [3,11]. Kod uzoraka sa  $x = 13$  i  $15$  at. % Ag takođe su jasno izražene dve faze. U skladu sa ovako dobijenim rezultatima strukturne karakterizacije pokazalo se da je u daljim istraživanjima bilo moguće interpretirati i rezultate vezane za transparentiju stakala, diferencijalno skenirajuću kalorimetriju, kao i impedansnu spektroskopiju.



Slika 2.17. (a) SEM snimak stakla sa 10 at. % Ag sa položajem mete 1 i 2, (b) EDS spektri 1 i 2 odabranih položaja

Tabela 2.4. Rezultati kvantitativne analize SEM ispitivanja stakla  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{90}$  u poređenju sa pretpostavljenim sadržajem hemijskih elemenata (PS)

Elementi	S	As	Se	Ag	Ukupno
Spektar 1 [at. %] EDS	27.83	30.80	27.84	13.53	100.00
Spektar 2 [at. %] EDS	26.36	30.56	26.65	16.43	100.00
PS [at. %]	27	36	27	10	100.00

## 2.5. Parametri strukture halkogenidnih stakala sistema $\text{Ag} - \text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$

U ovom poglavlju su analizirani neki parametri strukture koji mogu da ukažu kako srebro kao dopant menja amorfnu matricu trokomponentnog sistema  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ : gustina  $\rho$ , kompaktnost  $\delta$ , molarna zapremina  $V_m$ , teorijska molarna zapremina  $V_T$ , procenat slobodne zapremine  $FVP$  stakala, srednji koordinacioni broj  $\langle Z \rangle$ , parametri ograničenja  $N_b$ ,  $N_s$ , i  $N_c$ , gustina unakrsnih veza  $X$ , flopi modovi  $f$ , broj lone-pair elektrona  $L$ , energija atomizacije  $H_s$ , stehiometrijski parametar  $R$  i srednja energija veze  $\langle E \rangle$ .

Bogatstvo različitih tipova strukturnih jedinica unutar mreže stakla utiče na osobine materijala, kao što su širina zabranjene zone, čvrstoća materijala ili promena temperature razmekšavanja. Teorijski proračuni strukturnih parametara prikazani preko relacija 2.1 – 2.15 su urađeni u pokušaju da se objasni način na koji se srebro ugrađuje i povezuje sa preostalim

atomima u mreži stakla. Koristeći eksperimentalno određene vrednosti gustine sintetisanih sastava i kombinujući različite modele dostupne u literaturi, izvršena je analiza određenih parametara karakterističnih za strukturnu mrežu neuređenih sistema.

Gustina ispitivanih stakala određena je Arhimedovom metodom hidrostatičkih terazija. Merenja mase u vazduhu i u destilovanoj vodi su realizovana korišćenjem vage METTLER B-6, sa tačnošću  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  g. U proračunu gustine urađena je korekcija uzimajući u obzir potisak vazduha. Dobijene vrednosti ispitivanih halkogenidnih stakala prikazane su u tabeli 2.5 i na slici 2.18. Vidi se da se gustina sintetisanih materijala povećava sa povećanjem udela srebra.

Mnogi autori pored gustine, kao bitnog makroskopskog parametra, analiziraju i kompaktnost materijala. Ova dva parametra se mogu povezati relacijom [50]:

$$\delta = \frac{V_T - V_m}{V_m} = \frac{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho_i} - \frac{1}{\rho} \sum_i c_i A_i}{\frac{1}{\rho} \sum_i c_i A_i}, \quad (2.1)$$

gde su  $c_i$ ,  $A_i$  i  $\rho_i$  atomski procentualni sadržaj, atomska masa i gustina  $i$ -tog hemijskog elementa u sastavu stakala, respektivno, a  $\rho$  je merena gustina datog sastava, dok  $V_T$  predstavlja teorijsku vrednost molarne zapremine [51]. Prema gornjoj relaciji vidi se da je teorijska zapremina zapravo suma sastavnih elementarnih komponenti, dok molarna zapremina  $V_m$  predstavlja količnik srednje molarne mase ispitivanog materijala  $\langle M \rangle$  i vrednosti izmerene gustine datog stakla  $\rho$ :

$$V_m = \frac{\langle M \rangle}{\rho} = \frac{\sum_i c_i A_i}{\rho}. \quad (2.2)$$

Kompaktnost sastava može se izraziti preko veličine procenta slobodne zapremine FVP (*eng. free volume percentage*) [51] u obliku:

$$FVP = -\delta \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Izračunate vrednosti srednje molarne mase  $\langle M \rangle$ , molarne zapremine  $V_m$ , teorijske molarne zapremine  $V_T$  i procenta slobodne zapremine FVP za sva ispitivana stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  prikazane su u tabeli 2.5. Jasno se uočava smanjenje vrednosti parametara  $V_m$ , i  $V_T$  za svaki sastav sa porastom sadržaja srebra u mreži stakla. Vrednost molarne zapremine srebra ( $\sim 10.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) u poređenju sa vrednostima molarnih zapremina preostalih konstituenata Se ( $\sim 16.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), S ( $\sim 15.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), As ( $\sim 13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [52] je najniža. Na osnovu ove činjenice za očekivati je dobijeno smanjenje molarne zapremine sa porastom sadržaja srebra u odnosu na osnovnu matricu  $As_{40}S_{30}Se_{30}$ .

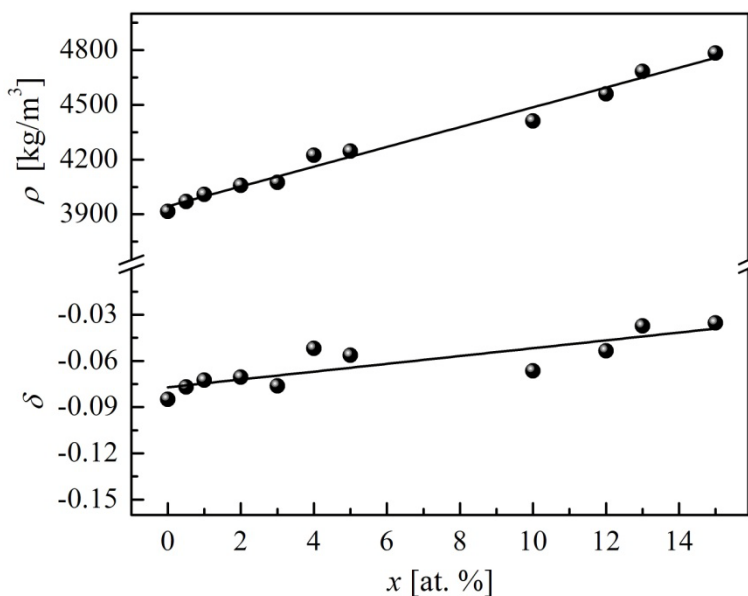
Kompaktnost sistema predstavlja promenu srednje atomske zapremine u funkciji hemijske interakcije elemenata koji formiraju mrežu. Prema izračunatim vrednostima može

se zaključiti da materijal sa najvećim sadržajem srebra ima najveću kompaktnost odnosno da srednja atomska zapremina se najviše promenila usled hemijskih interakcija elemenata. Na ovaj zaključak navode i dobijene vrednosti procenta slobodne zapremine, ukazujući da veći sadržaj srebra u materijalu utiče na razlike u promeni vezivanja unutar strukturne rešetke.

Tabela 2.5. Gustina ( $\rho_{exp}$ ), srednja molarna masa  $\langle M \rangle$ , molarna zapremina  $V_m$ , teorijska molarna zapremina  $V_T$  i procenat slobodne zapremine  $FVP$  stakala sistema

$$\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$$

$x$ [at. %]	$\rho_{exp}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\langle M \rangle$ [kg/mol]	$V_m$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol]	$V_T$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol]	$FVP$ [%]
0	3916.37 ± 0.07	6.328	1615.676	1478.466	8.49
0.5	3970.24 ± 0.29	6.350	1599.371	1476.215	7.70
1	4009.56 ± 0.15	6.372	1589.247	1473.964	7.25
2	4059.06 ± 0.42	6.417	1580.849	1469.462	7.05
3	4074.39 ± 0.43	6.461	1585.846	1464.961	7.62
4	4223.60 ± 0.08	6.506	1540.379	1460.459	5.19
5	4245.57 ± 3.65	6.551	1542.914	1455.957	5.64
10	4411.48 ± 0.14	6.774	1535.427	1433.449	6.64
12	4560.11 ± 0.07	6.863	1504.940	1424.445	5.35
13	4683.95 ± 2.49	6.907	1474.935	1419.943	3.73
15	4783.51 ± 0.14	6.996	1462.622	1410.940	3.53



Slika 2.18. Zavisnost gustine  $\rho$  i kompaktnosti  $\delta$  od procentualnog udela srebra u halkogenidnoj matrici  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$

Kao jedan od značajnih parametara koji mogu da ukažu na promene u strukturi kod halkogenidnih stakala koristi se srednji (prosečan) koordinacioni broj  $\langle Z \rangle$ . Polazeći od

pretpostavke da je u amorfnim materijalima očuvano kratkodometno uređenje kao kod analognog kristala, može se u sistemima u kojima dominira kovalentna veza (a to kod halkogenida jeste slučaj), iskoristiti klasično pravilo 8–N za određivanje koordinacionog broja nekog atoma (N – valentnost datog atoma). Koristeći vrednosti koordinacionog broja pojedinih atoma koji ulaze u sastav složenog stakla i njihov procentualni udeo u konkretnom materijalu, pokazalo se da se može proračunati srednji koordinacioni broj kovalentnih veza  $\langle Z \rangle$  kao vrlo dobra mera karaktera strukturnih jedinica [53]. Srednji koordinacioni broj u ispitivanim staklima sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  može se izračunati prema relaciji [54]:

$$\langle Z \rangle = \frac{x \cdot Z_{Ag} + y \cdot Z_{As} + z \cdot Z_S + w \cdot Z_{Se}}{x + y + z + w}, \quad (2.4)$$

gde su  $Z_{Ag} = 4$  [15,55,56,57,58],  $Z_{As} = 3$ ,  $Z_S = 2$ ,  $Z_{Se} = 2$  koordinacioni brojevi karakteristični za date elemente, a  $x$ ,  $y$ ,  $z$  i  $w$  su procentualni udeli atoma Ag, As, S, Se, respektivno. Izračunate vrednosti su prikazane u tabeli 2.6. Može se zapaziti povećanje vrednosti  $\langle Z \rangle$  sa povećanjem procentualnog udela srebra, a posebno je važno ukazati na jasnu promenu ovog parametra već sa malim udelom dopanta u odnosu na matricu  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  za koju je  $\langle Z \rangle = 2.40$ , što direktno ukazuje na promene u strukturnoj mreži. Primera radi, promena  $\langle Z \rangle$  sa 2.40 na 2.67, kako je pokazano, kod stakala sistema Ge–As–S [54] omogućila je da se njihova struktura tumači na bazi modela ograničenja za dvodimenzione materijale.

Tabela 2.6. Vrednosti parametara strukture stakala sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ : srednji koordinacioni broj  $\langle Z \rangle$ , parametri ograničenja  $N_b$ ,  $N_s$ , i  $N_c$ , gustina unakrsnih veza  $X$ , vrednost flopi modova  $f$ , broj lone-pair elektrona  $L$ , stehiometrijski parametar  $R$ , energija atomizacije  $H_s$  i srednja energija veze  $\langle E \rangle$

$x$ [at. %]	$\langle Z \rangle$	$N_b$	$N_s$	$N_c$	$X$	$f$	$L$	$R$	$H_s$ [kJ/mol]	$\langle E \rangle$ [eV]
0	2.40	1.80	1.20	3	1	0	3.20	1	272.00	9.93
0.5	2.41	1.82	1.204	3.02	1.02	-0.0067	3.17	0.984	272.07	9.86
1	2.42	1.83	1.208	3.04	1.04	-0.0133	3.14	0.967	272.13	9.80
2	2.43	1.86	1.216	3.08	1.08	-0.0267	3.08	0.936	272.26	9.67
3	2.45	1.896	1.224	3.12	1.12	-0.0400	3.01	0.907	272.39	9.54
4	2.46	1.93	1.232	3.16	1.16	-0.0533	2.95	0.878	272.52	9.42
5	2.48	1.96	1.240	3.20	1.20	-0.0667	2.89	0.851	272.65	9.31
10	2.56	2.12	1.280	3.40	1.40	-0.1333	2.58	0.730	273.30	8.77
12	2.59	2.18	1.296	3.48	1.48	-0.1600	2.46	0.687	273.56	8.57
13	2.61	2.22	1.304	3.52	1.52	-0.1733	2.39	0.668	273.69	8.48
15	2.64	2.28	1.32	3.6	1.6	-0.2000	2.27	0.630	273.95	8.29

U cilju da se što detaljnije diskutuje struktura mreže stakla, analizirani su još neki parametri. U literaturi se ističe da u kovalentnim jedinjenjima postoje dva tipa ograničenja koja potiču od sile istezanja veze i ugaone sile savijanja veze, pa se tako definišu radijalna  $N_s$  i uglovna  $N_b$  ograničenja respektivno [53]. Parametar koji govori o broju ograničenja  $N_c$  je

povezan sa srednjim koordinacionim brojem  $\langle Z \rangle$ , a računa se kao suma uglovnih  $N_b$  i radijalnih  $N_s$  ograničenja, gde su  $N_b$  i  $N_s$  dati preko [59]:

$$N_c = N_b + N_s = (2\langle Z \rangle - 3) + \frac{\langle Z \rangle}{2}. \quad (2.5)$$

Proračunate vrednosti za ispitivane materijale (tabela 2.6) pokazuju da broj uglovnih i radijalnih ograničenja raste sa porastom procentualnog udela srebra. Samim tim ukupno mehaničko ograničenje sistema  $N_c$  (relacija 2.5) raste sa sadržajem srebra što ukazuje da je ovaj broj u ravnoteži sa brojem stepeni slobode kojim raspolažu atomi u mreži, odnosno da je mreža izostatički kruta [60].

Parametar  $N_c$  iz posluzio je i da sa izračuna gustina unakrsnih veza ( $X$ ) preko sledeće relacije [61]:

$$X = N_c - 2. \quad (2.6)$$

Dobijene vrednosti gustine unakrsnih veza  $X$ , date u tabeli 2.6 se, takođe, povećavaju sa porastom srebra u staklima. Ovo ima za posledicu da se atomi Ag u mreži stakla raspoređuju na takav način da su jače međusobno vezani [62].

Parametar strukture u kojem figuriše srednji koordinacioni broj, a koji takođe može ukazati na promenu mreže stakla je broj mogućih deformacija mreže, odnosno vrednosti tzv. flopi modova (*eng. floppy mode*) koji su prisutni u staklu [63]:

$$f = 2 - (5 \langle Z \rangle / 6). \quad (2.7)$$

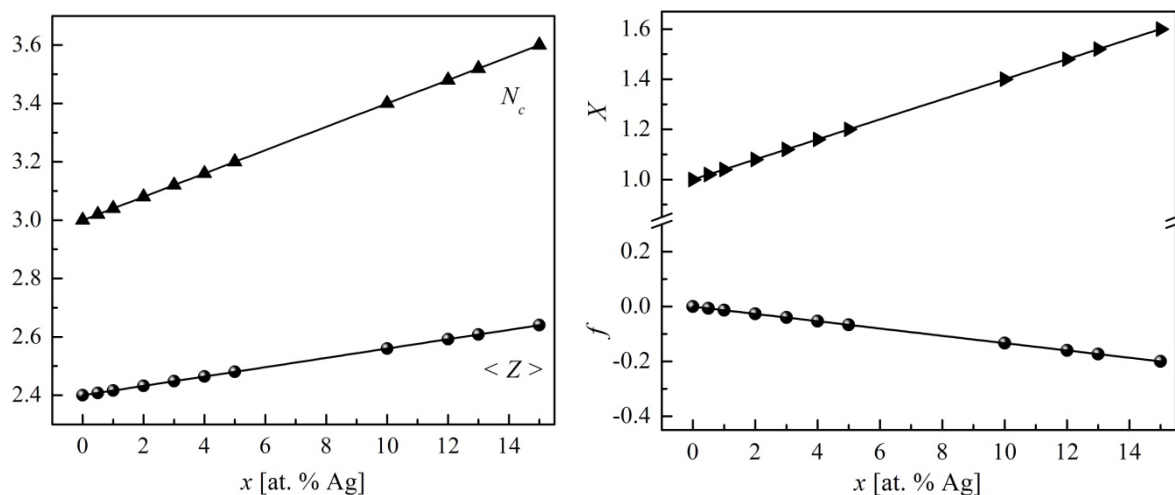
Negativne vrednosti parametra  $f$  se menjaju sa porastom srebra u mreži stakla (tabela 2.6), ukazujući na to da se mreža stakla menja od elastične ( $\langle Z \rangle = 2.4$ ) ka krutoj strukturi. Vrednost parametra  $f$  se približava nuli kada je vrednost srednjeg koordinacionog broja jedinjenja 2.4, što prema Phillips-u odgovara idealnom uslovu za formiranje stakla. Grafički prikaz zavisnosti parametara  $f$ ,  $X$ ,  $N_c$ ,  $Z$  od procentualnog udela srebra dat je na slici 2.19.

Prema teoriji ograničenja koju su postavili Phillips i Thorp u matrici halkogenidnih stakala pri kritičnoj vrednosti koordinacionog broja ( $\langle Z \rangle = 2.4$ ), dolazi do uspostavljanja mehaničke ravnoteže između broja stepeni slobode  $N_d$  i broja ograničavajućih veza po atomu  $N_c$ , koji postaju jednaki [64]. Ako je srednja vrednost koordinacionog broja manja od kritične vrednosti tada je matrica stakla manje ograničena, odnosno elastičnija je i mekša (*eng. elastically and floppy state*). Ukoliko je situacija obrnuta tj. da je  $\langle Z \rangle > 2.4$  tada je matrica stakla kruta, više ograničena i nepromenljiva. U istraživanjima Phillips-a, Thorp-a i Tanaka-e, a zasnovane na ideji izučavanja fizičkih osobina halkogenida na bazi koordinacionog broja, halkogenidna stakla karakterišu dva praga strukture. Prvi prag, tzv. prag nepromenljivosti strukture (*eng. rigidity percolation threshold*) se javlja kod halkogenidnih stakala sa čistim kovalentnim vezama kada je  $\langle Z \rangle = 2.4$ , a pripisuje se promeni iz 1D u 2D strukturu. Drugi prag tzv. hemijski prag se javlja pri vrednosti  $\langle Z \rangle = 2.67$  gde su veze između konstituenata atoma heteropolarne, a karakteriše ga promena iz 2D slojevite strukture u 3D unakrsno



povezanu strukturu matrice. Kritična vrednost koordinacionog broja može se pomeriti ka većim vrednostima usled značajnijeg uticaja jonskih veza [54,65].

Rezultati koji su dobijeni za stakla ispitivana u ovoj doktorskoj tezi pokazuju da povećanje ukupnog broja ograničenja sa sadržajem srebra ima za posledicu povećanje gustine unakrsnih veza dovodeći do veće kompaktnosti sistema, što se može i potvrditi činjenicom porasta vrednosti srednjeg koordinacionog broja. Smanjenje mogućih deformacija sa porastom udela atoma srebra utiče na jače međusobno povezivanje atoma unutar  $Ag-As_{40}S_{30}Se_{30}$  sistema, odnosno mreža stakla je kruća.

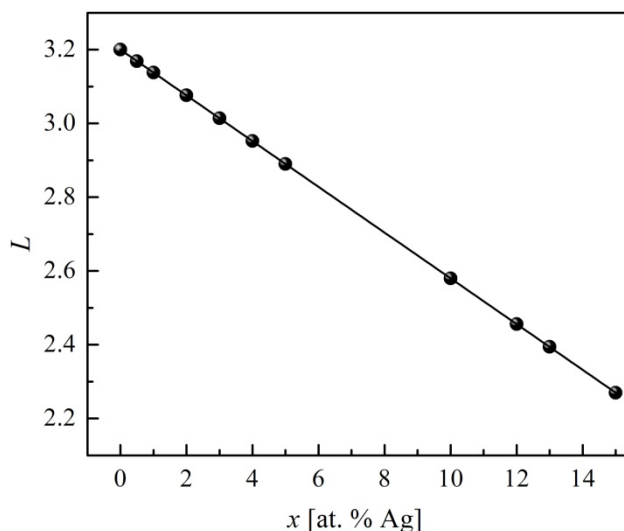


Slika 2.19. Grafički prikaz zavisnosti koordinacionog broja  $\langle Z \rangle$ , broja graničenja  $N_c$ , gustine unakrsnih veza  $X$  i flopi modova  $f$  od sadržaja srebra u ispitivanim sastavima

Sledeći parametar strukture koji može biti od značaja je parametar  $L$ , a odnosi se na sposobnost ostakljavanja sistema tj. na broj *lone-pair* elektrona [66]. Parametar  $L$  izračunat je prema relaciji [67]:

$$L = V - \langle Z \rangle, \quad (2.8)$$

gde je  $V$  ukupan broj valentnih elektrona. Sistemi sa većim brojem *lone-pair* elektrona imaju veći afinitet ka formiranju stakala jer su veze koje atomi u mreži stakla uspostavljaju preko *lone-pair* elektrona fleksibilnije [66]. Ovakva fleksibilnost veza omogućava da atomi lako formiraju amorfnu mrežu samostalno ili u interakciji sa atomima druge vrste [68]. Za ispitivana stakla izračunato je da broj *lone-pair* elektrona kontinualno opada sa povećanjem procentualnog udela srebra u amorfnoj matrici (slika 2.20). Ovakva zavisnost može se eventualno objasniti interakcijom atoma srebra sa *lone-pair* elektronima sumpora i selena što doprinosi smanjenju broja deformisanih veza i fleksibilnosti ispitivanog materijala.



Slika 2.20. Grafički prikaz zavisnosti parametra *lone-pair* elektrona od sadržaja srebra u  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  matrici

Parametar koji može značajno da ukaže na strukturne osobine ispitivanog sistema jeste parametar devijacije  $R$  koji ukazuje na odstupanje ispitivanog sistema od stehiometrije, a računa se kao odnos mogućih kovalentnih veza halkogenih atoma prema ne-halogenim atomima [69,70]. Prema vrednostima koje ovaj parametar uzima određena je i sama priroda materijala. Razlikuju se tri mogućnosti. Za slučaj kada je  $R < 1$  za ispitivani sistem se kaže da je halkogenidno siromašan i karakterišu ga heteropolarne veze i veze tipa metal-metal. Ukoliko je  $R = 1$ , takav sistem ima stehiometrijski sastav i odlikuje ga prisustvo isključivo heteropolarnih veza. Za  $R > 1$ , sistem je halkogenidno bogat, i u njegovoj strukturi zastupljene su heteropolarne veze kao i veze između halkogenidnih atoma [71,70]. Za ispitivan četvorokomponentni sistem  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , parametar  $R$  je izračunat prema sledećoj relaciji:

$$R = \frac{z \cdot Z_S + w \cdot Z_{Se}}{x \cdot Z_{Ag} + y \cdot Z_{As}} \quad (2.9)$$

Oznake su analogne oznakama uvedenim u relaciji 2.4. Dobijene vrednosti su date u tabeli 2.6, a u skladu sa gore navedenom podelom može se zaključiti da osnovna matrica stakla  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  odgovara stehiometrijskom sastavu. Kod ispitivanih stakala koji u svom sastavu imaju srebro,  $R$  uzima vrednosti manje od jedan i takvi materijali su halkogenidno siromašni. Dakle, može se smatrati da dopiranjem osnovne matrice atomima srebra dolazi do formiranja heteropolarnih veza i metal-metal veza. Ipak, ovakvi zaključci se moraju uzimati sa rezervom, budući da se u literaturi ističe da je glavni nedostatak ovog pristupa neuzimanje u obzir molekulske interakcije koje imaju ključnu ulogu u relaksacionim procesima pri faznoj transformaciji razmekšavanja stakla [60].

Kovalentni karakter hemijskih veza ( $C_c$ ) u ispitivanim sastavima  $\text{Ag-As-S-Se}$  sistema bilo je moguće proceniti na osnovu Pauling-ove relacije [72]:

$$C_c = 100\% \cdot \exp(-0.25(\chi_A - \chi_B)^2), \quad (2.10)$$

gde su  $\chi_A$  i  $\chi_B$  elektronegativnosti atoma A i B. Elektronegativnosti hemijskih elemenata Ag, As, Se i S su 1.93, 2.18, 2.55 i 2.58, respektivno [25]. Procenjene vrednosti kovalentnog karaktera veza za koje je realno očekivati da postoje u sistemu Ag–As–S–Se date u tabeli 2.7 ukazuju na dominantno kovalentni karakter. Osim toga, u tabeli su uporedo date i vrednosti energija  $D_{A-B}$  ovakvih hemijskih veza u jedinicama kJ/mol.

Naime, energija heteropolarne veze se takođe prema Pauling–u može izračunati koristeći energije homonuklearnih veza i elektronegativnosti atoma prema relaciji [72]:

$$D_{A-B} = [D_{A-A} \cdot D_{B-B}]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (2.11)$$

gde su  $D_{A-A}$  i  $D_{B-B}$  energije veze homopolarnih molekula izražene u jedinicama kcal/mol elemenata A i B, dok je elektronegativnost odgovarajućih atoma data u oznaci  $\chi_A$  i  $\chi_B$ . Za homopolarne veze korišćeni su podaci iz literature [25]. Ovi rezultati pružaju mogućnost da se upravo na bazi jačine energije veza koje se formiraju između heteropolarnih molekula, objasne rezultati nekih značajnih fizičkih parametara materijala.

Tabela 2.7. Kovalentni karakter hemijskih veza  $C_c$  i energija homo i heteropolarnih veza  $D_{A-B}$  koje se mogu očekivati u proučavanim halkogenidima

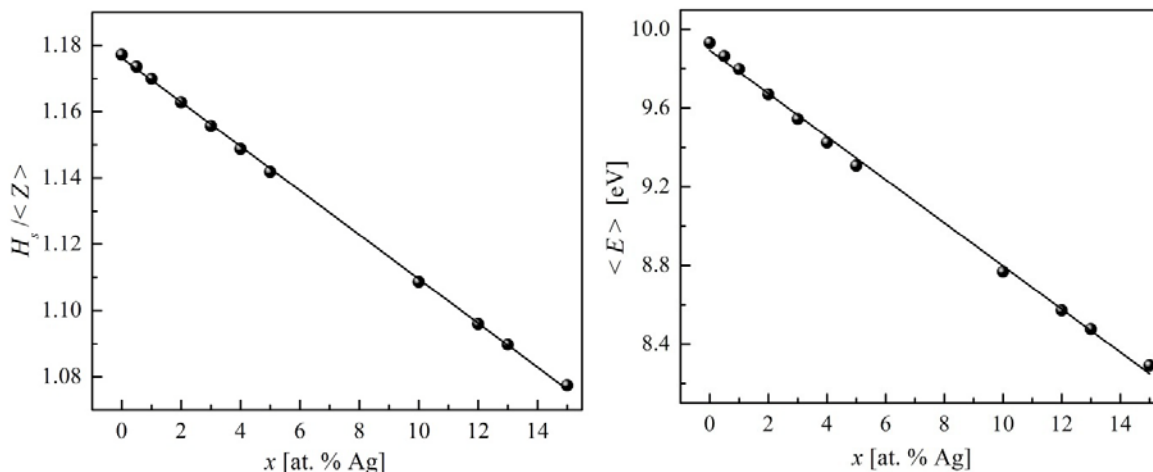
Veze	$C_c$ [%]	D [kJ/mol]	Veze	$C_c$ [%]	D [kJ/mol]
Se–Se	100	330.5	Ag–S	89.98	316.33
S–S	100	425.3	Ag–Se	90.84	280.35
As–As	100	386	As–S	96.08	425.26
Ag–Ag	100	163	As–Se	96.64	374.36
Ag–As	98.45	258.68	S–Se	99.98	375.03

Veličina koja predstavlja meru kohezivne energije sistema je energija atomizacije  $H_s$  i za četvorokomponentni sistem se može izračunati preko relacije [68,73]:

$$H_s = \frac{x \cdot H_{Ag} + y \cdot H_{As} + z \cdot H_S + w \cdot H_{Se}}{x + y + z + w}, \quad (2.12)$$

gde su  $H_{Ag}$ ,  $H_{As}$ ,  $H_S$ ,  $H_{Se}$  energije atomizacije Ag, As, S, Se, a  $x$ ,  $y$ ,  $z$  i  $w$  su procentualni udeli ovih atoma u materijalu, respektivno. Dobijene vrednosti energije atomizacije za ispitivane sastave prikazane su u tabeli 2.6 i zapaža se da sa povećanjem koncentracije srebra dolazi do blagog povećanja energije atomizacije. S druge strane, razmatranje ponašanja prosečne energije jedne veze  $H_s / \langle Z \rangle$  kao funkcija sadržaja primesnih atoma u osnovnoj matrici može da posluži kao osnova za tumačenje niza drugih osobina stakla, pre svega širine optički zabranjene zone [74,75]. Prosečna energija jedne veze u zavisnosti od sadržaja srebra u staklu data je na slici 2.21. Uočava se smanjenje vrednosti parametra  $H_s / \langle Z \rangle$  (koji predstavlja direktnu meru kohezivne energije) sa sadržajem srebra. Naime, prema hemijskom modelu veza (*eng. Chemical Bond Approach, CBA*) [76] poželjnije je formiranje hemijske veze

između atoma različitih elemenata u cilju smanjenja energija veza. Tako se na račun jačih S–S (425.3 kJ/mol), Se–Se (330.5 kJ/mol) i As–As (386 kJ/mol) veza, dodatkom srebra u osnovnu matricu stakla formiraju slabije veze Ag–S (316.33 kJ/mol), Ag–Se (280.35 kJ/mol) koje sa povećanjem udela srebra smanjuju prosečne energije veze  $H_s/\langle Z \rangle$  kao i širinu optički zabranjene zone  $E_g$ .



Slika 2.21. Grafički prikaz zavisnosti energije jedne veze  $H_s/\langle Z \rangle$  i srednje energije veze  $\langle E \rangle$  od sadržaja srebra u  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  matrici

Srednja energija veze kao jedna od karakteristika halkogenidnih materijala, kao što se može videti iz relacija (2.13–2.15), povezana je sa srednjim koordinacionim brojem, tipom i energijom hemijskih veza između atoma koji se formiraju u materijalu. Srednja energija veze  $\langle E \rangle$  predstavlja sumu doprinosa vrednosti energija heteropolarnih  $E_c$  i homopolarnih  $E_{rm}$  veza [70]. Ako se uzme u obzir vrednost parametra devijacije  $R$  koji kod ispitivanih stakala sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  ima vrednosti koje su manje od 1 (tabela 2.6), tada se pri izračunavanju vrednosti energija  $E_c$  i  $E_{rm}$  mogu primeniti sledeće relacije [77]:

$$E_c = \frac{z \cdot Z_S + w \cdot Z_{Se}}{x + y + z + w} \cdot \frac{x \cdot Z_{Ag} \cdot E_{Ag-S} + y \cdot Z_{As} \cdot E_{As-S} + x \cdot Z_{Ag} \cdot E_{Ag-Se} + y \cdot Z_{As} \cdot E_{As-Se}}{x \cdot Z_{Ag} + y \cdot Z_{As}}, \quad (2.13)$$

$$E_{rm} = 2 \cdot \left( 0.5 \langle Z \rangle - \frac{z \cdot Z_S + w \cdot Z_{Se}}{x + y + z + w} \right) \cdot \frac{E_{\langle \rangle}}{\langle Z \rangle}, \quad (2.14)$$

$$E_{\langle \rangle} = \frac{E_{Ag-Ag} + E_{As-As} + E_{Ag-As}}{3}, \quad (2.15)$$

gde je  $E_{\langle \rangle}$  prosečna energija [77, 78], a  $E_{A-B}$ ,  $E_{A-A}$  i  $E_{B-B}$  su energije veze između strukturnih elemenata (A, B = Ag, As, S, Se). Izračunate energije heteropolarnih veza pomoću relacije (2.11) poslužile su da se odrede srednje energije veze u relacijama (2.13–2.15). Izračunate vrednosti srednje energije veze  $\langle E \rangle$  ispitivanih halkogenidnih stakala date su u tabeli 2.6,

dok je grafički prikaz zavisnosti dat na slici 2.21. Smanjenje ovog parametra posledica je smanjenja parametra devijacije, odnosno povećanja broja slabijih heteropolarnih veza koje gradi srebro sa drugim atomima u mreži stakla. Doprinosi heteropolarnih veza utiču na smanjenje srednje energije veze  $\langle E \rangle$ , jer je prema modelu CBA poželjnije formiranje veze između atoma različitih elemenata u cilju smanjenja energija veza.



### 3. Halkogenidi 2D – tanki filmovi tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ – dobijanje i kontrola

Postoje nekoliko tehnika za preparaciju tankih filmova i mogu se grubo podeliti na fizičke metode taloženje iz gasovite faze (*eng. Physical vapor deposition method*) i hemijske metode taloženja (*eng. Chemical vapor deposition method*) [79]. Talozenje iz gasovite faze fizičkim metodama je tehnika koja se često koristi u većini slučajeva za preparaciju tankih filmova. Čitav proces se odvija u nekoliko faza, gde su osnovne: prelazak polaznog materijala iz čvrste faze u gasovitu, prenos pare od izvora do supstrata i kondenzacija pare na površini supstrata u formi tankog filma. Prelazak polaznog uzorka iz kondenzovane faze u gasovitu može se ostvariti klasičnim zagrevanjem (metoda termičkog isparavanja), laserskim pobuđivanjem čestica i raspršivanjem (*eng. sputtering*).

U ovom poglavlju biće detaljnije opisana samo metoda pulsne laserske depozicije (*eng. pulsed laser deposition, PLD*), budući da je ona korišćena za dobijanje filmova koji su bili predmet izučavanja u ovoj tezi. Jedan od motiva za upotrebu ove metode je činjenica da su mnogi autori uspešno preparirali tanke filmove halkogenidnih materijala ovom tehnikom [80,81,82,83]. Ona se pokazala zadovoljavajućom u preparaciji dopiranih amorfnih trokomponentnih i više-komponentnih halkogenidnih materijala [84]. Treba istaći da je depozicija tankih filmova halkogenidnih poluprovodničkih materijala poprilično zahtevan zadatak naročito ako se radi o kompleksnim sastavima. Međutim ova tehnika je izuzetno pogodna kada su u pitanju i višekomponentni sistemi jer obezbeđuje da se identičan ili makar približan hemijski sastav početnog materijala prenese na supstrat. Ova tehnika se takođe pokazala dobrom za preparaciju tankih filmova od različitih keramičkih, metalnih i organskih materijala [85].

#### 3.1. Karakteristike metode pulsne laserske depozicije

Kao što i sam naziv metode glasi (‘pulsna laserska depozicija’), ova metoda podrazumeva upotrebu lasera sa impulsima visoke gustine snage reda veličine  $\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$  [84] za pobuđivanje čestica i isparavanje materijala sa njegove površine. Svakim impulsom lasera odstranjuje se mala količina materijala sa površine mete. Ovakvim postupkom formira se oblak plazme od isparenog materijala koji stiže do supstrata na kojem se kondenzuje formirajući na taj način tanak film (sloj) na površini supstrata. Posebnu pažnju treba obratiti na faktore koji utiču na odvijanje PLD procesa, a to su pre svega uslovi depozicije (priroda ambijenta u komori–ultra visok/visok vakuum, reaktivni gas, rastojanje meta–supstrat, broj pulseva), parametri lasera (talasna dužina, fluenca lasera), osobine početnog materijala odnosno mete (temperatura topljenja, optičke osobine) [85]. Od značaja je istaći da je PLD tehnika prilično fleksibilna metoda za preparaciju filmova s obzirom da pruža mogućnost promene gore navedenog velikog broja parametara, kao i njihovog variranja tokom

depozicije. Parametri koji se mogu podešavati su: talasna dužina laserskog snopa, gustina energije laserskog snopa ili fluenca, veličina laserskog spota na površini mete, energija pulsa, vreme trajanja impulsa, učestalost ponavljanja laserskog impulsa, rastojanje mete od supstrata, temperatura supstrata, vrsta i pritisak gasa u komori za depoziciju i geometrija depozicije [84].

Da bi došlo do efekta ablacije pri interakciji fotona sa materijalom sam izbor lasera karakteristične talasne dužine je značajan parametar koji treba uzeti u obzir tokom preparacije. U PLD metodi se koriste laseri čije se talasne dužine kreću u opsegu od ultraljubičastog do infracrvenog dela elektromagnetnog spektra. Najčešće su to kristalni laser Nd-YAG (1064 nm) i excimer<sup>1</sup> laseri kao što su XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm) i F<sub>2</sub> (157 nm). Ovakav širok spektar talasnih dužina tj. energija pogodan je za ablaciju velikog broja materijala. Energije excimer lasera mogu se kretati između 3.53 eV i 7.89 eV koje su dovoljne da prekinu hemijske veze praktično u svakom materijalu [84]. U većini slučajeva kod preparacije PLD metodom sistema koji u sebi sadrže metal koristi se KrF excimer laser (248 nm) sa dužinom trajanja impulsa 30 ns [86]. Talasna dužina KrF lasera odgovara energiji od 5 eV (480 kJ/mol) koja je dovoljna da raskine hemijske veze u sistemima sa srebrom (tabela 2.7), kao što je sistem ispitivan u ovom radu. Veličina spota fokusiranog laserskog snopa može se menjati sistemom sočiva i uglavnom je mala, što omogućava da površina mete na koju se usmerava laser ne bude veća od 1 cm<sup>2</sup> [87]. U literaturi se ističe da rastojanje mete od supstrata može da se kreće u opsegu od 2 do 10 cm [86]. Dodatno se navodi da se kvalitetna depozicija filmova u smislu stehiometrijskog transfera, uniformnosti i homogenosti postiže kada je dužina plazme identična sa rastojanjem meta – supstrat [88]. Pokazano je da duže vreme depozicije kao i niža energija laserskog snopa pri depoziciji filmova dovodi do približnijeg sastava početnog materijala [81]. Kao što je već rečeno, preparacija filmova metodom PLD može se podeliti u tri faze. Prva se odnosi na interakciju laserskog zračenja sa materijom, druga na formiranje oblaka plazme i njegovu ekspanziju, a treća faza se odnosi na kondenzovanje samog filma na površini supstrata.

Postupak se realizuje u specijalnim komorama u kojima se na definisanom mestu nalazi polazni materijal (meta) i nosač sa podlogama na koje se vrši depozicija. Na komori postoji otvor kroz koji ulazi snop laserskog zračenja koji je smešten van komore. Proces započinje tako što se laser visoke snage usmeri ka meti sa trajanjem impulsa reda veličine ns (mada može biti i fs) koji u interakciji sa površinom materijala formiraju plazmu. Dužina trajanja impulsa utiče na interakciju plazme i fotona iz snopa laserskog zračenja. Ukoliko je trajanje impulsa reda veličine fs tada nema interakcija foton-plazma, jer je trajanje impulsa mnogo kraće od vremena potrebnog da se oblak plazme oformi [89]. Površinski sloj materijala se pri dovoljnoj energiji laserskog zračenja zagreva, topi, isparava, dovodeći do izdvajanja čestica, atoma, jona, molekula i klastera sa površine materijala i formiranje plazme. Naime, u literaturi je na primeru Mg tankog filma pokazano [90] da kada se koriste laseri čiji su impulsi trajanja ns površina filma je bila pokrivena sfernim dropletima. Sa upotrebom lasera čiji su impulsi bili trajanja reda veličine ps broj dropleta je značajno

---

<sup>1</sup> Excimer je dimer koji se nalazi u pobuđenom stanju gde je najstabilniji, a talasna dužina odgovara u UV delu elektromagnetnog spektra. Sastoji se od dva atoma ili molekula u kombinaciji plemenitih gasova (Xe, Kr, Ar) i halogenih atoma (F, Cl, Br, I).



redukovan, dok u slučaju fs impulsa oni potpuno iščezavaju i površina nataloženog filma je glatka.

Za uspešnu realizaciju PLD procesa, neophodno je uzeti u obzir činjenicu da svaki materijal ima sopstveni prag ablacije koji zavisi od vrste materijala, koeficijenta apsorpcije materijala, talasne dužine laserskog zračenja i gustine energije laserskog snopa (*fluencia* lasera) potrebnom da izvrši ablatiranje materijala sa njegove površine. Da bi se odstranila dovoljna količina materijala kod sistema koji u sebi sadrže metal, u vakuumu potrebne su fluence veće od  $5 \text{ J/cm}^2$  [91,92]. Pri niskim fluencama laserskog zračenja meta se zagreva i isparava, a fluks termalnog isparavanja kod višekomponentne mete je u ovom slučaju određen parcijalnim pritiscima pare individualnih komponenti koje čine sastavni deo mete. Povećavanjem fluence lasera dostiže se prag ablacije (*eng. ablation threshold*) pri čemu je apsorpcija energije laserskog zračenja veća nego što je potrebno za isparavanje. Pri još većim gustinama energije lasera, energija zračenja se apsorbuje od strane ablatiranog materijala pri čemu se formira plazma na površini mete. Sa adekvatnim odabirom talasne dužine lasera sa kojim se realizuje ablacija za određene karakteristike mete, visoke gustine energije se mogu apsorbovati od strane male količine materijala tako da efekat ablacije ne zavisi od parcijalnih pritisaka pare individualnih komponenti [86], već komponente koje čine sastavni deo materijala tj. mete isparavaju istovremeno i trenutno.

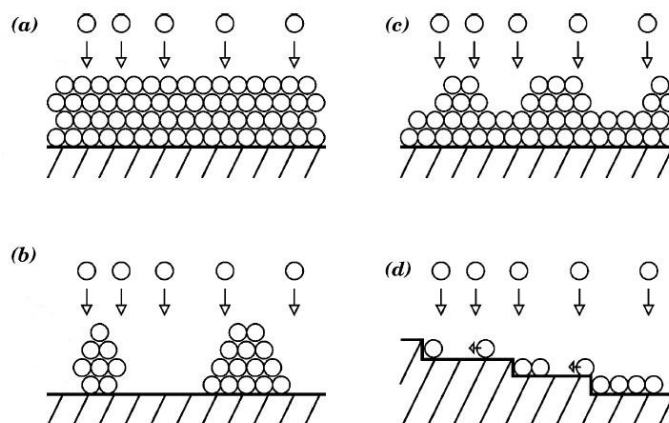
Kada je stepen ablacije dovoljno visok (pri fluencama lasera višim iznad praga ablacije) formira se tzv. Knudsen sloj [87,93] koji se nalazi odmah iznad površine mete. Izbijene čestice u Knudsen sloju imaju anizotropnu raspodelu brzine koja međusobnim sudarnim procesima postaje izotropna. Na taj način se uspostavlja ravnoteža u distribuciji brzine u Knudsen sloju, pa se brzina ablacionog materijala može opisati modifikovanom Maxwell–Boltzmann – ovom raspodelom brzine centra mase  $f(v_z)$  [86,94]:

$$f(v_z) \propto v_z^3 \cdot \exp\left[\frac{-m_A(v_z - u_{cm})^2}{2kT_{eff}}\right], \quad (3.1)$$

gde je  $v_z$  brzina normalna na površinu mete,  $u_{cm}$  je brzina centra mase,  $T_{eff}$  je efektivna temperatura,  $m_A$  je masa atoma početnog materijala (mete),  $k$  je Boltzmann–ova konstanta.

Ovako započinje druga faza procesa preparacije filmova budući da se formira oblak plazme koji se širi i usmeren je u pravcu normalnom na pravac mete [85]. Prema Anisimov–om modelu [95], koji je zasnovan na teorijskom opisu adijabatske ekspanzije u vakuumu, forma oblaka plazme je okarakterisana elipsoidnim oblikom. Formirani oblak plazme je usmeren unapred (*eng. forward directed*), tako da prenosi čestice ablatiranog materijala ka supstratu na kojem se talože formirajući tanak sloj tj. film.

Poslednja faza, odnosno proces rasta filma podrazumeva procese nukleacije na površini supstrata. Prema eksperimentalnim istraživanjima, način međusobnog vezivanja deponovanih atoma i jačine interakcije sa podlogom (supstratom) uočena su četiri načina raspodele i organizacije rasta nukleusa na površini filma (slika 3.1): slojevit rast (Frank–van der Merwe), ostrvski rast (Volmer–Weber), ostrvsko–slojevit rast (Stranski–Krastanov) i stepenast rast [86].



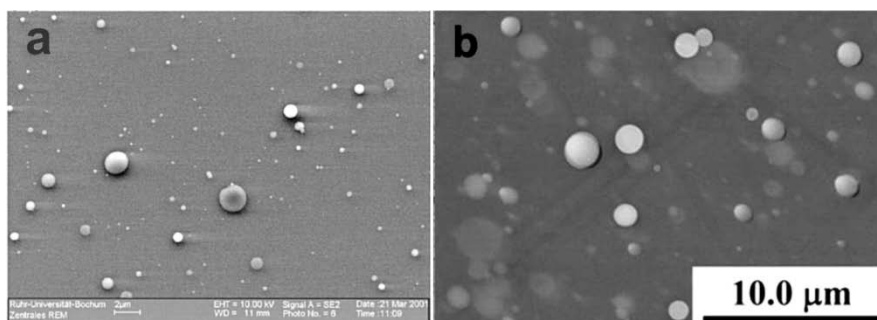
Slika 3.1. Proces rasta filma: (a) Frank–van der Merwe, (b) Volmer–Weber, (c) Stranski–Krastanov i (d) stepenast rast; preuzeto iz [86]

Slojevit rast filma, 2D rast ili uzastopni rast monoslojeva, zahteva da čestice imaju visoku pokretljivost na površini supstrata koja zavisi od kinetičke energije dolazećih čestica i od temperature supstrata. Kod ovakvog oblika rasta atomi materijala koji se talože na površini supstrata su jače vezani za supstrat. Kod ostrvskog rasta tj. 3D rasta, za razliku od 2D rasta, atomi su jače međusobno povezani u sloju filma koji se formira nego što su vezani za supstrat formirajući na taj način klasterne. Stranski–Krastanov rast filma sastoji se iz 2D rasta filma koji je potom praćen ostrvskim rastom [86]. Kod stepenastog rasta filma, površina filma nije idealno ravna, kao što i sam naziv govori, postoje površine koje podsećaju na stepenice sa konačnom širinom. Ukoliko je rastojanje koje prelaze čestice po površini filma veće od širine stepenika u postupku taloženja nastaje stepenast rast filma [89]. Određivanje morfologije rasta filma razmatra se sa aspekta termodinamike koja uzima u razmatranje površinske energije filma, supstrata, kao i granični deo film – supstrat.

Prednosti PLD metode ogledaju se pre svega u činjenici da je pogodna za preparaciju kompleksnih materijala [87], s obzirom da omogućava kontrolu hemijskog sastava pare, odnosno stehiometrijskog prenosa materijala iz mete na podlogu. Takođe, eksperimentalna postavka omogućuje depoziciju višeslojnih filmova sa različitim metama, dimenzije mete ne moraju biti velike, a depozicija filmova je relativno brza.

Iako se PLD metoda danas veoma često primenjuje, pored svih prednosti koje je odlikuju, treba ukazati i na neke njene manjkavosti. Jedan od nedostataka je činjenica da je teško preparirati filmove velikih površina i ravnomerne debljine [84]. Poteškoće u preparaciji kvalitetnih filmova sa većim površinama ograničava primenu ove tehnike u industriji. S druge strane, usled usmerenosti oblaka plazme unapred (*eng. forward directed*), debljina filma nije ravnomerna po površini podloge [80,96]. Međutim, glavni nedostatak jeste raspršivanje (*eng. splashing*) čestica na površini filma koje mogu biti reda veličine mikrona. Kada lasersko zračenje u interakciji sa uzorkom zagreva njegovu površinu, dolazi do topljenja površinskog sloja polaznog materijala i istopljen sloj materijala se raspršuje, taloži na filmu i teško ga je izbeći.

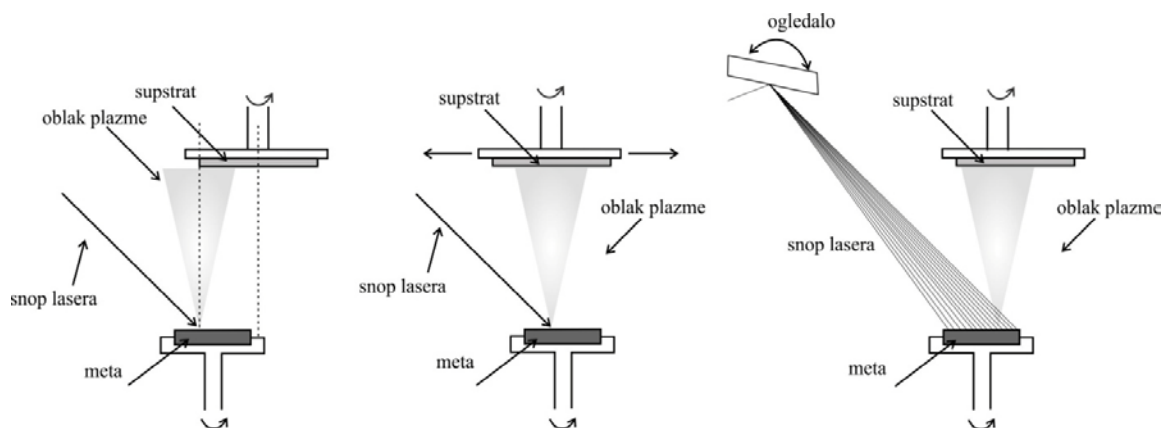
Naime, na površini metalnih filmova veličine sfernih dropleta imaju karakteristične dimenzije koje mogu biti  $< 0.5 \mu\text{m}$  i između  $1\text{--}3 \mu\text{m}$  [91]. Broj dropleta zavisi od fluence lasera, početne mete i povećava se sa brojem pulseva (emitovanih iz lasera) na istom položaju na meti [97,98,99,100]. Pojava izbijanja manjih dropleta sa površine početnog uzorka koja se javlja kao posledica brzog grejanja i hlađenja koji se odvijaju u meti, usled pulsno osvetljavanja ili pulsne prirode lasera, [87] u literaturi se naziva hidrodinamičko raspršivanje (eng. "hydrodynamic sputtering") [93] ili podpovršinsko zagrevanje (eng. "subsurface heating") [101].



Slika 3.2. (a) SEM snimak tankog filma olivina [102]  
(b) SEM snimak magnezijum–hydroxyapatite kompozitnog tankog filma [103]

Za ilustraciju nedostatka ove tehnike, na slici 3.2 su dati SEM snimci tankih filmova olivina [102] i magnezijum–hydroxyapatite kompozita filma [103] na kojima se jasno uočavaju sferni dropleti koji deluju kao da su se naknadno nataložili na površinu filma. Za smanjenje ovakvih efekata mogu se upotrebiti mehanički filteri, čija je uloga da spreče da čestice određenih brzina stignu do supstrata. Osim ovoga, pribegava se različitim geometrijskim postavkama.

Standardno se koriste tri različite geometrijske postavke u PLD tehnici: postavka "izvan ose" (eng. *off-axis* PLD), rotaciono–translaciona (eng. *rotational–translational* PLD) postavka i lokalizovana ablacija po čitavoj površini mete (eng. *laser-beam rastering* PLD) prema [104]. Postavka ovakvih konfiguracije data je na slici 3.3. *Off-axis* konfiguracija znači da su meta i supstrat u paralelnim ravnima jedno naspram drugog gde je centar oblaka plazme pomeren od centra supstrata po  $z$ -osi, pri čemu supstrat i meta rotiraju. U drugom slučaju, kod rotaciono–translacione postavke, supstrat istovremeno rotira i pomera se u jednom pravcu napred – nazad. U trećem slučaju fokusirani laserski snop se reflektujući u ogledalu usmerava na površinu mete pokrivajući celu površinu mete koja je na taj način efikasno iskorišćena [104,105].

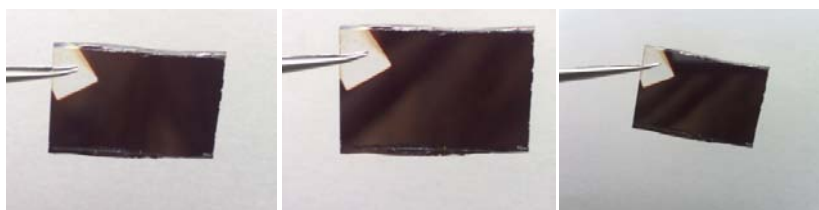


Slika 3.3. Geometrijske postavke: (a) izvan ose postavka, (b) rotaciono–translaciona postavka i (c) lokalizovana ablacija po čitavoj površini mete [104]

### 3.2. Dobijanje filmova iz sistema $\text{Ag} - \text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$

Preparacija tankih filmova iz četvorokomponentnog  $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}-\text{Se}$  sistema sa odabranim procentualnim udelima srebra izvršena je metodom pulsne laserske depozicije u Centru za materijale i nanotehnologije Fakulteta hemijske tehnologije Univerziteta u Pardubicama (*Center of Materials and Nanotechnologies, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*). Uređaj za preparaciju filmova sastoji se od vakuumske komore i lasera u sklopu optičkog sistema. Za ablaciju balk uzoraka upotrebljen je KrF ekscimer laser,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , sa energijom od  $250 \text{ mJ/puls}$ . Trajanje impulsa iznosilo je  $30 \text{ ns}$  uz frekvencu ponavljanja od  $20 \text{ Hz}$ , upadni ugao laserskog snopa je iznosio  $45^\circ$ , veličina spota oko  $4 \text{ mm}^2$ , a fluenca lasera je bila  $\sim 6.25 \text{ J/cm}^2$ . Pritisak u vakuumskoj komori je bio reda veličine  $10^{-4} \text{ Pa}$ , dok je depozicija filmova trajala 45 minuta za svaki uzorak.

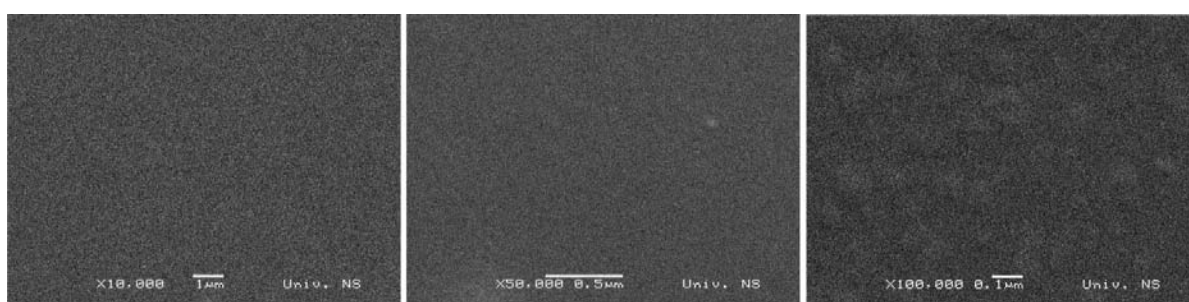
Kao mete upotrebljeni su novosintetisani balk uzorci sa sledećim procentualnim udelom srebra: 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 at. % Ag. Za supstrat su korišćena mikroskopska predmetna stakla koja su prethodno isečena na manje komade približnih veličina  $1 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  i očišćena od mogućih nečistoća kao što su prašina, otisci prstiju itd. Meta i supstrat postavljeni su paralelno jedno naspram drugog na rastojanju od  $5 \text{ cm}$ . U cilju preparacije homogenih tankih filmova korišćena je "off-axis" konfiguracija sa rotirajućom metom i supstratom. Izgled prepariranih filmova prikazan je na slici 3.4. Kao što se može videti, odlikuju se izrazito tamnom bojom i ogledalskim sjajem, a prilikom procesa depozicije obezbeđeno je da ostane delić čistog supstrata u cilju daljih analiza.



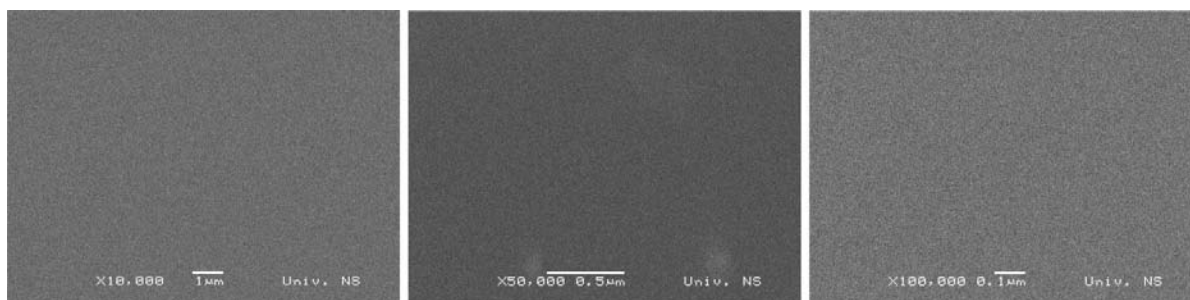
Slika 3.4. Preparirani tanki filmovi iz sintetisanih balk uzoraka sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  metodom pulsne laserske depozicije

### 3.3. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije

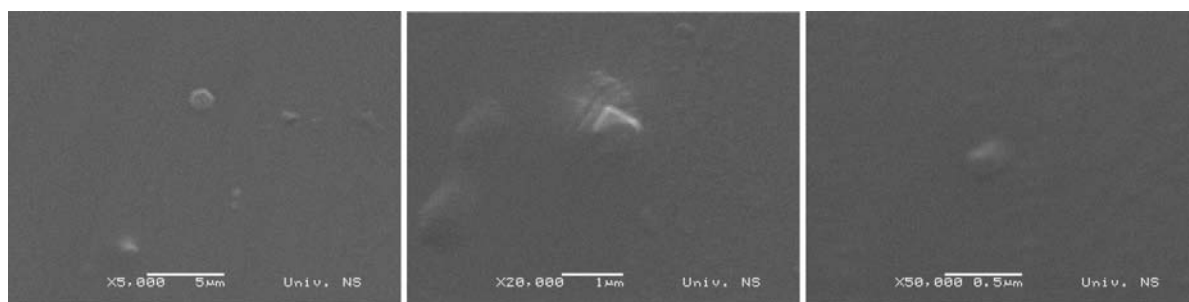
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je primenjena za kvalitativnu i kvantitativnu analizu svih tankih filmova koji su dobijeni PLD tehnikom od prethodno sintetisanih stakala za  $x \leq 5$  at. %. Na slikama 3.5 – 3.10 prikazani su SEM snimci ispitivanih filmova pri različitim uvećanjima. Za uzorke filma bez srebra i sa 0.5 at. % Ag SEM snimci pri uvećanjima od 10 000, 50 000 i 100 000 puta pokazuju da nema značajnijih reljefnih promena odnosno ukazuju na homogenost. Nasuprot tome, SEM snimci filmova koji su dopirani srebrom koncentracije  $x \geq 1$  at. % već pri uvećanjima od 20 000 $\times$  pokazuju izvesne nepravilnosti na površini u vidu klastera ili dropleta. Primera radi, na SEM snimku tankog filma sa 2 at. % Ag pri uvećanju od 50 000 $\times$ , zapaža se skup od tri klastera veličine 212 nm.



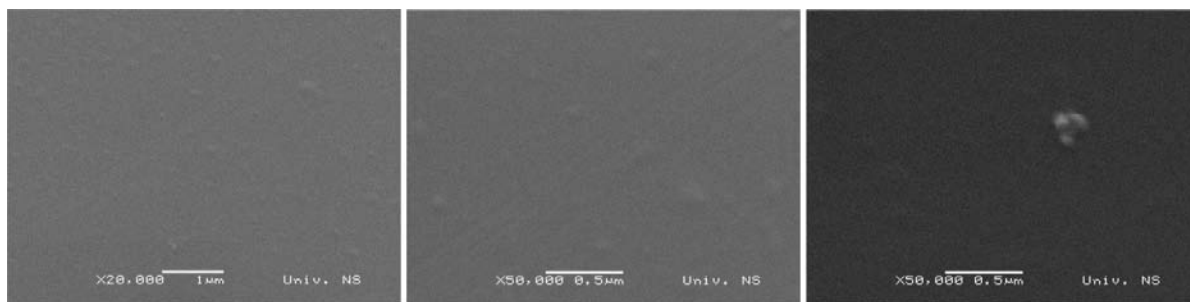
Slika 3.5. SEM snimci tankog filma sa 0 at. % srebra pri uvećanjima od 10 000 $\times$ , 50 000 $\times$ , 100 000 $\times$



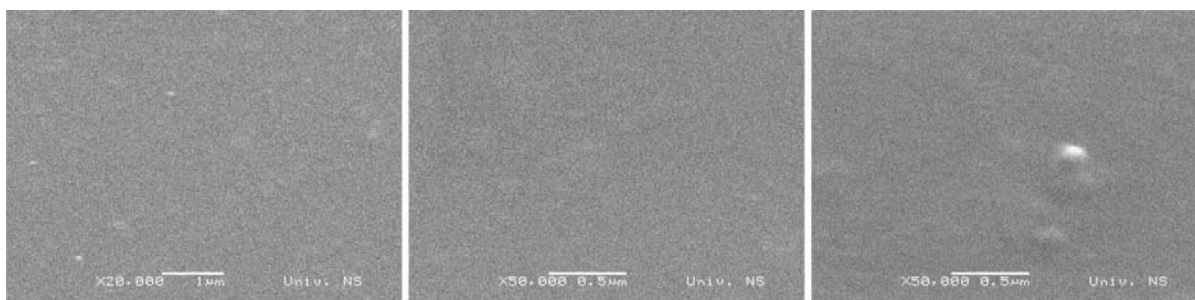
Slika 3.6. SEM snimci tankog filma sa 0.5 at. % srebra pri uvećanjima od 10 000 $\times$ , 50 000 $\times$ , 100 000 $\times$



Slika 3.7. SEM snimci tankog filma sa 1 at. % srebra pri uvećanjima od 5 000 $\times$ , 20 000 $\times$ , 50 000 $\times$

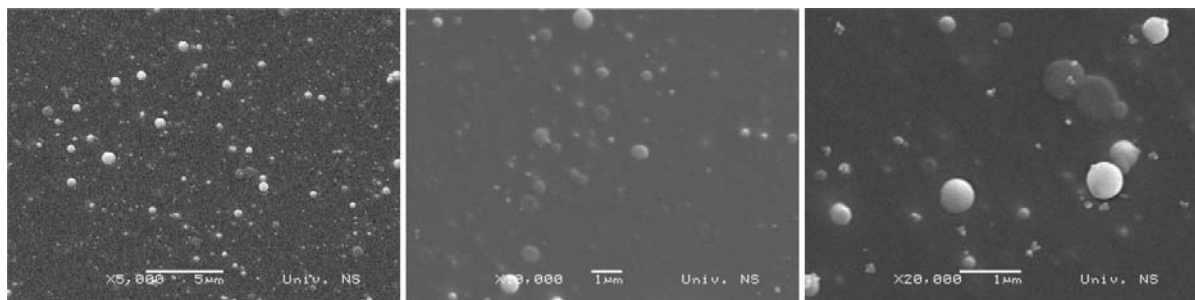


Slika 3.8. SEM snimci tankog filma sa 2 at. % srebra pri uvećanjima od 20 000×, 50 000×, 50 000×

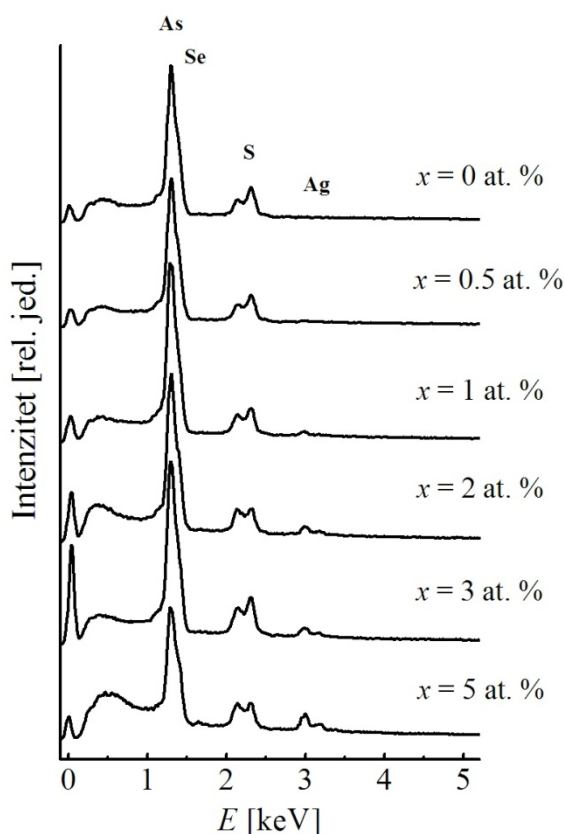


Slika 3.9. SEM snimci tankog filma sa 3 at. % srebra pri uvećanjima od 20 000×, 50 000×, 50 000×

SEM snimci filma sa 5 at. % Ag se značajno razlikuju od prethodnih (slika 3.10). Naime, već pri uvećanju od 5 000× jasno se uočavaju detalji u obliku svetlijih i tamnijih inkluzija koje se nalaze na samoj površini filma, tik ispod njegove površine i u dubljim slojevima. Pri tome, zapaža se da one inkluzije za koje se vizuelno čini da se nalaze neposredno ispod površine filma i u njegovim dubljim slojevima izgledaju tamnije. Obzirom na to da su filmovi preparirani PLD tehnikom, ovakve pojave registrovane na SEM snimcima mogu se pripisati *splashing* efektu koji se javlja tokom preparacije filmova i koji je karakterističan za ovu metodu. Ovo ukazuje da svetlije i tamnije inkluzije predstavljaju elemente koji su nastali tokom ablacije materijala i naknadno se nataložili na površini filma [102]. Pri većim uvećanjima uočava se prisustvo svetlijih klastera koji su na samoj površini materijala i tamnijih koji deluju kao da se nalaze odmah ispod površine uzorka.



Slika 3.10. SEM snimci tankog filma sa 5 at. % srebra pri uvećanjima od 5 000×, 10 000×, 20 000×



Slika 3.11. EDS spektri uzoraka

da se prisustvo pojedinih hemijskih elemenata kod 2D i 3D uzoraka međusobno manje ili više razlikuje. Najmanje odstupanje at. % udela je za atom As kod svih uzoraka (od najviše 3 %).

Vrednosti at. % udela Ag i Se kod svih filmova su detektovani u većem procentualnom udelu od onih udela zadatih tokom sinteze balka, dok su atomi S registrovani u manjem procentualnom udelu od očekivanih. Ovo je najverovatnije posledica činjenice da sumpor ima nisku tačku topljenja, te da je u procesu dobijanja filmova delimično ispario. Razlika u zastupljenim at. % udelima hemijskih elemenata kod mete i tankih filmova koja može biti i do 10 % nije neuobičajena kod halkogenidnih sistema preparirani ovakvom tehnikom [106,107]. Pokazano je da se pri različitim parametrima depozicije (promenom fluence lasera) tankih filmova iz istog sastava, registruje različit hemijski sastav prepariranih filmova od mete [108].

Nakon kvalitativne analize, rezultati dobijeni elektronskom mikroskopijom poslužili su i za kvantitativnu procenu sadržaja primesnih elemenata u sveže prepariranim filmovima. Na slici 3.11 dati su EDS spektri svih sveže prepariranih tankih filmova. Oni eksplicitno potvrđuju prisustvo hemijskih elemenata koji ulaze u sastav. Pik koji se javlja u blizini 0 keV na svim EDS spektrima kod 2D uzoraka posledica je standardnog šuma na šta je već ukazano kod 3D uzoraka. U tabeli 3.1 dati su rezultati kvantitativne analize. Vrednosti [at. %] udela u tabeli 3.1 odnose se na vrednosti koje su usrednjene po odabranoj površini ispitivanog uzorka u toku snimanja. Primer takvog jednog odabranog regiona je dat na slici 3.12. Pored atomskih udela [at. % EDS] koje je pokazala SEM analiza, u tabeli su uporedo date i vrednosti atomskih udela [at. %] koji su očekivani u balk uzorcima u skladu sa procentualnim udelima zadatim tokom sinteze. Zapaža se

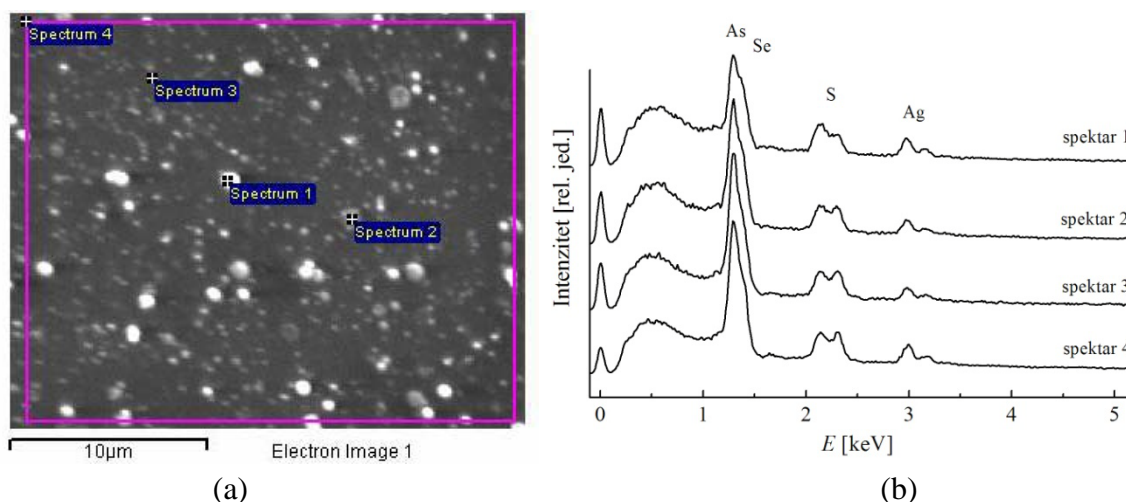
Tabela 3.1. Rezultati kvantitativne analize SEM snimaka uzorka tankih filmova iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  i očekivani procentualni udeo u polaznim staklima

$x$ [at. %]	Elementi	[at. %] EDS	[at. %]
0	S	26.06	30
	As	39.57	40
	Se	34.37	30
	Ukupno	100.00	100.00
0.5	S	18.66	29.85
	As	42.78	39.8
	Se	37.70	29.85
	Ag	0.86	0.5
	Ukupno	100.00	100.00
1	S	20.52	29.7
	As	41.61	39.6
	Se	35.87	29.7
	Ag	2.01	1
	Ukupno	100.00	100.00
2	S	19.84	29.4
	As	41.04	39.2
	Se	34.82	29.4
	Ag	4.31	2
	Ukupno	100.00	100.00
3	S	25.67	29.1
	As	37.23	38.8
	Se	33.23	29.1
	Ag	3.86	3
	Ukupno	100.00	100.00
5	S	21.24	28.5
	As	36.04	38
	Se	33.47	28.5
	Ag	9.24	5
	Ukupno	100.00	100.00

Dobijeni rezultati imaju veliki značaj pri interpretaciji i međusobnom poređenju zavisnosti fizičkih osobina ispitivanih 2D i 3D uzoraka od sadržaja pojedinog hemijskog elementa. Naime, iz ovih merenja sledi da se mogu očekivati i odstupanja u ponašanju nekih značajnijih parametara filmova u poređenju sa staklom istog sastava.



Delikatnost izbora površine koja se analizira elektronskom mikroskopijom prikazana je na slici 3.12 koja ilustruje SEM snimak uzorka sa  $x = 5$  at. % Ag sa označena četiri ispitivana položaja. Položaji su označeni kao *spektar 1*, *spektar 2*, *spektar 3* i *spektar 4*. Prva tri spektra odnose se na pojedinačne položaje na koje je postavljena meta, ali treba imati u vidu da je opseg koji hvata meta prečnika 4  $\mu\text{m}$ . Prvi položaj odnosi se na svetliju sferu, drugi položaj na sferu za koju se vizuelno čini da je ispod površine filma, a treći položaj na tamniji region na površini filma. Četvrti spektar obuhvata region uokviren ramom tj. odnosi se na usrednjeni deo odabrane (mnogo veće) površine filma, čiji EDS spektar je dat i na slici 3.11. Rezultati kvantitativne analize za sva četiri položaja prikazana su u tabeli 3.2, dok je za položaj 4 takođe dat i u tabeli 3.1 Položaj mete označene kao *spektar 1* prema kvantitativnoj analizi pokazuje da svetlija inkluzija ima više sadržaja srebra (12 %) od položaja 2 (8 %) i 3 (7 %), ukazujući na to da su se atomi srebra kao sastavni deo ablatiranog materijala naknadno nataložili po površini filma. U *spektrima 1, 2, 3* pored srebra detektovani su i drugi hemijski elementi zbog opsega mete.

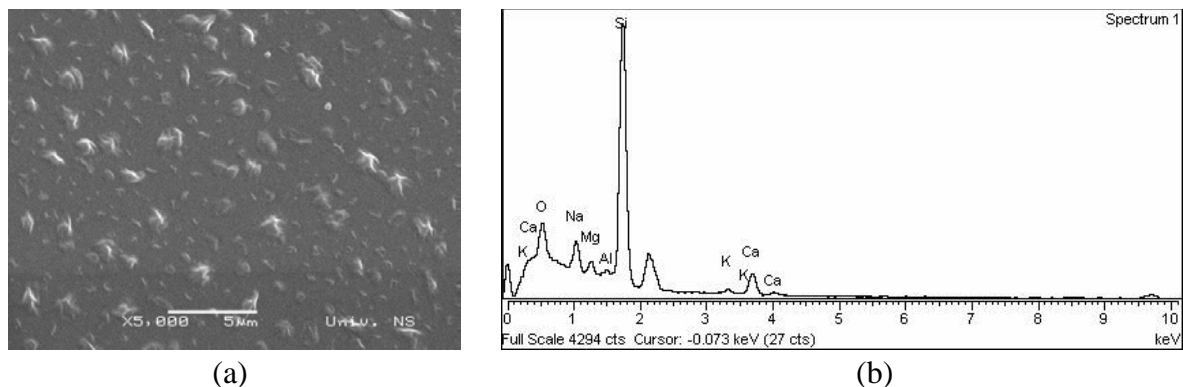


Slika 3.12. (a) SEM snimak filma sa 5 at. % Ag sa četiri označena ispitivana položaja na filmu; (b) EDS spektri odabranih položaja na filmu sa  $x = 5$  at. % Ag: *spektar 1*, *spektar 2*, *spektar 3* i *spektar 4*

Tabela 3.2. Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka  $Ag_5(As_{40}S_{30}Se_{30})_{95}$  na obeleženim delovima filma sa slike 3.12 u poređenju sa pretpostavljenim sadržajem hemijskih elemenata (PS)

Elementi	S	As	Se	Ag	Ukupno
Spektar 1 [at. %] EDS	19.91	33.12	35.22	11.76	100.00
Spektar 2 [at. %] EDS	21.14	35.94	34.94	7.98	100.00
Spektar 3 [at. %] EDS	21.99	38.07	33.14	6.81	100.00
Spektar 4 [at. %] EDS	21.24	36.04	33.47	9.24	100.00
PS [at. %]	28.5	38	28.5	5	100.00

U cilju daljih interpretacija rezultata, skenirajućom elektronskom mikroskopijom je izvršeno i snimanje čistog supstrata (bez filma) koji je korišćen za preparaciju filmova (slika 3.13.a). Rezultati kvalitativne analize pokazali su prisustvo elemenata koji se uobičajeno javljaju u predmetnim staklima, to su kalijum, kalcijum, kiseonik, natrijum, magnezijum (slika 3.13.b), a u tabeli 3.3 su date vrednosti at. % udela.



Slika 3.13. (a) SEM snimak supstrata pri uvećanju od 5 000×; (b) EDS spektar supstrata

Tabela 3.3. Rezultati kvantitativne analize SEM merenja supstrata ispitivanih filmova

Elementi	[at. %] EDS
O	53.19
Na	7.47
Mg	2.52
Al	0.55
Si	32.71
K	0.50
Ca	3.05
ukupno	100

## 4. Optičke i spektralne karakteristike stakala i tankih filmova tipa



Halkogenidni amorfni materijali se mogu okarakterisati sa nizom optičkih parametara kao što su širina optički zabranjene zone ( $E_g$ ), koeficijent apsorpcije ( $\alpha$ ), apsorpciona ivica ( $\lambda_g$ ), indeks prelamanja ( $n$ ) itd. Opšte je poznato da stakla imaju širok opseg transparentnosti u vidljivom i infracrvenom delu spektra čineći ih vrlo atraktivnim u primeni kod mnogih optičkih uređaja. Kratkotalasni region transparentnosti pripisuje se apsorpciji upadnog zračenja koja odgovara širini optički zabranjene zone, dok je ograničenje koje se nalazi u dugotalasnom delu spektra posledica višefononske apsorpcije u bliskom okruženju.

Poznavanje optičkih svojstava materijala značajno je za izvođenje zaključaka koji će dalje usloviti njihovu primenu. Ranija ispitivanja optičkih karakteristika halkogenidna dopiranih srebrom u formi tankih filmova i balk uzoraka, pokazala su da su podložna fotoindukovanim strukturnim promenama koje ih čine pogodnim za fabrikaciju optičkih memorija, elektrohemijskih senzora i optičkih vlakana [46]. Ovakve promene dovode do izmena optičkih parametara.

Apsorpciona ivica ( $\lambda_g$ ) odgovara širini optički zabranjene zone, koja se još naziva optičkim procepom, i javlja se kao posledica prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu. To je parametar koji zavisi od svojstva materijala, kao i od uslova kojima je materijal bio izložen tokom procesa sinteze.

Kod amorfni poluprovodničkih materijala postoji nekoliko metoda prema kojima se može odrediti širina optički zabranjene zone, a koji pristup će se primeniti zavisi prvenstveno od reda veličine koeficijenta apsorpcije  $\alpha$ . Uglavnom se primenjuju dve metode: metod Stuke–a i Tauc–ov metod. Metoda Stuke–a odnosi se na onu vrednost optičkog procepa kojoj odgovara vrednost koeficijenta apsorpcije  $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pošto ta vrednost odgovara zabranjenoj zoni po pokretljivosti kod mnogih amorfni poluprovodnika [109], a Tauc–ov metod odnosi se na ekstrapolaciju linearnog dela krive  $\alpha = f(h\nu)$  (tzv. Urbach–ovog nagiba kada  $10^2 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [110]. U oblasti kratkotalasne granice transparentije se pored gore navedene dve oblasti može izdvojiti i ona koja se odnosi na oblast slabe apsorpcije, tj. kada  $\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$ . Apsorpcija u svakom regionu određena je tipom prelaza.

### 4.1. Spektri transparentije stakala i tankih filmova

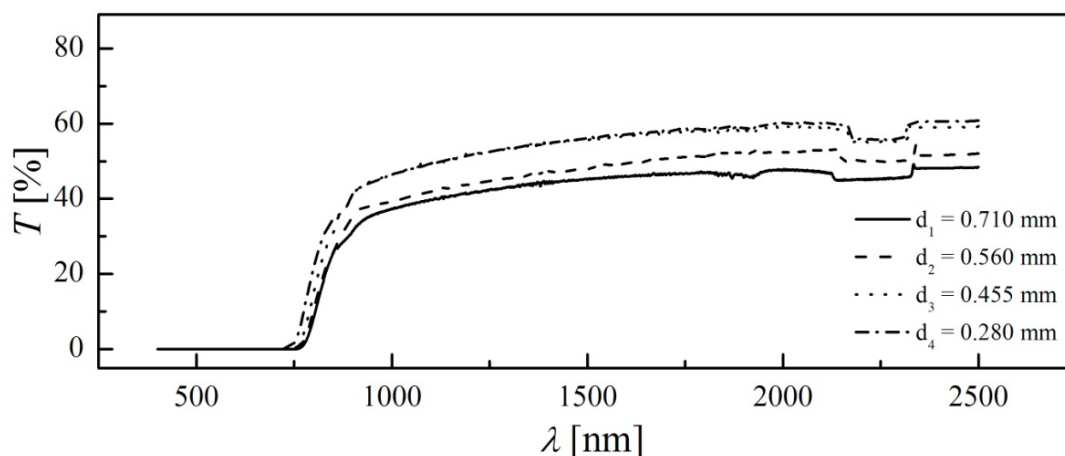
Merenja transparentije uzoraka u formi balka i tankih filmova izvršena su na spektrofotometru UV/VIS/NIR Perkin–Elmer, model Lambda–950 (slika 4.1), sa dvostrukim snopom, u opsegu talasnih dužina od 400 nm do 2500 nm. Širina spektrofotometarskog slita je iznosila 1 nm, a širina svetlosnog snopa je bila  $\sim 3.5$  mm. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi. Površine uzoraka koji su mehaničkom obradom pripremljeni u formi planparalelnih pločica (različitih debljina) polirane su do ogledalskog sjaja abrazivnim

sredstvima različite krupnoće zrna od 260  $\mu\text{m}$  do 28  $\mu\text{m}$ , na kraju su polirani sa najfinijim abrazivom na svili. Pločice uzorka su pažljivo lepljene na metalne nosače koji su imali u sredini otvor prečnika 3 mm. Nosač sa uzorkom je stavljan u držač uređaja u predelu predviđenom za uzorak (slika 4.1). Uređaj je opremljen sa dva detektorska sistema na bazi PbS i Si.

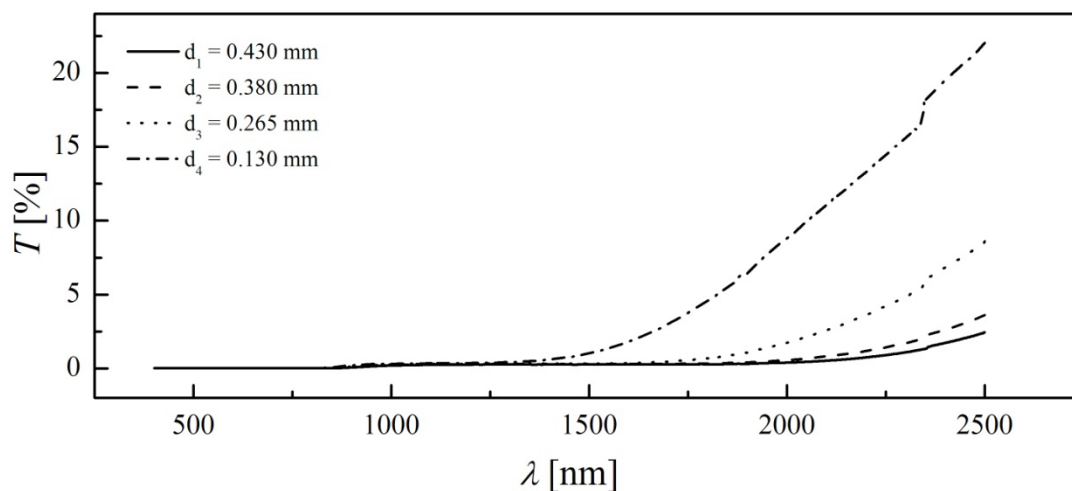


Slika 4.1. Izgled UV/VIS/NIR Perkin-Elmer spektrofotometra, model Lambda-950 (levo) i unutrašnjost komore za uzorke sa držačima (desno)

Mehaničkom obradom tj. stanjivanjem početne debljine pripremljene su planparalelne pločice za nekoliko debljina (od 3 do 6) i za svaku od njih je merena transparentcija. Najmanja debljina za koju je očuvan mehanički kvalitet preparata je bila 0.23 mm za uzorak bez srebra, a 0.18, 0.14, 0.203, 0.42, 0.365, 0.28, 0.13 i 0.20 mm za uzorke sa  $x = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$  i  $12$  at. % Ag u sastavu. Na slici 4.2.a su kao ilustracija prikazani spektri transparentcije za sastav sa  $x = 5$  at. % Ag u vidljivom i infracrvenom delu spektra, a budući da je i kod ostalih uzoraka izgled spektra sličan, dati su u Prilogu I. Kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag kriva transparentcije je bila nešto složenija u oblasti značajnoj za određivanje apsorpcionog koeficijenta (slika 4.2.b), a uzorci sa  $x = 13$  i  $15$  at. % Ag nisu homogeni, već sadrže kristalne centre (kako je pokazala difrakcija X – zraka), pa time nisu ni interesantni za ova merenja.



Slika 4.2.a Spektar transparentcije stakla sa 5 at. % srebra (za različite debljine uzorka)

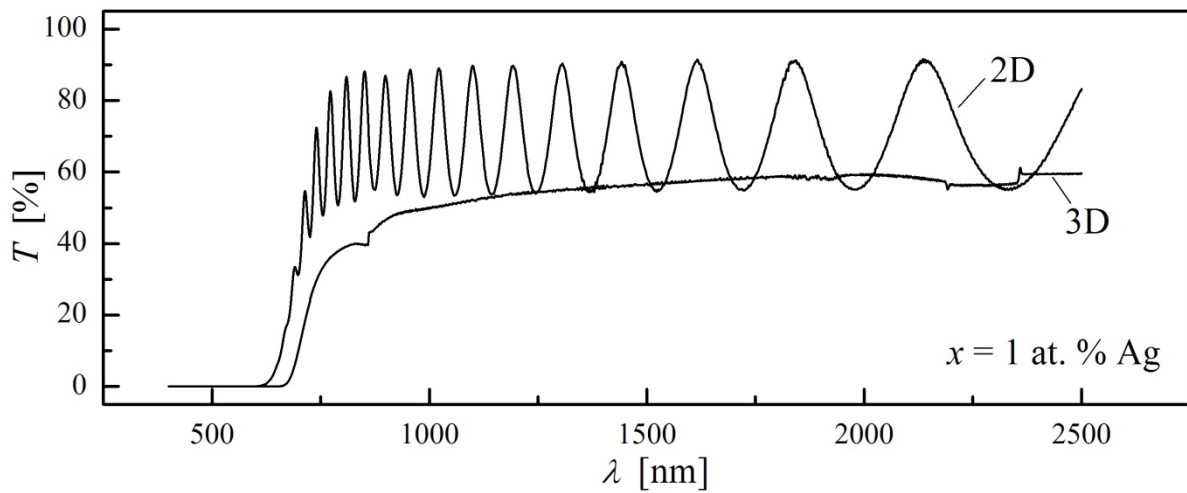
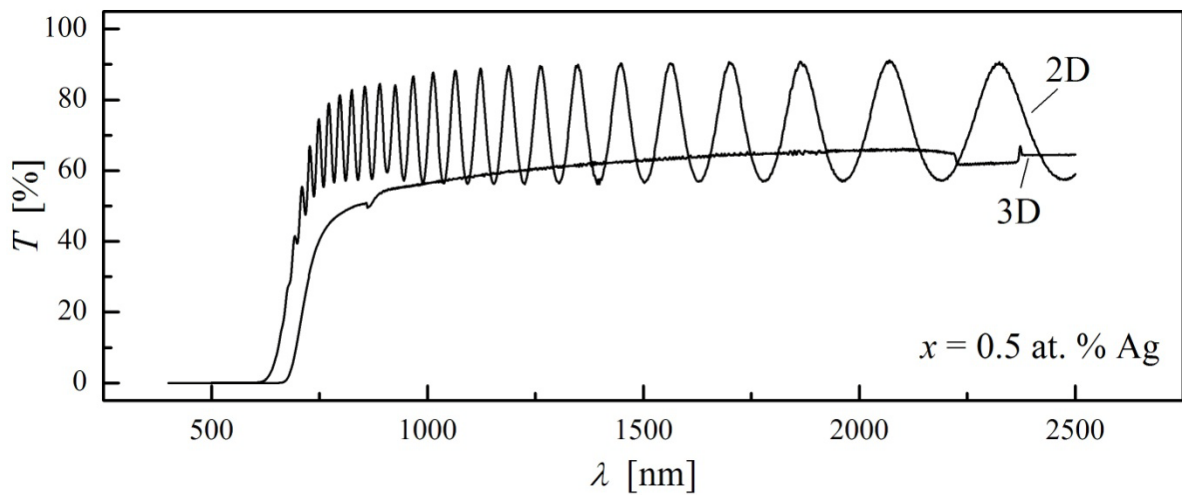
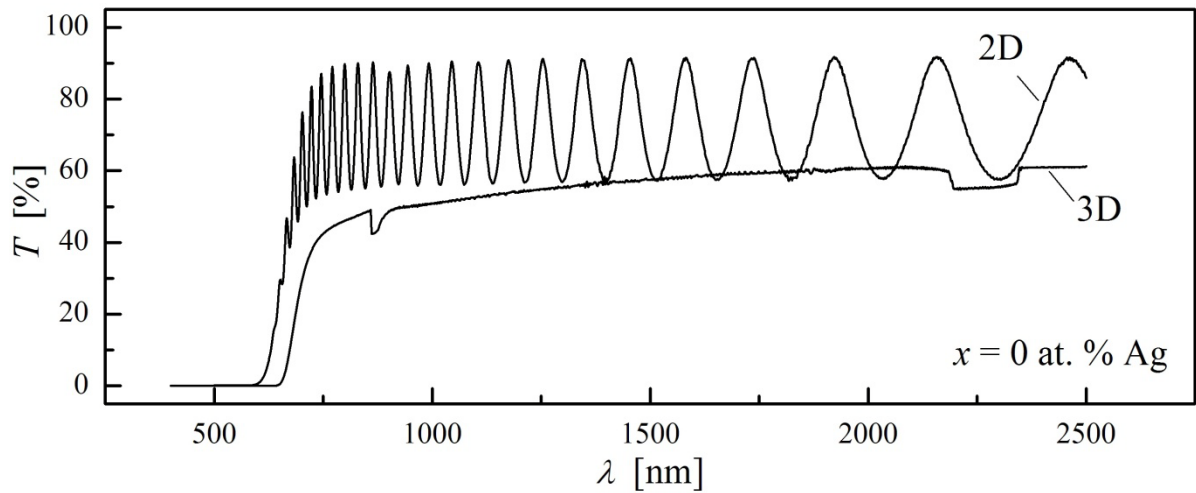


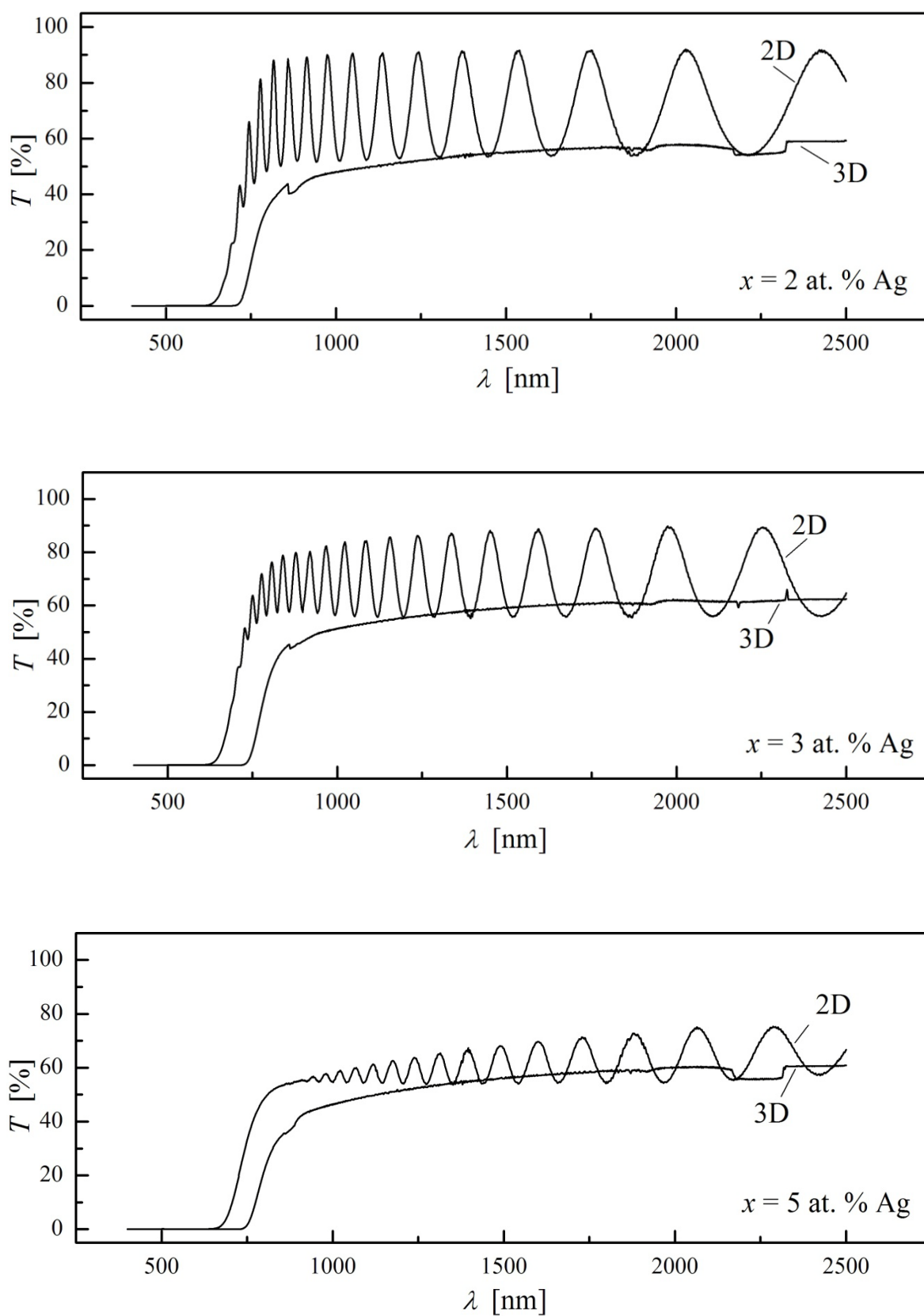
Slika 4.2.b Spektar transparentnosti stakla sa 10 at. % srebra (za različite debljine uzorka)

Iako su novოსintetisana stakla izrazito tamno sive boje, ispitivane uzorke karakteriše značajna transparentnost ( $T$ ) u širokom opsegu talasnih dužina u infracrvenom delu spektra. Opseg izmerenih vrednosti se kreće od  $\sim 48$  % do  $\sim 74$  %, u zavisnosti od sastava, što predstavlja prilično visok stepen transparentnosti za tamne uzorke. Na krivama transparentnosti uočavaju se pikovi na talasnoj dužini  $\sim 860$  nm što je posledica promene detektora na uređaju u toku snimanja. S druge strane, relativno široka traka u spektrima u intervalu 2200 nm do 2350 nm je najverovatnije posledica konstrukcije nosača uzorka, budući da se pojavljuje u svim merenjima koja su vršena u laboratoriji na ovom instrumentu, u ovoj geometriji.

Za očekivati je da sa smanjivanjem debljine uzorka, vrednost transparentnosti bude u porastu. Na izmerenu vrednost transparentnosti, osim prvenstveno karakteristika materijala, doprinosi i kvalitet tokom obrade samog uzorka i završnog poliranja. To je uslovalo da detektovane vrednosti transparentnosti ne prate direktno smanjenje debljine uzorka.

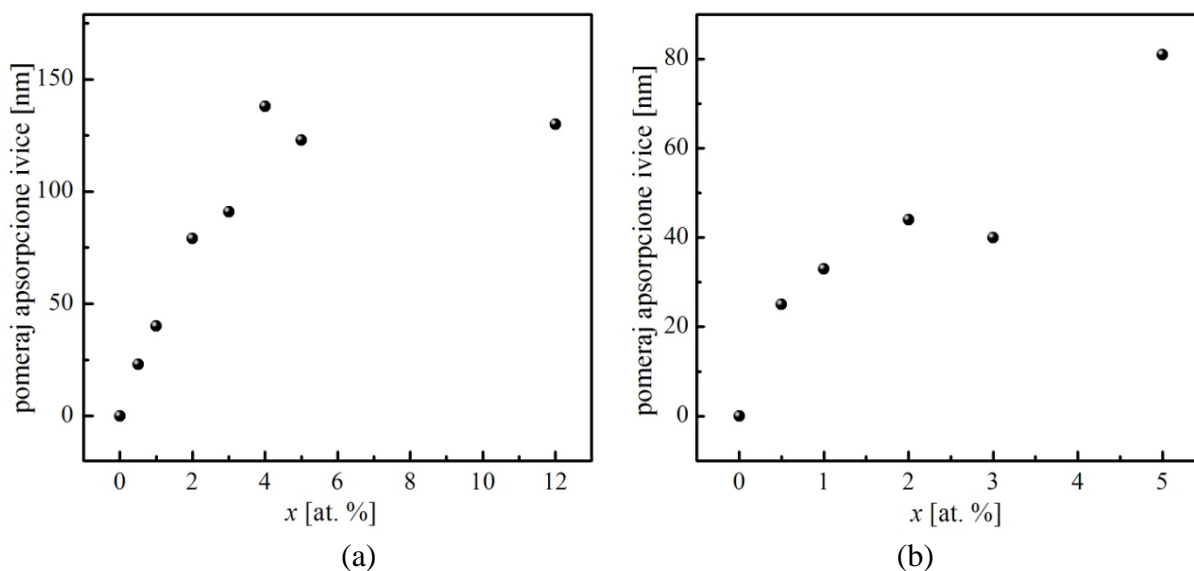
Na slici 4.3 prikazani su spektri transparentnosti tankih filmova u vidljivom i infracrvenom delu spektra uporedo sa analognim spektrima balka najmanje debljine. Kao što se može videti, vrednost transparentnosti filma je veća od vrednosti transparentnosti balka. Ovakva razlika je očigledna i očekivana s obzirom da je najtanja pripremljena planparalelna pločica debljine reda veličine  $\sim 0.2$  mm, dok je debljina filma reda veličine nm. Specifičnosti tankog filma su ispoljene kroz velik broj interferencionih maksimuma i minimuma u spektru čiji broj zavisi od debljine filma. Takođe se može zapaziti da je apsorpciona granica za balk uzorak pomerena ka manjim energijama u poređenju sa vrednošću apsorpcione granice istog sastava u formi tankog filma (slika 4.3).





Slika 4.3. Spektri transparenције 3D i 2D uzoraka tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 5$  at. % Ag

Ponašanje apsorpcione granice za ispitivanu seriju uzoraka može se analizirati i sa drugog aspekta. Pre svega jasno se zapaža pomeranje apsorpcione ivice sa povećanjem udela srebra u osnovnoj matrici  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ . U cilju praćenja ovog efekta na slici 4.4 je predstavljeno pomeranje apsorpcione ivice za odabranu vrednost nivoa transparentije. Samo za male koncentracije ( $x \leq 5$  at. % Ag) grafička zavisnost bi se mogla dati linearnom funkcijom dok sa velikim sadržajem srebra to odstupanje se verovatno može pripisati strukturi materijala (za  $x = 12$  at. % Ag). Kod stakla sa  $x = 10$  at. % Ag izmerene vrednosti transparentije su ispod 30 %, usled toga ovaj sastav je izostavljen sa slike 4.4. Od značaja je i naglasiti da kod halkogenidnih stakala maksimalna temperatura rastopa i brzina hlađenja u režimu sinteze može da utiče na položaj i nagib apsorpcione ivice. Kod ispitivanih tankih filmova postoji odstupanje kod uzorka sa 3 at. % Ag, gde je apsorpciona ivica pomerena ka manjoj talasnoj dužini u odnosu na očekivanu tendenciju (slika 4.4.b).



Slika 4.4. Zavisnost apsorpcione ivice od koncentracije srebra za vrednost transparentije: (a) 30 % kod balk uzoraka; (b) 20 % kod filmova

## 4.2. Određivanje širine optički zabranjene zone

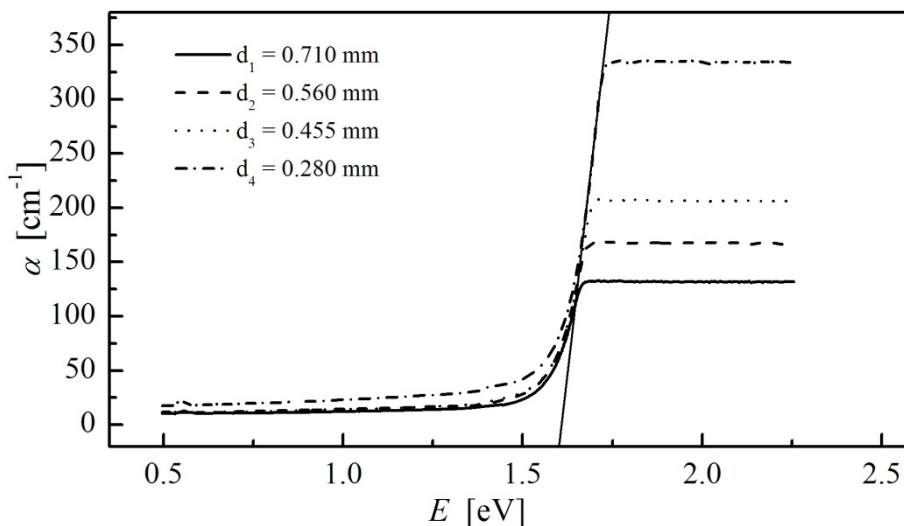
Na osnovu snimljenih spektara transparentije  $T$  balk uzoraka debljine  $d$ , računane su vrednosti koeficijenta apsorpcije  $\alpha$  prema aproksimativnoj relaciji:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}. \quad (4.1)$$

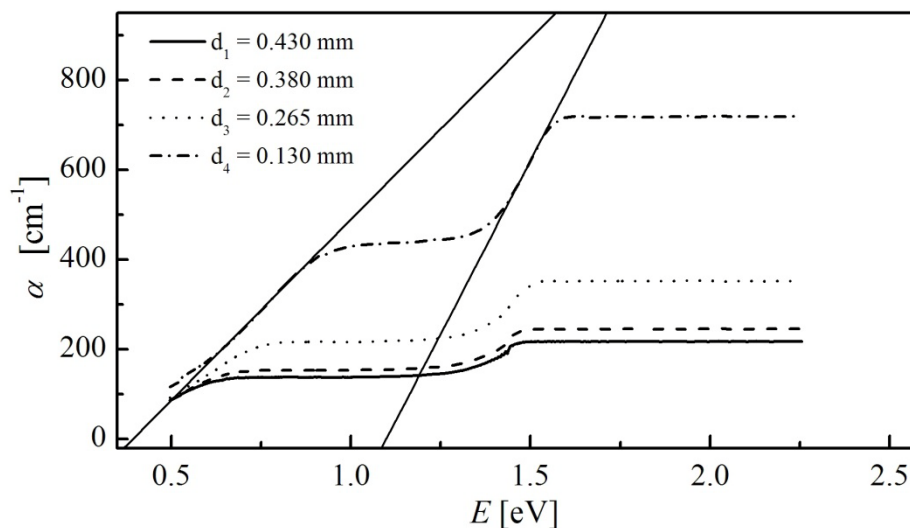
Aproksimacija u relaciji (4.1) odnosi se na činjenicu da je u izrazu zanemaren koeficijent refleksije. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije upadnih fotona za staklo sa  $x = 5$  at. % Ag prikazana je na slici 4.5.a, sa  $x = 10$  at. % Ag prikazana je na slici 4.5.b dok za sva ostala ispitivana stakla iz sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  je data u Prilogu II. Rezultati su



prikazani samo u oblasti značajnoj za određivanje širine optičkog procepa. Može se zapaziti da su vrednosti koeficijenta apsorpcije pri minimalnim debljinama uzoraka reda veličine  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje da su detektovani prelazi u Urbach–ovoj oblasti, odnosno da se apsorpcija može pripisati prelazima elektrona iz lokalizovanih stanja repa valentne zone u delokalizovana stanja provodne zone [1]. Kako vrednosti koeficijenta apsorpcije ne dostižu red veličine od  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , koje bi omogućile primenu Štukeovog modela [109], za procenu optičkog procepa je iskorišćena alternativna metoda, odnosno metoda ekstrapolacije linearnog dela krive  $\alpha = f(h\nu)$  do preseka sa apcisom.



Slika 4.5.a. Apsorpcione krive uzoraka stakla (za različite debljine) za  $x = 5$  at. % Ag



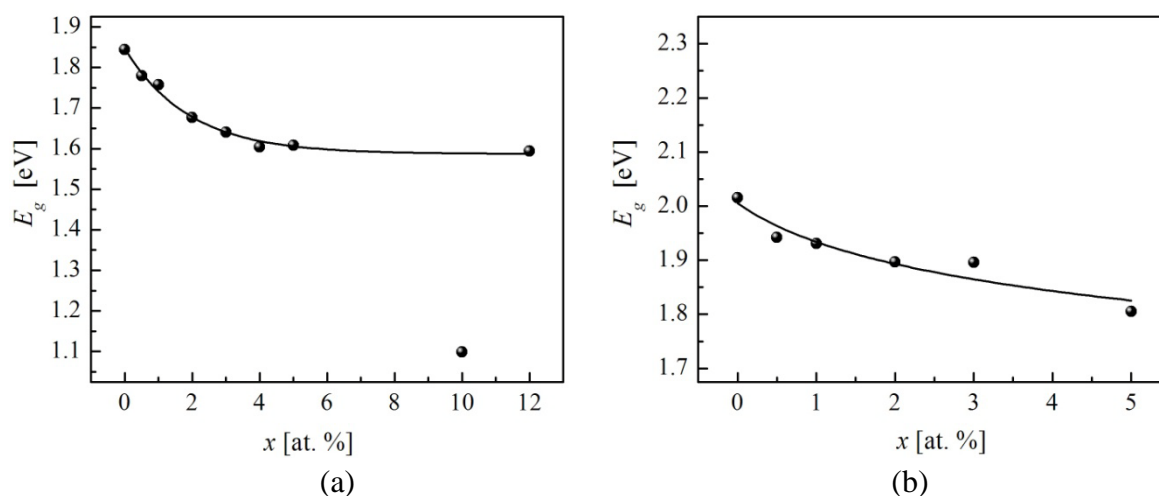
Slika 4.5.b. Apsorpcione krive uzoraka stakla (za različite debljine) za  $x = 10$  at. % Ag

Iz nagiba linearnog dela ekstrapolisanih krivih, procenjene su vrednosti širine optički zabranjene zone. Kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag zapažena su dva regiona, odnosno, trebalo je napraviti ekstrapolaciju sa dva nagiba što ukazuje da su određene i dve vrednosti širine

optičkog procepa. Dobijeni rezultat potvrđuje činjenicu da je za ovaj sastav izražena fazna separacija. Rezultati sa greškom proračunatom metodom standardne devijacije najverovatnije vrednosti su dati u tabeli 4.1, dok su greške parametara fita računane metodom najmanjeg kvadrata. Grafički prikaz zavisnost širine optičkog procepa od udela srebra u sastavu materijala data je na slici 4.6.a.

Tabela 4.1. Vrednosti širine optički zabranjene zone  $E_g$ , širine repova lokalizovanih stanja  $E_e$  i talasna dužina apsorpcione ivice  $\lambda_g$  za stakla iz Ag–As–S–Se sistema

Staklo	$E_g$ [eV]	$E_e$ [meV]	$\lambda_g$ [nm]
As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub>	1.84 (5)	71.7	674
Ag <sub>0.5</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>99.5</sub>	1.78 (4)	77.8	697
Ag <sub>1</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>99</sub>	1.76 (5)	91.2	705
Ag <sub>2</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>98</sub>	1.68 (3)	81.6	739
Ag <sub>3</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>97</sub>	1.64 (2)	74.5	757
Ag <sub>4</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>96</sub>	1.604 (4)	79.4	774
Ag <sub>5</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>95</sub>	1.61 (2)	80.7	771
Ag <sub>10</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>90</sub>	1.098 (9)	384	1130
Ag <sub>12</sub> (As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>88</sub>	0.392 (1)	301	3165
	1.59 (2)	77.0	780



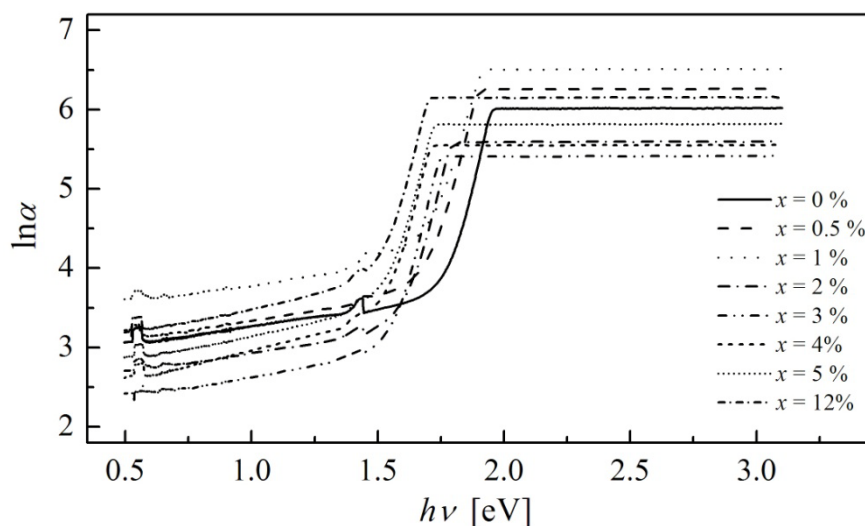
Slika 4.6. Zavisnost širine zabranjene zone od sadržaja srebra: (a) balk, (b) film

Urbach–ov nagib  $E_e$  koji govori o stepenu neuređenosti strukture u mreži stakla kod ispitivanih materijala određen je prema relaciji [1]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \frac{h\nu}{E_e} \quad (4.2)$$

linearnim fitovanjem zavisnosti  $\ln \alpha = f(h\nu)$  (slika 4.7). Vrednosti apsorpcionog koeficijenta uzete su za najtanje postignute debljine uzoraka. Izračunate vrednosti širine repova

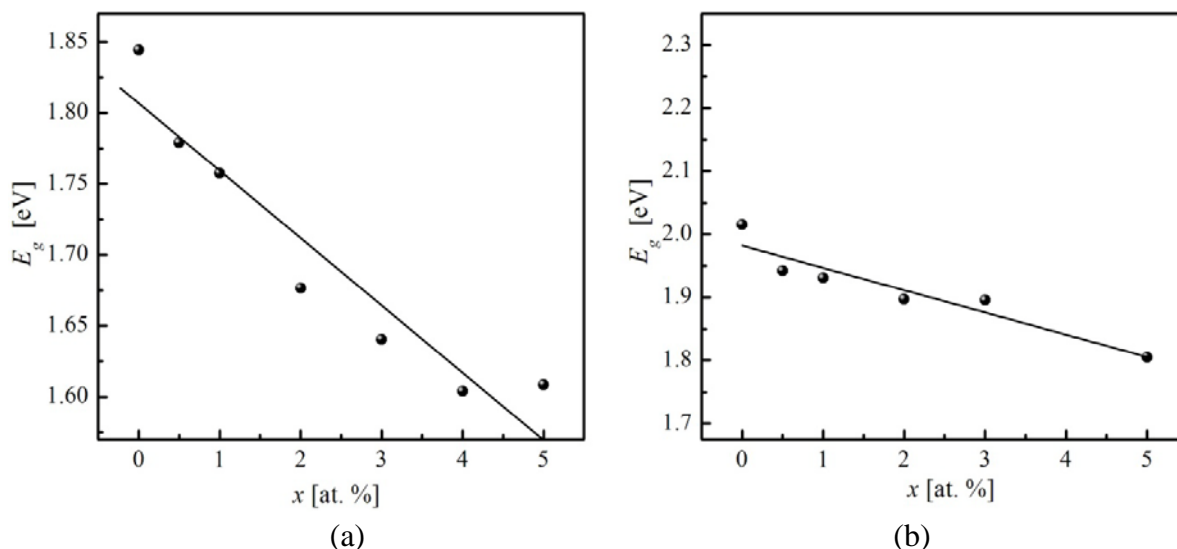
lokalizovanih stanja  $E_e$  prikazane su u tabeli 4.1. Može se zapaziti da dopiranje srebrom već u koncentraciji od samo 0.5 at. % upadljivo utiče na vrednosti širine optički zabranjene zone i da se ta tendencija nastavlja sa porastom udela srebra. S druge strane, nešto drugačije se ponaša  $E_e$  budući da se dopiranjem osnovne matrice atomima srebra stepen neuređenosti povećava, a brojne vrednosti za ovaj parametar kod uzorka sa 10 at. % Ag pokazuju da se njegova struktura značajno razlikuje od ostalih što svakako ima posledice i na druge fizičke veličine. Povećanje širine repova lokalizovanih stanja u odnosu na osnovnu matricu upućuje na to da se atomi srebra vezuju tako što obrazuju nove strukturne jedinice usled čega se obrazuju i nova defektna stanja u repovima zona. Kako se dalje povećava sadržaj srebra, dolazi do značajnije fazne separacije, što ima za posledicu i drugačiju formu elektronskih stanja. Na povećanje gustine lokalizovanih stanja ukazuju i rezultati merenja DC provodljivosti ispitivanih uzoraka, o čemu će biti diskutovano u poglavlju 6.



Slika 4.7. Zavisnost  $\ln\alpha$  od  $h\nu$  za ispitivane uzorke sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Slična procedura za određivanje širine optički zabranjene zone sprovedena je i za uzorke u formi tankih filmova. U literaturi se za određivanje optičkog procepa tankih filmova primenjuju i druge metode i tehnike koje mogu ukazati na vrednosti ovog parametra. Primera radi, crtanjem envelope (poglavlje 4.3.3) i primenom elipsometrije (poglavlje 4.3.4) pruža se mogućnost određivanja vrednosti optičkog procepa.

Na osnovu spektara transparentije filmova i ekstrapolacijom lineranog dela krivih  $T = f(h\nu)$  do preseka sa apcisom određene su vrednosti širine optičkog procepa  $E_g$ . Tako procenjene vrednosti širine optičkog procepa ispitivanih filmova sa  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 5$  at. % Ag iznose 2.02 (9) eV, 1.94 (7) eV, 1.93 (9) eV, 1.90 (6) eV, 1.89 (5) eV i 1.80 (1) eV respektivno. Na slici 4.6.b prikazana je zavisnost  $E_g$  od udela srebra za ispitivane filmove. Može se zapaziti da, analogno ponašanju balk uzoraka, i kod filmova vrednost širine optički zabranjene zone opada sa povećanjem udela srebra.



Slika 4.8. Zavisnost širine zabranjene zone od sadržaja srebra za sastave sa  $x \leq 5$  at. % Ag: (a) balk, (b) film

Na slici 4.8 je prikazana funkcionalna zavisnost  $E_g = f(x)$  ispitivanog sistema za sastave sa  $x \leq 5$  at. % Ag 3D i 2D uzoraka koja je fitovana linearnim funkcijama sledećih oblika:  $E_g = 1.807 - 0.047 \cdot x$  za balk i  $E_g = 1.982 - 0.035 \cdot x$  za film. Ovakve zavisnosti ukazuju na homogenost uzoraka i odsustvo fazne separacije u sastavima do 5 at. % Ag ispitivanog sistema. Međutim, kada se uzmu u obzir vrednosti i za sastave sa većim udelom srebra, to zahteva drugačiji oblik fita (slika 4.6.a). Pokazano je da se zavisnost  $E_g = f(x)$  za balk i film (slika 4.6) može fitovati sledećim monotonim funkcijama oblika:

$$E_g = 1.587 + 0.259 \cdot \exp(-0.525 \cdot x), \quad (4.3)$$

$$E_g = 2.006 \cdot (1+x)^{-0.052}, \quad (4.4)$$

respektivno, gde je  $x$  sadržaj srebra u materijalu. Važno je napomenuti da se po pravilu monotona funkcionalna zavisnost neke fizičke veličine od sastava uzima kao potvrda za formiranja čvrstih rastvora [111], što bi u ovom slučaju na osnovu relacija (4.3) i (4.4) trebalo da sledi. Prema publikovanim rezultatima na sličnim sastavima [3] fazna separacija se može očekivati u ovim sistemima. Međutim, ispitivanja koja su izvršena skenirajućom elektronskom mikroskopijom na ispitivanim uzorcima tankih filmova kao i 3D sastava za  $x \leq 5$  at. % Ag nisu mogla da potvrde postojanje fazne separacije.

Kod tankih filmova vrednost  $E_g$  je nešto veća u poređenju sa analognim balk uzorcima. Može se zapaziti da se ova razlika kreće od 0.16 eV za sastav sa 0.5 at. % Ag do 0.25 eV za sastav sa 3 at.%. Ova razlika se po pravilu ispoljava kao posledica više uzroka, ali najčešće se može pripisati činjenici da sveže preparirani filmovi nemaju identičnu unutrašnju strukturu kao balk forme. Bliska struktura se donekle realizuje tek nakon prvog termičkog tretmana filma na temperaturi bliskoj temperaturi razmekšavanja. Slična vrednost širine zabranjene zone kod filma  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  dobijena je i kod drugih autora (2.01 eV) [112,113],

(2.08 eV) [114], dok je ovakav trend ponašanja promene  $E_g$  sa dodatkom primesa srebra utvrđen i u drugim sistemima Ag–As–Se [115], Ag–As–S [44], Ag–As–S–Se [15,55]. Veća vrednost  $E_g$  kod filma u poređenju sa analognim balk uzorcima može ukazati na povećanje mrežne povezanosti. Naime, prema modelima koji opisuju elektronska stanja u amorfnim sistemima jača interakcija između atoma utiče na veće razdvajanje između vezujućih i razvezujućih orbitala što za posledicu ima i povećavanje  $E_g$ . Takođe je važno naglasiti da je ivica provodne zone određena brojem atoma po jedinici zapremine, što znači da promenom mrežne povezanosti, odnosno smanjivanjem broja atoma po jedinici zapremine može da utiče na vrednost  $E_g$ . Prema ovome sve navodi na zaključak da je došlo do strukturne promene tokom preparacije filmova [116].

Dobijeni eksperimentalni rezultati omogućuju da se napravi prva analiza strukture amorfne matrice. Naime, poznato je da širina optičkog procepa u halkogenidnim staklima zavisi od strukturnih jedinica koje učestvuju u strukturnoj mreži, odnosno od prirode i jačine energije veza koje se javljaju u složenom sistemu [117]. Izračunate vrednosti energija veze prema relaciji (2.11), a prikazane u tabeli 2.7, za Ag–S, Ag–Se, As–S, As–Se, su 316.33 kJ/mol, 280.35 kJ/mol, 425.26 kJ/mol i 374.36 kJ/mol, respektivno, omogućuju tumačenje promene širine optički zabranjene zone sa porastom sadržaja srebra. Kao što je naglašeno u drugom poglavlju, prema hemijskom modelu veza [76] poželjnije je formiranje hemijske veze između atoma različitih elemenata u cilju smanjenja energija veza. Tako se na račun jačih S–S (425.3 kJ/mol), Se–Se (330.5 kJ/mol) i As–As (386 kJ/mol) veza, dodatkom srebra u osnovnu matricu stakla formiraju slabije veze Ag–S (316.33 kJ/mol), Ag–Se (280.35 kJ/mol) koje sa povećanjem udela srebra smanjuju  $E_g$ . Na smanjenje širine optičkog procepa ukazivao je i parametar strukture  $H_s/\langle Z \rangle$ , odnosno smanjivanje vrednosti prosečne energije veze. Manje vrednosti energije veza Ag–S i Ag–Se utiču na manje razdvajanje valentne i provodne zone što rezultira u smanjenju  $E_g$  vrednosti. U četvorokomponentnim poluprovodnicima, vezujuća orbitala formira valentnu zonu, a razvezujuća provodnu zonu. Međutim, u halkogenidnim staklima sa velikom koncentracijom elemenata iz VI grupe periodnog sistema, u ovom slučaju S i Se, smatra se da *lone-pair* elektroni obrazuju rep lokalizovanih stanja valentne zone, a razvezujuće orbitale formiraju provodnu zonu [118]. U ispitivanom sastavu, energetska stanja *lone-pair* elektrona S i Se se proširuju prilikom zamene atoma As sa atomima Ag čineći da se valentna zona pomera prema energetskom procepu.

### 4.3. Indeks prelamanja 3D i 2D uzoraka

Ukoliko se amorfni materijali koriste kao optičke sredine za sistem zapisa i konverziju informacija, od izuzetnog je značaja vrednost indeksa prelamanja određenog sistema i njegova frekventna zavisnost (dispersija). Variranjem sastava ili promenom uslova sinteze pri istoj kombinaciji elementarnih komponenti mogu se menjati optičke osobine, kao što su oblast transparentije, kratkotalasna apsorpciona granica, indeks prelamanja itd [119].

Indeks prelamanja  $n$  i koeficijent ekstinkcije  $k$  su dve bitne optičke karakteristike materijala veličine povezane na sledeći način:

$$N = n - ik, \quad (4.5)$$

gde je  $N$  kompleksni indeks prelamanja. Budući da je indeks prelamanja veličina koja zavisi od talasne dužine svetlosti, prirode sredine i temperature, a analiza ovog parametra je vrlo važna kao uvid u optička svojstva materijala. Poznato je da amorfne poluprovodničke materijale karakteriše visoka vrednost indeksa prelamanja, što je od izuzetnog značaja za primenu materijala u proizvodnji filtera, anti-refleksionih premaza i raznim optičkim uređajima [120,121].

Razlikuju se dva oblika disperzije: normalna i anomalna disperzija. U oblasti normalne disperzije ispunjen je uslov  $dn/d\lambda < 0$  i karakteristična je za transparentni deo spektra, dok je u oblasti anomalne disperzije ispunjen uslov  $dn/d\lambda > 0$  i karakteristika je onog dela spektra gde materijal intenzivno apsorbuje svetlost [122].

Primenom disperzionih modela mogu se dobiti optički parametri koji su karakteristika svakog materijala. Različiti disperzionih modeli se mogu upotrebiti u različitim delovima elektromagnetnog spektra za dobijanje i analizu optičkih parametara amorfni poluprovodničkih materijala. Neki od poznatih disperzionih modela su *Cauchy*, *Sellmeier*, *Wemple–DiDomenico*, *Tauc–Lorenz*, *Drude*, *Forouhi–Bloomer* model. U transparentnim regionima koriste se Cauchy, Zellmeier modeli, a kada postoji apsorpcija slobodnih nosilaca naelektrisanja za analizu podataka primenjuje se Drude model. Pri analizi električne polarizacije u vidljivom/UV regionu primenjuju se modeli kao što su Lorentz i Tauc–Lorenz modeli [123,124,125]. Tauc–Lorenz model pogodan je za analizu dielektrične funkcije ponašanja amorfni materijala u elektromagnetnom polju [123,124,126]. Eksperimentalno određena disperziona kriva materijala može poslužiti u analizi nelinearnih optičkih efekata koji su prisutni u halkogenidima. Analiza kako linearnih tako i nelinearnih optičkih parametara daje kompletnu sliku o potencijalnoj primeni ovakvih materijala u optoelektronici, kao i u proizvodnji mikro–optičkih elemenata. Više o nelinearnim optičkim efektima biće u poglavlju 4.4.

#### 4.3.1. Određivanje disperzije indeksa prelamanja 3D uzoraka

Disperzija indeksa prelamanja sintetisanih stakala ispitivana je tzv. direktnom metodom prizme koja se zasniva na merenju ugla skretanja svetlosnog snopa na prizmi. Uzorci su mehanički obrađeni u formi pravouglo prizme čiji je ugao pri vrhu  $\varphi$ .

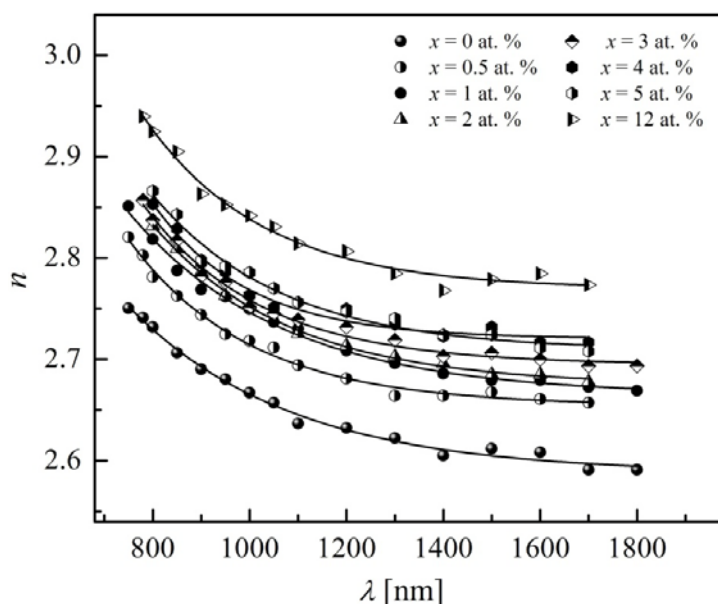
Površine uzoraka u formi prizme polirane su do ogledalskog sjaja abrazivnim sredstvima odgovarajuće granulacije. Dimenzije pripremljenih prizmi bile su približno  $\sim 4.5$  mm x 5 mm x 1 mm. Uglovi prizmi  $\varphi$  ispitivanih stakala određeni su pomoću dvokružnog optičkog goniometra Enraf Nonius Y–881, sa tačnošću  $\pm 1'$  i dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Vrednosti uglova prizmi za ispitivana stakla sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	0	0.5	1	2	3	4	5	12
$\varphi$	$15^{\circ}38'$	$15^{\circ}24'$	$15^{\circ}8'$	$15^{\circ}22'$	$15^{\circ}24'$	$15^{\circ}34'$	$15^{\circ}12'$	$15^{\circ}18'$

Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi, u intervalu talasnih dužina od apsorpcione granice ispitivanih stakala do 1800 nm. Geometrijska postavka pri merenju svih uzoraka je bila istovetna. Aparatura za merenje indeksa prelamanja sastoji se iz ksenonske lampe Osram XBO 450 W koja je korišćena kao izvor zračenja, dok je za dobijanje monohromatske svetlosti upotrebljen monohromator SPM-2 (Carl Zeiss, Jena). Detekcija direktnog i prelomljenog svetlosnog snopa ostvarena je pomoću Si fotodiode u intervalu talasnih dužina od 600 nm do 1100 nm i Ge fotodiode u intervalu većih talasnih dužina 1200 nm – 1800 nm. Registrovani signal je beležen pomoću plotera Philips PM 8120. Detalji ovog laboratorijskog sistema su opisani u radovima [127,128].

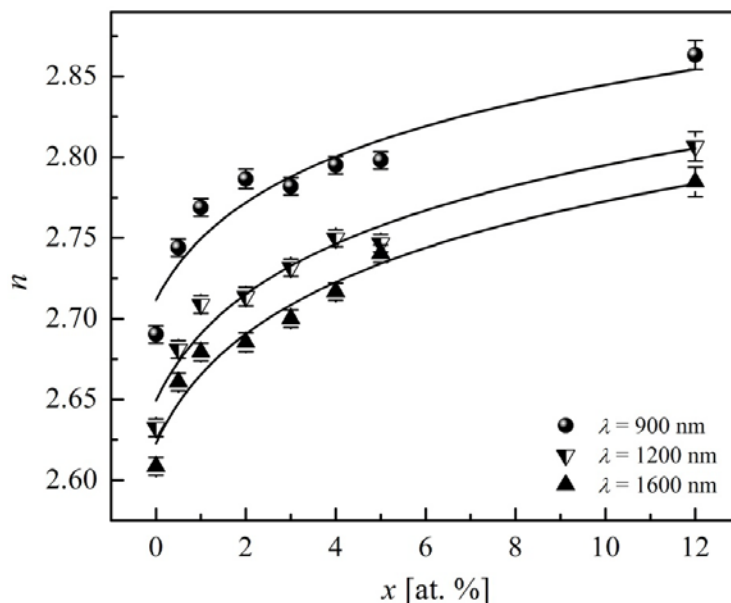
Na slici 4.9 prikazani su rezultati disperzije indeksa prelamanja za ispitivana stakla. Zapaža se da se vrednost indeksa prelamanja već pri minimalnoj koncentraciji srebra značajnije menjaju u odnosu na vrednosti bez Ag. Sa povećavanjem koncentracije dopiranih atoma u ispitivanoj halkogenidnoj matrici  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  vrednosti indeksa prelamanja se povećavaju. Zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine kod svih ispitivanih stakala pokazuju normalan oblik disperzije, odnosno povećanje vrednosti indeksa prelamanja sa smanjenjem talasne dužine svetlosti  $\lambda$ . Eksperimentalno određene vrednosti indeksa prelamanja su u okviru karakterističnih vrednosti za halkogenidne materijale. Slično ponašanje disperzije indeksa prelamanja zapaženo je i kod amorfni sistema dopirani bakrom [129].



Slika 4.9. Zavisnosti indeksa prelamanja  $n$  od talasne dužine  $\lambda$  za ispitivana stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Na slici 4.10 data je koncentraciona zavisnost indeksa prelamanja na talasnim dužinama 900 nm, 1200 nm i 1600 nm. Ova grafička ilustracija jasno ukazuje da vrednost indeksa prelamanja eksponencijalno raste sa porastom sadržaja srebra. Greške merenja su reda veličine  $10^{-3}$ . Odsustvo linearnosti u ispitivanom opsegu koncentracija atoma srebra ukazuje da dolazi do strukturnih izmena u samom materijalu [129]. Analitički oblici zavisnosti pri odabranim talasnim dužinama sa slike 4.10 prikazane su funkcijama:

$$\begin{aligned} n(900\text{nm}) &= 2.712 \cdot (1+x)^{0.02} \\ n(1200\text{nm}) &= 2.649 \cdot (1+x)^{0.022} \\ n(1600\text{nm}) &= 2.623 \cdot (1+x)^{0.023} \end{aligned} \quad (4.6)$$



Slika 4.10. Zavisnost indeksa prelamanja  $n$  od sadržaja srebra na talasnim dužinama  $\lambda = 900, 1200$  i  $1600$  nm za stakla iz sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Kako su sve krive monotone, može se očekivati da će indeks prelamanja uzoraka sa sadržajem srebra između 5 i 12 at. % imati vrednost proračunatu iz ovih funkcija. Međutim, ovakav zaključak se ne sme doneti pre eksperimentalnih provera, budući da je poznato da u halkogenidnim sistemima sa srebrom postoje više razdvojenih oblasti amorfности. Sličan oblik zavisnosti indeksa prelamanja na određenoj talasnoj dužini sa porastom sadržaja srebra uočen je i kod sastava sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$  ( $x = 0-22$  at. % Ag) [130]. Činjenica da se sa povećanjem koncentracije srebra u amorfnoj matrici stakla indeks prelamanja materijala povećava potvrđeno je u literaturi na primeru, pored pomenutog četvorokomponentnog sistema Ag–As–S–Se [130] i na primeru kod trokomponentnog sistema Ag–As–S ( $x = 0-25$  at. % Ag) [131].

#### 4.3.2. Disperzioni modeli analize indeksa prelamanja 3D uzoraka

Kao što je u uvodnom delu ovog poglavlja već istaknuto, postoji nekoliko modela koji se primenjuju za analizu disperzije indeksa prelamanja amorfničkih poluprovodničkih stakala. Disperziona analiza za sintetisana stakla tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  je izvršena korišćenjem *Cauchy*, *Sellmeier* i *Wemple–DiDomenico* modela.

U literaturi je opšte poznat zapis Cauchy modela disperzije analize formulom oblika [132]:



$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (4.7)$$

gde su  $A$ ,  $B$  i  $C$  parametri koji predstavljaju karakteristiku materijala,  $n$  je indeks prelamanja,  $\lambda$  je talasna dužina elektromagnetnog zračenja. Parametar  $A$  opisuje vrednost  $n$  kod asimptotskog približavanja u dugotalasnom delu spektra. Koefficient  $B$  utiče na zakrivljenost krive u srednjem delu spektra, a  $C$  utiče na izgled disperzije krive pri kraćim talasnim dužinama [133].

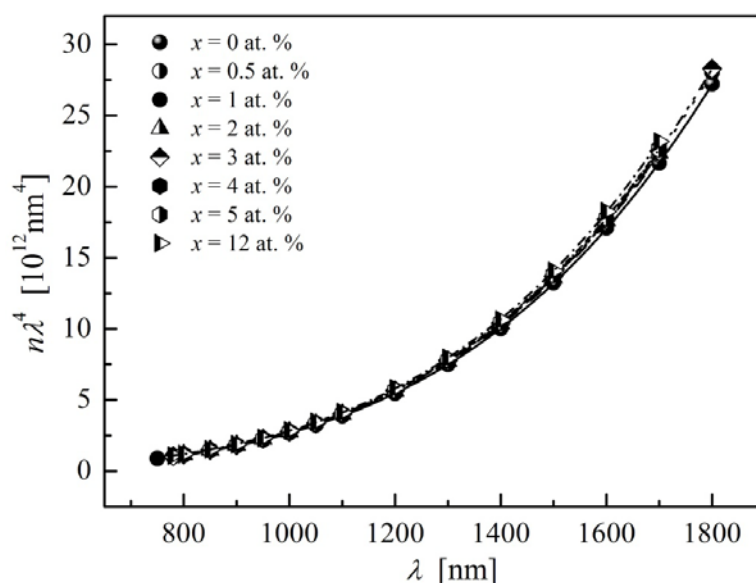
U novijoj literaturi mogu se pronaći zapisi za Cauchy model koji se sastoje od serije članova izražene preko talasne dužine  $\lambda$ , ili energije fotona  $\hbar\omega$  [134]:

$$n = a_0 + a_2\lambda^{-2} + a_4\lambda^{-4} + a_6\lambda^{-6} + \dots, \lambda > \lambda_{th}, \quad (4.8a)$$

$$n = n_0 + n_2(\hbar\omega)^{-2} + n_4(\hbar\omega)^{-4} + n_6(\hbar\omega)^{-6} + \dots, \hbar\omega > \hbar\omega_{th}, \quad (4.8b)$$

gde je  $\hbar\omega$  energija fotona,  $\hbar\omega_{th} = hc/\lambda_{th}$ , predstavlja širinu optičkog procepa  $E_g$ , a  $\lambda_{th}$  apsorpcionu ivicu. Parametri  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $a_4$ ,  $a_6$ ,  $n_0$ ,  $n_2$ ,  $n_4$ ,  $n_6$  su konstante.

Ekperimentalno dobijene vrednosti indeksa prelamanja za ispitivana stakla su fitovane polinomom četvrtog stepena i prikazane na slici 4.11, a parametri fita Cauchy analize su dati u tabeli 4.3. Može se zapaziti da je funkcija  $n\lambda^4 = f(\lambda)$  za sve uzorke približno ista, sa tek manjim odstupanjima u dugotalasnom delu spektra. Ova odstupanja okarakterisana su promenom parametra  $A$ , koji opisuje vrednosti indeksa prelamanja kada  $\lambda \rightarrow \infty$ . Parametri  $B$  i  $C$  nisu od posebnog interesa budući da im se ne može pripisati određeni fizički smisao, ali su korisni zbog interpolacije vrednosti indeksa prelamanja u onim oblastima talasnih dužina gde nisu izvršena merenja. Ovaj model je zadovoljavajući u slučajevima normalne disperzije.



Slika 4.11. Zavisnost  $n\lambda^4$  od talasne dužine  $\lambda$  za ispitivana stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Tabela 4.3. Parametri Cauchy disperzione analize za stakla iz sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$A$	$B$ [ $10^5 \text{ nm}^2$ ]	$C$ [ $10^{10} \text{ nm}^4$ ]
0	2.555 (9)	1.2 (3)	-0.8 (3)
0.5	2.648 (7)	0.1 (2)	5.2 (1)
1	2.643 (4)	0.8 (1)	2.5 (1)
2	2.652 (5)	0.7 (2)	3.1 (1)
3	2.674 (5)	0.5 (2)	3.4 (1)
4	2.696 (13)	0.5 (4)	2.7 (3)
5	2.668 (8)	1.2 (3)	0.02 (2)
12	2.777 (16)	-0.4 (5)	9.1 (4)

Sellmeier disperzioni model predstavlja na neki način proširenje Cauchy modela, jer za razliku od njega uključuje i mogućnost pojave anomalne disperzije [122,135]. Fizički smisao ovog modela se ogleda u interakciji svetlosti sa medijumom (materijalom ili sredinom) koji se posmatra kao skup elektronskih oscilatora. Ovakav mehanizam ponašanja je modelirao Sellmeier 1871. godine [136]. Pretpostavka modela je da se sredina sastoji od niza harmonijskih oscilatora koje osciluju sopstvenom frekvencijom  $\nu_0$ . Prolaskom svetlosti kroz takvu sredinu pretpostavlja se da će čestice biti pod uticajem harmonijske sile koje će uzrokovati njihovo vibriranje. Ukoliko se frekvencija svetlosti  $\nu$  ne poklapa sa frekvencijom sopstvenog oscilovanja  $\nu_0$ , javljaju se prinudne oscilacije sa malom amplitudom i frekvencijom  $\nu$ . Približavanjem frekvencije upadne svetlosti frekvenciji  $\nu_0$ , tj. kada su u rezonanciji ( $\nu = \nu_0$ ) javiće se veće amplitude koje će uticati na brzinu propagacije talasa upadne svetlosti [122]. Prema ovom modelu rezonantne frekvencije se nalaze u ultraljubičastom i vidljivom delu elektromagnetnog spektra [137].

Polazeći od gore opisanih pretpostavki, Sellmeier disperzioni model povezuje indeks prelamanja materijala sa talasnom dužinom svetlosti koja se može napisati u obliku [122]:

$$n^2 = 1 + \frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \dots = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (4.9)$$

gde su  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i$  talasne dužine koje odgovaraju sopstvenim frekvencijama oscilacija elektrona,  $A_i$  konstante koje su proporcionalne broju oscilatora sposobnih da vibriraju na ovim frekvencijama. Kako su oscilacije elektronskih oscilatora jako bliske, može se smatrati da svi osciluju jednom frekvencijom, pa se jednačina (4.9) svodi na oblik:

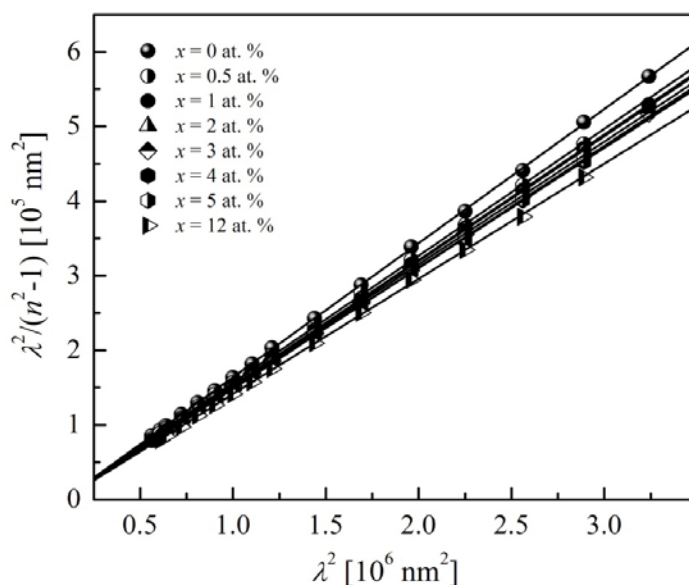
$$n^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (4.10)$$

gde  $A$  označava ukupnu silu oscilatora elektronskog sistema,  $\lambda$  je talasna dužina elektromagnetnog polja, a  $\lambda_0$  je talasna dužina koja odgovara sopstvenoj frekvenciji elementarnih oscilacija ( $\lambda_0 = c/\nu_0$ ,  $c$  je brzina svetlosti u vakuumu).

U cilju određivanja parametara koji slede iz ovog disperzionog modela, relacija (4.10) se može napisati u sledećem obliku:

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} \lambda^2 - \frac{1}{A} \lambda_0^2. \quad (4.11)$$

Fitovanjem funkcionalne zavisnosti  $\lambda^2/(n^2-1) = f(\lambda^2)$  (slika 4.12) za stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  na osnovu nagiba prave i preseka sa apcисom su određeni parametri Sellmeier analize i prikazani u tabeli 4.4. Zapaženo je da se ukupna sila oscilatora  $A$  značajno povećava sa povećanjem udela srebra u osnovnoj matrici. Određivanje ovog parametra omogućilo je i da se izračuna statički indeks prelamanja  $n_\infty$  ( $n_\infty = (1+A)^{1/2}$ ) za koji se pokazalo da ima veoma bliske vrednosti sa vrednostima parametra  $A$  iz Cauchy analize, ukazujući na slaganje ovih modela u određivanju  $n_\infty$ . Eksperimentalno dobijene vrednosti  $\lambda_0$  koje odgovaraju sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija odgovaraju vrednostima karakterističnim za ultraljubičasti deo elektromagnetnog spektra (što je u saglasnosti sa teorijskim modelom). Srednja frekvencija elektronskih oscilatora  $\nu_0$  i odgovarajuća energija  $E_0 = h\nu_0$  su izračunati na osnovu Sellmeier-ovih parametara.



Slika 4.12. Zavisnost  $\lambda^2/(n^2-1)$  od  $\lambda^2$  za ispitivana stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Tabela 4.4. Parametri Sellmeier disperzione analize za stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$A$	$\lambda_0$ [nm]	$n_\infty$	$\nu_0$ [ $10^{14}$ Hz]	$E_0$ [eV]
0	5.564 (13)	297 (7)	2.562 (3)	10.12	4.18 (8)
0.5	5.878 (17)	282 (8)	2.623 (3)	10.63	4.40 (10)
1	5.948 (7)	301 (3)	2.636 (1)	9.97	4.12 (4)
2	5.972 (10)	303 (5)	2.640 (2)	9.89	4.09 (5)
3	6.082 (12)	287 (6)	2.661 (2)	10.44	4.32 (7)
4	6.210 (22)	270 (11)	2.685 (4)	11.10	4.59 (15)
5	6.138 (13)	300 (6)	2.672 (3)	9.99	4.13 (7)
12	6.477 (30)	290 (13)	2.734 (6)	10.34	4.28 (15)

Jedan od najčešće upotrebljivanih modela za analizu optičkih karakteristika halkogenidnih materijala u balk formi kao i tankih filmova jeste model Wemple–DiDomenico, koji se zasniva na pretpostavci da u slučaju kada se jedan od oscilatora može smatrati jačim (ili dominantnijim) od ostalih oscilatora u okviru izučavanog spektralnog opsega, tada se relacija Sellmeier jednooscilatonog modela može napisati u formi [138,139,140,141]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (4.12)$$

gde je  $E_0$  energija efektivnog oscilatora, a  $E_d$  je disperzioni parametar koji predstavlja meru jačine međuzonskih optičkih prelaza,  $E$  energija upadnih fotona. Energija efektivnog oscilatora,  $E_0$ , predstavlja meru energijske razlike između tzv. “centara mase” valentne i provodne zone, i može poslužiti kao indikator za meru prosečne vrednosti procepa materijala [55,142].

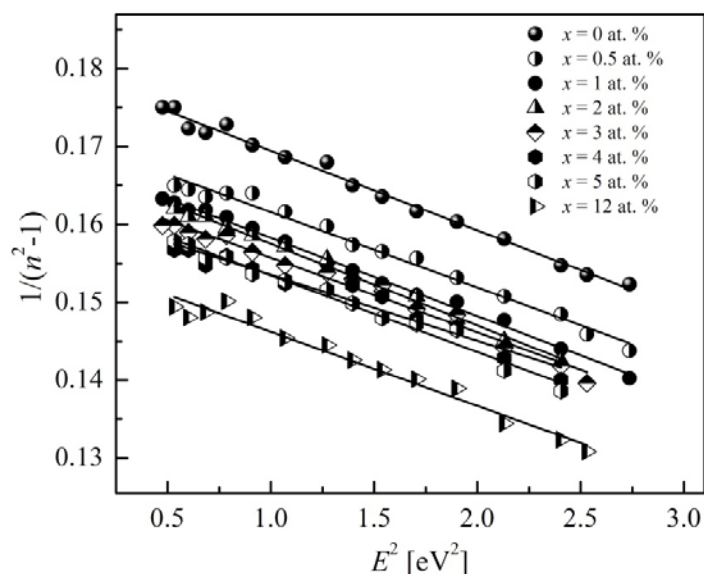
Značaj ovog modela jeste u mogućnosti fizičke interpretacije merenih rezultata. Tanaka (1980. godine) je pri ispitivanju amorfnog binarnog sistema  $As_xS_{1-x}$  ukazao da je korelacija između energije efektivnog oscilatora i širine optički zabranjene zone oblika  $E_0 \approx 1.9E_g$  [143], a Kosa i autori su na primeru trokomponentnog sistema  $Ag-As-S$  pokazali da je ta korelacija izražena kao  $E_0 \approx 2.1E_g$  [56]. Disperzioni parametar  $E_d$  je povezan sa drugim fizičkim parametrima materijala preko empirijske relacije:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e, \quad (4.13)$$

gde je  $\beta$  konstanta koja ukazuje na karakter dominantnih hemijskih veza ( $\beta = 0.37 \pm 0.04$  eV za kovalentna jedinjenja i  $\beta = 0.26 \pm 0.03$  eV za jedinjenja sa jonskom vezom) [139,140],  $Z_a$  je formalna valenca anjona,  $N_c$  je efektivni koordinacioni broj katjona,  $N_e$  je ukupni broj valentnih elektrona po anjonu (uzimaju se u obzir svi elektroni u spoljašnjoj nepopunjenoj ljusci). Iako se može zaključiti, na osnovu izraza kojim je uveden parametar  $E_d$ , da bi proračun njegove vrednosti mogao da bude dobar osnov pri tumačenju eksperimentalnih rezultata, u praksi se to retko čini. Kalkulacije se relativno dobro mogu izvršiti samo za jednostavnije binarne sisteme, znatno teže u višekomponentnim materijalima kakav je sistem koji je ispitivan u ovoj tezi.

Međutim, ovaj model disperzione analize za uzorke halkogenida sa Ag, koji su bili predmet proučavanja, je omogućio da se pored određivanja  $E_d$  i  $E_0$ , procene i vrednosti nekih drugih značajnih parametara. Disperzioni parametri  $E_d$  i  $E_0$ , određeni su linearnim fitovanjem funkcionalne zavisnost  $(n^2-1)^{-1} = f(E^2)$  koja je za sva ispitivana stakla data na slici 4.13 i tabeli 4.5. U istoj tabeli su prikazane i proračunate vrednosti talasne dužine  $\lambda_0$ , frekvencije oscilovanja  $\nu_0$  i statički indeks prelamanja  $n(0)$  (odnosi se za vrednosti talasnih dužina koje teže beskonačnosti), kao i vrednosti za odnos parametara energije efektivnog oscilatora i energije disperzije. Treba naglasiti da odnos  $E_d/E_0$  odgovara parametru  $A$  iz Sellmeier modela, i može se zapaziti veoma dobro slaganje ovih veličina ukazujući na ispravnost pristupa oba disperziona modela u analizi eksperimentalnih podataka. Do istog zaključka se

dolazi i poređenjem vrednosti statičkog indeksa prelamanja  $n(0)$  (kada  $\lambda \rightarrow \infty$ ) izračunatog preko relacije  $n(0) = (1 + E_d/E_0)^{1/2}$  sa vrednošću  $n_\infty$  iz Sellmeier modela. Vrednosti  $v_0$  iz oba modela se takođe slično ponašaju.



Slika 4.13. Zavisnost  $(n^2-1)^{-1} = f(E)^2$  za ispitivana stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Tabela 4.5. Parametri Wemple–DiDomenico disperzione analize za halkogenidna stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

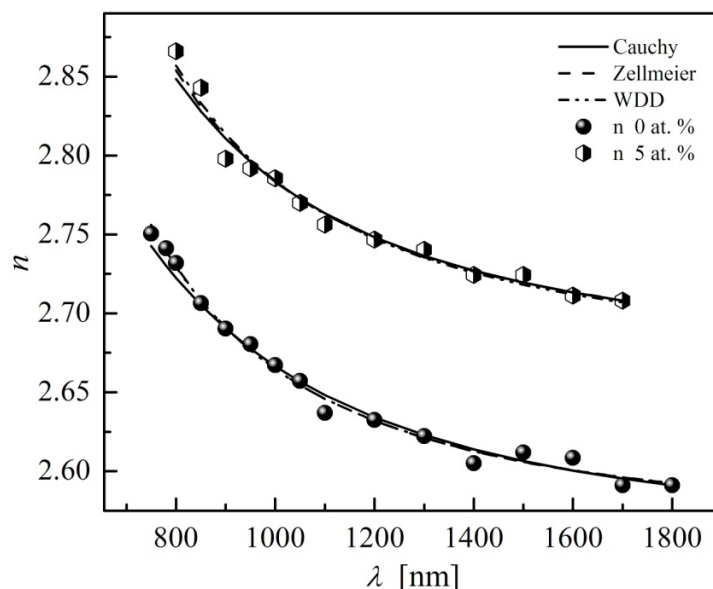
$x$ [at. %]	$E_d$	$E_0$ [eV]	$E_d/E_0$	$\lambda_0$ [nm]	$n(0)$	$v_0$ [ $10^{14}$ Hz]
0	23.35 (29)	4.19 (12)	5.57	296 (4)	2.562 (2)	10.14
0.5	24.55 (41)	4.20 (17)	5.84	295 (5)	2.615 (2)	10.17
1	24.30 (22)	4.09 (9)	5.94	303 (3)	2.634 (2)	9.89
2	23.83 (27)	4.00 (11)	5.95	310 (4)	2.637 (2)	9.68
3	25.12 (47)	4.15 (19)	6.05	299 (6)	2.655 (4)	10.04
4	26.98 (94)	4.37 (38)	6.17	284 (10)	2.678 (6)	10.57
5	24.96 (52)	4.08 (21)	6.13	304 (6)	2.669 (4)	9.86
12	25.98 (63)	4.05 (25)	6.42	307 (7)	2.724 (5)	9.78

Dobijene vrednosti parametra  $E_0$  se ne mogu analizirati sa aspekta sadržaja dopiranog metala. Naime, nije uočena zakonitost koja bi odgovarala procentualnom sadržaju srebra, a kako fizički smisao parametra  $E_0$  odgovara rastojanju između centara gravitacije provodne i valentne zone [55], za očekivati je da njegova vrednost zavisi od vrste i karaktera hemijskih veza između konstituenata u mreži stakla. Kako su ove promene različite, a uzimajući u obzir i greške kojima je  $E_0$  proračunat, dobijeni rezultati ne upućuju na zaključak o tome da li ugrađivanjem atoma srebra dolazi do značajnijeg narušavanja hemijske i strukturne stabilnosti mreže.

S druge strane vrednosti parametra  $E_d$  su međusobno manje ili više slične, sa tendencijom blagog porasta sa povećanjem procentualnog udela srebra. Porast vrednosti  $E_d$  sa

porastom sadržaja srebra ukazuje da se efektivni koordinacioni broj katjona povećava sa inkorporacijom srebra u osnovnoj halkogenidnoj matrici [56]. Povećanje parametra  $E_d$  sugeriše da inkorporacija Ag u staklastu matricu može da poveća koordinacioni broj jedinjenja, jer prema *Formal Valence Shell* modelu [144] neki atomi srebra imaju koordinacioni broj 4 a neki 3 [15,55,56].

Na slici 4.14 su prikazane analitičke krive za sva tri primenjena modela (Cauchy, Sellmeier i Wemple–DiDomenico) kao i eksperimentalno dobijene vrednosti indeksa prelamanja za uzorak bez srebra i za uzorak sa 5 at. % srebra koji reprezentuje i ostale sastave iz ispitivanog četvorokomponentnog sistema kao funkcija talasne dužine upotrebljenog elektromagnetnog zračenja. Za oba uzorka se može zapaziti relativno dobro slaganje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima mada postoje izvesna odstupanja u različitim spektralnim regionima. Najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima kod svih uzoraka pokazuje Wemple–DiDomenico model u čitavom intervalu talasnih dužina, i to ne samo za ova dva, nego i za sve ostale uzorke koji su analizirani. Ovi rezultati su izostavljeni iz teksta disertacije budući da ne daju nikakve nove informacije.



Slika 4.14. Poređenje disperzije krivih za različite modele sa eksperimentalno dobijenim vrednostima za sastave sa  $x = 0$  at. % i  $x = 5$  at. % srebra iz sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Određivanje indeksa prelamanja i analiza njegove disperzije u širem intervalu talasnih dužina su od izuzetnog značaja i za određivanje širine optički zabranjene zone na osnovu podataka vezanih za koeficijent apsorpcije  $\alpha$ . Naime, već je ukazano da je relacija (4.1) aproksimativna, pa se poznavajući indeks prelamanja moglo izvršiti i odgovarajuća korekcija. Kako je najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti u celom opsegu talasnih dužina pokazao Wemple–DiDomenico model, u skladu sa ovim urađena je korekcija koeficijenta apsorpcije (na indeks prelamanja) zbog uticaja refleksije. Budući da su eksperimentalne vrednosti indeksa prelamanja na određenim talasnim dužinama mogle biti fitovane u skladu sa ovim modelom, to je omogućilo dobijanje vrednosti  $n$  na onim talasnim dužinama na kojima merenja nisu vršena. Apsorpcione krive (slika 4.5, i Prilog II) su dobijene iz spektara

transparentije bez uzimanja u obzir postojanja refleksije na planparalelnim pločicama ispitivanih uzoraka i izračunate preko relacije (4.1). Za ispitivana stakla četvorokomponentnog sistema urađena je procena indeksa prelamanja prema Wemple–DiDomenico disperzionom modelu na onim vrednostima talasnih dužina na kojima su izvršena merenja transparentije. Na osnovu ovih vrednosti i relacija za refleksiju (4.14) i apsorpciju (4.15):

$$R = \frac{(n-1)^2}{n^2+1}, \quad (4.14)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T}, \quad (4.15)$$

izračunate su korigovane vrednosti koeficijenta apsorpcije. Fitovanjem linearnih delova krivih apsorpcije u oblasti apsorpcione granice, izračunate su korigovane vrednosti širine optičkog procepa i prikazane u tabeli 4.6. Može se zaključiti da se dobijene korigovane vrednosti širine optičkog propcepa nalaze u okviru eksperimentalne greške i da se relativno dobro slažu sa prethodno određenim  $E_g$  vrednostima (tabela 4.1) ukazujući da refleksija nije imala značajniji uticaj pri proračunu širine optički zabranjene zone.

Tabela 4.6. Korigovana vrednosti  $E_g^{WDD}$  na indeks prelamanja prema Wemple–DiDomenico modelu za stakla iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$E_g^{WDD}$ [eV]	$x$ [at. %]	$E_g^{WDD}$ [eV]
0	1.86 (2)	3	1.65 (1)
0.5	1.80 (1)	4	1.61 (1)
1	1.80 (2)	5	1.62 (1)
2	1.70 (1)	12	1.61 (1)

#### 4.3.3. Određivanje disperzije indeksa prelamanja 2D uzoraka

Indeks prelamanja tankih filmova može se odrediti na više načina. Najčešće se to čini snimanjem i odgovarajućom obradom transparentnih spektara i elipsometrijskim merenjima uz primenu različitih modela analize rezultata. Metoda envelope zasnovana je na programskom paketu i različitim algoritmima koji su ispisani u Mathematica5 programu. Ova metoda uzima u obzir apsorpciju supstrata i mogu se bolje odrediti različiti optički i geometrijski parametri, jer je pokazano da zanemarivanje apsorpcije supstrata utiče na proračunate vrednosti indeksa prelamanja i debljine filmova [145]. Uslov za primenu metode envelope je da konstruisane envelope oko krivih transparentije uzorka tankog filma moraju biti međusobno paralelne, jer na taj način ukazuju na uniformnost tankih filmova. Naime, na osnovu snimljenih spektara transparentije uzoraka tankih filmova pristupa se konstruisanju envelope. Gornja envelope predstavlja krivu koja u tangentnim tačkama dodiruje maksimalne

vrednosti spektara transparentije, dok donja dodiruje u tangentnim tačkama minimalne vrednosti. Ukoliko su ove krive paralelne, može se pouzdano smatrati da je film uniforman po debljini. U suprotnom, kod neuniformnih (klinastih) filmova javlja se odstupanje od ove paralelnosti, odnosno uočava se sužavanje spektra približavajući se apsorpcionoj ivici.

Kada se odrede tangentne tačke, vrši se procena indeksa prelamanja. Znajući vrednosti transparentije u tangentnim tačkama za gornju envelopu  $T_{M0}$ , i vrednosti transparentije u tangentnim tačkama za donju envelopu  $T_{m0}$  vrši se proračun indeksa prelamanja. Metodologija koju je razvio Swenpoel [146,147], a odnosi se na izračunavanje indeksa prelamanja i debljine filma, zanemaruje apsorpciju supstrata i važi samo za uniformne tanke filmove.

Pristup koji je u ovoj tezi primenjivan prilikom obrade eksperimentalnih rezultata odnosi se na modifikovanu metodu, i zasniva se na sledećim pretpostavkama [145]:

- tanki, homogeni sloj deponovan je na debeli, slabo apsorbujući supstrat i ovaj sistem se nalazi u vazduhu;
- zračenje (srednje talasna dužine  $\lambda$  i spektralne poluširine  $\Delta\lambda$ ) pada normalno na uzorak;
- interferencija zbog refleksije između slojeva uzorka se javlja u tankom filmu [ $\Delta\lambda \ll \lambda^2/(2nd)$ ] i zanemarljiva je u supstratu [ $\Delta\lambda \gg \lambda^2/(2n_s d_s)$ ], gde se oznake  $n$  i  $d$  odnose na indeks prelamanja i debljinu filma, a  $n_s$  i  $d_s$  na analogne karakteristike supstrata;
- indeks prelamanja filma je veći od indeksa prelamanja supstrata, tj.  $n > n_s$ ;
- film i supstrat su slabo apsorbujući u okviru ispitivane spektralne oblasti, tj.  $n^2 > n_s^2 \gg k^2$  i  $n_s^2 \gg k_s^2$ , gde je  $k$  ekstinkcioni koeficijent filma.

Postupak pri izračunavanju zajedno sa odgovarajućim matematičkim relacijama može se naći u ranije publikovanim radovima [145,148,149,150].

Svakako da je za što bolju analizu optičkih i geometrijskih parametara tankog filma bitan izbor algoritma koji se koristi za konstruisanje envelope, ali je takođe važna i njihova obrada. Naime, veoma je značajno što tačnije određivanje reda ekstrema transmissionog spektra, kao i izračunavanje približnih vrednosti indeksa prelamanja  $n_0$  i debljine filma  $d_0$  [149]. Indeks prelamanja supstrata se dobija na osnovu spektra transparentije supstrata prema:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2}, \quad (4.16)$$

gde je  $T_s$  vrednost transparentije supstrata u tangentnim tačkama. Dalje, parametar  $N$  je definisan kao:

$$N = 2n_s \frac{T_{M0} - T_{m0}}{T_{M0} T_{m0}} + \frac{n_s^2 + 1}{2}, \quad (4.17)$$



gde su  $T_{M0}$  vrednosti transparentije u tangentnim tačkama za gornju envelopu, a  $T_{m0}$  vrednosti transparentije u tangentnim tačkama za donju envelopu. Izraz za približno izračunavanje indeksa prelamanja filma  $n_0$  je:

$$n_0 = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (4.18)$$

Izraz za približno određivanje debljine filma  $d_0$  (za sve  $\lambda_{tan}$ ):

$$d_0 = \frac{\lambda_{tan1} \lambda_{tan2}}{2(n_{02} \lambda_{tan1} - n_{01} \lambda_{tan2})}, \quad (4.19)$$

gde su  $\lambda_{tan1}$  i  $\lambda_{tan2}$  talasne dužine dva susedna ekstrema u odnosu na uočeni ekstrem, a  $n_{01}$  i  $n_{02}$  su odgovarajuće procenjene vrednosti indeksa prelamanja. Procena reda maksimuma se vrši na osnovu proračuna iz relacije:

$$m_0 = \frac{2n_0 \bar{d}_0}{\lambda_{tan}}. \quad (4.20)$$

Nakon toga pristupa se izračunavanju debljine filma  $d$  (za sve  $\lambda_{tan}$ ) prema relaciji:

$$d = \frac{m \lambda_{tan}}{2n_0}. \quad (4.21)$$

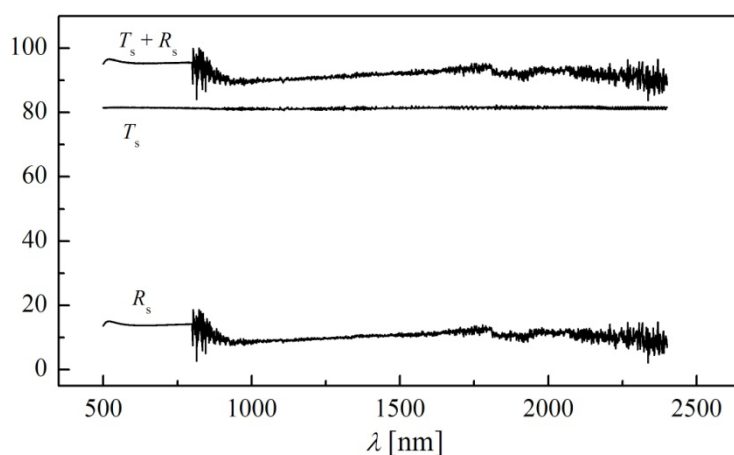
Konačna vrednost indeksa prelamanja filma  $n$ , za svaku talasnu dužinu je određena sa:

$$n = \frac{m \lambda_{tan}}{2d}. \quad (4.22)$$

Metoda envelope je primenjena na tanke filmove iz ispitivanog sistema. Primenom ove metode izvršen je proračun debljina, određena je disperzija indeksa prelamanja prepariranih filmova (koja će kasnije poslužiti u disperzionoj analizi), a izvršena je i procena širine optički zabranjene zone. Takođe treba istaći da je analiza ovakvom metodom izvršena na onim uzorcima filmova čije su karakteristike omogućile da se smatra opravdanim ocena o ispunjenosti neophodnih uslova.

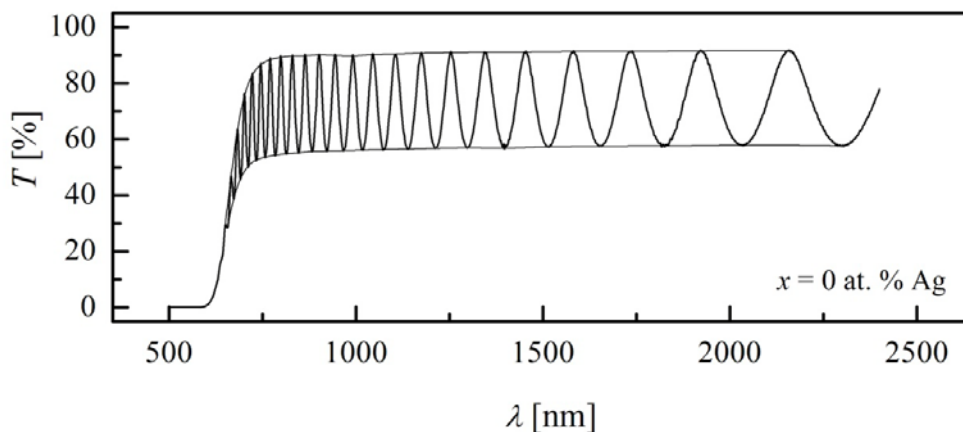
Forma spektra transparentije uzorka sa  $x = 5$  at. % Ag (slika 4.3) sa upadljivim smanjivanjem razlike između maksimalnih i minimalnih vrednosti u blizini apsorpcione ivice, najdirektnije ukazuje na neuniformnost filma što predstavlja veliki problem za primenu modela analize. U literaturi se mogu pronaći slučajevi gde su urađeni pokušaji da se odrede optičke konstante neuniformnih filmova uz pristup koji uključuje izvesne modifikacije u primenjenim algoritmima. Primer za ovo su rezultati publikovani u radovima Baek-a i saradnika [151,152,153], ali to se ne može uspešno učiniti u svim slučajevima, te je u ovoj disertaciji taj pristup izostavljen.

Da bi se moglo pristupiti proračunu optičkih parametara i debljine filmova potrebno je, pored vrednosti tangentskih tačaka i gornje i donje envelope, snimiti spektre transparentnosti  $T_s$  i refleksije  $R_s$  supstrata. Spektri transparentnosti supstrata su snimljeni u opsegu 500 nm do 2400 nm na istom uređaju na kojem su snimljeni spektri  $T$  filmova i balk uzoraka, a refleksioni spektar je snimljen upotrebom odgovarajućeg detektorskog modula za refleksiju. Na slici 4.15 pored ovih spektara je data i suma  $T_s(\lambda) + R_s(\lambda)$  supstrata. Naravno, trebalo bi da važi za svaku talasnu dužinu da je suma transparentnosti ( $T_s$ ) i refleksije supstrata ( $R_s$ ) jednaka jedinici. Međutim pokazano je da za veliki broj staklenih supstrata ovo nije slučaj, odnosno da važi da je  $T_s(\lambda) + R_s(\lambda) < 1$  [145]. U slučaju ispitivanog supstrata, zapaža se da je kriva  $T_s(\lambda) + R_s(\lambda) < 100\%$  tj. manja je od jedinične vrednosti, naročito u opsegu od 900 – 1500 nm kao posledica prisutnosti apsorpcije u pomenutom intervalu.

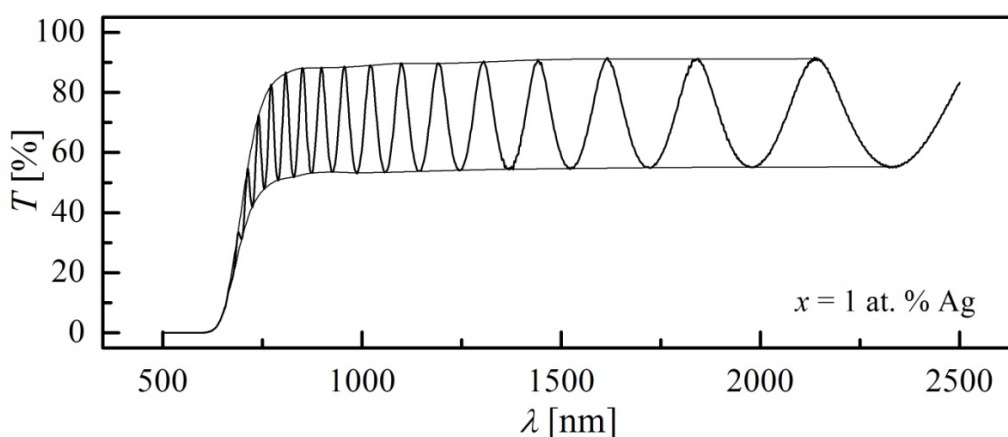


Slika 4.15. Spektari transparentnosti ( $T_s$ ), refleksije ( $R_s$ ) i spektar ( $T_s+R_s$ ) supstrata na kojem su preparirani filmovi

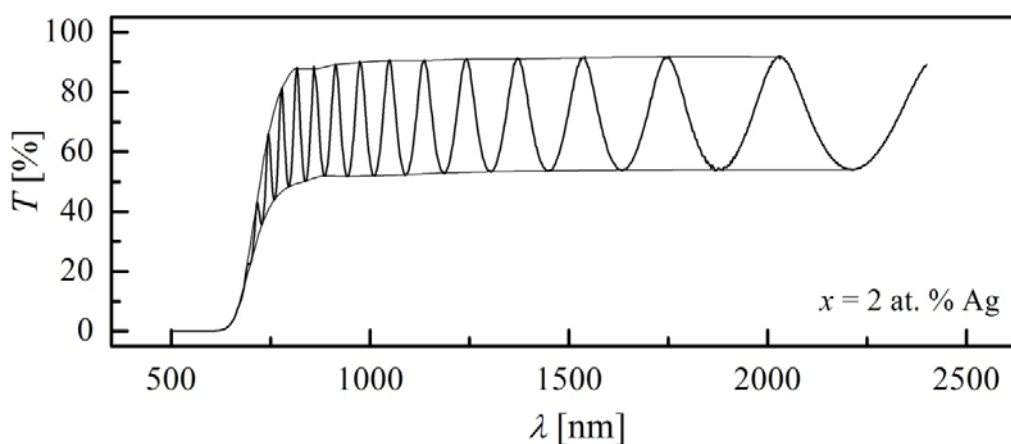
Kako je na transparentnim spektrima uzoraka tankih filmova uočeno smanjenje vrednosti  $T$  na onim talasnim dužinama na kojima se vrši promena detektora, urađene su izvesne korekcije na spektrima uzoraka tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  ( $x = 0$  i 1 at. % Ag) u tom delu. Spektri su, zajedno sa pripadajućim envelopama, prikazani na slikama 4.16 – 4.18.



Slika 4.16. Spektar transparentnosti filma sa 0 at. % Ag sa odgovarajućim envelopama



Slika 4.17. Spektar transparenције filma sa 1 at. % Ag sa odgovarajućim envelopama



Slika 4.18. Spektar transparenėje filma sa 2 at. % Ag sa odgovarajućim envelopama

Zapaža se da su envelope kod uzoraka filmova sa  $x = 0, 1, 2$  at. % Ag međusobno paralelne, te se može zaključiti da su to filmovi relativno uniformne debljine. Iako interferencijski maksimumi kod spektara tankih filmova sa  $x = 0.5$  i 3 at. % Ag (slika 4.3) omogućuju konstruisanje envelope, zbog odstupanja od paralelnosti u spektralnom intervalu bliskom apsorpcionoj granici, najverovatnije je da ni oni nisu uniformni po debljini, pa je to onemogućilo primenu ove metode na proračun optičkih parametara i debljine ovih sastava. Za uzorak filma sa najvišim procentom srebra usled izražajnijeg sužavanja transparentnog spektra filma (slika 4.3) konstruisanje envelope nije bilo moguće izvesti.

U skladu sa gore navedenim i sa postavkama primene ove metode, analiza je izvršena samo na uzorcima sa  $x = 0, 1, 2$  at. % Ag. U tabelama 4.7 – 4.9 prikazane su vrednosti parametara analize za ispitivane uzorke. Oznake u tabelama su sledeće:  $\lambda_{tan}$  – talasna dužina tangentnih tačaka,  $n_s$  – indeks prelamanja supstrata,  $x_s$  – apsorbanca supstrata u tačkama  $\lambda_{tan}$ ,  $T_{max}$  – vrednost transparenėje u tangentnim tačkama za gornju envelope,  $T_{min}$  – vrednost transparenėje u tangentnim tačkama za donju envelope,  $m_0$  – prva aproksimacija reda

ekstrema,  $m$  – red interferencionog ekstrema,  $d_0$  – prva aproksimacija debljine filma,  $d$  – debljina filma.

Tabela 4.7. Proračunate vrednosti parametara analize za uzorak filma sa  $x = 0$  at. % Ag

$\lambda_{\text{tan}}$ [nm]	$n_s$	$x_s$	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{min}}$	$m_0$	$m$	$d_0$ [nm]	$d$ [nm]
2158	1.67	0.92	0.92	0.58	8.98	8	–	3193
2033	1.71	0.93	0.92	0.58	9.68	8.5	2539	3146
1923	1.67	0.92	0.92	0.58	10.06	9	4739	3206
1825	1.68	0.94	0.91	0.58	10.74	9.5	2642	3170
1737	1.70	0.94	0.91	0.58	11.36	10	2877	3154
1654	1.71	0.94	0.91	0.57	11.97	10.5	2939	3143
1581	1.67	0.93	0.91	0.57	12.32	11	5052	3198
1514	1.67	0.92	0.91	0.57	12.87	11.5	3288	3202
1454	1.65	0.92	0.91	0.57	13.31	12	4091	3231
1397	1.66	0.92	0.91	0.57	13.96	12.5	2753	3209
1345	1.64	0.92	0.91	0.57	14.33	13	4804	3250
1298	1.63	0.91	0.91	0.57	14.79	13.5	3927	3271
1254	1.62	0.91	0.91	0.57	15.24	14	3980	3292
1213	1.62	0.90	0.91	0.57	15.70	14.5	3845	3308
1175	1.61	0.90	0.91	0.57	16.20	15	3633	3318
1139	1.59	0.90	0.91	0.56	16.58	15.5	4682	3350
1106	1.57	0.89	0.90	0.56	16.87	16	6101	3398
1075	1.60	0.90	0.90	0.56	17.68	16.5	2217	3344
1045	1.58	0.90	0.90	0.56	18.01	17	5377	3381
1018	1.60	0.90	0.90	0.56	18.66	17.5	2786	3361
992	1.57	0.90	0.90	0.56	18.87	18	8266	3417
967	1.56	0.89	0.90	0.56	19.26	18.5	4680	3442
945	1.56	0.89	0.90	0.56	19.82	19	3178	3435
922	1.59	0.90	0.90	0.56	20.63	19.5	2210	3387
902	1.62	0.91	0.90	0.56	21.36	20	2472	3356
883	1.67	0.92	0.90	0.56	22.37	20.5	1764	3283
864	1.64	0.91	0.90	0.55	22.57	21	8798	3333
847	1.65	0.92	0.90	0.55	23.21	21.5	2819	3319
830	1.73	0.94	0.90	0.55	24.65	22	1247	3198

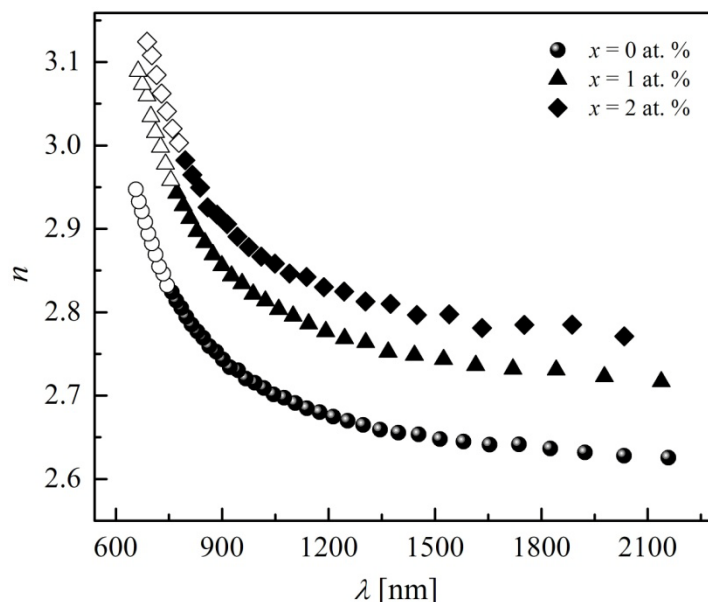
Tabela 4.8. Proračunate vrednosti parametara analize za uzorak filma sa  $x = 1$  at. % Ag

$\lambda_{\tan}$ [nm]	$n_s$	$x_s$	$T_{\max}$	$T_{\min}$	$m_0$	$m$	$d_0$ [nm]	$d$ [nm]
2138	1.62	0.92	0.91	0.55	6.51	6	–	2339
1978	1.75	0.94	0.91	0.55	7.42	6.5	1396	2224
1842	1.63	0.92	0.91	0.55	7.57	7	8371	2347
1720	1.72	0.94	0.91	0.55	8.45	7.5	1434	2251
1615	1.70	0.93	0.91	0.55	8.94	8	2602	2270
1524	1.65	0.92	0.91	0.55	9.26	8.5	3936	2328
1442	1.64	0.92	0.91	0.55	9.77	9	2493	2337
1368	1.64	0.92	0.90	0.54	10.30	9.5	2378	2339
1305	1.63	0.92	0.90	0.54	10.74	10	2929	2363
1245	1.62	0.91	0.90	0.54	11.23	10.5	2553	2371
1192	1.60	0.91	0.90	0.54	11.64	11	3116	2397
1144	1.59	0.90	0.90	0.54	12.09	11.5	2822	2413
1100	1.60	0.90	0.90	0.54	12.62	12	2389	2412
1059	1.58	0.90	0.89	0.53	13.05	12.5	2988	2431
1022	1.58	0.90	0.89	0.53	13.52	13	2698	2440
987	1.55	0.89	0.89	0.53	13.78	13.5	4892	2486
956	1.59	0.90	0.88	0.53	14.43	14	1944	2462
926	1.56	0.90	0.88	0.54	14.70	14.5	4740	2503
899	1.61	0.90	0.88	0.53	15.46	15	1662	2462
874	1.71	0.93	0.88	0.53	16.67	15.5	1048	2359
851	1.73	0.94	0.88	0.53	17.47	16	1592	2324
829	1.86	0.97	0.87	0.52	19.07	16.5	789	2195

Tabela 4.9. Proračunate vrednosti parametara analize za uzorak filma sa  $x = 2$  at. % Ag

$\lambda_{\tan}$ [nm]	$n_s$	$x_s$	$T_{\max}$	$T_{\min}$	$m_0$	$m$	$d_0$ [nm]	$d$ [nm]
2034	1.68	0.93	0.92	0.54	5.67	6	–	2139
1887	1.69	0.93	0.92	0.54	6.15	6.5	2121	2137
1752	1.72	0.94	0.92	0.54	6.72	7	1784	2108
1633	1.68	0.93	0.92	0.54	7.10	7.5	2684	2138
1540	1.65	0.92	0.91	0.54	7.45	8	2866	2173
1449	1.66	0.92	0.91	0.54	7.95	8.5	2024	2163
1375	1.65	0.92	0.91	0.53	8.33	9	2648	2186
1304	1.63	0.91	0.91	0.53	8.70	9.5	2701	2208
1244	1.63	0.91	0.91	0.53	9.12	10	2421	2218
1187	1.60	0.90	0.91	0.53	9.48	10.5	2818	2240
1138	1.60	0.90	0.91	0.53	9.90	11	2415	2248
1090	1.60	0.90	0.90	0.52	10.38	11.5	2109	2241
1049	1.59	0.90	0.90	0.52	10.76	12	2634	2255
1010	1.57	0.90	0.90	0.52	11.11	12.5	2921	2276
975	1.53	0.88	0.90	0.52	11.31	13	5178	2326
943	1.53	0.89	0.90	0.52	11.70	13.5	2590	2335
914	1.60	0.90	0.89	0.52	12.41	14	1423	2283
886	1.67	0.92	0.88	0.52	13.17	14.5	1328	2227
859	1.71	0.93	0.88	0.51	13.94	15	1307	2176
838	1.80	0.96	0.88	0.50	15.07	15.5	900	2081

Proračunate srednje vrednosti debljine filma za  $x = 0, 1, 2$  at. % Ag iznose  $3288 \pm 151$  nm,  $2361 \pm 81$  nm,  $2202 \pm 72$  nm, respektivno. Dobijene vrednosti indeksa prelamanja za uzorke tankog filma prikazane su na slici 4.19 odakle se uočava da  $n$  raste sa porastom koncentracije srebra, kao i da je zavisnost  $n = f(\lambda)$  okarakterisana normalnom disperzijom. Ovakav trend zavisnosti indeksa prelamanja sa udelom srebra zapažen je i kod 3D uzoraka ovog sistema (slika 4.9).



Slika 4.19. Disperzija indeksa prelamanja filma sa  $x = 0, 1, 2$  at. % Ag sistema



Sličan opseg vrednosti indeksa prelamanja kao i oblik zavisnosti  $n$  od talasne dužine zapaža se i kod tankih filmova sastava  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Ag}_x$ ,  $x = 0, 15, 20$  at. % Ag [14]. Povećanje indeksa prelamanja sa sadržajem srebra se najverovatnije može povezati sa porastom broja heteropolarnih veza koje se formiraju na račun homopolarnih prisutnih u strukturnim jedinicama, što doprinosi povećanju efektivne polarizibilnosti materijala [14,113]. Opšte je poznato da je atomski radijus Ag (165 pm) veći u poređenju sa atomskim radijusima Se (103 pm), S (88 pm) i As (114 pm) i da većem atomskom radijusu atoma odgovara veća polarizibilnost i veći je indeks prelamanja [154]. Povećanje indeksa prelamanja sa povećanjem sadržaja srebra zapaženo je i kod tankih filmova sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.3}\text{S}_{0.7})_{100-x}$  [44],  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_{100-x}$  [115],  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Ag}_x$  [14]. Osim toga porast vrednosti  $n$  sa sadržajem metala u amorfnoj matrici zapažen je i kod različitih sistema tankih filmova dopirani bakrom  $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{I}_{7.5})_{100-x}$ ,  $x = 0-15$  at. % Cu [155],  $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$ ,  $x = 0-15$  at. % Cu [149].

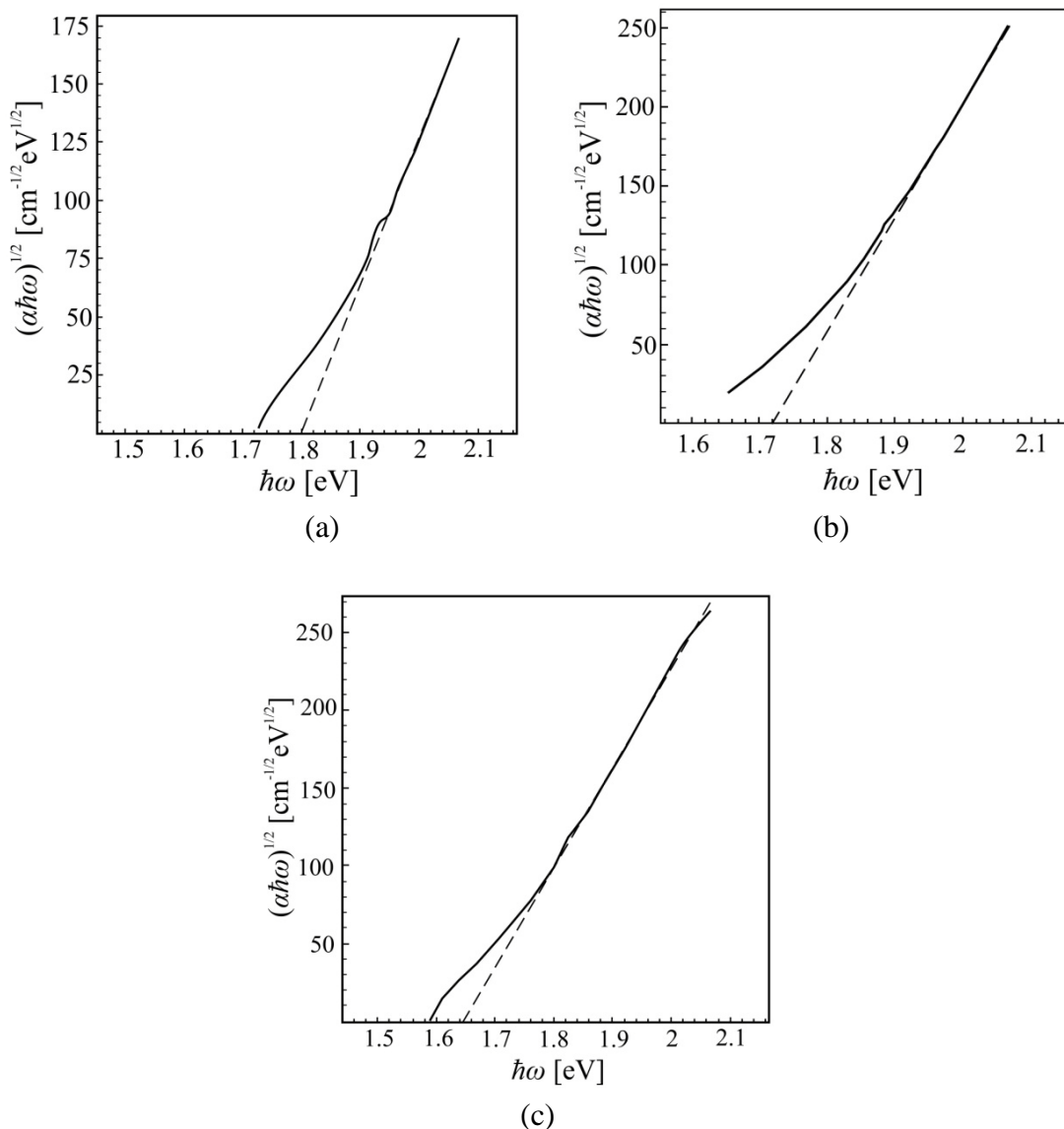
Zapaža se da filmove karakterišu veće vrednosti indeksa prelamanja od analognih balk uzoraka na izmerenim talasnim dužinama. To nije neuobičajeno, budući da je indeks prelamanja veličina koja zavisi od strukture materijala, a ovi rezultati se odnose na sveže preparirane filmove za koje se može očekivati da će tek pri naknadnom termičkom tretmanu dobiti strukturu sličnu strukturi polaznih stakala [7,156].

Ovi rezultati su izuzetno važni, jer ne samo da su pokazali da ispitivani filmovi imaju visoke vrednosti indeksa prelamanja, nego su disperzione krive ovog parametra omogućile da

se ekstrapolacijom odrede njegove vrednosti i za talasne dužine elektromagnetnog zračenja za koje to nije direktno eksperimentalno izmereno, a to je upravo bilo neophodno kako bi se odredili koeficijenti apsorpcije i ekstinkcije materijala u oblasti jake apsorpcije (formula 4.5 i  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ ). Ovo je omogućilo da se proceni vrednost širine zabranjene zone uzoraka. Naime, u oblasti jake apsorpcije, koeficijent apsorpcije, se može predstaviti sledećom relacijom [1]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g^{opt})^m, \quad (4.23)$$

gde je  $h\nu$  energija upadnog fotona,  $B$  Taucov nagib ili parametar neuređenosti,  $E_g$  je širina optičkog procepa, a eksponent  $m$  može uzeti vrednosti  $1/2$  za direktni dozvoljeni prelaz,  $3/2$  za direktni zabranjeni prelaz,  $2$  za indirektni dozvoljeni prelaz i  $3$  za indirektni zabranjeni prelaz, prema kvantno mehaničkim pravilima [1].



Slika 4.20. Funkcionalna zavisnost  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  od  $\hbar\omega$  za (a)  $x = 0$  at. % Ag, (b)  $x = 1$  at. % Ag i (c)  $x = 2$  at. % Ag

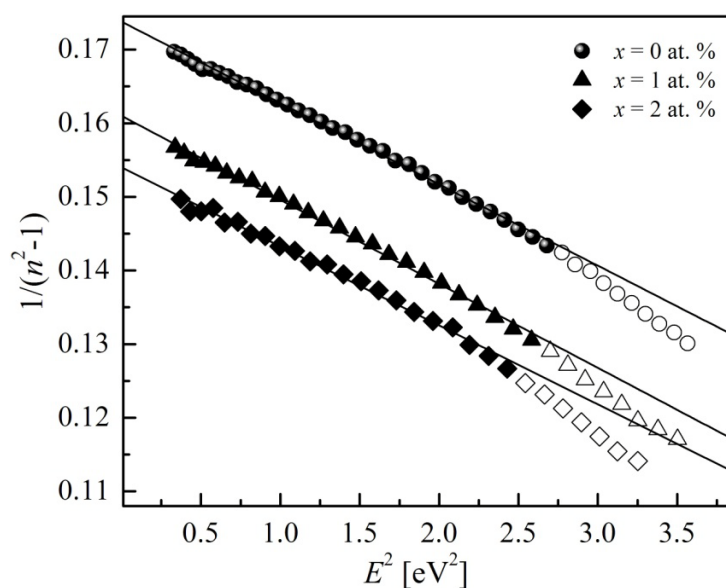
Na slici 4.20 su prikazane odgovarajuće karakteristične krive za analizirane tanke filmove koje pružaju mogućnost da se na osnovu zavisnosti  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ , odredi širina optičkog procepa kao presek pravolinijskog dela krive koja prolazi kroz tačke visokih energija sa x-osom. Ovako dobijene vrednosti su zajedno sa faktorom korelacije  $r$  date u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Određene vrednosti širine optički zabranjene zone  $E_g$ , parametar neuređenosti  $B^{1/2}$  i faktor korelacije  $r$  optičkog procepa

$x$ [at. %]	$E_g$ [eV]	$r$	$B^{1/2}$ [cm eV] <sup>-1/2</sup>
0	1.80 ± 0.01	0.999622	630.2 ± 3.3
1	1.72 ± 0.01	0.999829	717.4 ± 2.0
2	1.65 ± 0.02	0.998619	644.8 ± 4.2

Zapaža se da vrednost optičkog procepa opada sa povećanjem sadržaja srebra u  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  matrici. Isti trend ponašanja  $E_g$  sa udelom Ag i približno slične vrednosti zabeležene su i kod balk uzoraka (tabela 4.1). Na osnovu dobijene vrednosti širine optičkog procepa i prema relaciji 4.23 uzimajući da je  $m = 2$ , izračunate su vrednosti parametra neuređenosti  $B^{1/2}$  i prikazane u tabeli 4.10. Ta vrednost je uzeta pošto se smatra da za većinu amorfni i staklastih poluprovodnika optička apsorpcija nastaje kada je  $m = 2$  [46]. Stepen neuređenosti je povećan kod uzorka sa minimalnim sadržajem srebra.

Ovi eksperimentalni rezultati se svakako mogu analizirati i sa drugačijih aspekata. U novijoj literaturi je praktično neizbežan pristup analize indeksa prelamanja materijala sa stanovišta Wemple–DiDomenico modela, pa je to učinjeno i u ovom radu. Linearnim fitovanjem zavisnosti  $(n^2-1)^{-1} = f(E^2)$  prikazane na slici 4.21 iz nagiba prave i preseka sa apcisonom su određeni parametri energije efektivnog oscilatora  $E_0$ , disperzije energije  $E_d$  i statičkog indeksa prelamanja  $n(0)$  odnosno vrednost indeksa prelamanja za beskonačno veliku talasnu dužinu (tabela 4.11).



Slika 4.21. Zavisnost  $(n^2-1)^{-1} = f(E)^2$  za ispitivane tanke filmove sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , sa  $x = 0, 1, 2$  at. % Ag



Tabela 4.11. Parametri Wemple–DiDomenico disperzione analize za filmove iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$E_0$ [eV]	$E_d$ [eV]	$n(0)$
0	$3.96 \pm 0.02$	$22.81 \pm 0.11$	$2.599 \pm 0.001$
1	$3.75 \pm 0.02$	$23.32 \pm 0.15$	$2.685 \pm 0.002$
2	$3.79 \pm 0.04$	$24.58 \pm 0.26$	$2.737 \pm 0.003$

Fitovanjem zavisnosti prikazane na slici 4.21 eksperimentalnih podataka za ispitivane filmove dobijeni su sledeći analitički izrazi:

$$\begin{aligned}
 1/(n^2 - 1) &= 0.173786 - 0.0110576 E^2 & x = 0 \text{ at. \%} \\
 1/(n^2 - 1) &= 0.160995 - 0.0114182 E^2 & x = 1 \text{ at. \%} \\
 1/(n^2 - 1) &= 0.154019 - 0.0107426 E^2 & x = 2 \text{ at. \%}
 \end{aligned}
 \tag{4.24}$$

Obzirom na mane preparacije filmova metodom pulsne laserske depozicije na koje je ukazano u trećem poglavlju, a odnose se na nemogućnost izbegavanja neravnomerne debljine prepariranog filma naročito kod višekomponentnih sistema, za očekivati je da sama procedura dobijanja rezultira varijacijama u debljini prepariranih filmova što može, manje ili više, da utiče na proračun većine optičkih parametara metodom envelope. Ovo je verovatno imalo uticaja na proračunate vrednosti parametara karakterizacije filmova sistema Ag–As–S–Se koji su dobijeni ovom metodom i koji su ovde izloženi. U literaturi je zapaženo da uvođenje srebra u amorfnu matricu značajno utiče na vrednost  $E_g$ . Naime kod trokomponentnog sistema Ag–As–S vrednost širine optički zabranjene zone se kreće u intervalu od 2.45–2.09 eV sa povećanjem sadržaja srebra [44], a kod Ag–As–Se vrednosti su u opsegu 1.78–1.42 eV [115], dok se kod četvorokomponentnog sastava  $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67-y}Se_y)_{100-x}$ , ( $y = 0, 16.75, 33.5, 50.25$  i  $67$  at. %,  $x = 0-25$  at. %) vrednosti kreću u različitim opsezima 2.17–1.86 eV, 2.01–1.7 eV, 1.86–1.58 eV [15]. Smanjenje vrednosti  $E_g$  sa udelom metala u amorfnoj matrici zabeležen je i kod sistema tankih filmova dopiranih bakrom  $Cu_x(As_{38.5}Se_{54}I_{7.5})_{100-x}$ ,  $x = 0-15$  at. % Cu ( $E_g = 1.9-1.66$  eV) [129],  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ ,  $x = 0-15$  at. % Cu ( $E_g = 1.85-1.64$  eV) [148].

#### 4.3.4. Elipsometrija

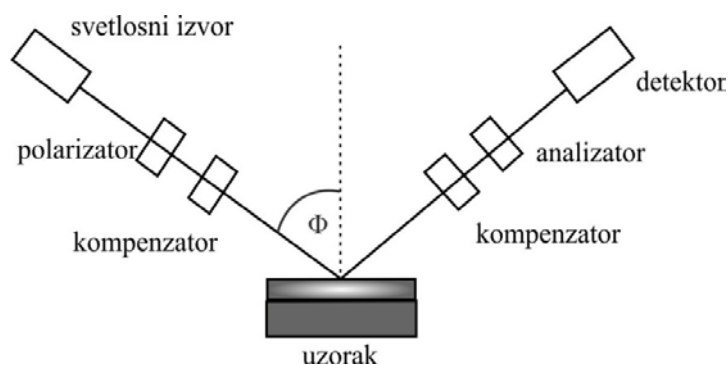
##### a) Opšta geometrija eksperimenta

Elipsometrija je tehnika koja je zasnovana na merenju promene polarizacije svetlosti nakon interakcije sa materijalom. Promenu polarizacije elipsometar meri preko dva parametra, amplitude  $\Psi$  i fazne razlike  $\Delta$ . Dobijeni podaci se dalje analiziraju adekvatnim algoritmima i modelima radi utvrđivanja određenih osobina materijala. Ova eksperimentalna tehnika je naročito pogodna za određivanje debljine filma i indeksa prelamanja. Pored ovoga, može da posluži za određivanje i drugih karakteristika materijala kao što su poroznost, sastav,

kristaličnost i druge fizičke osobine vezane za promenu osobina materijala usled interakcije sa svetlošću. Elipsometrija je dosta fleksibilna tehnika po pitanju vrste materijala koje mogu da se ispituju. Kao uzorci mogu se tretirati dielektrici, poluprovodnički materijali, superprovodnici, organski materijali, kompozitni materijali i biološki premazi.

Postoje različite vrste elipsometrijskih tehnika, a izdvajaju se spektralna elipsometrija i „multiple angle of incidence” elipsometrija [157]. Elipsometrijske metode kao brze i nedestruktivne tehnike za ispitivanje tankih filmova su izuzetno osetljive na prisustvo površinskih inkluzija (ili nepravilnosti) i obezbeđuju visok stepen tačnosti u određivanju indeksa prelamanja i debljine slojeva filma.

Uređaji na kojem se vrše elipsometrijska merenja se konstruišu u različitim optičkim konfiguracijama. Osnovni elementi elipsometra su svetlosni izvor, polarizator, deo na kojem se postavlja uzorak i analizator. Ovakva opšta geometrija se može usložnjavati, na primer elipsometar sa rotirajućim analizatorom ima i kompenzatore, rotirajuće kompenzatore i fazne modulatore. Princip rada elipsometra prikazan je na slici 4.22. Snop bele svetlosti usmeri se na polarizator i po izlasku biva eliptično polarizovan i takav potom pada na uzorak smešten na posebnom nosaču. Reflektovana svetlost sa uzorka prolazi kroz analizator i dolazi na detektor [158].



Slika 4.22. Šematski prikaz rada elipsometra

Na slici 4.23 ilustrovan je vektor električnog polja pre i nakon refleksije sa površine ispitivanog uzorka. Stanje polarizacije upadnog i reflektovanog elektromagnetnog talasa (EM) opisano je polarizacijom u pravcu p i s koordinata u zavisnosti od pravca oscilovanja. Vektor električnog polja polarizovane svetlosti  $\mathbf{E}$  može se razložiti na dve komponente  $\mathbf{E}_{ip}$  i  $\mathbf{E}_{is}$  koje osciluju u dve uzajamno normalne ravni. Komponenta  $\mathbf{E}_{ip}$  odnosi se na p koordinatu polarizacije koja je paralelna sa upadnom ravni, a  $\mathbf{E}_{is}$  odnosi se na s koordinatu polarizacije talasa koja je normalna na upadnu ravan. Interakcija polarizovane svetlosti sa uzorkom dovodi do promene i faze i amplitude komponenti vektora električnog polja. Kao rezultat slaganja dve uzajamno normalne oscilacije sa istom frekvencijom i razlikom u fazi i amplitudi dobija se eliptična oscilacija čiji vrh rezultujućeg vektora opisuje helikoidu, a projekcija na ortogonalnu ravan u odnosu na pravac prostiranja oscilacija predstavlja elipsu. Nakon refleksije svetlosnog talasa obe polarizacione koordinate pokazuju promene u amplitudi i fazi. Različite promene po amplitudi i fazi p- i s-polarizacije iskazane su preko dva ugla  $\Psi$  i  $\Delta$  koje elipsometar meri. Parametri  $\Psi$  i  $\Delta$  povezani su sa fizičkim svojstvima ispitivanog uzorka. Ukoliko je struktura uzorka jednostavna,  $\Psi$  je okarakterisano indeksom

prelamanja  $n$ , a  $\Delta$  koeficijentom ekstinkcije  $k$ . U tom slučaju ova dva optička parametra mogu se direktno odrediti iz elipsometrijskih merenja primenom Fresnelovih jednačina [125,158], preko Fresnelovih koeficijenata refleksije  $r_p$  i  $r_s$  za p- i s-polarizovan talas respektivno [159,160]:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}, \quad (4.25)$$

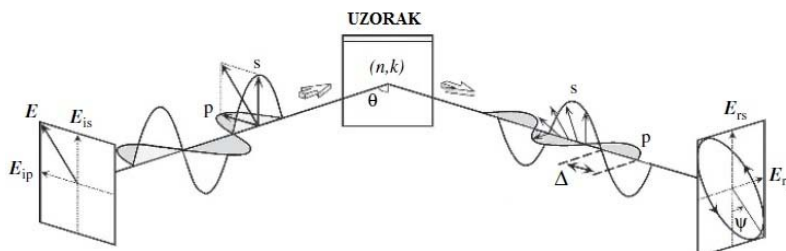
gde se oznaka  $r$  u indeksu odnosi na reflektovani talas, a  $i$  na upadni talas. U tom slučaju definiše se veličina:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right). \quad (4.26)$$

Fazna razlika  $\Delta$  data je kao:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}, \quad (4.27)$$

gde su  $\delta_{rp}$  i  $\delta_{rs}$  faze reflektovanog p- i s- talasa respektivno.



Slika 4.23. Vektor električnog polja polarizovane svetlosti  $E$  sa komponentama  $E_{ip}$ ,  $E_{is}$ ,  $E_{rp}$ ,  $E_{rs}$ ; preuzeto iz [125]

#### b) Osnovni teorijski principi

U literaturi je pokazano da se mnogi amorfni materijali uspešno ispituju tehnikom spektroskopske elipsometrije (SE). Međutim, problem na koji se nailazi je u odabiru adekvatnog disperzionog modela koji će opisati optičke konstante. Primera radi, Sellmeier model se može koristiti za određivanje optičkih konstanti ukoliko je širina optički zabranjene zone amornog materijala značajno veća od najveće moguće energije primenjenog svetlosnog izvora u eksperimentu. Ukoliko  $E_g$  leži u ispitivanom spektralnom opsegu samog elipsometra, tada je Sellmeier model neadekvatan [161] i primenjuju se drugi modeli.

Opšte je poznato da je Tauc-Lorentz (TL) model najpogodniji za opisivanje optičkih funkcija amornih materijala i interpretaciju SE rezultata. Jellison i Modine razvili su ovaj

model 1996. godine [123,124] koristeći Tauc–ov disperzioni model gustine stanja i Lorentz–ov oscilator. Prema ovome kompleksna dielektrična permitivnost  $\varepsilon_{TL}$  je:

$$\varepsilon_{TL} = \varepsilon_{1TL} + i \cdot \varepsilon_{2TL} = \varepsilon_{1TL} + i \cdot (\varepsilon_{2T} \times \varepsilon_{2L}), \quad (4.28)$$

gde je  $\varepsilon_{1TL}$  realni deo, a  $\varepsilon_{2TL}$  imaginarni deo kompleksne dielektrične permitivnosti koji se dobija množenjem imaginarnih delova Tauc–ove dielektrične funkcije  $\varepsilon_{2T}$  [162] sa Lorentz–ovom  $\varepsilon_{2L}$  [163].

Realni deo dielektrične permitivnosti je prema Tauc–Lorentz modelu  $\varepsilon_{1TL}$ , sada u oznaci  $\varepsilon_I$ , dat preko sledeće relacije [123,124]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_I = & \varepsilon_I(\infty) + \frac{A \cdot C \cdot a_{\ln}}{2 \cdot \pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha \cdot E_0} \cdot \ln \left[ \frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha \cdot E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha \cdot E_g} \right] \\ & - \frac{A}{\pi} \cdot \frac{a_{\tan}}{\zeta^4 \cdot E_0} \left[ \pi - \arctan \left( \frac{2 \cdot E_g + \alpha}{C} \right) + \arctan \left( \frac{\alpha - 2 \cdot E_g}{C} \right) \right] \\ & + 2 \frac{A \cdot E_0 \cdot E_g \cdot (E^2 - \gamma^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot \alpha} \cdot \left[ \pi + 2 \arctan \left( 2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\ & - \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E^2 + E_g^2)}{\pi \cdot \zeta^4 \cdot E} \cdot \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + \frac{2 \cdot A \cdot E_0 \cdot C}{\pi \cdot \zeta^4} \cdot E_g \cdot \ln \left[ \frac{|E - E_g| \cdot (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 \cdot C^2}} \right], \end{aligned} \quad (4.29)$$

gde su:

$$a_{\ln} = (E_g^2 - E_0^2) \cdot E^2 + E_g^2 \cdot C^2 - E_0^2 \cdot (E_0^2 + 3 \cdot E_g^2),$$

$$a_{\tan} = (E^2 - E_0^2) \cdot (E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 \cdot C^2,$$

$$\alpha = \sqrt{4 \cdot E_0^2 - C^2},$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2 / 2},$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 \cdot C^2 / 4,$$

Navedeni parametri ( $A$ ,  $C$ ,  $E_0$ ,  $E_g$  i  $\varepsilon_I(\infty)$ ) se dobijaju fitovanjem koristeći Tauc–Lorentz model. Amplituda  $A$  odnosi se na jačinu apsorpcionog pika dielektrične konstante (jačina oscilatora), dok je parametar  $C$  zapravo puna širina na polovini visine apsorpcionog pika (*eng. full width half maximum, FWHM*) ili širina oscilatora.  $E_0$  je maksimalna vrednost apsorpcionog pika,  $E_g$  je širina optički zabranjene zone, a  $\varepsilon_I(\infty)$  je dielektrična konstanta pri visokim frekvencijama.

Imaginarni deo dielektrične permitivnosti  $\varepsilon_2$  u Tauc–Lorentz modelu ( $\varepsilon_{2TL}$ ) je sledećeg oblika [123,124]:

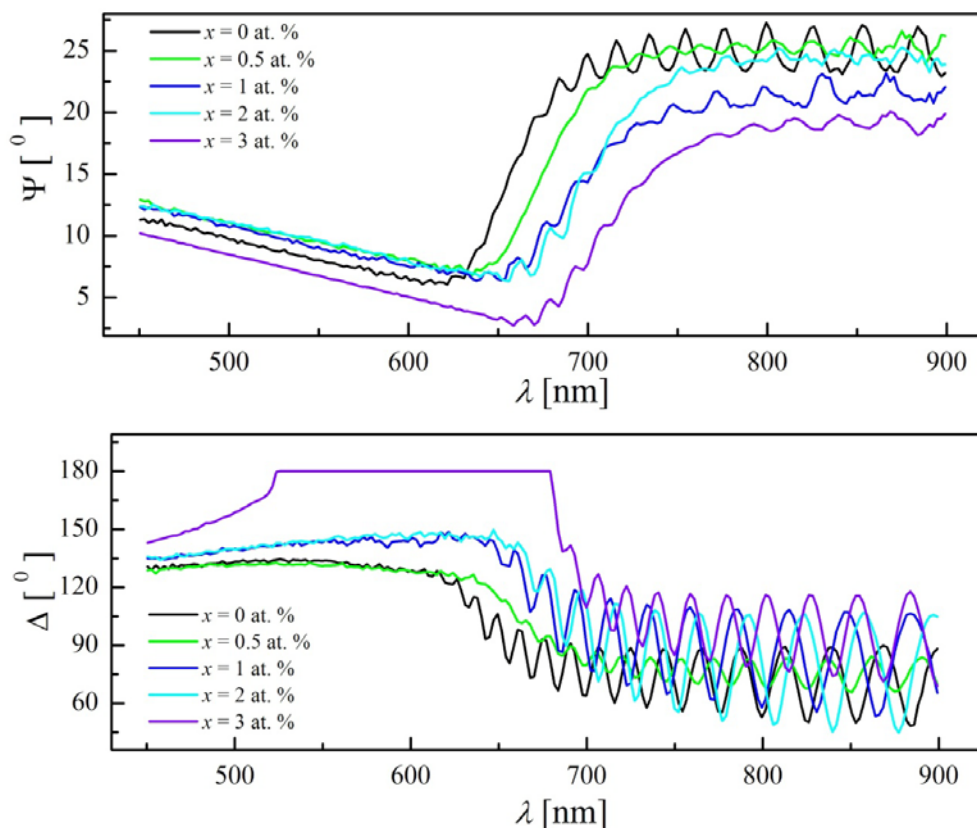
$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E}, \quad E > E_g \quad (4.30a)$$

$$\varepsilon_2(E) = 0, \quad E \leq E_g \quad (4.30b)$$

c) Eksperimentalni rezultati

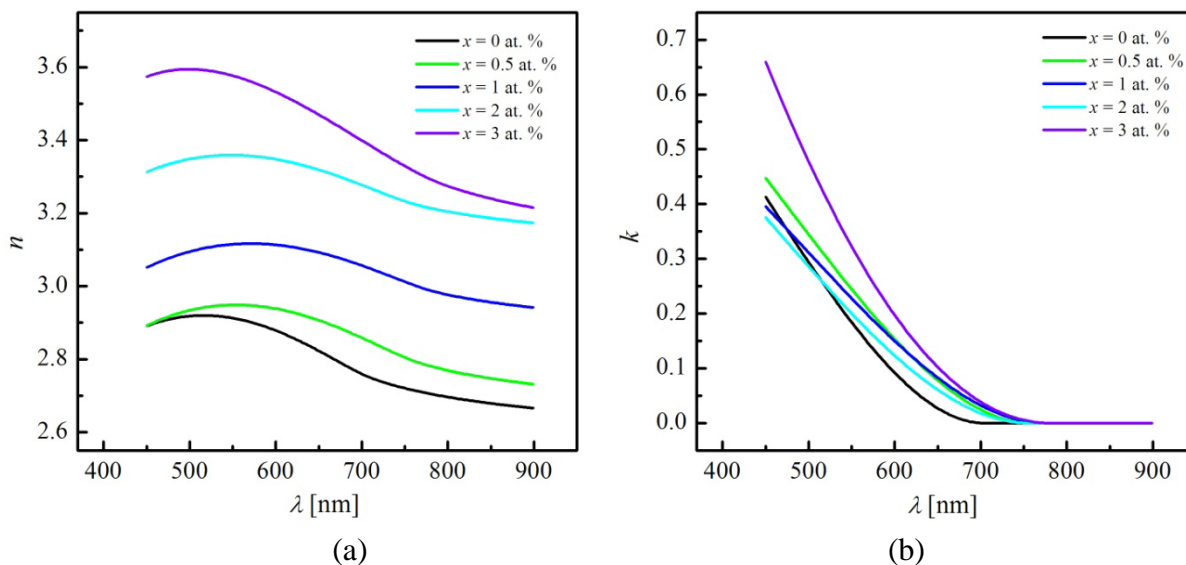
Elipsometrijska merenja tankih filmova tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 3$  at. % Ag izvršena su na spektroskopskom elipsometru SpecEL2000–VIA sa rotirajućim analizatorom u opsegu talasnih dužina 450 – 900 nm. Upadni ugao svetlosnog snopa iznosio je  $70^\circ$ . Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi. Kao svetlosni izvor zračenja upotrebljena je ksenonska lampa.

Na slici 4.24. prikazana je disperziona zavisnost izmerenih elipsometrijskih uglova  $\Psi$  i  $\Delta$  ispitivanih tankih filmova. Jasno se mogu uočiti dva dela spektra: jedan u opsegu od 620 nm – 950 nm koji pokazuje karakteristične interferencione minimume i maksimume ispitivanih filmova u delu elektromagnetnog spektra gde su uzorci transparentni, i drugi region za vrednosti  $\lambda < 620$  nm, gde je ispoljena apsorpcija. Od značaja je napomenuti da kako je za supstrat prepariranih filmova korišćeno mikroskopsko staklo, a ne silicijum (*eng. silicon*), ovo je uticalo na bolju interpretaciju rezultata dobijenih elipsometrijskim merenjima.

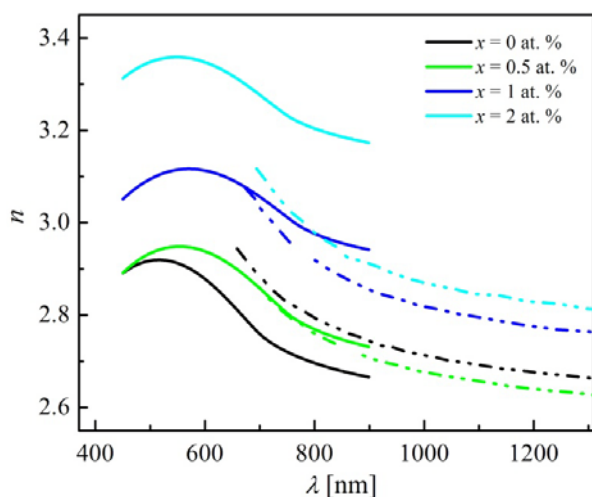


Slika 4.24. Spektri elipsometrijskih uglova  $\Psi$  i  $\Delta$  tankih filmova tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 3$  at. % Ag

Promena indeksa prelamanja ispitivanih tankih filmova iz četvorokomponentnog halkogenidnog sistema je prikazana na slici 4.25.a. Može se zapaziti da vrednosti indeksa prelamanja opadaju sa porastom talasne dužine, a rastu sa sadržajem srebra u uzorku. Disperzija koeficijenta ekstinkcije prikazana je na slici 4.25.b. Za svaki sastav se vidi da ovaj parametar menja svoje vrednosti shodno intervalu u kojem uzorak ispoljava veliku apsorpciju ( $\lambda < 620$  nm), odnosno gde je transparentan, ( $\lambda > 620$  nm,  $k \rightarrow 0$ ), dok sa sadržajem Ag ima tendenciju da se pomera ka većim talasnim dužinama. Kao što je na početku istaknuto ova dva optička parametra mogu se odrediti iz elipsometrijskih merenja primenom Fresnelovih jednačina.



Slika 4.25. Zavisnost indeksa prelamanja (a) i koeficijenta ekstinkcije (b) od talasne dužine upadnog zračenja za ispitivane tanke filmove tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 3$  at. % Ag



Slika 4.26. Uporedni prikaz disperzija indeksa prelamanja uzoraka tankog filma dobijeni metodom elipsometrije i envelope

Uporedni prikaz krivih disperzije indeksa prelamanja dobijene metodom envelope (poglavlje 4.3.3) i metodom elipsometrije dat je na slici 4.26. Punom linijom predstavljeni su rezultati dobijeni elipsometrijom, a isprekidanom su rezultati metodom envelope. Obzirom da su vrednosti  $n$  dobijene dvema različitim eksperimentalnim tehnikama koje su zahtevale različiti pristup, relativno mala odstupanja se uočavaju u delovima talasnih dužina koje se preklapaju. Primera radi na  $\lambda = 800$  nm procenjena razlika u vrednostima  $n$  je oko 0.1–0.2. Kod uzorka sa  $x = 1$  at. % Ag ta razlika je najmanje izražena, dok je kod uzorka sa  $x = 2$  at. % Ag razlika najveća ( $\sim 0.2$ ).

Iako se pokazalo da metodom envelope uzorak sa  $x = 0.5$  at. % Ag ne može najadekvatnije da se obradi, poređenje sa elipsometrijskim merenjima pokazuje najbolje slaganje.

Optička analiza uzoraka tankih filmova može se analizirati preko više modela. Neki od njih su Bruggeman (BEMA) model i Tauc–Lorentz (TL) model. Bruggeman model ima takav pristup da uzima u razmatranje moguće strukturne jedinice koje čine materijal. Usled složenosti ispitivanog četvorokomponentnog sistema broj mogućih strukturnih jedinica koje ga čine se povećava, stoga je nemoguće sa velikom tačnošću poznavati ih i iz tog razloga ova metoda nije mogla biti upotrebljena.

U daljoj interpretaciji eksperimentalnih rezultata izvršena je analiza primenom Tauc–Lorentz modela koji uzima u obzir međuzonsku apsorpciju. Primenom TL modela na ispitivane tanke filmove dobijeni parametri koji figurišu u relaciji (4.29) prikazani su u tabeli 4.12.

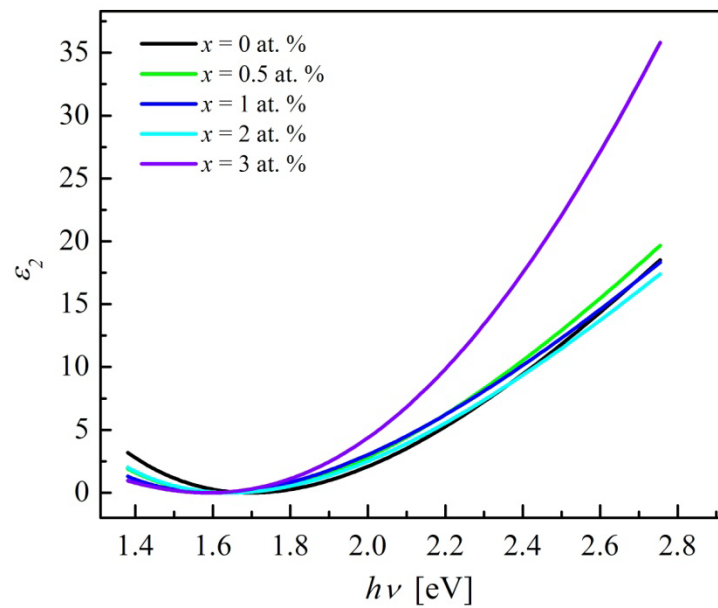
Tabela 4.12. Parametri Tauc–Lorentz modela na ispitivanim filmovima tipa



$x$ [at. %]	$d$ [nm]	$A$ [eV]	$E_0$ [eV]	$C$ [eV]	$\varepsilon_I(\infty)$	$E_g$ [eV]
0	1905	201.60	2.30	10.09	1.89	1.70
0.5	1695	215.19	2.61	13.00	1.83	1.64
1	1627	196.46	2.32	11.94	2.24	1.60
2	1576	251.06	1.73	10.94	2.60	1.64
3	1479	177.65	4.31	8.72	1.61	1.59

Debljina uzoraka koja je izračunata ovom metodom je manja u odnosu na vrednosti koje su procenjene metodom envelope (poglavlje 4.3.3). Razlika u procenjenim vrednostima debljina tankih filmova nije neuobičajena, jer su procenjivane različitim tehnikama koje podrazumevaju posebne pristupe.

Na način kako je prema TL modelu uveden parametar  $\varepsilon_I(\infty)$ , uobičajeno je da je njegova vrednost jednaka jedinici, mada može imati i veće vrednosti ukoliko postoji značajniji optički prelaz na energijama većim od onih talasnih dužina koje su upotrebljene u elipsometru [161]. Vrednost parametra  $A$  se različito menja u ispitivanim sastavima i verovatno je posledica inkorporacije težih atoma srebra koji opet dovode do smanjenja energije veze u matrici stakla. Dobijene vrednosti amplitude su istog reda veličine kao u literaturi. Naime, zapaženo je na primeru sistema  $As_{33}S_{67-x}Se_x$  da amplituda  $A$  opada sa povećanjem sadržaja Se i to kod dvokomponentnog sistema amplituda  $A$  se kreće u opsegu od 258 eV za  $As_{33}S_{67}$  pa do 176 eV za  $As_{33}Se_{67}$ , a kod  $As_{33}S_{50}Se_{17}$ ,  $As_{33}S_{33.5}Se_{33.5}$ ,  $As_{33}S_{17}Se_{50}$  iznosi 215 eV, 207 eV i 192 eV, respektivno [133]. Trend ponašanja parametra  $E_0$  i  $C$  je sličan. Parametar  $C$  se odnosi na elektronska stanja u valentnoj i provodnoj zoni i stoga može biti podložan uticaju različitih dužina veza, kao i uglova između veza sa dodatkom srebra [133]. Širina optički zabranjene zone ima tendenciju pada sa sadržajem srebra, kreće se u opsegu od 1.70 eV do 1.59 eV. U poređenju sa prethodno dobijenim rezultatima metodom envelope (tabela 4.10), može se reći da su ovi rezultati bliski. Odstupanja  $\sim 0.10$  eV su kod uzoraka  $x = 0, 1$  at. % Ag, dok se kod stakla sa  $x = 2$  at. % Ag vrednosti podudaraju.



Slika 4.27. Imaginarni deo dielektrične permitivnosti  $\varepsilon_2$  za ispitivane tanke filmove tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 3$  at. % Ag

Na osnovu dobijenih parametara fita (tabela 4.12) izračunat je imaginarni deo dielektrične permitivnosti ispitivanih filmova prema relaciji (4.30a), dok je grafički prikaz zavisnosti od energije upadnog zračenja dat na slici 4.27. Može se zapaziti da dobro korespondira sa promenom indeksa prelamanja. Pozitivne vrednosti  $\varepsilon_2$  koje se javljaju u regionu ispod vrednosti širine optički zabranjene zone mogu biti posledica mehanizama koji su eksplicitno izostavljeni u TL modelu kao što su apsorpcija u Urbahovom delu i vibracione apsorpcije u infracrvenom delu elektromagnetnog spektra [133,161,164].

#### 4.4. Nelinearni efekti u 3D i 2D materijalima

Nelinearni efekti se ispoljavaju kada materijal pokazuje nelinearnu zavisnost od jačine električnog polja [165]. Sa porastom intenziteta elektromagnetnog polja dolazi do nelinearnog odziva u materijalu i tada zavisnost između električne polarizacije  $P(t)$  i primenjenog električnog polja  $E$  nije linearna nego je izražena kao:

$$P(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots], \quad (4.31)$$

gde je  $\chi^{(1)}$  linearna komponenta tenzora električne susceptibilnosti,  $\chi^{(2)}$  i  $\chi^{(3)}$  nelinearne komponente tenzora susceptibilnosti drugog i trećeg reda, a  $\varepsilon_0$  permitivnost u vakuumu. Nelinearni efekti se javljaju u amorfim halkogenidnim materijalima prilikom njihove izloženosti jakom intenzitetu svetlosti. Ispitivanje nelinearnih optičkih osobina je od značaja zbog mogućnosti primene halkogenidnih materijala u specifičnim uređajima, a u širokom spektralnom intervalu.



Doprinos nelinearnim efektima mogu dati različiti procesi kao što su: elektronski procesi, orijentacija molekula u električnom polju, termički procesi, elektrostrikcija i drugo. Elektronski procesi nastaju usled nelinearnog odziva vezanih elektrona na primenjeno elektromagnetno polje. Doprinos ovog procesa nije naročito velik, ali se smatra značajnim jer je prisutno u svim dielektričnim materijalima. Nelinearnosti koje se ispoljavaju usled orijentacije molekula u električnom polju, karakteristične su za tečnosti anizotropnih molekula koje poseduju velike vrednosti  $n_2$ . Poreklo ove nelinearnosti jeste tendencija molekula da se poravnaju u električnom polju. Termički procesi mogu dovesti do neželjenih nelinearnih efekata, jer dolazi do dodatnog zagrevanja prilikom prolaska svetlosti kroz materijal. Na ovaj način dolazi do apsorpcije dela upadne svetlosti (laser) od strane materijala pa dodatno zagrevanje može uticati na promenu indeksa prelamanja. Elektrostrikcija se odnosi na tendenciju materijala da bude kompresovan u prisustvu električnog polja [165].

Postoje eksperimentalne metode kojima se može ispitati optička nelinearnost željenog materijala kao što su  $Z$ -sken metoda, *four-wave mixing*, generisanje optički trećeg harmonika, itd. U literaturi se sreće i niz teorijskih modela putem kojih se mogu izračunati traženi parametri, a neki od njih su dati od strane Boling-a [166], Fournier i Snitzer-a [167], Tichý i Tichá [168]. Linearna susceptibilnost  $\chi^{(1)}$  izotropnog medijuma prema autorima Tichý i Tichá može se povezati sa linearnim indeksom prelamanja  $n$  na sledeći način [168]:

$$\chi^{(1)} = (n^2 - 1) / 4\pi. \quad (4.32)$$

Ova veličina se može dovesti u vezu i sa parametrima iz Wemple–DiDomenico modela (relacija 4.12), na taj način da se može napisati sledeća relacija:

$$\chi^{(1)} = E_0 E_d / 4\pi(E_0^2 - (\hbar\omega)^2). \quad (4.33)$$

Posmatrajući granični slučaj kada  $\hbar\omega \rightarrow 0$ , sledi da je:

$$\chi^{(1)} = E_d / E_0 4\pi. \quad (4.34)$$

Veza između linearnog indeksa prelamanja  $n$  i nelinearnog indeksa prelamanja  $n_2$  se može izraziti na sledeći način [169]:

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle, \quad (4.35)$$

gde je statički indeks prelamanja  $n_0 \gg n_2$  i nezavisan od intenziteta svetlosti, dok  $n_2$  zavisi od intenziteta svetlosti, a  $\langle E^2 \rangle$  je srednja kvadratna vrednost intenziteta električnog polja.

Pored toga, na jačinu nelinearnosti utiče kovalentni i jonski udeo hemijskih veza. Za kristale sa centrom simetrije i optički izotropna stakla je drugi stepen susceptibilnosti  $\chi^{(2)} = 0$ , pa je najniži stepen nelinearnosti  $\chi^{(3)}$  [170]. Preovladava stav da treći stepen susceptibilnost koji daje doprinos nelinearnom indeksu prelamanja i nelinearnom koeficijentu apsorpcije, potiče od elektronskih efekata [7]. U staklastim materijalima parametar  $\chi^{(3)}$  ima

najdominantniju ulogu i nastaje pobuđivanjem u transparentnoj oblasti frekvencija ispod širine optički zabranjene zone [171]. Njegova vrednost se može odrediti koristeći Milerovo pravilo [168,169,172] naročito za vidljiv i bliski deo infracrvenog dela elektromagnetnog spektra. Za oblast koji je mnogo dalje od rezonancije važi da je:

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)})^4, \quad (4.36)$$

gde je  $\chi^{(1)}$  dato relacijom (4.33). Prema Tichý i Tichá, za  $\hbar\omega \rightarrow 0$  sledi da je treći stepen susceptibilnosti (u esu jedinicama) halkogenidnih stakala definisana sa [168]:

$$\chi^{(3)} = \frac{A(n_0^2 - 1)^4}{(4\pi)^4}, \quad (4.37)$$

gde je  $n_0$  statični indeks prelamanja. Vrednost konstante  $A$  je određena na osnovu 97 eksperimentalno dobijenih vrednosti [168] i iznosi  $A \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$  esu. Vrednost nelinearnog indeksa prelamanja (u esu jedinicama) je data kao:

$$n_2 = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_0}. \quad (4.38)$$

Prethodno opisan pristup iskorišćen je u analizi nelinearnih karakteristika ispitivanih 3D i 2D halkogendidnih materijala iz sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 12$  at. % Ag u ovoj tezi. Proračuni nelinearnog indeksa prelamanja ( $n_2$ ) i trećeg reda susceptibilnosti ( $\chi^{(3)}$ ) urađeni su koristeći dva modela: prema Tichý i Tichá i prema Fournier i Snitzer. Kod prvog pristupa izračunate vrednosti parametara  $\chi^{(3)}$  i  $n_2$  za ispitivana halkogenidna stakla date su u tabeli 4.13, dok su vrednosti za tanke filmove date u tabeli 4.14. Proračun je rađen prema relacijama (4.37) i (4.38), a vrednosti za  $n_0$  su uzete iz tabela 4.5 i 4.11 za balk i tanke filmove, respektivno. Očigledno je da vrednost nelinearnog parametra  $\chi^{(3)}$  raste sa sadržajem srebra u amorfnoj As–S–Se matrici, kao i da  $n_2$  prati isti trend sa sadržajem srebra što je i očekivano obzirom na korelaciju u izrazu (4.38). Veća vrednost  $n_2$  je u skladu sa Moss–ovim pravilom ( $n_2 \approx 1/E_g^4$ ) [173], a objašnjava se kao posledica smanjenja optičkog procepa sa uvođenjem srebra koje može povećati obrazovanje različitih defektnih stanja u procepu. Visok stepen nelinearnosti govori u prilog širokih mogućnosti primene ispitivanih 3D i 2D halkogenidnih sastava, a pre svega u prekidačkim uređajima, kao i u optički integrisanim kolima.

Tabela 4.13. Vrednosti parametara  $\chi^{(3)}$  i  $n_2$  za halkogenidna stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\chi^{(3)}$ [esu]	$n_2$ [esu]	$\chi^{(3)}$ [ $m^2/W$ ]	$n_2$ [ $m^2/W$ ]
0	$6.56 \cdot 10^{-12}$	$9.64 \cdot 10^{-11}$	$9.18 \cdot 10^{-20}$	$1.35 \cdot 10^{-18}$
0.5	$7.94 \cdot 10^{-12}$	$1.14 \cdot 10^{-10}$	$1.11 \cdot 10^{-19}$	$1.60 \cdot 10^{-18}$
1	$8.51 \cdot 10^{-12}$	$1.22 \cdot 10^{-10}$	$1.19 \cdot 10^{-19}$	$1.70 \cdot 10^{-18}$
2	$8.58 \cdot 10^{-12}$	$1.23 \cdot 10^{-10}$	$1.20 \cdot 10^{-19}$	$1.72 \cdot 10^{-18}$
3	$9.15 \cdot 10^{-12}$	$1.30 \cdot 10^{-10}$	$1.28 \cdot 10^{-19}$	$1.82 \cdot 10^{-18}$
4	$9.92 \cdot 10^{-12}$	$1.40 \cdot 10^{-10}$	$1.39 \cdot 10^{-19}$	$1.95 \cdot 10^{-18}$
5	$9.61 \cdot 10^{-12}$	$1.36 \cdot 10^{-10}$	$1.35 \cdot 10^{-19}$	$1.90 \cdot 10^{-18}$
12	$1.16 \cdot 10^{-11}$	$1.61 \cdot 10^{-10}$	$1.63 \cdot 10^{-19}$	$2.25 \cdot 10^{-18}$

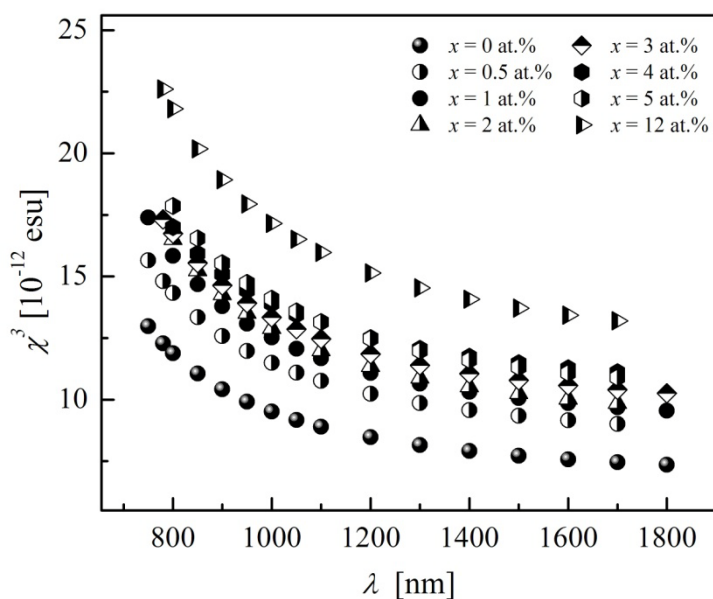
Tabela 4.14. Vrednosti parametara  $\chi^{(3)}$  i  $n_2$  za tanke filmove tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\chi^{(3)}$ [esu]	$n_2$ [esu]	$\chi^{(3)}$ [ $m^2/W$ ]	$n_2$ [ $m^2/W$ ]
0	$7.49 \cdot 10^{-12}$	$1.09 \cdot 10^{-10}$	$1.05 \cdot 10^{-19}$	$1.52 \cdot 10^{-18}$
1	$1.02 \cdot 10^{-11}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	$1.42 \cdot 10^{-19}$	$1.99 \cdot 10^{-18}$
2	$1.21 \cdot 10^{-11}$	$1.67 \cdot 10^{-10}$	$1.70 \cdot 10^{-19}$	$2.34 \cdot 10^{-18}$

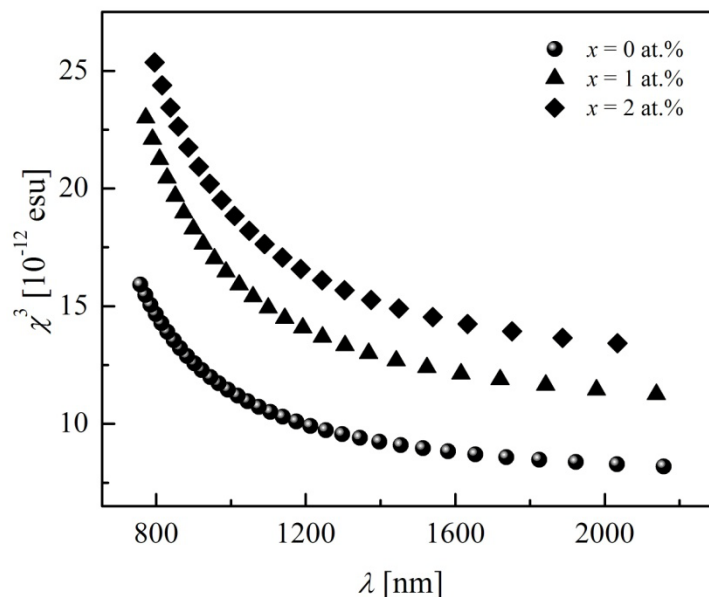
U tabelama su date vrednosti parametara nelinearnosti izraženih u gausovim jedinicama preračunate u SI sistem na sledeći način [174]:

$$\chi^{(3)}[m^2/W] = 1.4 \cdot 10^{-8} \chi^{(3)}[esu]. \quad (4.39)$$

Na slici 4.28 je prikazana zavisnost  $\chi^{(3)} = f(\lambda)$  za 3D uzorke, dok je za 2D prezentovano na slici 4.29. Kao što se može zapaziti, vrednosti parametara  $\chi^{(3)}$  se kreću u intervalu od  $9.18 \cdot 10^{-20} m^2/W$  za  $x = 0$  at. % Ag do  $1.63 \cdot 10^{-19} m^2/W$  za staklo sa  $x = 12$  at. % Ag, što odgovara redu veličina koju su dobijali i drugi autori za slične sisteme [175].



Slika 4.28. Spektralna zavisnost  $\chi^{(3)}$  za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 12$  at. % Ag



Slika 4.29. Spektralna zavisnost  $\chi^{(3)}$  za tanke filmove tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 2$  at. % Ag

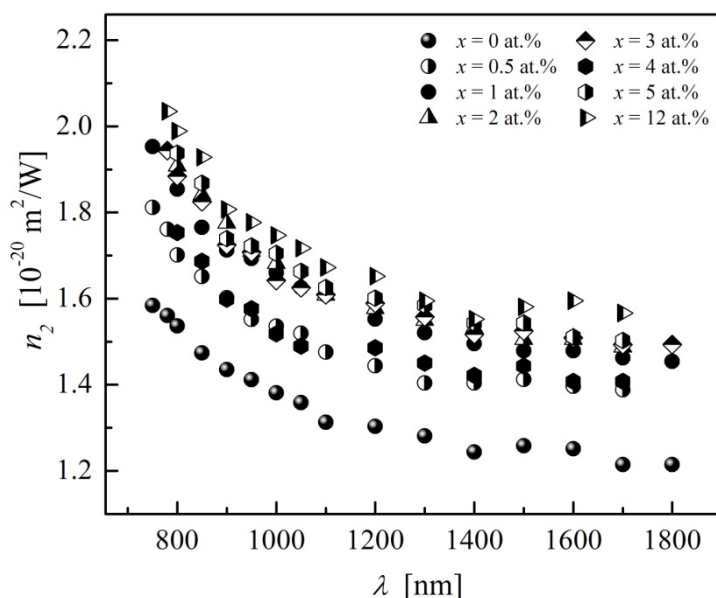
Pretpostavka je da polarizovani atomi sa *lone pair* elektronima (halkogeni atomi) utiču na  $\chi^{(3)}$ , kao i teži atomi Ag koji se lako polarizuju, odnosno da dodatak srebra utiče na matricu tako što pospešuje polimerizaciju i jačinu veze u amorfnoj matrici [175]. Budući da veličina  $\chi^{(3)}$  povezuje linearni i nelinearni indeks prelamanja (relacija 4.38), povećanje  $n$  i  $n_2$  (tabela 4.13) sa porastom sadržaja srebra, se može pripisati činjenici da se teži atomi srebra lakše polarizuju i kao rezultat toga optička gustina ovih materijala se povećava [131]. Međutim, pokazano je da polarizacija atoma sa *lone pair* elektronima nije jedini odlučujući parametar za nelinearne osobine halkogenidnih stakala [176]. Naime, eksperimentalno je pokazano da je homogenizacija i formiranje visoko polimerizovane kovalentne strukture osnovne amorfne matrice takođe važno i doprinosi vrednosti  $\chi^{(3)}$  [171].

Tendencija porasta vrednost nelinearnog indeksa prelamanja sa sadržajem srebra može se pripisati i većem radijusu atoma srebra ( $r(\text{Ag}) = 165$  pm,  $r(\text{As}) = 114$  pm,  $r(\text{S}) = 88$  pm,  $r(\text{Se}) = 103$  pm) koji takođe ima i veću zapreminsku masu tj. gustinu u odnosu na preostale konstituente u staklu ( $\rho(\text{Ag}) = 10.5$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho(\text{As}) = 5.75$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho(\text{S}) = 2.07$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho(\text{Se}) = 4.80$  g/cm<sup>3</sup> respektivno), čime staklo postaje više kompaktnije kao što je i naglašeno u drugom poglavlju (tabela 2.1). Osim toga, povećanje nelinearnog indeksa prelamanja sa sadržajem srebra je i očekivano s obzirom da je isti trend konstatovan i kod linearnog indeksa prelamanja. U ispitivanom sistemu 3D sastava vrednosti  $n_2$  se kreću u opsegu od  $9.64 \cdot 10^{-11}$  esu za sastav bez srebra do  $1.61 \cdot 10^{-10}$  esu za staklo sa maksimalnim udelom srebra. U literaturi je istaknuto povećanje  $n_2$  sa porastom sadržaja srebra kod balk uzoraka sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$ , za  $x = 0-22$  at. % Ag, konkretno taj porast je u opsegu  $0.78 \cdot 10^{-10} - 1.97 \cdot 10^{-10}$  esu na  $\lambda = 1.55$   $\mu\text{m}$  [130]. Kod četvorokomponentnih sastava tankih filmova sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67-y}\text{Se}_y)_{100-x}$ , ( $y = 0, 16.75, 33.5, 50.25$  i  $67$  at. %,  $x = 0-25$  at. %) vrednosti  $n_2$  (na  $\lambda = 1.55$   $\mu\text{m}$ ) se kreću u različitim opsezima  $0.5-1.78 \cdot 10^{-10}$  esu,  $0.75-2.42 \cdot 10^{-10}$  esu,  $1.02-3.40 \cdot 10^{-10}$  esu [15].

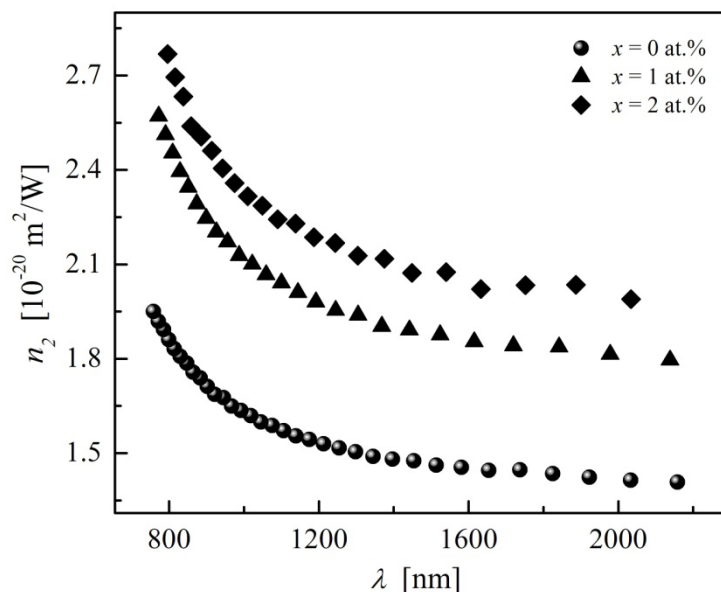
S druge strane, Fournier i Snitzer [167] su predložili izraz za nelinearni indeks prelamanja koji uzima u obzir parametre WDD modela:

$$n_2 = \frac{(n^2 + 2)^2 (n^2 - 1) E_d}{4\pi n N E_0^2}, \quad (4.40)$$

gde je  $N$  broj atoma u jedinici zapremine. U skladu sa ovim pristupom, zavisnost nelinearnog indeksa prelamanja od talasne dužine za ispitivane amorfne materijale četvorokomponentnog sistema data je na slici 4.30, dok je za tanke filmove data na slici 4.31. Kako za 3D, tako i za 2D forme ispitivanog sistema zapaža se trend povećanja nelinearnog indeksa prelamanja sa povećanjem udela primesnih atoma srebra, dok forma svake pojedinačne krive govori o normalnoj disperziji. Zapaža se da se vrednosti parametra  $n_2$  dobijene pomoću dve diskutovane metode razlikuju za dva reda veličine. Odstupanja u procenjenim vrednostima nelinearnog indeksa prelamanja dobijena primenom različitih empirijskih metoda nisu neuobičajena s obzirom na činjenicu da se one zasnivaju na različitim aproksimacijama [177].



Slika 4.30. Spektralna zavisnost  $n_2$  za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 12$  at. % Ag



Slika 4.31. Spektralna zavisnost  $n_2$  za tanke filmove tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 2$  at. % Ag

#### 4.5. Rezultati Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija je eksperimentalna tehnika bazirana na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti na materijalu, a kao snažni izvori se koriste laseri. Mehanizam se zasniva na činjenici da zračenje rasejano na molekulima, sadrži fotone iste frekvencije kao i upadno zračenje (*Rayleigh-ovo rasejanje*), ali može sadržati i mali broj fotona sa izmenjenim, odnosno pomerenim frekvencijama u odnosu na onu koju daje laser. Ovo omogućuje da se dobiju veoma važne informacije o vibracionim, rotacionim i drugim nisko frekventnim pomeranjima u molekulu i tako ustanove neki elementi strukture materijala.

Naime, deo pobuđenih molekula koji se vraća na pobuđeno vibraciono stanje emituje fotone veće talasne dužine od upadnog zračenja (*Stokes-ovo rasejanje*), a deo molekula koji se i na početku nalazi u pobuđenom vibracionom stanju, će pri povratku sa pobuđenog virtualnog stanja preći u osnovno vibraciono i elektronsko stanje. On emituje fotone manje talasne dužine od upadnog zračenja (*anti Stokes-ovo*) rasejanje. U Ramanovim spektrima uglavnom se nalaze Stoksove linije jer su događaji koji ih uzrokuju verovatniji. Intenzitet Stoksovih linija je veći od intenziteta anti-Stoksovih.

Eksperimentalna merenja su izvršena na balk uzorcima sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  za  $x \leq 5$  at. % Ag, u *backscattering* konfiguraciji koristeći laboratorijski Raman sistem sa iHR320 Horiba Jobin Yvon spektrometrom i HeNe laserom talasne dužine 633 nm i laserom sa radnim telom u čvrstom stanju talasnih dužina 532 i 785 nm [178]. Eksperimentalna postavka je dopunjena i sa Olympus metalografskim mikroskopom pomoću koga su prikupljeni i podaci za druge prateće efekte. U svim slučajevima, radi izbegavanja prisustva termalnih efekata u spektru, gustina snage ekscitacije je održavana ispod  $1.6 \text{ W/cm}^2$ . Prvi red

Raman spektra monokristalnog Si je meren kao referentni pre i posle formiranja svakog Raman spektra, i spektri su korigovani u odnosu na liniju Si na  $520\text{ cm}^{-1}$ .

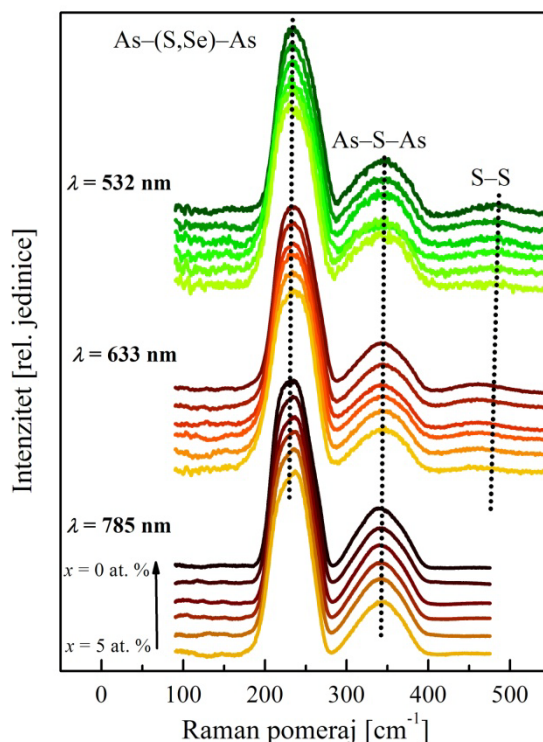
U cilju ispitivanja mogućih rezonantnih efekata u sintetisanom sistemu vršeno je pobuđivanje sa laserom gore navedenim talasnim dužinama. Naime, na osnovu već utvrđene apsorpcione ivice i vrednosti širine optički zabranjene zone za ispitivane uzorke [116], koje variraju u opsegu od 1.84 eV za nedopiranu matricu do 1.60 eV za najviše dopiranu srebrom u As–S–Se sistemu, bilo je očekivano prisustvo rezonantnih efekata pri pobuđivanju sa laserom talasne dužine 633 nm (1.96 eV).

Na slici 4.32 dat je prikaz Raman spektra balk uzoraka iz ispitivanog sistema sa  $x \leq 5$  at. % Ag izmeren na pobuđivačkim talasnim dužinama 532, 633 i 785 nm. Sva tri spektra su okarakterisana sa tri široke i intenzivne Raman trake na oko 240, 342 i  $460\text{ cm}^{-1}$ . Prema podacima u literaturi, trake na  $240\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se asimetričnim As–(S,Se)–As vibracijama koja se javljaju u  $AsS_nSe_{n-3}$  piramidama [179,180,181,182,183]. Slično, Raman traka na  $342\text{ cm}^{-1}$  potiče od As–S–As vibracija koje su karakteristične za  $AsS_{3/2}$  piramide [180,181,182,183]. Poslednja šira traka koja se javlja na  $460\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se vibracijama istezanja homopolarnih S–S veza koje se javljaju u  $S_8$  prstenu [183,184].

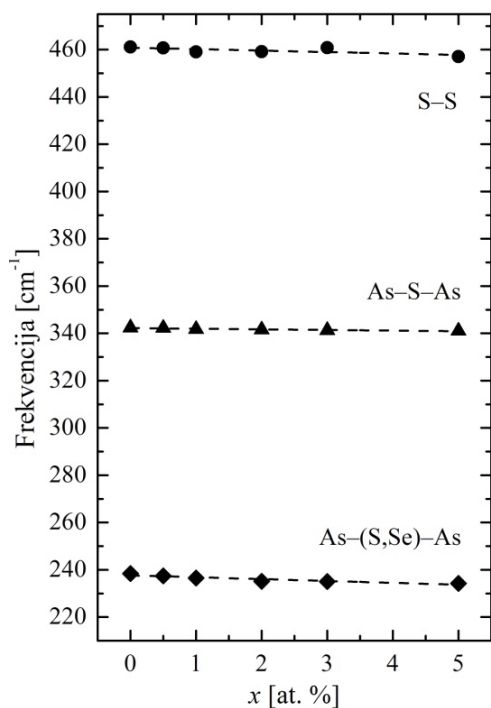
Na slici 4.33 dat je prikaz promene registrovanih Raman traka frekvencija koje odgovaraju As–(S,Se)–As, As–S–As i S–S vibracijama četvorokomponentnog sistema Ag–As–S–Se u zavisnosti od koncentracije Ag. Na slici 4.34 prikazan je uticaj sadržaja srebra na punu širinu polovine visine (FWHM) Ramanove trake koja odgovara As–(S,Se)–As vibracijama kako bi se mogao pratiti uticaj udela atoma srebra na ovu karakteristiku spektra, odnosno da se analizira položaj ovog maksimuma u funkciji primese. Slika u insertu pokazuje blagi pomeraj As–(S,Se)–As trake.

Inkorporacija Ag atoma u As–S–Se matricu se najviše može primetiti kroz dva efekta, kroz crveni pomak u frekventnom položaju sve tri trake (slika 4.33) i povećanje u širini na polovini visine najintenzivnije trake koja odgovara As–(S,Se)–As vibracijama (slika 4.34). Oba efekta potiču usled supstitucije manjeg atoma As sa većim atomima Ag, što dovodi do prekidanja As–(S,Se)–As veza i formiranje novih Ag–(S,Se)–As struktura. Osim toga inkorporacija atoma Ag na mesto atoma As povećava neuređenost u slojevitoj mreži stakla As–S–Se sistema, što ima za posledicu aktivaciju dodatnih *non-gamma* fonona i crveni pomak traka i da poveća njihove polu-širine [185]. Slični rezultati su već bili uočeni u Ag–As–S–Se sistemu [186].

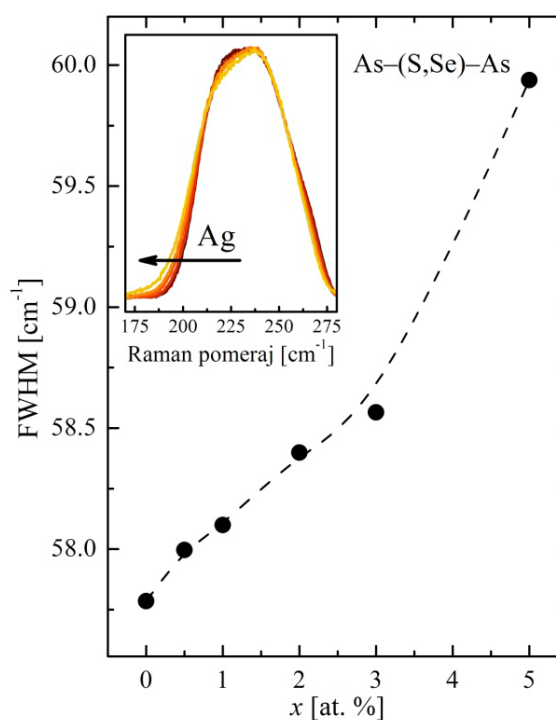
Na osnovu prethodnih rezultata [116], već je zaključeno da dopiranje srebra u osnovnu As–S–Se amorfnu matricu snižava vrednost širine optički zabranjene zone usled formiranja slabijih Ag–S, Ag–Se veza. Na osnovu analize rezultata dobijenih na osnovu Raman spektara, može se sa velikom verovatnoćom zaključiti da povećana koncentracija Ag u ispitivanim staklima dovodi do formiranja novih Ag–(S,Se)–As strukturnih jedinica.



Slika 4.32. Raman spektar  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  stakala sa promenljivim sadržajem Ag



Slika 4.33. Promena Raman frekvencija detektovanih vibracija As-(S,Se)-As, As-S-As i S-S ispitivanih stakala u zavisnosti od procentualnog udela srebra



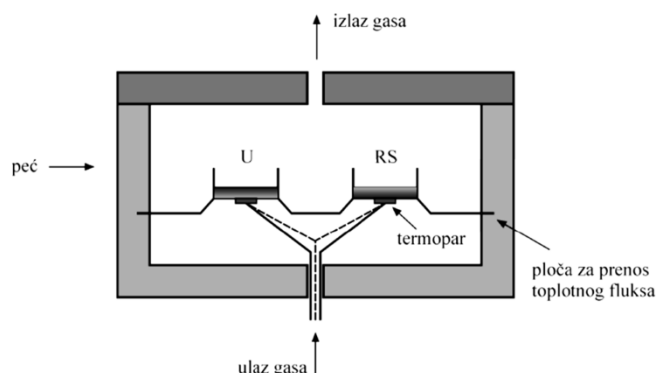
Slika 4.34. Uticaj dopiranja Ag na FWHM Raman vibracije As-(S,Se)-As. Crveni pomak As-(S,Se)-As trake u Raman spektru staklastog sistema Ag-As-S-Se dato u insertu



## 5. Specifičnosti termički indukovanih procesa u 3D halkogenidima tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

### 5.1. Mogućnost DSC u izučavanju termički indukovanih procesa

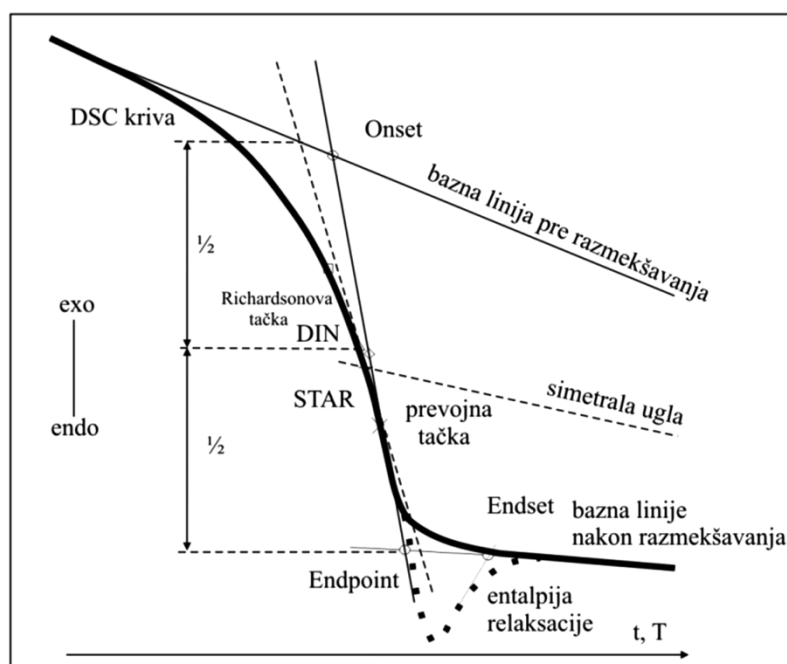
Ispitivanje promena koje amorfni materijal ispoljava tokom zagrevanja ili hlađenja omogućuje da se utvrdi postojanje procesa razmekšavanja, kristalizacije i/ili topljenja kristalnih centara što su važne informacije ne samo sa aspekta karakterizacije materijala nego i za optimizaciju parametara sinteze. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC) je jedna od najpogodnijih eksperimentalnih tehnika za ovakav tip analize [16,187]. DSC je tehnika koja meri energiju u jedinici vremena potrebnu za održavanje nulte razlike između temperature ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se izlažu identičnom temperaturnom tretmanu. Prilikom fazne promene u uzorku, može doći do promene temperature uzorka u odnosu na referentni materijal, a ova temperaturna razlika je proporcionalna protoku toplote. Šema ćelije DSC uređaja data je na slici 5.1. Pomoću DSC metode mogu se odrediti brojni termički parametri kao što su temperatura razmekšavanja, kristalizacije, topljenja, procenat iskristalisanih frakcija, termička stabilnost itd. Pored ove eksperimentalne tehnike postoje i druge kao što su diferencijalno termijska analiza (DTA) i termomehanička analiza (TMA), odnosno dilatometrija.



Slika 5.1. Prikaz DSC komore sa položajem za uzorak (U) i referentni standard (RS)

Opšte je poznato da amorfni materijali za razliku od kristala, pri zagrevanju nemaju jasno definisanu tačku topljenja, već prolaze kroz specifičan tzv. staklo–prelaz, pa određivanje temperature razmekšavanja  $T_g$  ima izuzetno veliki značaj u karakterizaciji nekog halkogenidnog stakla. Temperatura razmekšavanja se može odrediti sa DSC snimka na više načina u zavisnosti od različitih standarda koje se mogu upotrebiti. Rezultati koji se dobijaju su različiti u zavisnosti od pristupa pri određivanju. Vrednosti temperature razmekšavanja se mogu očitati na osnovu nekih od sledećih tačaka [188] (slika 5.2):

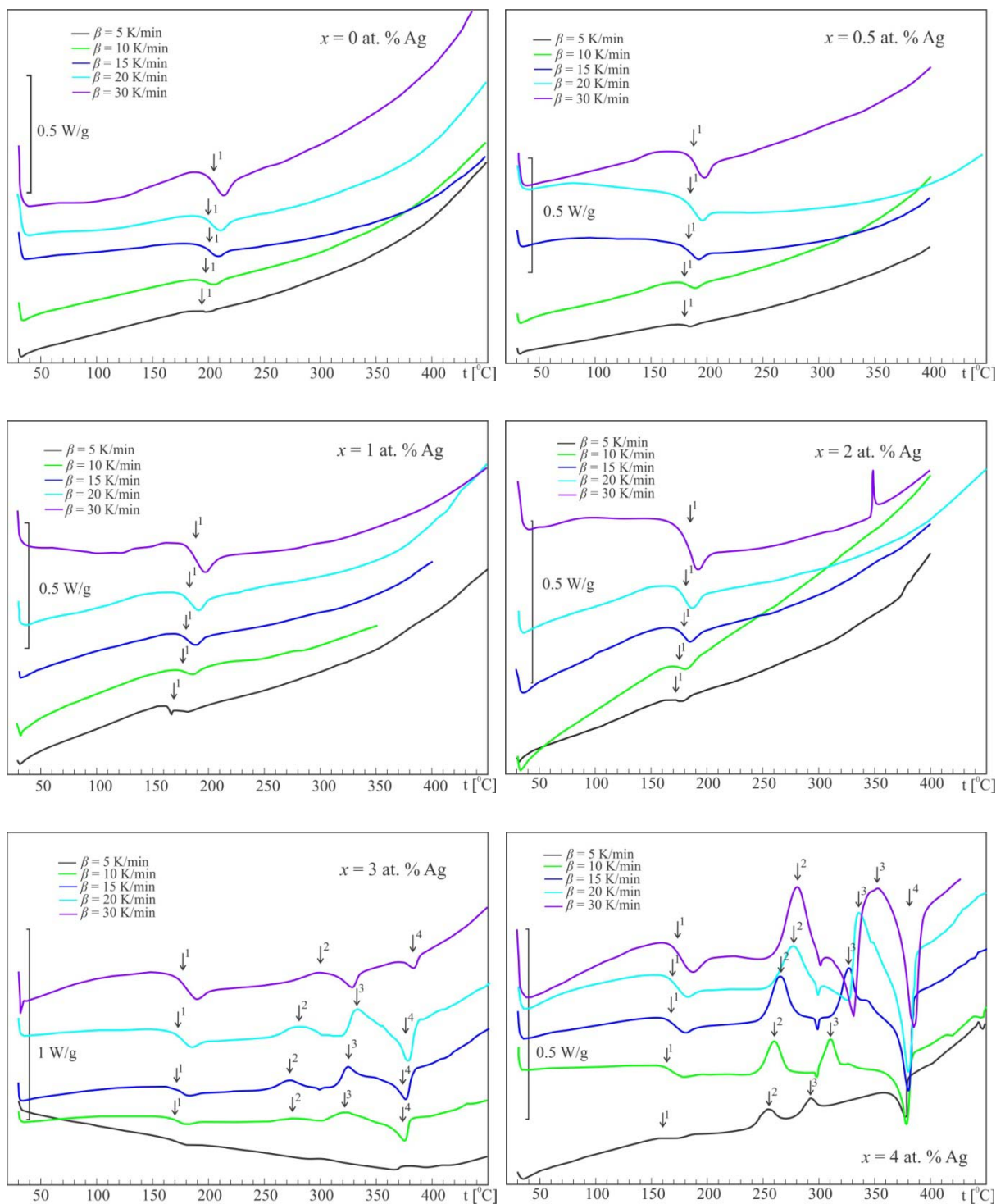
- onset tačka koja se definiše kao tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja
- bisektor tačka (STAR tačka) koja se definiše kao tačka preseka merene krive i simetrane ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja
- tačka prevoja
- endset tačka je presečna tačka bazne linije merne krive nakon procesa razmekšavanja i tangente povučene kroz prevojnu tačku merne krive koja odgovara entalpiji relaksacije
- endpoint tačka je tačka preseka bazne linije nakon razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja
- ASTM tačka se nalazi na sredini odsečka tangente povučene kroz prevojnu tačku merene krive između ekstrapoliranih delova merene krive pre i nakon razmekšavanja
- DIN tačka se nalazi na mernoj krivoj i na jednakom je vertikalnom rastojanju od ekstrapoliranih delova merene krive pre i nakon razmekšavanja, tačka u kojoj DSC kriva deli promenu  $\Delta c_p$  (toplotni kapacitet) na dve jednake polovine
- Richardson – ova tačka se definiše kao tačka koja odgovara preseku merene krive i vertikale postavljene tako da važi jednakost površina

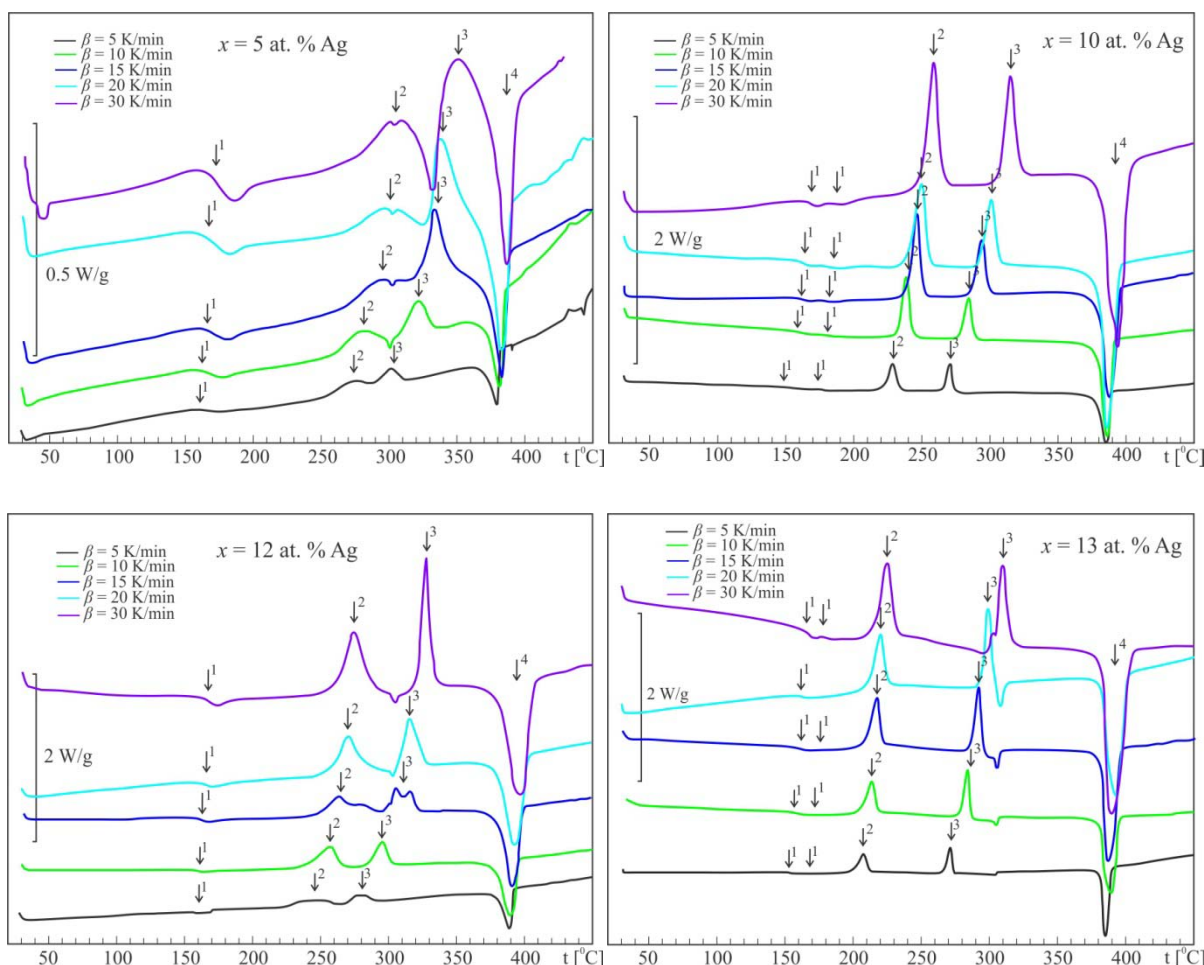


Slika 5.2. Prikaz različitih pristupa za određivanje temperatura razmekšavanja  $T_g$

Procesi koji se odigravaju pri zagrevanju u staklima koja su predmet ispitivanja ove doktorske disertacije su ispitivani na osnovu kalorimetrijskih merenja vršenih na DSC uređaju Mettler Toledo 822 sa preciznošću merenja od  $\pm 0.5$  K u adijabatskom režimu rada. Temperaturni opseg merenja uređaja je od sobne temperature do  $700$  °C. Ispitivana stakla su u formi balka odabirana tako da imaju barem jednu ravnu površinu koja je omogućila dobar konatakt sa dnom pena i tako obezbedio odgovarajući kontakt sa sistemom termoparova mernog uređaja. Merenja su vršena u aluminijumskim penovima zapremine  $40$   $\mu$ l pri protoku

azota od 50 ml/min, za različite brzine zagrevanja (od 5 K/min do 30 K/min), dok je masa uzoraka iznosila između 5–12 mg. Na slici 5.3 prikazani su originalni termogrami dobijeni pomoću Star Software programa korišćenog uređaja za sve ispitivane sastave koji su dobijeni pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15, 20 i 30 K/min, a signal je obračunat po jedinici mase.





Slika 5.3. DSC snimci sintetisanih uzoraka tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag pri različitim brzinama zagrevanja

## 5.2. Kinetika predkristalizacionih procesa stakala tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Generalno se modeli za analizu parametara predkristalizacionih procesa, a pre svega energije aktivacije procesa razmekšavanja dele na izokinetičke i izokonverzione. U prvu grupu spadaju oni kod kojih se pretpostavlja da su kinetički parametri konstantni, jer je mehanizam transformacije nepromenljiv u izabranom vremensko–temperaturnom intervalu u kojem se odvija eksperiment, a u drugu svi oni modeli koji se zasnivaju na pretpostavci da je brzina transformacije za konstantan stepen transformacije funkcija samo temperature [189]. Postoji velik broj različitih metoda koje koriste oba pristupa.

Modeli koji su primenjeni na eksperimentalne rezultate prikazane u ovoj tezi, a pripadaju grupi izokinetičkih metoda su Kissinger, Mahadevan, Augis i Bennet i Matusita i Sakka, dok se pod izokonverzionim pristupom ubrajaju prvenstveno Vyazovkin i neki drugi modeli.

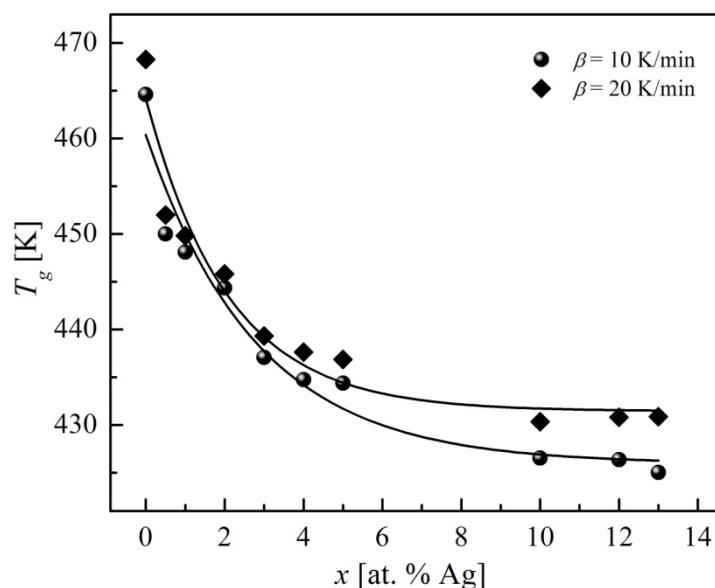
### 5.2.1. Izokinetički pristup analizi predkristalizacionih procesa

Prema definiciji onset tačke razmekšavanja date na slici 5.2, sa dobijenih termograma određene su vrednosti temperature razmekšavanja ispitivanih sastava pri različitim brzinama. Endotermni proces (pik 1) koji se odnosi na razmekšavanje na slici 5.3 je označen strelicom. Izuzetak predstavljaju DSC krive za sastave sa  $x = 10$  i 13 at. % Ag kod kojih se uočavaju dve vrednosti  $T_g$ . Činjenica da su registrovane dve tačke razmekšavanja sugerise na heterogenost materijala koja se odvija na mikroskopskoj skali [190,191]. Ovako nešto je i očekivano obzirom na to da su kod ovih sastava potvrđene fazne separacije (poglavlje 2, slika 2.14.a i 2.14.b). Određene vrednosti temperatura razmekšavanja ( $T_g$ ) na pet različitim brzina zagrevanja ( $\beta$ ) za ispitivane sastave su date u tabeli 5.1. Može se primetiti da se tačke razmekšavanja menjaju sa brzinom zagrevanja materijala na taj način da se oblast razmekšavanja na DSC snimcima slabo pomera ka većim vrednostima temperatura pri porastu brzine zagrevanja.

Tabela 5.1. Temperature razmekšavanja u funkciji brzine zagrevanja i koncentracije srebra sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag

$\beta$ [K/min]	5 [K/min]	10 [K/min]	15 [K/min]	20 [K/min]	30 [K/min]
$x$ [at. %]					
0	464.5	464.6	465.5	468.3	470.8
0.5	448.8	450.0	450.5	452.0	455.8
1	447.1	448.1	448.6	449.8	453.7
2	442.4	444.4	444.8	445.8	446.6
3	–	437.1	438.1	439.3	442.9
4	433.6	434.7	436.3	437.6	441.5
5	433.5	434.4	436.2	436.9	439.5
10	422.1	426.5	428.9	430.3	436.1
10 ( $T_{g2}$ )	440.5	445.3	448.2	449.3	455.7
12	426.5	426.4	428.6	430.8	433.2
13	423.9	425.0	426.8	430.9	432.6
13 ( $T_{g2}$ )	441.2	445.92	446.95	–	450.9

Sa povećanjem sadržaja srebra u matrici halkogenidnog stakla vrednost  $T_g$  opada pri svakoj ispitivanoj brzini zagrevanja. Zavisnost  $T_g$  od sadržaja srebra na dve fiksne brzine zagrevanja data je na slici 5.4.



Slika 5.4. Zavisnost  $T_g$  od koncentracije srebra za sastave tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  pri brzini zagrevanja od 10 K/min i 20 K/min

Može se videti da  $T_g$  eksponencijalno opada sa povećanjem udela srebra što se može opisati jednačinom eksponencijalnog karaktera:

$$T_g = 425.9(1.9) + 34.4(2.6) \cdot \exp(-0.36 \cdot x) \quad (\beta = 10 \text{ K/min}),$$

$$T_g = 431.4(1.7) + 32.7(2.8) \cdot \exp(-0.48 \cdot x) \quad (\beta = 20 \text{ K/min}),$$

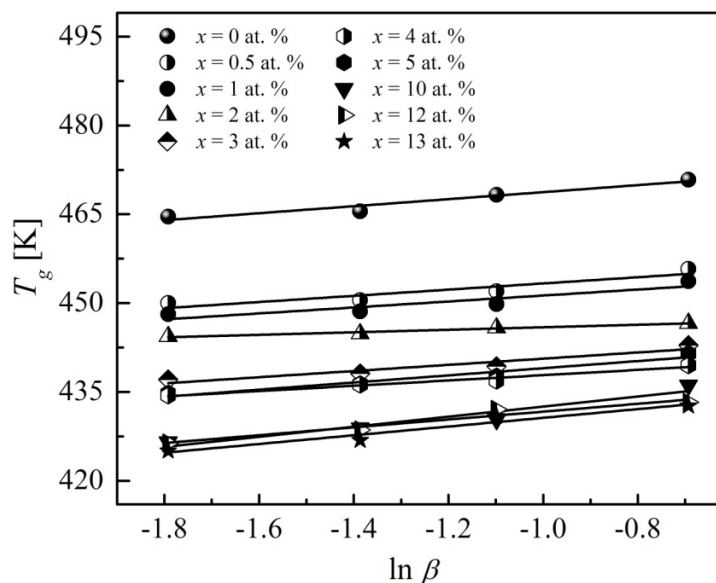
gde je  $x$  – procentualni udeo srebra. Na ovaj način se metodom ekstrapolacije i interpolacije mogu proceniti vrednosti  $T_g$  za bilo koji sastav iz proučavanog sistema. Ispitivanja širine optički zabranjene zone od udela srebra (slika 4.6.a) takođe ukazuju na eksponencijalni karakter ponašanja zavisnosti, dok se kod disperzije indeksa prelamanja uočava eksponencijalni rast sa udelom srebra na odabranim talasnim dužinama (slika 4.10). U literaturi se može zapaziti sličan karakter ponašanja pojedinih parametara ( $T_g$ ,  $n$ ) sa udelom Ag kod materijala koji su slični sa sastavima ispitivanim u ovoj tezi. Tako naprimer, kod sistema  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$  ( $x = 0-22$  at. % Ag) [130] zavisnost  $T_g$  od udela srebra takođe pokazuje eksponencijalni karakter.

Vrednosti  $T_g$  poslužile su za određivanje energije aktivacije  $E_a$  odgovarajućih procesa kao i za procenu termičke stabilnosti. Zavisnost temperature razmekšavanja od brzine zagrevanja može se analizirati koristeći empirijsku Lasocka relaciju [192]:

$$T_g = A + B \ln \beta, \quad (5.1)$$

gde su  $A$  i  $B$  konstante. Vrednost konstante  $A$  ukazuje na temperaturu razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K/min, dok se fizički smisao konstante  $B$  može dovesti u vezu sa

konfiguracionim promenama unutar oblasti razmekšavanja. Na slici 5.5 data je funkcionalna zavisnost  $T_g = f(\ln\beta)$  koja je omogućila da se odrede oba Lasocka parametra ( $A$  kao presečna tačka na  $y$ -osi za aproksimaciju koju zahteva Lasocka jednačina, a  $B$  iz nagiba ove linearne zavisnosti). Dobijene vrednosti date su u tabeli 5.2.



Slika 5.5. Zavisnost  $T_g = f(\ln\beta)$  za uzorke tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag

Tabela 5.2. Vrednosti predkristalizacionih parametara  $A$ ,  $B$  i energija aktivacije razmekšavanja  $E_a$  za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	Lasocka $A$ [K]	Lasocka $B$	Kissinger $E_a$ [kJ/mol]	Moynihan $E_a$ [kJ/mol]
0	474.67±1.33	5.93±1.02	282±49	290±49
0.5	458.56±1.90	5.24±1.45	275±78	282±78
1	456.33±1.95	5.05±1.49	278±84	285±84
2	448.04±0.37	2.13±0.28	741±99	748±99
3	445.83±1.48	5.22±1.14	275±61	282±61
4	445.03 ±1.36	6.03±1.04	243±42	250±42
5	442.30±0.69	4.48±0.53	338±40	345±40
10	441.00±2.00	8.49±1.63	163±32	170±32
12	437.64 ±0.35	6.35±0.27	234±10	241±10
13	437.99 ± 1.64	7.36±1.26	189±33	196±33

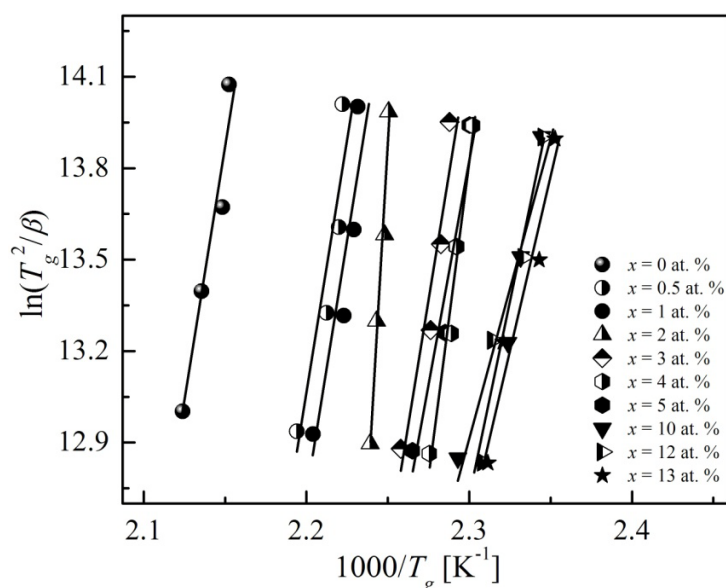
Različite vrednosti parametra  $B$  sa sadržajem srebra ukazuju na postojanje strukturnih promena u četvorokomponentnom Ag–As–S–Se sistemu, odnosno na različite promene konfiguracije tokom staklo–prelaza zavisno od udela srebra. U literaturi, uticaj inkorporacije srebra na  $T_g$  se uglavnom objašnjava kroz model strukture amornog Se koji uključuje dve molekularne strukture koje sadrže spiralne lance trigonalnog Se i molekule  $Se_8$  prstena monoklinočnog Se. Kako se srebro ugrađuje u matricu ono se rastvara u Se lancu

povećavajući broj  $\text{Se}_8$  prstena dok se broj dugih lančanih struktura Se–Se smanjuje [193]. Dosadašnja ispitivanja amorfnih sistema ukazuju na to da bi trebalo očekivati da se temperatura razmekšavanja stakla povećava sa povećanjem dužine lanca i opada sa porastom koncentracije prstena [194]. To bi značilo da  $T_g$  stakla opada sa povećanjem sadržaja srebra, verovatno usled različitih strukturnih promena koje se odvijaju sa većim udelom srebra u staklu. Najveća vrednost parametra  $B$  dobijena je upravo za staklo sa 10 at. % Ag ( $B = 8.49$ ), što je i očekivano, jer je to sastav kod kojeg su i drugi eksperimenti ukazali na postojanje strukturnih promena koje se manifestuju kroz postojanje fazne separacije. Kod sastava sa manjim udelom srebra vrednost  $B$  je niža (u opsegu između 4 i 6) ukazujući na ne tako značajne stukturne promene kao kod sastava sa 10 at. % Ag, i u skladu je sa električnim merenjima i rezultatima koje je dala impedansna sepkroskopija (poglavlje 6).

Kao nezaobilazan parametar koji karakteriše termički izazvane promene u materijalu je i energija aktivacije procesa razmekšavanja  $E_a$ . Ona 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 i povezana je sa kretanjem molekula i promenom položaja atoma u oblasti temperature staklo prelaza. Naime, najstabilniji lokalni minimum u oblasti stakla ima najnižu energiju, pa atomi sa najnižom aktivacionom energijom imaju najveću verovatnoću preskoka u metastabilno stanje najniže unutrašnje energije [195]. Jedan od načina na koji se može odrediti energije aktivacije procesa razmekšavanja  $E_a$  je metod Kissinger–a preko relacije [196,197]:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_g} + const, \quad (5.2)$$

gde je  $R$  univerzalna gasna konstanta,  $\beta$  brzina zagrevanja,  $T_g$  temperatura razmekšavanja. Primenom ovog modela na ispitivana halkogenidna stakla vrednosti  $E_a$  su određene iz nagiba zavisnosti  $\ln(T_g^2/\beta) = f(1000/T_g)$  (slika 5.6) i date u tabeli 5.2.



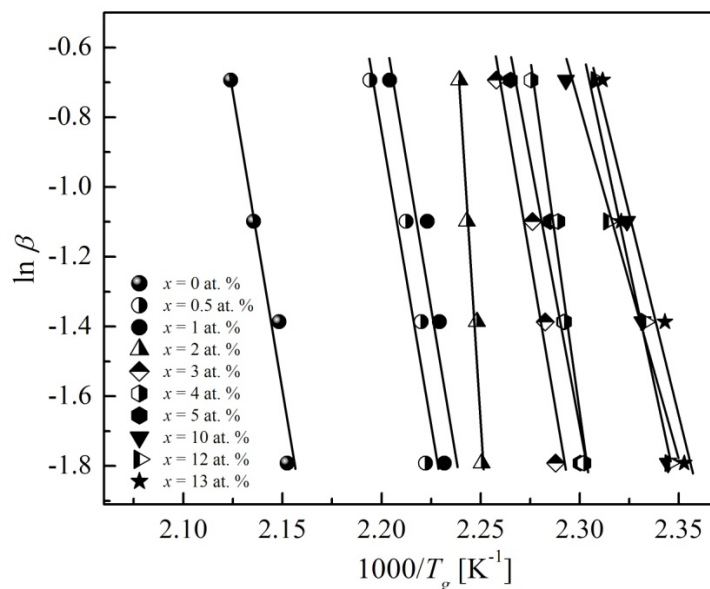
Slika 5.6. Zavisnost  $\ln(T_g^2/\beta) = f(1000/T_g)$  za ispitivane sastave tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag



Drugi način za određivanje energije aktivacije procesa razmekšavanja  $E_a$  je metod koju su predložili Moynihan i saradnici [198]. Pošto je promena veličine  $\ln T_g^2$  zanemarljivo mala u poređenju sa promenom  $\ln \beta$ , relacija (5.2) se može svesti na relaciju (5.3) [198]:

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT_g} + const. \quad (5.3)$$

Grafička zavisnost  $\ln \beta = f(1000/T_g)$  za ispitivane sastave je prikazana na slici 5.7.



Slika 5.7. Zavisnost  $\ln \beta = f(1000/T_g)$  za ispitivane sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag

Energija aktivacije razmekšavanja za svaki ispitivani uzorak je izračunata iz linearnog nagiba krivih i dobijene vrednosti su predstavljene u tabeli 5.2. Kao što se može videti, određene vrednosti  $E_a$  prema Kissinger i Monihan relacijama imaju približno iste vrednosti, što pokazuje da se obe metode mogu uspešno primeniti u proračunavanju energije aktivacije procesa razmekšavanja kod ispitivanih uzoraka. Slične vrednosti  $E_a$  su pronađene i u drugim sistemima sa srebrom Ag–As–Se [199]. Polazeći od same definicije energije aktivacije procesa razmekšavanja kao energije koju bi apsorbirala grupa atoma u staklastom stanju za skokovit prelaz u drugo metastabilno stanje, ali sa nižom potencijalnom energijom, činjenica da dobijene vrednosti neznatno odstupaju od sastava do sastava, upućuju na zaključak da srebro u koncentracijama koje su do desetak procenata ne utiče značajno na kretanje molekula i promenu položaja atoma u oblasti temperature staklo–prelaz. Nešto niže vrednosti  $E_c$  koje imaju sastavi sa  $x = 10$  i  $13$  at. % Ag ( $163$  kJ/mol i  $189$  kJ/mol respektivno, prema Kissinger–u) su najverovatnije posledica fazne separacije. Naime, istaknuto je da su na DSC krivama (slika 5.3) ovih sastava registrovane dve tačke razmekšavanja. Prisustvo jedne tačke razmekšavanja se može smatrati da potiče od osnovne matrice stakla, a druge od tzv. Ag–rich staklaste faze, odnosno faze bogate srebrom [200,201]. Prisustvo faza u oba sastava potvrdila

su SEM ispitivanja (poglavlje 2). Prisutne faze u staklima imaju prirodno tendenciju da poseduju niže slobodne energije [200]. Najstabilniji lokalni minimum u staklastom regionu ima nižu unutrašnju energiju, odnosno atomi mnogo lakše prelaze u metastabilno stanje niže energije [16].

Proračun energije aktivacije procesa razmekšavanja za sastav sa  $x = 2$  at. % Ag daje značajno veću vrednost (tabela 5.2), pa čak kada se tome pristupilo i sa aspekta izokonverzionog modela [202]. Međutim, bez dodatnih ispitivanja za ovakvo ponašanje ne postoji logično objašnjenje, posebno što su svi drugi rezultati za ovaj uzorak u skladu sa monotonim funkcijama koje opisuju zavisnost određene fizičke veličine od procentualnog udela srebra.

Energija aktivacije procesa razmekšavanja određena preko Kissinger i Moynihan modela poslužila je pri određivanju indeksa lomljivosti  $m$ . Pojam krhkosti, koji je uveo Angell [203,204], se može izračunati prema relaciji [205,206,207]:

$$m = \frac{E_a}{RT_g \ln 10}, \quad (5.4)$$

gde je  $E_a$  energija aktivacije procesa razmekšavanja,  $R$  univerzalna gasna konstanta,  $T_g$  temperatura razmekšavanja. Krhkost predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Prema temperaturskoj zavisnosti viskoznosti halkogenidna stakla se mogu podeliti na kinetički jaka i kinetički slaba ili lomljiva stakla. Kinetički jaka stakla karakteriše Arrhenius–ov tip zavisnosti viskoznosti i mala vrednost indeksa lomljivosti ( $m = 16$ ) [208], dok kinetičkih slaba stakla imaju ne–Arrhenius–ov oblik zavisnosti i visoku vrednost indeksa lomljivosti ( $m = 200$ ) [209]. Proračunate vrednosti indeksa lomljivosti  $m$  za ispitivana stakla su date u tabeli 5.3. Vrednosti parametra  $m$  su proračunate koristeći vrednost energije aktivacije procesa razmekšavanja dobijene metodom Kissinger, dok se vrednosti  $T_g$  uzete u ovom proračunu odnose na brzinu zagrevanja od 10 K/min. Prema dobijenim vrednostima može se zaključiti da ispitivani sastavi spadaju u kinetički slabe rastope.

Tabela 5.3. Indeks lomljivosti  $m$  za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag

$x$ [at. % Ag]	0	0.5	1	2	3	4	5	10	12	13
$m$	32	32	32	87	33	29	41	20	29	23

### 5.2.2. Izokonverzioni modeli za procenu parametara termo – indukovanih procesa u staklima

Značaj primene izokonverzionog pristupa ogleda se u mogućnošću karakterizacije i ispitivanja različitih vrsta materijala, pa i za izučavanje kinetike amorfni halkogenidnih funkcionalnih materijala. Izokonverzioni pristup podrazumeva da je brzina transformacije za konstantan stepen transformacije funkcija samo temperature [189]. Brzina transformacije ili stepen konverzije  $\alpha$  odnosi se na parametar koji odražava tok neke reakcije (ili procesa u sistemu), odnosno opisuje napredak neke reakcije počevši iz njene početne faze ( $\alpha = 0$ ), odnosno pre nego što reakcija započne, pa do finalne faze kada je proces završen ( $\alpha = 1$ ).

Brzina velikog broja termički idukovanih procesa može se okarakterisati preko parametara kao što su temperatura  $T$  i stepen konverzije  $\alpha$  [189]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (5.5)$$

gde je  $f(\alpha)$  reakcioni model,  $k(T)$  konstanta koja se može predstaviti Arrhenius jednačinom:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5.6)$$

gde je  $A$  predeksponencijalni faktor,  $E$  energija aktivacije,  $R$  univerzalna gasna konstanta.

Konkretno, u slučaju kada se posmatra reakcija vezana za toplotni protok koji se meri DSC uređajem, tada se stepen konverzije definiše kao odnos promene otpuštene ili apsorbovane toplote u datom momentu (entalpije)  $\Delta H$ , prema ukupnoj otpuštenoj ili apsorbovanoj toploti u toku procesa  $\Delta H_{tot}$  [189]:

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_{t_0}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}}, \quad (5.7)$$

gde je  $dH/dt$  toplotni protok izmeren DSC uređajem.

Uočeno je da primenom relacije (5.5) na neizotermlane podatke, pri odabiru adekvatnog reakcionog modela, postoji više od jednog seta parametara  $f(\alpha)$  i  $k(T)$  koji mogu statistički gledano da dobro izfituju eksperimentalne podatke [210]. Različite vrednosti  $k(T)$  pružaju širok opseg različitih parova Arrhenius–ovih parametara  $A$  i  $E$  (iz relacije (5.6)) koji su međusobno povezani tzv. kompenzacionim efektom [211]:

$$\ln A_j = aE_j + b, \quad (5.8)$$

gde se indeks  $j$  odnosi na određeni reakcioni model  $f_j(\alpha)$ . Skup vrednosti  $f_j(\alpha)$ ,  $E_j$  i  $A_j$  se često naziva kinetički triplet [189]. U radovima Criadoa i saradnika [212,213] demonstrirano je da se jedna ista kriva zavisnosti stepena konverzije  $\alpha$  od temperature  $T$  može opisati sa tri različita kinetička tripleta [189]. Neizvesnost u proceni Arrhenius–ovih parametara se može izbeći primenom izokonverzionog principa, jer omogućava eliminaciju reakcionog modela  $f(\alpha)$  iz proračuna kojim se određuje energija aktivacije. Izokonverzioni princip, kao što je ranije ukazano, zasniva se na činjenici da je brzina procesa, pri određenom stepenu konverzije, samo funkcija od temperature. Uzimajući ovo u obzir, na osnovu jednačine (5.5) pri  $\alpha = \text{const}$  može se zapisati da je [189]:

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha / dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha}. \quad (5.9)$$

Kako je  $f(\alpha)$  konstanta pri  $\alpha = \text{const}$ , drugi sabirak sa desne strane jednk je nuli, pa prema jednačini (5.6) sledi:

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha / dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R}. \quad (5.10)$$

Vrednost  $E_{\alpha}$  odnosi se na energiju aktivacije pri određenom stepenu konverzije. Odavde sledi zaključak da se za dati stepen konverzije može odrediti energija aktivacije iz temepraturne zavisnosti brzine konverzije i to bez poznavanja reakcionog modela. Izokonverzione metode se još nazivaju i “*model free*“ metode [189].

Temperaturna zavisnosti brzine konverzije u izokonverzionom pristupu se može eksperimentalno odrediti ponavljanjem procesa više puta pri različitim temperaturnim programima, odnosno brzinama zagrevanja. Pri odabranim vrednosti stepena konverzije  $\alpha$ , moguće je odrediti temperature koje odgovaraju različitim brzinama zagrevanja, primera radi  $T_{\alpha,1}$ ,  $T_{\alpha,2}$ . Što se tiče stepena konverzije, odabira se široki opseg vrednosti od 0.05–0.95 sa korakom ne većim od 0.05. Nagib krive zavisnosti  $\alpha = f(T)$  pri temperaturi  $T_{\alpha}$  predstavlja vrednost  $(d\alpha/dT)_{\alpha}$  koja se može predstaviti jednačinom:

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha} \beta. \quad (5.11)$$

Vrednost  $(d\alpha/dt)_{\alpha}$  se može dobiti iz eksperimentalno izmerenog toplotnog protoka pri  $T_{\alpha}$ , pa prema jednačini (5.7) sledi da je:

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \left( \frac{dH}{dt} \right)_{T_{\alpha}}. \quad (5.12)$$

Prema određenoj temperaturnoj zavisnosti stepena konverzije iz serije primenjenih temperaturnih programa (brzine zagrevanja ili temperatura), kombinacijom jednačina (5.5) i (5.6) dobija se:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [A_{\alpha} f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}, \quad (5.13)$$

gde indeks  $i$  predstavlja broj temperaturnog programa. Za svaku vrednost  $\alpha$  ponavljanjem računa iz jednačine (5.13) dobija se zavisnost energije aktivacije od stepena konverzije u analiziranom procesu, što je glavni ishod primene izokonverzione metode [189].

U literaturi postoji nekoliko modela koji su zasnovani na izokonverzionom pristupu. Neki od njih su: diferencijalni Friedman (FR) model [214], integralni Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metod koji je bio predložen nezavisno od strane autora Flynn i Wall [215,216] i Ozawa [217], Starink [218,219], Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) [196,197,220], Vyazovkin [221,222,223], Tang model [224] i drugi.

Poslednjih godina, veoma su zapaženi radovi mnogih autora koji se bave izokonverzionim pristupom razmatranja termički indukovanih procesa u materijalima, a pre svega se to odnosi na Vyazovkin–ov model. Pregledom literature zapaža se da su primenom ovog modela obrađeni različiti materijali kao što su glina [225], epoxy–amine cure [226], amorfni indomethacin [227], polimeri, nanokompozitnim materijali i polimeri zasnovani na biomaterijalima [228,229], amorfni halkogenidni materijali [207,230,231,232].

Treba napraviti razliku između konvencionalne (ili tradicionalne) izokonverzije metode u koje se ubrajaju FR, FWO, KAS [189,233] i moderne (ili fleksibilne) izokonverzije metode koju je razvio Vyazovkin.

Za opisivanje kinetike termo–indukovanih procesa materijala pri izotermnim kao i neizotermnim uslovima koristi se jednačina oblika (prema relacijama 5.5 i 5.6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (5.14)$$

Integracijom ove relacije dobija se [222]:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) dt, \quad (5.15)$$

gde je  $g(\alpha)$  reakcioni model, a  $T(t)$  je promena temperature sa vremenom. U slučaju izotermalnog režima gde je  $T(t) = \text{const}$ , integraljenje relacije (5.15) je jednostavno, dok u slučaju neizotermalnog režima kada je temperatura linearna funkcija vremena  $T(t) = T_0 + \beta t$  sledi:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \equiv \frac{A}{\beta} I(E, T), \quad (5.16)$$

gde je  $dT/dt$  brzina zagrevanja  $\beta$ . Integral  $I(E, T)$  u jednačini (5.16) nema analitičko rešenje stoga je neophodno uneti neke modifikacije, u vidu aproksimacija [222]. Primera radi uvodi se Dojlva aproksimacija [234] koja važi kod linearnog režima zagrevanja. Međutim, uvođenje aproksimacija u temperaturski integral dovodi do pojavljivanja sistematskih grešaka koje utiču na tačnost određivanja energije aktivacije. U cilju određivanja što preciznije vrednosti energije aktivacije Vyazovkin uvodi nelinearni metod za proračun energije aktivacije [221]. Nelinearni izokonverzioni metod polazi od pretpostavke da je reakcioni model  $g(\alpha) = \text{const}$ . pri promeni temperaturnog režima odnosno brzine zagrevanja. Tada za  $n$  različitih brzina zagrevanja i odgovarajući stepen konverzije sledi [189]:

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A_\alpha}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = \frac{A_\alpha}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}). \quad (5.17)$$

Odavde sledi:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1). \quad (5.18)$$

Relacija (5.18) može biti zadovoljena kao uslov minimalne vrednosti [221]:

$$\left| n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} \right| = \min. \quad (5.19)$$

Unošenje eksperimentalnih vrednosti  $T_\alpha$  i  $\beta$  u prethodnu jednačinu i variranjem  $E_\alpha$  do dostizanja minimuma, daje vrednosti energije aktivacije za dat stepen konverzije [221]. Drugim rečima, dobijena vrednost  $E_\alpha$  je ona vrednost koja obezbeđuje minimum sledeće funkcije [189]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i}. \quad (5.20)$$

Relacija (5.20) predstavlja osnovnu jednačinu modernog izokonverzionog metoda koju je razvio Vyazovkin [189]. Ukoliko je brzina zagrevanja konstantna svo vreme tokom eksperimenta, energija aktivacije se može odrediti iz ove relacije traženjem minimuma ovog izraza. Integral u prethodnom izrazu  $I(E, T)$  je oblika:

$$I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) = \int_0^{T_{\alpha,i}} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT, \quad (5.21)$$

čije rešenje integrala je prema Gorbachev-u [235] oblika:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{RT^2}{E + 2RT} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (5.22)$$

Korak dalje u cilju dobijanja relacije putem koje se može odrediti energija aktivacije bez obzira da li je izotermalan ili neizotermalan režim rada jeste oblika [222]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} = \min, \quad (5.23)$$

gde je integral  $J[E_\alpha, T(t_\alpha)]$ , za razliku od integrala  $I(E_\alpha, T_{\alpha,i})$ , funkcija i vremena, te je definisan kao:

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_0^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT(t)}\right) dt, \quad (5.24)$$

gde je  $t_\alpha$  vreme za koje je postignut određen stepen transformacije.

Pored Vyazovkin modela, u cilju određivanja energije aktivacije u oblasti staklo–prelaz izokonverzioni metod se može primeniti na Kissinger i Moynihan relacije. Primenom izokonverzionog metoda na jednačine (5.2) i (5.3) dobijaju se jednačine na osnovu kojih se može odrediti promena aktivacione energije tokom staklo–prelaza:

$$\frac{d \ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)} = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (\text{Kissinger}), \quad (5.25)$$

$$\frac{d \ln \beta_i}{d\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)} = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (\text{Moynihan}), \quad (5.26)$$

gde je  $T_{\alpha,i}$  set temperatura za određeni stepen konverzije pri različitim brzinama zagrevanja  $\beta_i$ . Pokazano je na mnogobrojnim primerima da se dobijene vrednosti energija aktivacije primenom izokonverzionog metoda na proces staklo–prelaz kod različitih sistema u velikoj meri slažu sa vrednostima aktivacionih energija dobijenih drugim metodama [189].

S obzirom na činjenicu da je u ovoj tezi radi termičke analize uzoraka ispitivanog sistema primenjena DSC tehnika, da bi se izokonverzioni metod primenio na oblast staklo–prelaz u cilju određivanja energije aktivacije neophodno je prvo definisati stepen konverzije u ovom slučaju. Toplotni protok koji se odnosi na staklo–prelaz potiče od promene toplotnog kapaciteta između vrednosti koje odgovaraju tečnom i staklastom stanju. Stepenu konverzije se može odrediti na sličan način kao što se određuje i toplotni kapacitet [236]:

$$C_p^N = \frac{(C_p - C_{pg})|_T}{(C_{pl} - C_{pg})|_T} \quad (5.27)$$

gde je  $C_p$  osnovni toplotni kapacitet, dok su  $C_{pg}$  i  $C_{pl}$  toplotni kapaciteti staklaste i tečne faze, respektivno. Normirani toplotni kapacitet ima vrednosti od 0 do 1, odnosno ima isti smisao kao i stepen konverzije. Relacija (5.27) je primenjiva i na toplotni protok, pa se stepen konverzije može još izraziti na sledeći način [189]:

$$\alpha = \frac{(\Phi - \Phi_g)|_T}{(\Phi_l - \Phi_g)|_T} \quad (5.28)$$

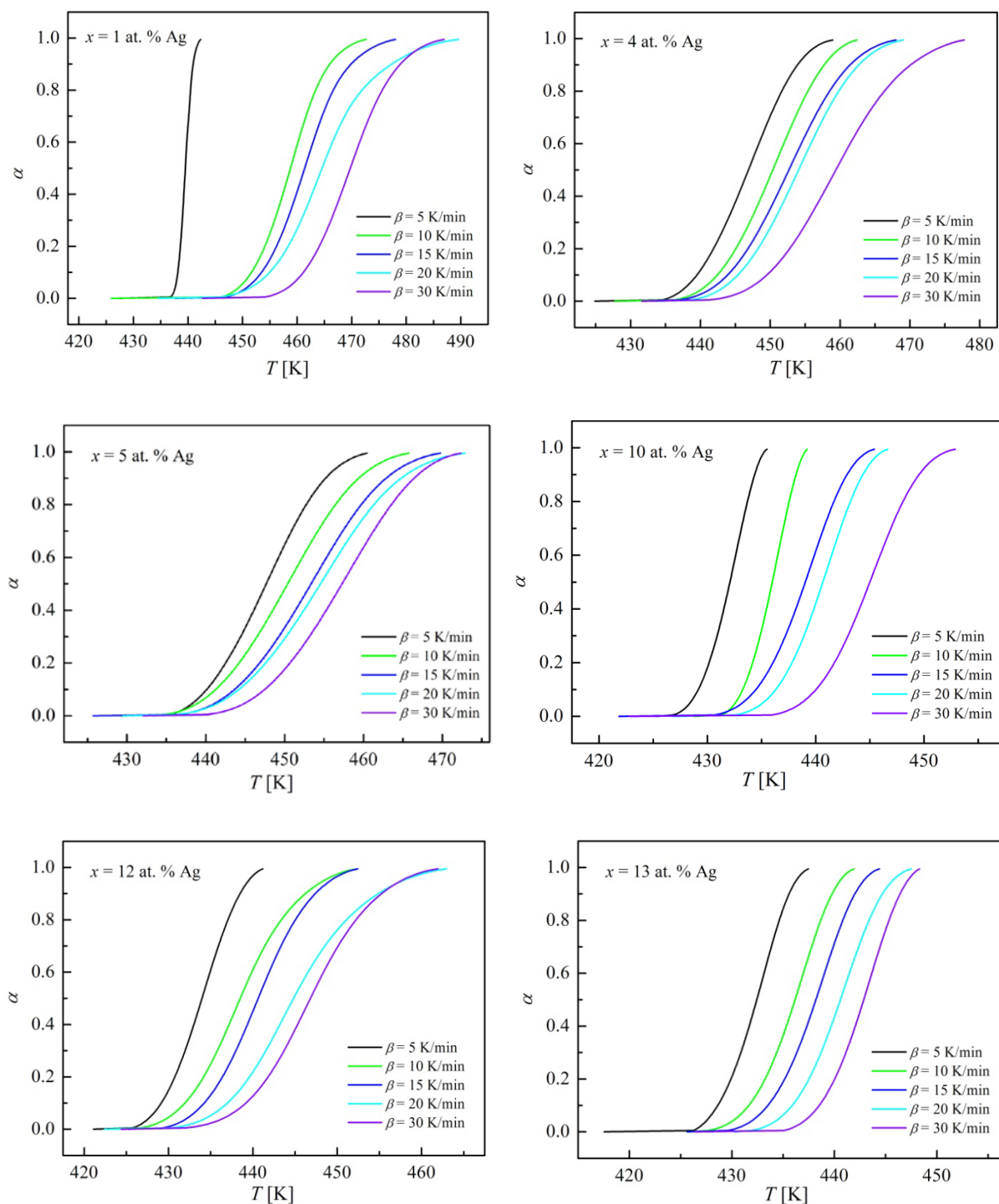
gde je  $\Phi$  toplotni protok na temperaturi  $T$ , dok su vrednosti toplotnog protoka tečnosti i stakla date u oznaci  $\Phi_l$  i  $\Phi_g$ , respektivno. Postupak podrazumeva da se prvo povlači bazna linija na DSC krivu u oblasti staklo–prelaz koja se potom oduzima od DSC krive, zatim se za svaku temperaturu  $T$  računa stepen konverzije  $\alpha$  prema relacijama (5.27) ili (5.28) [189]. U zavisnosti od promene temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja za dati stepen konverzije može se odrediti energija aktivacije primenom izokonverzionog modela tokom celog intervala staklo–prelaza.

Kod ispitivanih 3D materijala četvorokomponentnog sistema pri različitim brzinama zagrevanja eksperimentalno je određena zavisnost stepena konverzije od temperature u oblasti staklo–prelaz. To je dalje poslužilo u određivanju energije aktivacije  $E_a$  u oblasti razmekšavanja.

U ovoj tezi dati su rezultati dobijeni primenom izokonverzione metode na Vyazovkin, Kissinger i Moynihan modele pri određivanju  $E_a$  na uzorcima sa  $x = 1, 4, 5, 10, 12$  i  $13$  at. % Ag (tabela 5.4.a), dok su za sastave sa  $0, 0.5, 2, 3$  at. % Ag dati u tabeli 5.4.b [202]. Prema snimljenim DSC spektrima (slika 5.3) i vrednostima stepena konverzije od  $\alpha = 0-1$  (sa korakom  $0.05$ ), određene su temperature u oblasti razmekšavanja pri različitim brzinama zagrevanja. Za svaki ispitivani sastav  $x = 1, 4, 5, 10, 12$  i  $13$  at. % Ag na slici 5.8 data je odgovarajuća funkcionalna zavisnost pri staklo–prelazu za različite brzine zagrevanja. Eksperimentalno dobijeni podaci sa slike 5.8 primenjeni su na metode Vyazovkin, Kissinger i Moynihan u cilju određivanja energije aktivacije pri stepenima transformacije u oblasti staklo–prelaz.

U cilju određivanja  $E_a$  primenom izokonverzione metode na Kissinger i Moynihan modele korišćene su relacije (5.25) i (5.26) respektivno, dok je za određivanje vrednosti energije aktivacije primenom Vyazovkin modela neophodno odrediti minimum funkcije date relacijom (5.19), odnosno očitavanje minimuma parabole. Za iscrtavanje parabole pri određenom stepenu konverzije, kao i za određivanje njenog minimuma korišćen je program *Mathematica*. Promena  $E_a$  za ispitivane sastave u oblasti staklo–prelaz prikazana je na slici 5.9. Može se zapaziti da  $E_a$  kod svih uzoraka opada sa stepenom konverzije, kao i da uzimaju približno iste vrednosti energije aktivacije za isti stepen konverzije kod sva tri modela.





Slika 5.8. Stepen transformacije  $\alpha$  u funkciji temperature pri različitim brzinama grejanja za sastave tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x = 1, 4, 5, 10, 12$  i  $13$  at. % Ag

Tabela 5.4.a Vrednosti aktivacione energije za različite stepene konverzije, dobijene izokonverzionim pristupom prema različitim modelima\* za sastave iz sistema



$\alpha$	$x$ [at. % Ag]	$E_a$ [kJ/mol]			$x$ [at. % Ag]	$E_a$ [kJ/mol]		
		V.*	K.*	M.*		V.*	K.*	M.*
0.1	1	124	123 (10)	131 (10)	10	259	259 (25)	266 (25)
0.2		110	110 (18)	117 (18)		243	243 (19)	250 (19)
0.3		102	101 (18)	109 (18)		233	232 (17)	240 (17)
0.4		95	95 (17)	103 (17)		224	224 (16)	231 (16)
0.5		90	90 (17)	97 (17)		217	216 (16)	224 (16)
0.6		85	85 (16)	93 (16)		209	209 (16)	216 (16)
0.7		81	80 (16)	88 (16)		201	201 (16)	209 (16)
0.8		75	75 (15)	82 (15)		193	193 (17)	200 (17)
0.9		67	67 (14)	74 (14)		181	181 (17)	189(17)
0.1		4	289	288 (41)		296 (41)	12	261
0.2	269		269 (36)	276 (36)	239	239 (20)		246 (20)
0.3	257		257 (35)	264 (35)	226	226 (18)		233 (18)
0.4	248		247 (34)	255 (34)	216	216 (18)		223 (18)
0.5	239		238 (33)	246 (33)	207	207 (18)		214 (18)
0.6	230		229 (32)	237 (32)	197	197 (19)		204 (19)
0.7	219		219 (31)	226 (31)	186	186 (20)		193 (20)
0.8	206		206 (31)	213 (31)	172	171 (22)		179 (22)
0.9	187		186 (30)	194 (30)	152	151 (24)		159 (24)
0.1	5		369	369 (65)	377 (65)	13		272
0.2		346	345 (44)	353 (44)	268		268 (16)	276 (16)
0.3		329	329 (33)	336 (33)	267		267 (13)	274 (13)
0.4		316	315 (26)	323 (26)	265		265 (12)	272 (12)
0.5		304	304 (20)	311 (20)	263		263 (11)	270 (11)
0.6		293	293 (16)	301 (16)	261		261 (10)	269 (10)
0.7		284	284 (12)	291 (12)	259		259 (10)	267 (10)
0.8		274	273 (12)	281 (12)	256		256 (10)	264 (10)
0.9		260	260 (16)	268 (16)	252		252 (12)	260 (12)

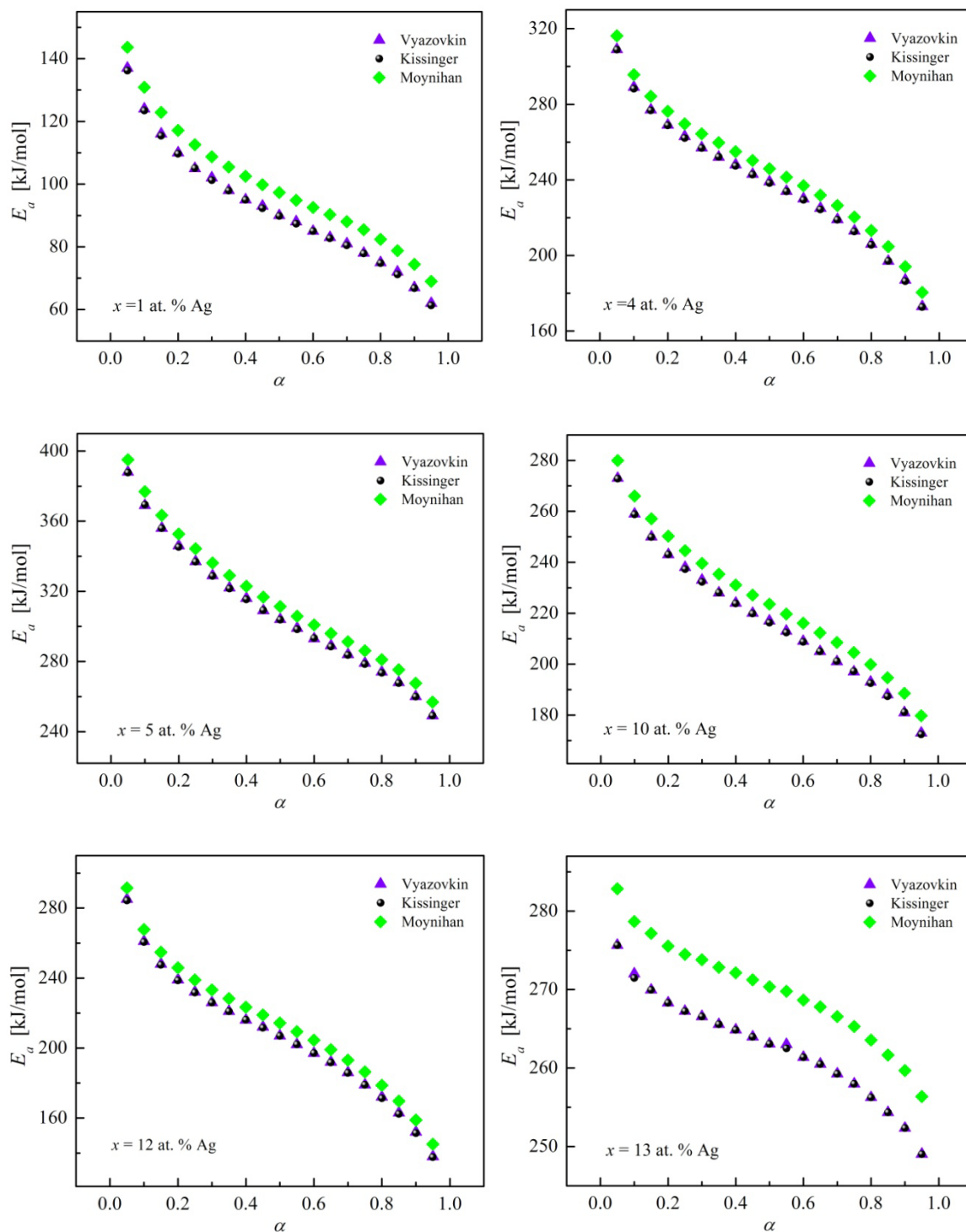
Tabela 5.4.b Vrednosti aktivacione energije za različite stepene konverzije, dobijene izokonverzionim pristupom za sastave iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  [202]

$\alpha$	$x$ [at. % Ag]	$E_a$ [kJ/mol]			$x$ [at. % Ag]	$E_a$ [kJ/mol]		
		V.*	K.*	M.*		V.*	K.*	M.*
0.1	0	351	351 (34)	359 (34)	2	310	310 (48)	318 (48)
0.2		312	311 (20)	319 (20)		281	281 (35)	288 (35)
0.3		291	291 (14)	299 (14)		265	265 (30)	273 (28)
0.4		277	277 (11)	285 (11)		255	255 (28)	262 (28)
0.5		267	266 (9)	274 (9)		247	247 (27)	254 (27)
0.6		258	257 (8)	266 (8)		239	239 (27)	247 (27)
0.7		249	248 (8)	257 (8)		233	233 (26)	240 (26)
0.8		239	239 (9)	247 (9)		225	225 (27)	233 (27)
0.9		226	225 (12)	233 (12)		213	213 (28)	221 (28)
0.1		0.5	317	317 (36)		324 (36)	3	218
0.2	290		290 (25)	298 (25)	205	201 (15)		209 (15)
0.3	274		274 (21)	282 (21)	198	194 (17)		201 (17)
0.4	264		263 (20)	271 (20)	192	189 (19)		196 (19)
0.5	255		254 (19)	262 (19)	188	185 (21)		192 (21)
0.6	246		246 (19)	254 (19)	184	180 (24)		188 (23)
0.7	237		237 (21)	245 (21)	178	175 (26)		182 (26)
0.8	224		224 (23)	232 (23)	169	166 (30)		174 (30)
0.9	202		201 (28)	209 (28)	155	153 (35)		161 (35)

\* Oznaka V – Vyazovkin model

K – Kissinger model

M – Moynihan model



Slika 5.9. Energije aktivacije  $E_a$  u funkciji stepena konverzije  $\alpha$  prema različitim modelima za sastave tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x = 1, 4, 5, 10, 12$  i  $13$  at. % Ag

Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Kissinger–ov i Vyazovkin–ov model približno su jednake za ispitivane sastave, dok su vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Moynihan–ov model nešto više. Ovakvo blisko slaganje vrednosti dobijene različitim izokonverzionim metodama se mogu naći u radovima [207,230,237]. Takođe se primećuje da  $E_a$  opada sa

porastom temperature u oblasti staklo–prelaza, odnosno sa povećanjem stepena konverzije kod ispitivanih sastava. Ovakvi rezultati se mogu interpretirati sa aspekta kooperativnog kretanja molekula i teorije slobodne zapremine.

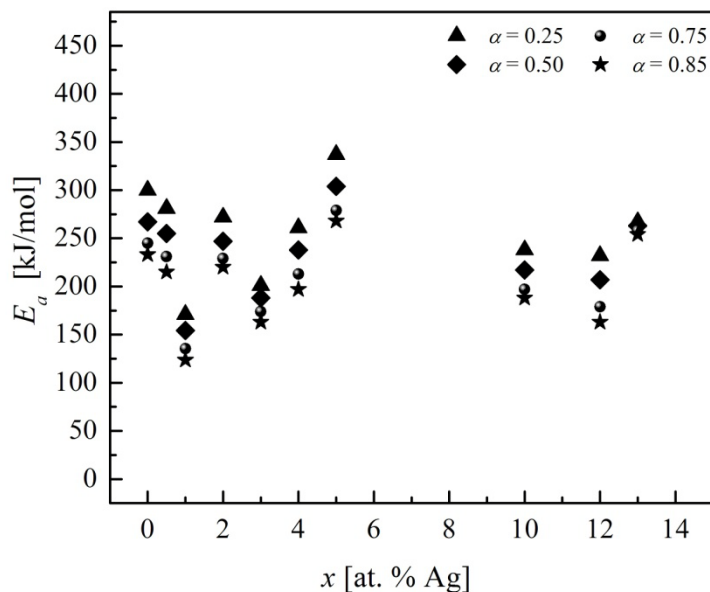
Naime, staklasta faza poseduje heterogenu strukturu koja se manifestuje u fluktuaciji gustine. Oblasti manje gustine formiraju ostrva pokretljivosti unutar strukture stakla [238], što ima za posledicu da se molekuli u oblasti staklaste faze nalaze u različitim okruženjima. Molekuli koji se nalaze u neuređenom gustom stanju mogu, zajedno sa najbližim susedima, da učestvuju samo u kooperativnom kretanju koje se naziva se  $\alpha$ –proces (relaksacija). Međutim, molekuli koji se nalaze u blizini ostrva pokretljivosti mogu slobodnije da se kreću (nekooperativno kretanje), a ovakvo kretanje naziva se  $\beta$ –proces (relaksacija) ili Johari–Goldstein proces. Razlika između oba procesa je u brzini kojom se odvijaju kao i u vrednostima aktivacionih energija. Velike vrednosti energija aktivacije od nekoliko stotina kJ/mol karakteristika je  $\alpha$ –proces (sporiji proces), dok niže vrednosti energija aktivacije od nekoliko desetina kJ/mol odlika su  $\beta$ –proces (brži proces) [189].

Generalno, tokom relaksacije stakla ka strukturi pothlađene tečnosti, celokupan proces se sastoji od kombinacije  $\alpha$  i  $\beta$  procesa. Međutim, u zavisnosti od temperature (ili stepena relaksacije) pri relaksaciji stakla uvek će dominirati jedan od dva pomenuta procesa. Na bilo kojoj temperaturi, kooperativna i nekooperativna kretanja se odvijaju paralelno, pa je kinetika relaksacije određena bržim procesom tj. procesom sa najkraćim relaksacionim vremenom  $\tau$ . Zavisnost vremena relaksacije od temperature se kod  $\alpha$  i  $\beta$  procesa razlikuju: nekooperativni proces se odlikuje Arrhenius–ovim tipom temperaturske zavisnosti, dok se kooperativni proces može opisati Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) relacijom [189].

Empirijski je utvrđeno da se kod mnogih rastopa u blizini tačke razmekšavanja dešava promena tipa temperaturske zavisnosti iz ne Arrhenius–ovog u Arrhenius–ov tip zavisnost [239]. Promena tipa temperaturne zavisnosti u blizini  $T_g$  je od značaja za procenu energije aktivacije, jer bi iznad  $T_g$ , prelaz od stakla ka tečnoj fazi trebao da se odlikuje velikim vrednostima energije aktivacije koje opadaju sa porastom temperature. Međutim, kada se staklo relaksira u pothlađenu tečnost ispod  $T_g$  očekuju se niže vrednosti aktivacione energije koje opadaju sa smanjenjem temperature do vrednosti karakterističnim za  $\beta$  procese [189].

Staklasto stanje poseduje malu količinu slobodne zapremine koja dopušta samo lokalna kretanja ( $\beta$ –procesi) koja su dominantnija ispod tačke razmekšavanja. Sa povećanjem temperature u oblasti razmekšavanja molekulsko kretanje postaje intenzivnije, povećava se slobodna zapremina i započinje aktivacija kooperativnih kretanja odnosno  $\alpha$ –proces, koja su okarakterisana velikom vrednošću energije aktivacije na početku. Dalje intenziviranje molekulskog kretanja sa porastom temperature usled povećanja slobodne zapremine rezultuje smanjenju vrednosti energije aktivacije. Izgled krive sa slike 5.9 je tipičan za oblasti staklo–prelaz i zabeležen je u drugim sistemima, uključujući i polimere [240].

Na slici 5.10. data je promena energije aktivacije ispitivnog sistema sa sadržajem srebra za četiri odabrana stepena konverzije ( $\alpha = 0.25, 0.50, 0.75, 0.85$ ).



Slika 5.10. Zavisnost energije aktivacije od sastava pri odabranim stepenima konverzije prema Vyazovkin modelu za sastave sistema tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 13$  at. % Ag

### 5.3. Kinetika kristalizacionih procesa stakala tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

S obzirom da su procesi kristalizacije u amorfnoj matrici nezaobilazni, kao posledica tendencije sistema da zauzme minimum potencijalne energije, u literaturi je prisutno niz različitih pristupa koji analiziraju ovaj fenomen. U ovom radu za analizu kinetike kristalizacionih procesa ispitivanog sistema primenjen je izokinetički pristup. Pored velikog broja različitih modela, određivanje kinetičkih parametara stakala ispitivanog sistema izvršeno je primenom modela Kissinger, Mahadevan, Augis i Bennett i Matusita i Sakka.

Zabeležene DSC krive (slika 5.3) su pokazale da do kristalizacije u amorfnoj matrici dolazi tek sa značajnijim povećanjem sadržaja Ag, pa se analiza kinetike kristalizacionih procesa mogla izvršiti samo na uzorke sa  $x \geq 3$  at. % Ag. Na osnovu eksperimentalnih rezultata vidi se da se radi o dva odvojena procesa – prvi na temperaturi od oko 280 °C (pik 2), a drugi na oko 330 °C (pik 3). Takođe je zapažen i endotermni efekat na oko 380 °C kao pokazatelj efekta topljenja kristalnih centara (pik 4).

Kod uzoraka sa  $x \geq 3$  at. % Ag na DSC termogramima uočavaju se i egzotermni pikovi, potvrđujući postojanje dvostruke kristalizacije, koja je potom praćena topljenjem. Stakla sa  $x = 3, 4$  i  $5$  at. % Ag imaju kompleksne kristalizacije naročito na drugom kristalizacionom piku koje se podvlače pod topljenje. Kod ovih uzoraka bilo je problematično odrediti onset temperature procesa kristalizacije za II pik.

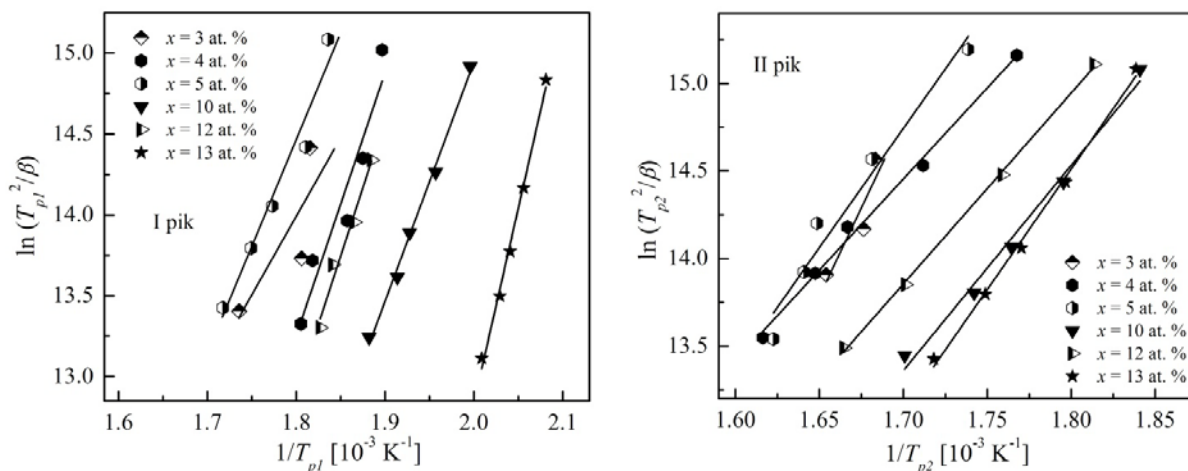
#### 5.3.1. Model Kissinger i Mahadevan

Procena energije aktivacije procesa kristalizacije  $E_c$  je urađena primenom Kissinger metode [196,197], odnosno korišćenjem relacije:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_c}{RK_0}\right) + \frac{E_c}{RT_p}, \quad (5.29)$$

gde je  $T_p$  temperatura maksimuma brzine kristalizacije, a  $K_0$  je frekventni faktor. Zavisnost  $\ln(T_p^2/\beta) = f(1000/T_p)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik ispitivanih stakala data je na slici 5.11.a i b respektivno. Usled nemogućnosti u preciznom očitavanju vrednosti  $T_p$  za drugi kristalizacioni pik pri brzini od 30 K/min, za staklo  $Ag_3(As_{40}S_{30}Se_{30})_{97}$ , analiza je urađena samo sa tri brzine. Energije aktivacije procesa kristalizacije  $E_c$  za oba egzotermna pika su određene iz nagiba linearnih krivih i date u tabeli 5.5.

Frekventni faktor  $K_0$  je povezan sa mogućnošću stepena transformacije i ukazuje na broj pokušaja koje jezgro u jedinici sekunde učini da savlada energetska barijeru. Dobijene vrednosti  $K_0$  su date u tabeli 5.5. Minimalnu vrednost ovog parametra ima staklo sa maksimalnim udelom srebra ukazujući da je stepen transformacije kod ovog sastava otežan za razliku kod ostalih ispitivanih stakala.



Slika 5.11. Zavisnost  $\ln(T_p^2/\beta) = f(1000/T_p)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik za ispitivane sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \geq 3$  at. % Ag

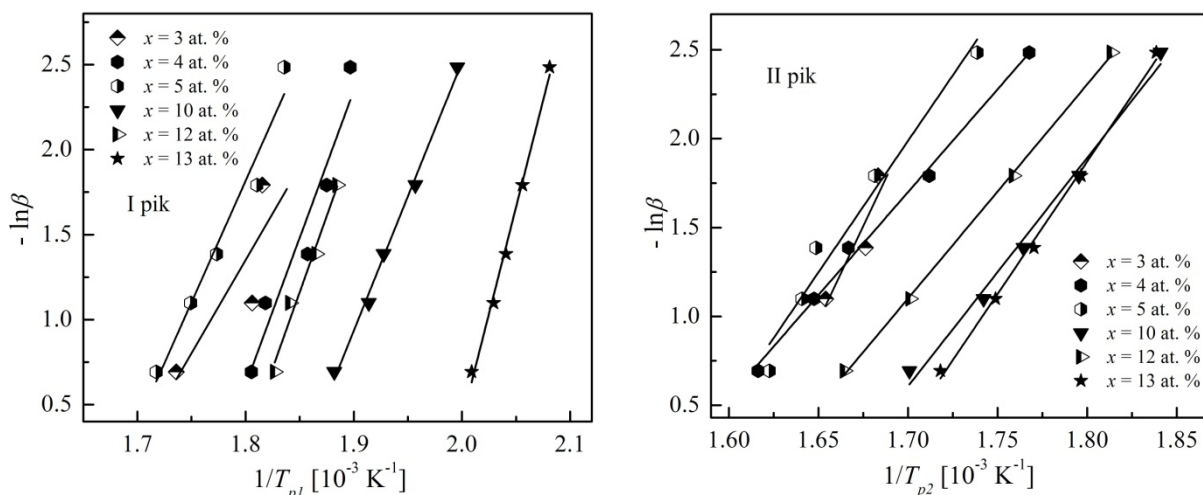
Tabela 5.5. Vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije  $E_c$  prema Kissinger i Mahadevan modelu i frekventnog faktora  $K_0$  za I i II kristalizacioni pik za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. % Ag]	$E_c^K$ [kJ/mol] I pik	$K_0$ [s <sup>-1</sup> ] I pik	$E_c^M$ [kJ/mol] I pik	$E_c^K$ [kJ/mol] II pik	$K_0$ [s <sup>-1</sup> ] II pik	$E_c^M$ [kJ/mol] II pik
3	80 ± 57	2.85 · 10 <sup>2</sup>	90 ± 57	165 ± 72	3.64 · 10 <sup>9</sup>	175 ± 72
4	135 ± 22	1.45 · 10 <sup>8</sup>	144 ± 22	86 ± 4	2.62 · 10 <sup>2</sup>	96 ± 4
5	109 ± 13	1.36 · 10 <sup>5</sup>	119 ± 13	113 ± 13	5.89 · 10 <sup>4</sup>	123 ± 13
10	123 ± 5	3.27 · 10 <sup>7</sup>	131 ± 5	98 ± 6	8.45 · 10 <sup>3</sup>	107 ± 6
12	140 ± 16	6.37 · 10 <sup>8</sup>	149 ± 16	91 ± 2	1.18 · 10 <sup>3</sup>	100 ± 2
13	200 ± 9	5.30 · 10 <sup>16</sup>	208 ± 9	114 ± 4	3.94 · 10 <sup>5</sup>	124 ± 4

Drugi način za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije je predložen od strane Mahadevan–a i saradnika pomoću relacije [241]:

$$\ln \beta = -\frac{E_c}{RT_p} + const. \quad (5.30)$$

Jednačina (5.30) postaje aproksimacija relacije (5.29), kada se vrednost  $\ln T_p^2$  zanemarljivo malo menja u odnosu na  $\ln \beta$ . Na slici 5.12 data je zavisnost  $\ln \beta = f(1000/T_p)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik, a iz linearnog nagiba izračunate su vrednosti  $E_c$  i date u tabeli 5.5.



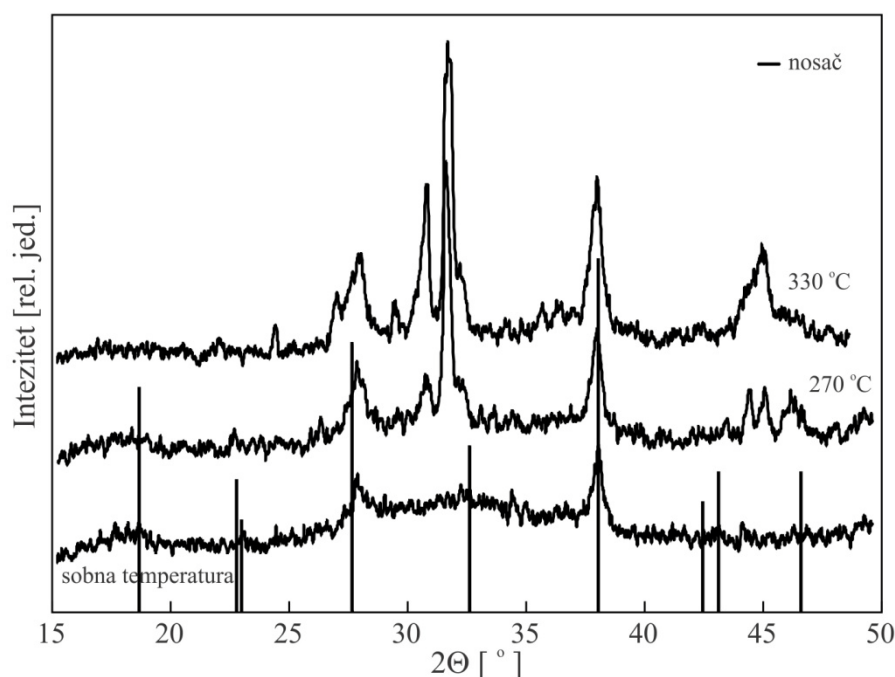
Slika 5.12. Zavisnost  $\ln \beta = f(1000/T_p)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik za ispitivane sastave sistema tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \geq 3$  at. % Ag

U cilju boljeg razumevanja procesa kristalizacije ispitivanih materijala i njegove detaljnije analize, vršen je naknadni termički odgrev sintetisanih stakala te su tako pripremljeni uzorci ispitivani tehnikom rendgenske difrakcije. Naime, na osnovu rezultata dobijenih DSC analizom, procenjeno je da bi zagrevanje stakala do temperatura iznad tačke zagrevanja i održavanja na dostignutoj zadatoj vrednosti određeni vremenski period, ukoliko se uzorak potom sporo ohladi, moglo da dovede do značajne pojave kristalnih centara u koncentraciji koja je dovoljna za njihovu rendgensku detekciju.

Kao reprezent ponašanja izabran je jedan sastav, zagrevan na 270 °C i 330 °C, na tim temperaturama odgrevan u toku 2 sata, pa nakon sporog hlađenja napravljen je difraktogram X–zraka (slika 5.13). Na slici je dat i snimak istog uzorka na sobnoj temperaturi napravljen na odgovarajućem nosaču uzorka u visokotemperaturnoj difraktometarskoj komori gde se zapažaju ”parazitski” maksimumi samog nosača (vertikalnim linijama označeni su položaji maksimuma koji su registrovani na nosaču uzorka u komori uređaja). Registrovani kristalni centri na ovim temperaturama su identifikovani pregledom baze kartica Powder diffraction file (PDF) [26]. Očitane vrednosti pikova na snimljenom rendgenu za  $t = 270$  °C ukazuju da se najverovatnije radi o strukturnoj jedinici  $\text{As}_2\text{S}_5$  za koju je poznato da kristališe na temperaturi iznad 250 °C (kartica 27–0029), dok pri  $t = 330$  °C odgovaraju strukturnoj jedinici sa srebrom  $\text{AgAsSe}_2$  (kartica 34–0702).



Rezultati koji se odnose na određivanje  $E_c$  (tabela 5.5) pokazuju da najveću procenjenu vrednost energije aktivacije procesa kristalizacije u ispitivanim materijalima ima sastav sa  $x = 13$  at. % Ag u prvoj fazi kristalizacije. To nije neočekivano budući da se pokazalo da je koncentracija od 12 at. % Ag u osnovnoj matrici maksimum za koju se mogao očekivati amorfni karakter materijala barem kada se radi o primenjenom tehnološkom postupku. Takođe SEM ispitivanja (poglavlje 2) su pokazala da je u uzorku sa  $x = 13$  at. % Ag izražena fazna separacija, a i rendgenogram ovog sveže sintetisanog sastava na sobnoj temperaturi (slika 2.10) je ukazao na prisustvo kristalnih centara. Imajući u vidu da se prema analizi rendgenograma sa slike 5.13 procenjuje da se prva faza kristalizacije može najverovatnije pripisati strukturnoj jedinici  $As_2S_5$ , za očekivati je da je potrebno uložiti veću količinu energije za formiranje ovakve strukture, što opravdava veću vrednost  $E_c$ . S druge strane niža vrednost  $E_c$  u drugoj fazi kristalizacije kod ovog sastava u saglasnosti je sa činjenicom da prema dobijenom rendgenogramu (slika 5.13) dolazi do kristalizacije strukturne jedinice sa srebrom  $AgAsSe_2$ . Osim toga optička ispitivanja su pokazala da dopiranjem osnovne matrice srebrom, srebro ima tendenciju da formira veze sa atomima S i Se (niža energija veze) da bi na taj način sistem bio stabilniji (poglavlje 4.2).



Slika 5.13. Rendgenogram odgrevanog uzorka na sobnoj temperaturi i na temperaturi od 270 °C i 330 °C za uzorak sa  $x = 4$  at. % Ag

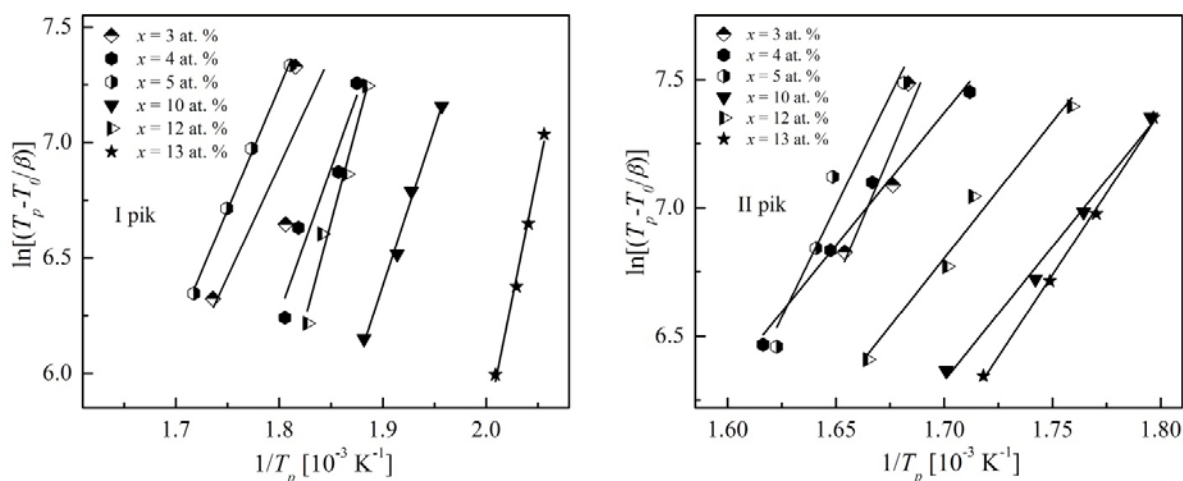
Povećanje  $E_c$  sa sadržajem srebra u halkogenidnim staklima kod prvog kristalizacionog pika je pronađeno i u drugim sistemima sa srebrom Ag–As–Se, a kreće se u opsegu od 162 kJ/mol do 211 kJ/mol [199]. U ispitivanom trokomponentnom sistemu kao što je  $a-Se_{75}S_{25-x}Ag_x$  ( $x = 2, 4, 6, 8$  at. % Ag) vrednost  $E_c$  se takođe povećava sa povećanjem sadržaja srebra [242].

## 5.3.2. Model Augis i Bennett

U cilju detaljnije analize procesa do kojih dolazi u ispitivanim staklima, energija aktivacije procesa kristalizacije određena je i prema modelu predloženom od strane Augis i Bennett–a upotrebom relacije [243]:

$$\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p}, \quad (5.31)$$

gde je  $T_p$  temperatura maksimuma brzine kristalizacije,  $\beta$  brzina zagrevanja,  $K_0$  frekventni faktor,  $T_0$  početna temperatura u DSC eksperimentu. Iz nagiba zavisnosti  $\ln((T_p - T_0)/\beta) = f(1000/T_p)$  koja je predstavljena na slici 5.14 omogućeno je određivanje veličine  $E_c$ . Izračunati parametri su dati u tabeli 5.6.



Slika 5.14. Zavisnost  $\ln[(T_p - T_0)/\beta] = f(1000/T_p)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik za ispitivane sastave tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \geq 3$  at. % Ag

Tabela 5.6. Vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije  $E_c$  za I i II kristalizacioni pik uzoraka tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

$x$ [at. % Ag]	$E_c$ [kJ/mol]	$K_0$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$E_c$ [kJ/mol]	$K_0$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
	I pik	I pik	II pik	II pik
3	$80 \pm 57$	$3.14 \cdot 10^4$	$165 \pm 72$	$2.21 \cdot 10^{11}$
4	$134 \pm 22$	$8.56 \cdot 10^9$	$86 \pm 4$	$2.96 \cdot 10^4$
5	$109 \pm 13$	$1.09 \cdot 10^7$	$113 \pm 13$	$5.15 \cdot 10^6$
10	$121 \pm 5$	$1.87 \cdot 10^9$	$97 \pm 6$	$7.68 \cdot 10^5$
12	$127 \pm 8$	$2.51 \cdot 10^9$	$89 \pm 5$	$8.86 \cdot 10^4$
13	$198 \pm 9$	$1.58 \cdot 10^{18}$	$114 \pm 4$	$3.02 \cdot 10^7$

Dobijene vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije različitim pristupima kao što su metode Kissinger, Mahadevan i Augis i Bennet su slične i kod prvog i kod drugog

kristalizacionog procesa. Pokazano je da formiranje različitih strukturnih jedinica ima uticaj na vrednost energije aktivacije procesa kristalizacije.

### 5.3.3. Model Matusita i Sakka

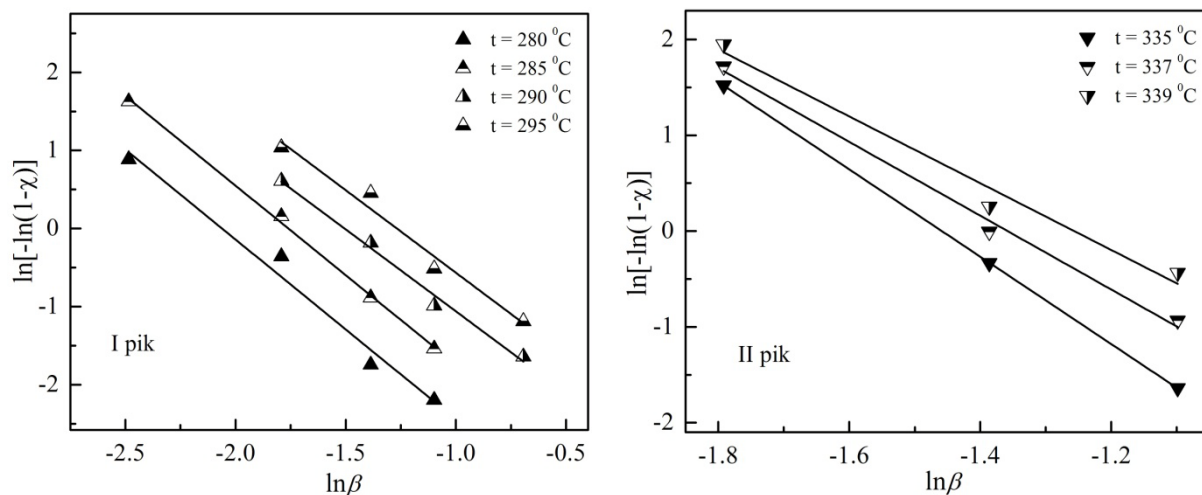
Metoda koju su predložili Matusita i Sakka uzima u obzir i oblik egzotermnog maksimuma, pored njegovog položaja na temperaturnoj osi i pripada grupi izokinetičkih modela. Osnovna karakteristika je da se pri analizi uzima u razmatranje nekoliko temperatura koje odgovaraju različitom stepenu kristaličnosti materijala  $\chi$  (umesto samo jedne temperature koja odgovara maksimalnoj brzini kristalizacije). Matusita–Sakka relacija je oblika [244]:

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE}{RT} + const. \quad (5.32)$$

Ova relacija je značajna jer omogućuje određivanje nekoliko važnih parametara kristalizacije kao što su energija aktivacije, red reakcije itd. Parametri  $m$  i  $n$  se odnose na morfologiju mehanizma kristalnog rasta i dimenzionalnosti. Veličina  $n$  uzima vrednost između 1 i 4 u zavisnosti od toga da li je nukleacija površinska ( $n = 1$ ) ili zapreminska sa jedno, dvo i trodimenzionalnim rastom ( $n = 2, 3, 4$  respektivno), dok parametar  $m$  može imati vrednost 1, 2 ili 3 u zavisnosti samo od dimenzionalnosti rasta pri brzini rasta nezavisnoj od vremena. Odnos parametara  $m$  i  $n$  određen je ponašanjem nukleacije tokom zagrevanja uzorka. Ukoliko staklo ne sadrži kristalne centre, važi da je  $n = m+1$ . Ukoliko se broj kristalnih centara u staklu ne uvećava u značajnijoj meri tokom rasta kristala, može se uzeti da je  $m = n$  [245].

Polazeći od Matusita–Sakka relacije uzimajući određene eksperimentalne parametre konstantne ( $T$ ,  $\beta$ ) mogu se odrediti druge važne karakteristike. Tako na primer, preko zavisnosti  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  na određenoj temperaturi [217,246] može se odrediti red reakcije  $n$ , koji se još naziva i Avramijev eksponent. Na slici 5.15 prikazana je zavisnosti u skladu sa Ozawa pristupom za procese kristalizacije za staklo sa  $x = 5$  at. % Ag kao ilustracija primene ove teorije. Na svim sastavima koji su bili predmet ispitivanja u ovom radu izvršeni su analogni proračuni, a dobijeni grafici su dati u Prilogu III. Avramijev eksponent, kao nagib linearnih funkcija, za sve analizirane sastave, dat je u tabeli 5.7.

U slučaju ispitivanih stakala sistema sa srebrom, u analizi koja je izvršena za prvi kristalizacioni proces, parametar  $n$  uzima vrednost između 2 i 4 ukazujući da je u pitanju zapreminska nukleacija sa dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim rastom kristalnih centara. Kod sastava sa  $x = 3, 4, 10$  i  $13$  at. % Ag nije bilo moguće odrediti parametar  $n$  za drugi kristalizacioni proces usled nemogućnosti odabira  $T$  koje pokrivaju širinu kristalizacionih pikova, a koja se menja sa pomeranjem kristalizacionih pikova na temperaturnoj skali sa promenom brzine zagrevanja.

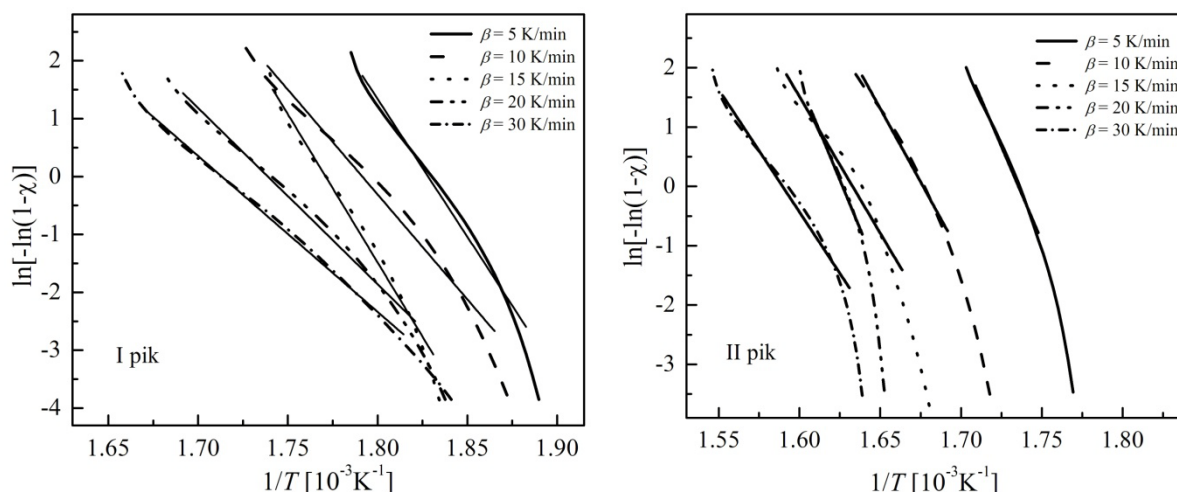


Slika 5.15. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 5$  at. % Ag

Tabela 5.7.  $n$  – red reakcije (Avramijev eksponent)

$x$ [at. %]	$n$	
	I pik	II pik
3	2.25	–
4	2.59	–
5	2.20	3.97
10	4.06	–
12	2.66	3.10
13	2.91	–

Eksperimentalni rezultati dobijeni na osnovu DSC merenja, omogućili su i da se odredi vrednost veličine  $mE_c$  primenom metode Šatava [247] koja podrazumeva da se izrazi zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$ . Ova zavisnost pri odabranoj brzini grejanja za oba kristalizaciona procesa uzoraka sa  $x = 5$  at. % Ag data je na slici 5.16. U Prilogu IV date su ove zavisnosti za sve ostale ispitivane uzorke. Fitovanjem krivih iz nagiba određena je vrednost  $mE_c$ , a dobijene vrednosti date u tabeli 5.8. Odstupanja od linearnosti su evidentna na svim graficima, a razlog tome može biti saturacija centara kristalizacije u završnoj fazi kristalizacije [248] ili restrikcija rasta kristala usled male veličine čestica [249]. Na nižim temperaturama proces kristalizacije se odvija relativno brzo, dok na višim temperaturama materijal sporije kristališe. Ovakva promena je najviše izražena kod II pika kristalizacije, a kao ilustracija ovoga u Prilogu V data je promena vrednosti stepena kristaličnosti  $\chi$  pri različitim brzinama zagrevanja za sastav sa  $x = 5$  at. % Ag, primera radi. Fitovanje eksperimentalnih rezultata je izvršeno uzimajući u obzir što veći broj eksperimentalnih tačaka. Strmiji nagibi ove zavisnosti kod uzoraka sa  $x = 3, 4, 5$  at. % Ag su naročito izraženi na drugom kristalizacionom procesu, pa su i dobijene vrednosti  $mE_c$  samim tim i veće.



Slika 5.16. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 5$  at. % Ag

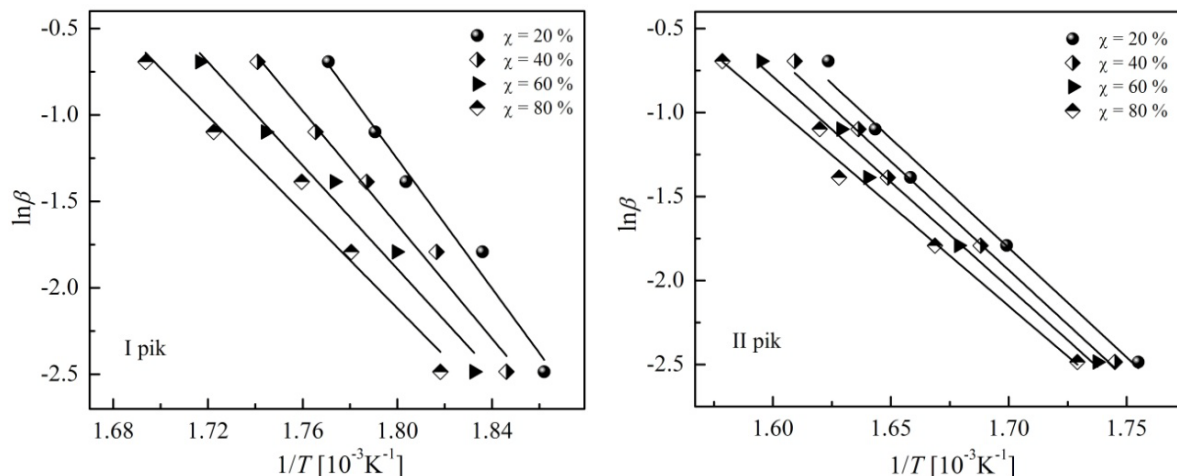
Tabela 5.8. Energije aktivacije kristalizacije stakala tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ,  $x \geq 3$  at. % Ag,  $n^*$  – red reakcije (Avramijev eksponent)

$x$ [at. %]	$mE_c$ [kJ/mol]		$mE_c/n$ [kJ/mol]		$n^*$	
	Šatava		Ozawa–Chen		I pik	II pik
	I pik	II pik	I pik	II pik	I pik	II pik
3	220.39	376.41	73.94	141.35	2.98	2.66
4	358.38	532.63	133.55	87.81	2.64	6.06
5	304.10	422.20	126.43	99.76	2.40	4.23
10	456.95	498.04	136.11	113.41	3.36	4.39
12	313.13	508.55	115.29	96.61	2.71	5.26
13	570.36	1200.53	194.17	122.54	2.94	9.80

\*vrednost Avramijevog koeficijenta označena kao  $n^*$  dobijena je kao količnik odgovarajućih parametara  $mE_c$  i  $mE_c/n$  koji su određeni metodama Šatava i Ozawa–Chen respektivno.

Ukoliko se zavisnost  $\ln(\beta) = f(1/T)$  prikaže pri odabranoj vrednosti kristalne frakcije ( $\chi$ ), moguće je iz nagiba linearne funkcije odrediti vrednost  $mE_c/n$ , što je u literaturi poznato kao modifikovan metod Ozawa–Chen [217]. Ova zavisnost primenjena na eksperimentalne vrednosti uzoraka sa  $x = 5$  at. % Ag prikazana je na slici 5.17 za oba kristalizaciona procesa, a za sve ostale sastave dato je u Prilogu VI.

Vrednosti parametra  $n$  određene su preko količnika određenog parametara  $mE_c$  (prema Šatava metodi) i  $mE_c/n$  (prema Ozawa–Chen metodi) i date u tabeli 5.8. Vrednosti Avramijevog indeksa  $n$  koja je određena za prvi kristalizacioni efekat (tabele 5.7 i 5.8) ukazuju da se radi o zapreminskoj nukleaciji sa dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim rastom kristalnih centara.



Slika 5.17. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 5$  at. % Ag

Prema svim metodama koje su primenjene za analizu termičkog ponašanja halkogenida ispitivanih u ovoj tezi, može se zaključiti da ovi materijali imaju nešto veću vrednost energije aktivacije procesa kristalizacije određenu metodom Matusita i Sakka. Razlog za ovo može biti i korišćenje različitih aproksimacija u pomenutim pristupima pri određivanju kinetičkih parametara kristalizacije u neizotermnim uslovima. Osim toga metode se razlikuju i u odabiru karakterističnih temperatura u intervalu kristalizacije (metode Kissinger, Mahadevan, Augis i Bennett) od onih koje uzimaju u obzir i oblik kristalizacionog maksimuma (metoda Matusita i Sakka). Slična odstupanja u aktivacionim energijama koje su dobijene primenom različitih metoda takođe su primećene i kod drugih halkogenidnih stakala sa srebrom [187,242,250].

#### 5.4. Parametri termičke stabilnosti stakala tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Pod pojmom termičke stabilnosti stakala najčešće se podrazumeva sposobnost materijala u njegovoj otpornosti prema pojavi kristalnih faza tokom termičkog tretmana. U literaturi postoji nekoliko kriterijuma prema kojima se može analizirati termička stabilnost.

Primeru radi, važan indikator termičke stabilnosti je razlika između onset temperature kristalizacije ( $T_c$ ) i temperature razmekšavanja ( $T_g$ ), poznat kao Dietzel kriterijum [251]:

$$\Delta T = T_c - T_g. \quad (5.33)$$

Što je veća razlika između ove dve temperature, veća je i termička stabilnost ispitivanog staklastog uzorka.

Drugi kriterijum je Hruby-jev [252] zasnovan na odnosu razlika temperatura između temperature onset kristalizacije ( $T_c$ ) i temperature razmekšavanja ( $T_g$ ), odnosno temperature topljenja ( $T_m$ ) i temperature maksimuma brzine kristalizacije ( $T_p$ ) ( $T_m - T_p$ ):

$$H_r = \frac{(T_c - T_g)}{(T_m - T_p)} \quad (5.34)$$

Prema Saad i Poulin [253] parametri za analizu su otežana termička stabilnost  $H_w$  :

$$H_w = \frac{(T_c - T_g)}{T_g} \quad (5.35)$$

kao i tzv.  $S$  kriterijum:

$$S = \frac{(T_p - T_c) \cdot (T_c - T_g)}{T_g} \quad (5.36)$$

Za ispitivana stakla napravljena je analiza samo za prvi kristalizacioni pik pri čemu se odgovarajuće vrednosti temperatura odnose na vrednosti date u tabeli 5.1. Izračunate vrednosti parametara termičke stabilnosti koje su analizirane kroz navedene kriterijume pri pet brzina zagrevanja date su u tabeli 5.9. Prema rezultatima može se zapaziti da se vrednost  $\Delta T$  povećava sa porastom brzine zagrevanja  $\beta$ . Ta promena iznosi u intervalu 90–99 K, kod stakla sa  $x = 3$  at. % Ag, potom 77–93 K za  $x = 4$  at. % Ag, zatim 89–105 K za  $x = 5$  at. % Ag, 71–84 K za  $x = 10$  at. % Ag, 67–100 K za  $x = 12$  at. % Ag i 47–55 K za  $x = 13$  at. % Ag. Najveću vrednost  $\Delta T$  pri brzini od 20 K/min ima sastav sa  $x = 5$  at. % Ag ukazujući da je ono termički stabilnije. Iz tabele se takođe može videti da su sa porastom brzine zagrevanja vrednosti parametara  $H_r$ ,  $H_w$ ,  $S$  u porastu, ukazujući da se otpornost prema pojavi kristalnih faza tokom termičkog tretmana materijala poboljšava sa porastom brzine zagrevanja. Povećanje pojedinih parametara termičke stabilnosti sa brzinom zagrevanja zapaženo je i kod stakla  $Ag_{10}As_{30}S_{60}$  [250], gde se sa povećanjem brzine zagrevanja ( $\beta = 5\text{--}20$  K/min) parametri  $\Delta T$  i  $H_w$  povećavaju u intervalu 47–53 K i 0.108–0.120 respektivno.

Primenjeni kriterijumi takođe pokazuju kao i Dietzel–ov, da sastav sa  $x = 5$  at. % Ag, ima najveće vrednosti parametara  $H_r$ ,  $H_w$ ,  $S$  ukazujući da je halkogenidna matrica dopirana sa 5 at. % Ag termički stabilnija od ostalih ispitivanih sintetisanih uzoraka. Za sastave sa većim udelom srebra  $x \geq 10$  at. %, analizirani parametri ukazuju da su manje stabilni pri termičkom tretmanu u odnosu na sastave sa manjim procentualnim udelom srebra. Nesumnjivo da je to posledica činjenice da sa većim udelom srebra dolazi do izražaja fazna separacija i pojava kristalnih centara u većoj koncentraciji.

U literaturi je pronađeno da je kod ispitivanog sistema a– $Se_{75}S_{25-x}Ag_x$  ( $x = 2, 4, 6, 8$  at. % Ag) sastav sa  $x = 6$  at. % Ag najstabilniji u poređenju sa drugim staklima ispitivanog sistema [242].

Tabela 5.9. Izračunate vrednosti parametara stabilnosti za Ag–As–S–Se sistem prema različitim kriterijumima:  $\Delta T$  – Dietzel parametar,  $H_r$  – Hruby–jev parametar,  $H_w$  – otežana termička stabilnost (Saad i Poulin), S – parametar

$x$ [at. %]	$\beta$ [K/min]	$\Delta T$ [K]	$H_r$	$H_w$	S [K]
3	5	–	–	–	–
	10	90.2	0.929	0.206	4.852
	15	88.91	0.856	0.203	3.614
	20	92.67	0.941	0.211	4.569
	30	99.38	1.234	0.224	7.580
4	5	77.31	0.629	0.178	2.912
	10	84.76	0.713	0.195	2.700
	15	87.34	0.762	0.200	2.965
	20	93.59	0.903	0.214	3.999
	30	93.28	0.894	0.211	4.038
5	5	89.83	0.826	0.207	4.426
	10	97.74	0.946	0.225	4.543
	15	102.65	1.101	0.235	5.892
	20	103.52	1.202	0.237	7.407
	30	105.06	1.334	0.239	9.017
10	5	71.78	0.458	0.170	1.228
	10	78.43	0.531	0.184	1.112
	15	83.01	0.585	0.194	1.335
	20	81.62	0.599	0.190	2.003
	30	84.98	0.628	0.195	2.005
12	5	67.9	0.471	0.159	3.663
	10	84.66	0.641	0.199	3.888
	15	84.6	0.665	0.197	4.526
	20	97.37	0.793	0.225	3.087
	30	100.47	0.826	0.232	3.163
13	5	47.88	0.271	0.113	0.992
	10	53	0.302	0.125	1.041
	15	54.29	0.320	0.127	1.135
	20	52.16	0.301	0.121	1.181
	30	55.34	0.338	0.128	1.257



## 6. Električna i dielektrična svojstva halkogenidnih stakala tipa



Istraživanje električnih osobina amorfni poluprovodničkih materijala se u poslednjih nekoliko godina ubrzalo usled njihove primene u fabrikaciji elektronskih komponenti i uređaja [254].

Uopšteno gledajući, nedopirana halkogenidna stakla poseduju veoma niske vrednosti električne provodljivosti, što ograničava njihovu tehnološku primenu i usložnjava metode električne karakterizacije [255]. Dopiranjem ovih poluprovodnika sa d–elementima periodnog sistema elemenata, kao što je srebro, je efikasan način za modifikaciju i poboljšanje električnih transportnih osobina [9,256]. Pokazano je da se provodljivost halkogenida povećava značajno sa povećanjem sadržaja metala u opsegu od  $10^{-16}$ – $10^{-14}$   $Scm^{-1}$  (vrednosti karakteristične za izolatore) do vrednosti većih od  $10^{-7}$   $Scm^{-1}$  (vrednosti karakteristične za poluprovodnike) [257].

Detaljna eksperimentalna istraživanja temperaturske i frekvencijske zavisnosti električnih osobina halkogenidnih stakala od posebnog su značaja za bolje razumevanje mehanizma transporta nosilaca naelektrisanja u ovim materijalima [258]. S druge strane, različiti teorijski modeli su predloženi da bi se objasnili ovi mehanizmi, a jedan od ključnih modela je formulisao Elliot. On je pretpostavio da nosioci naelektrisanja mogu da preskoče potencijalnu barijeru između lokalizovanih stanja u halkogenidnim staklima. Prisutni defektni centri u halkogenidnim staklima su ili pozitivno ( $D^+$ ) (dve šupljine) ili negativno ( $D^-$ ) (dva elektrona) naelektrisani i bipolaroni preskaču između dvostruko zauzetih  $D^+$  stanja i obližnjih  $D^-$  stanja preko barijere koja ih razdvaja [259]. Dalja izučavanja amorfni halkogenidni poluprovodnika su podstaknuta činjenicom da se strukturna neuređenost kod ovih materijala može iskoristiti za razvoj jeftinijih i pouzdanijih elektronskih komponenti i uređaja sa boljim performansama [260].

Halkogenidna stakla dopirana srebrom imaju značajnu primenu u optoelektronici, baterijama i elektrohemijским sensorima, a otvaraju se i nove mogućnosti za mnoge druge potencijalne primene [255,261]. Uprkos tome i dalje postoje mnogi problemi, delom zbog toga što je dobijanje amorfni stanja poprilično osetljivo i kompleksno usled relativno lakog formiranja druge neželjene faze sa kristalnim centrima [262]. Ova činjenica daje mnoge mogućnosti za varijaciju njihovih fizičkih osobina, ali isto tako može ponekad predstavljati poteškoću pri interpretaciji, ali i kreiranju željenih fizičko–hemijških karakteristika.

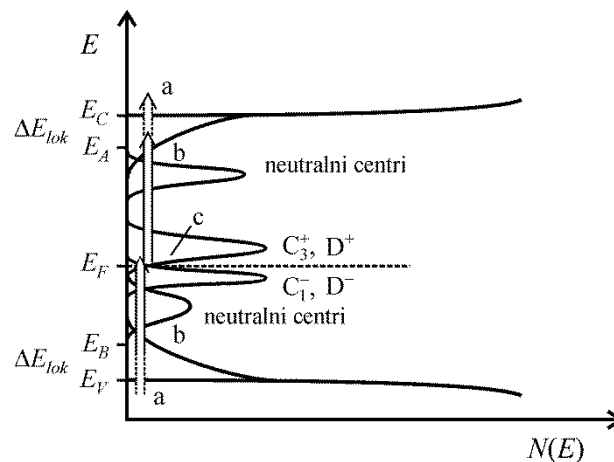
Pojava fazne separacije je dosta česta u staklastim materijalima i ima značajan uticaj na fizičke osobine stakala, kao što su temperatura razmekšavanja ( $T_g$ ) ili električna provodljivost [200]. U slučaju električne provodljivosti, moguće je objasniti na osnovu fazne separacije, iznenadni skok u provodljivosti sa porastom sadržaja metala. Ovo je posebno izraženo u pojedinim halkogenidnim staklima dopiranim srebrom, naročito u onim koja imaju u sebi arsena i germanijuma.

## 6.1. Električna provodljivost u jednosmernom režimu

Električna provodljivost halkogenidnih materijala zavisi od oblika zonske strukture elektronskih energetskih stanja koja je posledica sastava i unutrašnje građe. Takođe se menja sa temperaturom odnosno pokazuje temperaturnu zavisnost.

Opšte je poznato da se amorfni materijali odlikuju odsustvom dugodometne uređenosti. Udaljavanjem od prve koordinacione sfere dominira geometrijska i strukturna neuređenost što se kod amorfni materijala manifestuje kroz nagomilavanje deformacija u rasporedu strukturnih elemenata, narušena su međuatomska rastojanja i uglovi između veza, javljaju se prekinute veze i modifikacije osnovnih strukturnih jedinica koje predstavljaju defektna centra. Ove deformacije dovode do razvlačenja ivica provodne i valentne zone, odnosno formiranja repova gustine stanja pri prelazu iz delokalizovanih ka lokalizovanim stanjima. Tokom dvadesetog veka razvijale su se mnogobrojne teorije koje su pokušavale da objasne do tada poznate karakteristike amorfni materijala preko elemenata energijske strukture.

Ovi modeli zonske strukture amorfni poluprovodničkih materijala se zasnivaju na pretpostavci o postojanju lokalizovanih stanja unutar energetskog gepa. Naime u oblasti snižene gustine stanja kao što su, na primer, granice provodne i valentne zone postoji prelaz ka lokalizovanim stanjima, pri čemu se formiraju repovi gustine stanja. Širina repova valentne i provodne zone zavisi od karaktera hemijskih veza. Na slici 6.1. data je ilustracija gustine stanja kod amorfni poluprovodničkih materijala, prema jednom od modela. Karakteriše je postojanje granice delokalizovanog stanja valentne  $E_V$  i provodne zone  $E_C$ , dok su  $E_A$  i  $E_B$  granice lokalizovanih stanja u repovima unutar procepa blizu dna provodne zone i pri vrhu valentne zone. Još jedan uzrok pojavljivanja repova zona je prisustvo kratkodometne neuređenosti u rastojanjima između nevezujućih atoma. Ovo je naročito karakteristično za halkogenidne atome. Razlika energija  $E_C - E_V$  definiše procep pokretljivosti kao analog širini zabranjene zone kod kristalnih poluprovodnika, a unutar ovog procepa postoji niz lokalizovanih stanja.



Slika 6.1. Energetski spektar amorfni materijala modelu Kastner-a, Adler-a i Fritzsche-a [264]

Prema Anderson–ovoj pretpostavci [263] halkogenidna stakla imaju lokalizovana stanja koja potiču od defektnih centara sa negativnom korelacionom energijom ili tzv.  $U^-$  centara. U svojoj pretpostavci on je uzeo u obzir elektron – fonon interakciju. Pomenuti  $U^-$  centri mogu biti:  $D^-$  (sa dva elektrona),  $D^+$  (sa dve šupljine) i  $D^0$  centri koji su neutralni (sa jednim elektronom i jednom šupljinom) i energetski nepovoljniji. Energijska stanja ovih centara su naznačena na slici 6.1 gde se može zapaziti da se  $D^-$  centri nalaze ispod Fermi nivoa,  $D^+$  centri iznad Fermi nivoa, dok su  $D^0$  centri u blizini Fermi nivoa (označen sa  $E_F$ ). Street i Mott su konkretizovali ovu hipotezu na primeru  $a$ -Se u obliku modela “naelektrisanih nezasićenih veza” (SM-model) [265].

Prema KAF modelu [266]  $D^+$  i  $D^-$  centri se nazivaju parovi sa promenljivom valencom (*eng. Valence Alternation Pairs, VAP*). U VAP modelu preskakanje nosilaca naelektrisanja odvija se između bliskih parova defektnih centara koji imaju uređenu raspodelu i gde dominira Kulonovska privlačna sila. Ovakvi defektni parovi nazivaju se bliskim valentnim naizmeničnim parovima (*eng. intimate valence alternating pairs, IVAP*). Osim toga, interakcija se može odvijati i između udaljenih (statistički raspoređenih) valentnih naizmeničnih parova defektnih centara (*eng. nonintimate valence alternating pairs, NVAP*) [267]. Modeli KAF i SM imaju identičan prilaz i opisuju isti efekat, pa se obično ovaj prilaz naziva samo model *naelektrisanih defektnih centara* [268].

Prema savremenim shvatanjima gustina stanja  $N(E)$  u realnim amorfnim poluprovodnicima unutar zabranjene zone prolazi kroz mnogobrojne maksimume koji su međusobno jasno razdvojeni [269,270].

Pojava lokalizovanih stanja u halkogenidnim staklima ima za posledicu da se električno provođenje u nepromenljivom električnom polju može realizovati preko tri različita mehanizma [271]:

- prenosom nosilaca naelektrisanja koji su pobuđeni u delokalizovana stanja provodne ili valentne zone,
- prenosom nosilaca naelektrisanja koji su pobuđeni u lokalizovana stanja u repovima zona,
- prenosom putem tunelovanja nosilaca naelektrisanja između lokalizovanih stanja u okolini Fermi nivoa.

Ova tri mehanizma<sup>1</sup> daju doprinos ukupnoj električnoj provodljivosti u jednosmernom režimu i po pravilu njihova pojava zavisi od intervala temperatura na kojima se ispituje materijal. Poznato je da energija aktivacije provodljivosti kod amorfni poluprovodnika se smanjuje sa porastom sadržaja atoma sa većom atomskom masom u sastavu i, po pravilu, približno iznosi polovinu širine optički zabranjene zone [264]. Sa druge strane, temperaturna zavisnost električne provodljivosti u jednosmernom režimu može se opisati Arrhenius–ovom relacijom:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (6.1)$$

<sup>1</sup> Postoji i četvrti mehanizam karakterističan za niske temperature, ali od značaja samo u izuzetnim slučajevima.

gde je  $\sigma_0$  predeksponencijalni koeficijent,  $k_B$  je Boltzmann–ova konstanta i  $T$  je temperatura. Prema modelu Davis i Mott–a [272] energija aktivacije nije najpogodniji parametar pomoću koga bi se sa visokom tačnošću utvrdio mehanizam provodljivosti. Kako se mehanizmi provodljivosti mogu odvijati istovremeno, oni su predložili analizu predeksponencijalnog koeficijenta  $\sigma_0$  i time postavili još jedan kriterijum koji bi mogao da ukaže na mehanizam provodljivosti u režimu jednosmerne struje. Ukoliko je vrednost predeksponencijalnog koeficijenta  $\sigma_0$  reda  $10^3$ – $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  tada se prenos nosilaca vrši po delokalizovanim stanjima, a ako je  $\sigma_0$  za 2–3 reda veličine manji, radi se o provodljivosti po lokalizovanim stanjima u repovima zona. U slučaju provođenja putem preskoka između lokalizovanih stanja oko Fermi nivoa,  $\sigma_0$  je obično ispod  $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

## 6.2. DC provodljivost stakala tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Sintetisani balk uzorci su posebno pripremljeni za električna merenja u formi planparalelnih pločica prosečnih dimenzija  $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  (slika 6.2.a). Oni su najpre polirani abrazivima različite veličine zrna, a zatim je na njihove površine sa obe strane nanešena srebrna pasta. Na ovaj način pripremljene površine uzoraka čine elektrode koje omogućavaju bolje omske kontakte između ispitivanog uzorka i merne opreme. Nakon što je pasta nanešena uzorci su ostavljeni da odstojе oko 48 sati. Merna postavka korišćena za električnu karakterizaciju u jednosmernom režimu (*eng. direct current*, DC) sastojala se od uređaja za merenje DC otpora Source Meter Keithley 2410 i visokotemperaturne komore RIIC VLT–2 za zagrevanje uzoraka sa temperaturskim kontrolorom Beckman CTC 250 čija je tačnost  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  (slika 6.2.b).



(a)



(b)

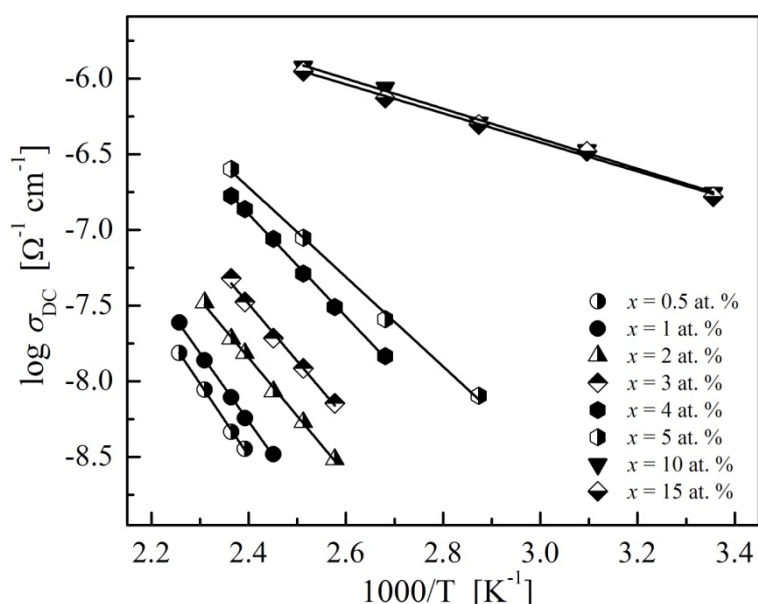
Slika 6.2. Pripremljen uzorak ( $x = 1 \text{ at. } \% \text{ Ag}$ ) za električna merenja (a) i meri instrument za merenje DC otpora (b)

Merene vrednosti otpora  $R$  su očitavane pri svakoj odabranoj temperaturi u ispitivanom temperaturskom opsegu i dalje korišćene za proračun DC provodljivosti prema relaciji:

$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{1}{R} \frac{d}{A}, \quad (6.2)$$

gde je  $d$  debljina, a  $A$  površina uzorka. Temperaturna zavisnost DC provodljivosti ispitivana je u širokom intervalu od 25 °C pa do temperature bliske temperaturi razmekšavanja uzorka. Na osnovu podataka dobijenih DSC tehnikom (poglavlje 5, tabela 5.1), pokazano je da je za uzorke  $x \leq 5$  at. % Ag ta temperatura približno 160 °C [273], dok je kod uzoraka sa većim udelom srebra  $x \geq 10$  at. % Ag ona oko 150 °C.

Dobijene temperaturne zavisnosti DC električne provodljivosti sintetisanih halkogenidnih stakala su prikazani na slici 6.3. Očigledno je da provodljivost  $\sigma_{DC}$  kod svih ispitivanih uzoraka eksponencijalno raste sa porastom temperature, ukazujući da je provodljivost termički aktiviran proces iz lokalizovanih stanja u procepu ili u repovima zona [274]. Ovakvo ponašanje se po pravilu sreće kod halkogenidnih poluprovodnika, a na osnovu prikazanih rezultata pokazuje i da se kod ispitivanog sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  ispoljava poluprovodnički karakter [275,276,277].



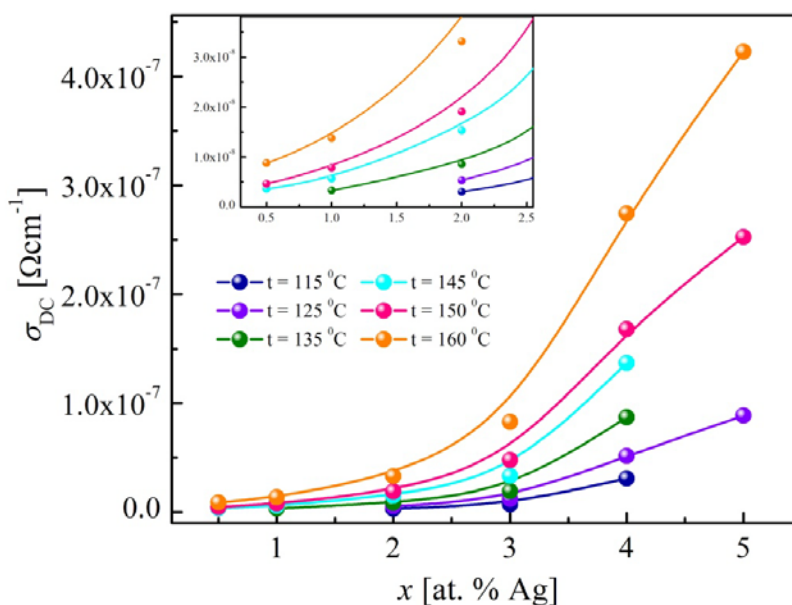
Slika 6.3. Temperaturna zavisnost DC provodljivosti ispitivanih stakala tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

U tabeli 6.1 date su vrednosti energije aktivacije za sve uzorke koje su određene iz nagiba krive, vrednosti predeksponencijalnog koeficijenta i vrednosti DC provodljivosti na temperaturi od 125 °C, na kojoj su eksperimentalno mogle da se odrede za većinu sastava. Kod uzoraka sa  $x = 0.5$  i  $x = 1$  at. % Ag nije bilo moguće izmeriti vrednost otpora na nižim temperaturama s obzirom da su uzorci pokazivali veliku otpornost (uređaj koji je korišćen u eksperimentalnoj postavci poseduje mogućnost merenja DC otpora do 150 MΩ). Iz table 6.1 može se zapaziti da je povećanje DC provodljivosti praćeno smanjenjem energije aktivacije sa povećanjem udela srebra u As-S-Se sistemu. Smanjenje energije aktivacije je posledica povećanja sadržaja  $Ag^+$  jona koje učestvuju u transportu nosilaca naelektrisanja [131].

Tabela 6.1. Vrednosti DC električne provodljivosti  $\sigma_{DC}$  na 125<sup>0</sup>C, predeksponencijalnog faktora  $\sigma_0$  i energije aktivacije  $\Delta E_\sigma$  za uzorke tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\sigma_{DC}$ [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ] za 125 <sup>0</sup> C	$\sigma_0$ [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ]	$\Delta E_\sigma$ [eV]	$E_g^{opt} / 2$
0.5	–	$846.68 \pm 1.78$	$0.944 \pm 0.021$	0.89
1	–	$363.58 \pm 1.57$	$0.895 \pm 0.016$	0.88
2	$(5.36 \pm 0.09) \cdot 10^{-9}$	$23.29 \pm 1.59$	$0.76 \pm 0.02$	0.84
3	$(1.22 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$39.06 \pm 2.64$	$0.75 \pm 0.03$	0.82
4	$(5.14 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$	$16.64 \pm 1.30$	$0.67 \pm 0.01$	0.80
5	$(8.86 \pm 0.12) \cdot 10^{-8}$	$2.41 \pm 1.72$	$0.59 \pm 0.02$	0.80
10	$(1.19 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$2634.16 \pm 1.23$	$0.197 \pm 0.006$	0.196
15	$(1.12 \pm 0.01) \cdot 10^{-6}$	$3510.23 \pm 1.27$	$0.190 \pm 0.007$	–

Na slici 6.4 prikazano je ponašanje DC provodljivosti u funkciji sadržaja srebra za šest različitih temperatura. Zapaženo povećanje provodljivosti za nekoliko redova veličine sa povećanjem udela Ag može biti posledica povećanja gustine lokalizovanih stanja u procepu pokretljivosti [278]. S druge strane, povećanje provodljivosti može se pripisati pomeranju Fermi nivoa što je česta pojava kod dopiranih halkogenida [279]. Prisustvo dopanata može povećati koncentraciju nosilaca naelektrisanja i na taj način izazvati formiranje novih stanja, što može uticati na Fermi nivo [280].



Slika 6.4. Zavisnost DC provodljivosti od sadržaja srebra za stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  na različitim temperaturama

Procenjene vrednosti predeksponencijalnog koeficijenta za uzorke  $x = 2, 3, 4$  i  $5$  at. % Ag su reda veličine  $10^1 \Omega^{-1}cm^{-1}$  što ukazuju na činjenicu da se provodljivost gotovo dominantno odvija preskakanjem nosilaca naelektrisanja između repova lokalizovanih stanja prema modelu Davis i Mott [272]. Ovakav tip provodljivosti je potvrđen i u drugim halkogenidnim staklastim materijalima [281,282, 277]. U tom slučaju, određene vrednosti

energije aktivacije predstavljaju energetska razliku između Fermi nivoa i procepa pokretljivosti [281]. Činjenica da postoji porediva korelacija između određene vrednosti električnog energetskog gepa i polovine širine optički zabranjene zone i kod ovih uzoraka, upućuje da se i delimično i ovde zadržao mehanizam preskakanja nosilaca naelektrisanja između delokalizovanih stanja [116]. Kao što se može videti iz tabele 6.1 energija aktivacije za stakla ( $x = 0.5 - 10$  at. % Ag) približno je jednaka polovini širine optički zabranjene zone. Za uzorke sa  $x = 0.5$  at. % Ag i  $x = 1$  at. % Ag vrednost parametra  $\sigma_0$  je za skoro dva reda veličine veći, ukazujući na to da je mehanizam provodljivosti najverovatnije određen preskocima između delokalizovanih stanja. Ovakav zaključak je potkrepljen činjenicom da je energija aktivacije za stakla  $Ag_{0.5}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{99.5}$  i  $Ag_1(As_{40}S_{30}Se_{30})_{99}$  veoma bliska vrednosti polovine širine optički zabranjene zone.

Kod uzoraka sa većim udelom srebra,  $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$  i  $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$ , predeksponencijalni koeficijenti su reda veličine  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  ukazujući da se provodljivost najverovatnije odvija preskakanjem nosilaca naelektrisanja između delokalizovanih stanja, na čega je ukazala i određena širina optički zabranjene zone. Povećanje električne provodljivosti kod uzoraka sa većim procentualnim udelom srebra verovatno je posledica značajnijih promena u strukturi ovih sastava u odnosu na uzorke sa  $x \leq 5$  at. % Ag. Morfološke promene u uzorcima sa  $x = 10$  i  $15$  at. % Ag su registrovane na SEM snimcima u vidu fazne separacije, odnosno utvrđeno je postojanja oblasti bogatijih srebrom (2. poglavlje). Uticaj fazne separacije na porast provodljivosti primećen je i kod drugih halkogenidnih stakala, npr. kod sledećih sistema Ag–As–S [10], Ag–As–S–Se [9], Ag–As–Se [283].

Kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag ovaj efekat je uočljiv i na optičkom apsorpcionom spektru i manifestuje se preko dve kratkotalasne granice (slika 4.5.b).

Dodatno, kod uzorka sa  $x = 15$  at. % Ag na rendgenskim snimcima detektovani su kristalni centri tipa  $AgAsSe_2$ , a kojih kod sastava sa  $x = 10$  at. % Ag nema i čija je provodljivost za više redova veličina veća u odnosu na staklasta analogna jedinjenja [48]. Ovi kristalni centri takođe mogu uticati na mehanizam provodljivosti, ali se nisu manifestovali u rezultatima električnih merenja. Verovatno se radi o dominaciji separatne kristalizacije po površini uzoraka. Na to ukazuje i bitna razlika u obojenosti površine i preseka balka, a činjenica je da je preparacija materijala za rendgenska i električna merenja drugačija. Važno je napomenuti da su rezultati Ramanove spektroskopije ukazali na činjenicu da inkorporacija srebra u strukturnu mrežu ispitivanih stakala utiče na formiranje Ag–(S,Se)–As veza, odnosno uzrokuje formiranje novih strukturnih jedinica koje bi mogle uticati na provodljivost ovih sastava.

### 6.3. Električna provodljivost u naizmeničnom režimu

Opšta karakteristika amorfni poluprovodnika je da u naizmeničnom (*eng. alternating current*, AC) režimu električna provodljivost može da zavisi od frekvencije naizmeničnog polja, kao i od temperature. Različiti mehanizmi provođenja mogu uzrokovati ovu zavisnost, pa nije uvek lako uočiti koji mehanizam je konkretno odgovoran za dobijene eksperimentalne rezultate.

Zajednička osobina amorfni poluprovodnika je da promena AC provodljivosti  $\sigma_{AC}$  sa frekvencijom na različitim temperaturama poseduje stepenu zavisnost. Ova zavisnost je izražena empirijskom formulom prema Jonscher–u [284]:

$$\sigma_{AC}(\omega, T) = A(T)\omega^{s(T)}, \quad (6.3)$$

gde je  $\omega$  ugaona frekvencija naizmeničnog polja,  $A$  i  $s$  ( $0 \leq s \leq 1$ ) su parametri. Temperaturna zavisnosti Jonscher parametra  $s$  određuje mehanizam AC provodljivosti u materijalu [285]. U dostupnoj literaturi predloženi su različiti teorijski modeli za objašnjenje oblika temperaturne zavisnosti parametra  $s$  kod poluprovodnika [254,258].

Prema modelu kvantno–mehaničkog tunelovanja (*eng. quantum mechanical tunneling* QMT), u kome nosioci preskaču između dva lokalizovana stanja odvojena potencijalnom barijerom u procepu pokretljivosti pod uticajem primenjenog polja, eksponent  $s$  ima vrednost oko 0.8 [267] i blago raste sa temperaturom ili je nezavisan od temperature [286].

Prema modelu tunelovanja velikih polarona (*eng. overlapping–large polaron tunneling*, OLPT) [267] eksponent  $s$  je frekvencijski i temperaturno zavistan, tako što opada sa porastom temperature do neke minimalne vrednosti na određenoj temperaturi i potom nastavlja da raste sa daljim porastom temperature. Polaroni nastaju ako preskok nosilaca naelektrisanja uzrokuje značajne deformacije lokalne rešetke. Prema ovom modelu razlikuju se veliki i mali polaroni. Kod velikih polarona prostorna distribucija je veća u poređenju sa međuatomskim rastojanjima, pa je stoga moguće preklapanje potencijalnih jama usled dugodometne Kulonovske sile. Za male polarone pretpostavka je da su lokalizovani i kod njih nema preklapanja deformacionih oblaka za razliku od slučaja velikih polarona. Usled termičke aktivacije na višim temperaturama mali polaroni postaju pokretljiviji i kretanje ne zavisi od rastojanja između položaja. Prema modelu tunelovanja malih polarona (*eng. non–overlapping small polaron tunneling*, NSPT) [287], eksponent  $s$  je temperaturno zavistan i njegove vrednosti rastu sa porastom temperature.

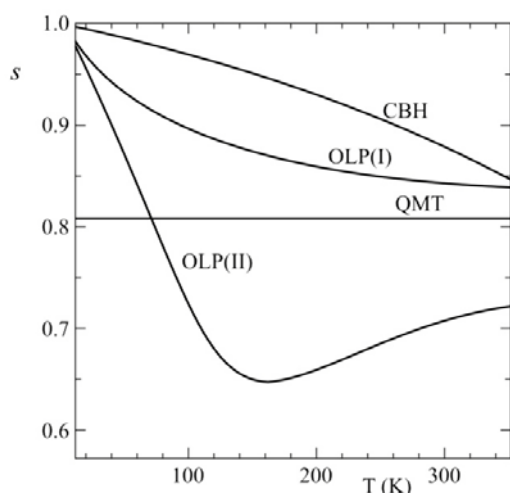
Prema modelu korelisanih preskoka barijere (*eng. correlated barrier hopping*, CBH) [259] vrednosti eksponenta  $s$  opadaju sa porastom temperature. Ovaj model se pokazao kao jedan od najuspešnijih prilikom tumačenja mehanizama provodljivosti kod amorfni halkogenidnih materijala. U skladu sa CBH modelom parametar  $s$  je definisan na sledeći način [288]:

$$s = \frac{d(\ln \sigma_{AC}(\omega))}{d \ln \omega} = 1 - \frac{6k_B T}{W_b + k_B T \ln(\omega \tau_0)}, \quad (6.4)$$

gde je  $\sigma_{AC}$  provodljivost u naizmeničnom režimu,  $W_b$  visina barijere,  $k_B$  Boltzmann–ova konstanta,  $\omega$  ugaona frekvencija,  $\tau_0$  karakteristično vreme relaksacije,  $T$  apsolutna temperatura. CBH model ne predviđa snažnu temperaturnu zavisnost na višim temperaturama.



Različita temperaturna zavisnost Jonscher parametra za prethodno pomenute modele je prikazana na slici 6.5. Dodatno, zavisnost realnog dela AC provodljivosti od temperature može se aproksimativno prikazati na sledeći način [267,288]:



$$\sigma_{AC} \approx T^n \quad (6.5)$$

gde je:

$$n = (1 - s) \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right) \quad (6.6)$$

Slika 6.5. Temperaturna zavisnost Jonscher parametra  $s$  za različite modele

#### 6.4. AC provodljivost stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Merenja AC provodljivosti uzoraka iz sistema tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  su izvršena pomoću analizatora impedanse HP 4149A, Impedance/Phase Gain Analyzer, u frekvencijskom opsegu od 100 Hz do 1 MHz, koji je prikazan na slici 6.6. Provodljivost ispitivanih uzoraka u naizmeničnom režimu je određena pomoću sledeće relacije:

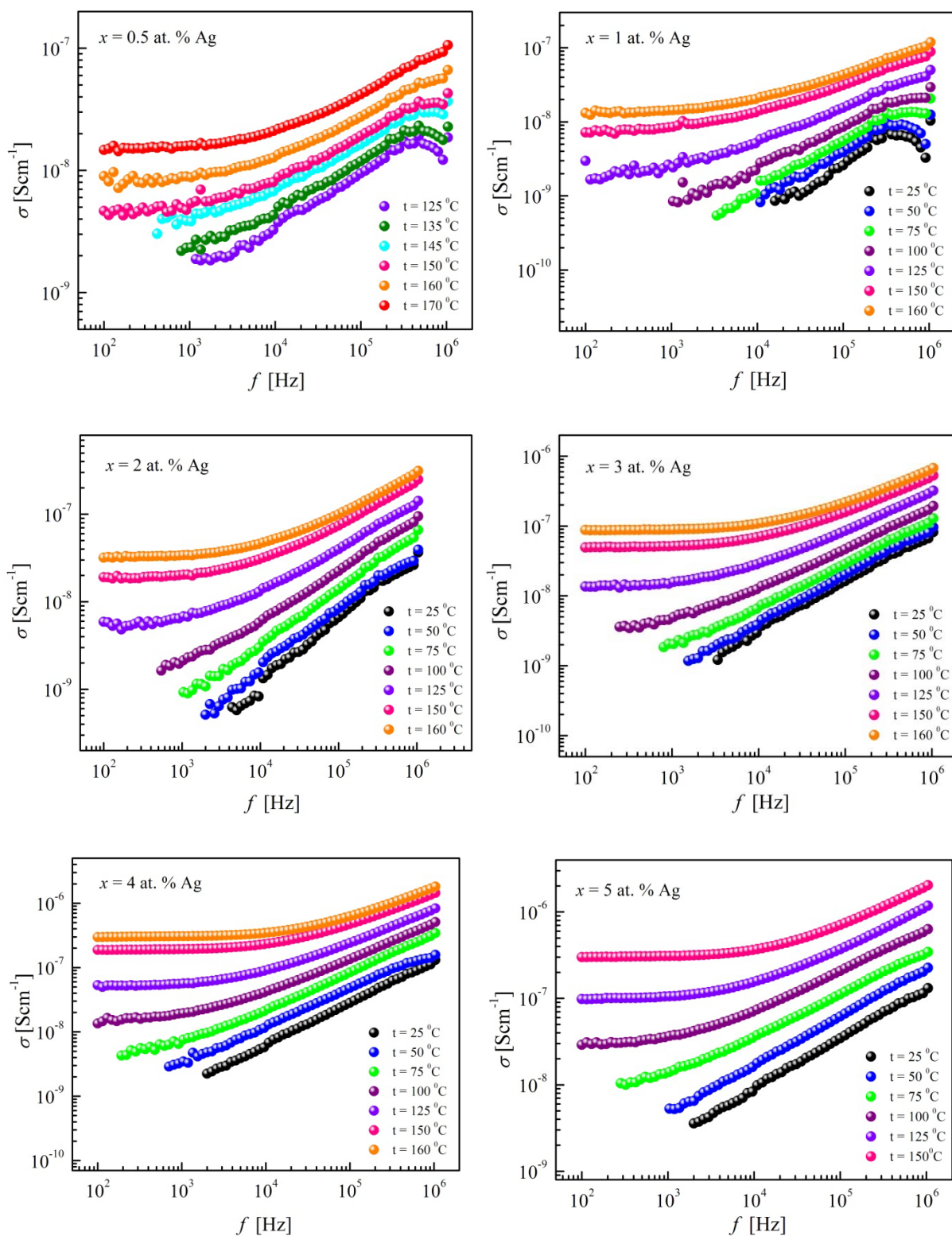
$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{1}{R_p(\omega)} \frac{d}{A}, \quad (6.7)$$



Slika 6.6. Merni instrument za električnu karakterizaciju u naizmeničnom (AC) režimu

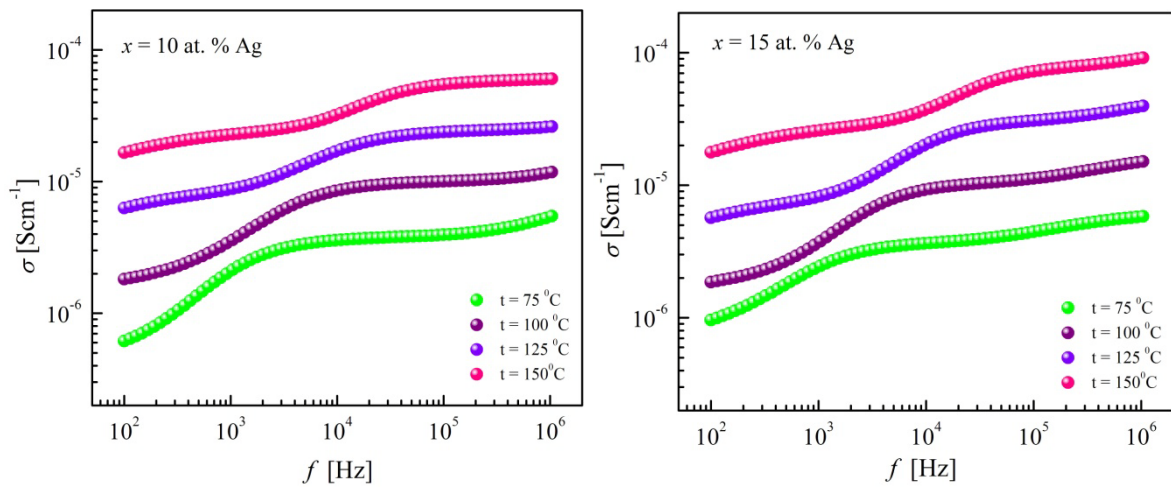
gde je  $d$  debljina,  $A$  površina uzorka, a  $R_p$  predstavlja vrednost merenog otpora ispitivanih uzoraka. Frekvencijska zavisnost AC provodljivosti za sintetisane uzorke sa  $x \leq 5$  at. % Ag i  $x \geq 10$  at. % Ag na različitim temperaturama prikazana je na slikama 6.7 i 6.8, respektivno. Iz dobijenih spektara provodljivosti jasno se uočava trend zavisnosti koji je karakterističan za amorfne poluprovodnike [289,290]. S obzirom na činjenicu da su stakla sa manjim udelom srebra ( $x \leq 5$  at. % Ag) visokootporna ( $R_p > 10^9 \Omega$ ), što je bilo uočeno i

pri karakterizaciji u DC režimu, rasipanje merenih podataka u spektru AC provodljivosti je bilo prisutno na nižim temperaturama, pri nižim frekvencijama. Iz navedenog razloga ovi podaci su izostavljeni na datim spektrima (slika 6.7).



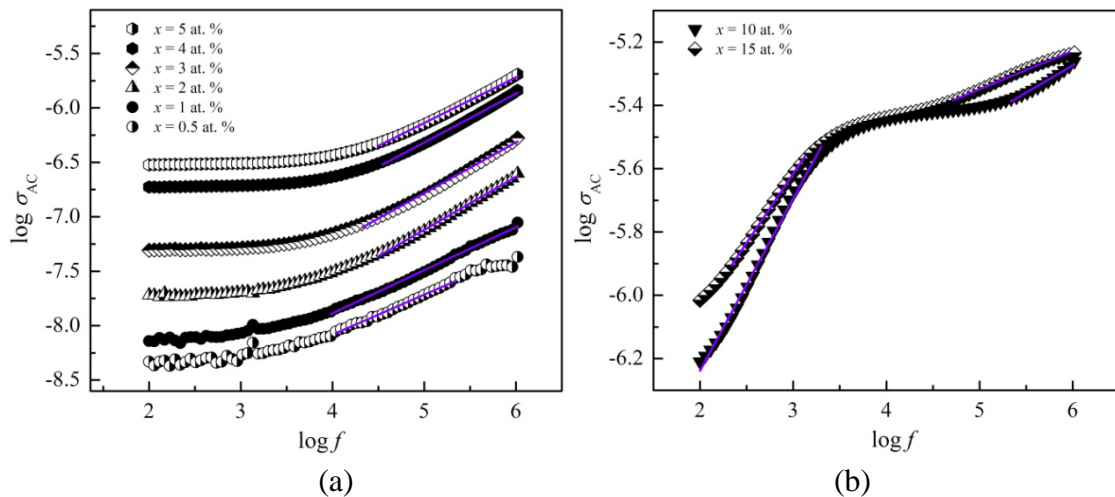
Slika 6.7. Frekvencijska zavisnost AC provodljivosti  $\sigma_{AC}$  za halkogenidna stakla tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag, na različitim temperaturama

Na dobijenim krivama AC provodljivosti sa slike 6.7 uočavaju se dva različita ponašanja u ispitivanom frekvencijskom opsegu. Pri nižim frekvencijama AC provodljivost je skoro nezavisna od frekvencije i može se pripisati istim mehanizmima kao kod DC provodljivosti, dok na višim frekvencijama AC provodljivost poseduje disperziju stepenog oblika. Početak pojave izrazite disperzije se pomera ka višim frekvencijama sa povećanjem temperature. Takođe, na spektrima provodljivosti datim na slici 6.8 za uzorke sa većim udelom srebra, evidentan je porast provodljivosti sa frekvencijom promenljivog električnog polja. Dodatno, evidentan porast AC provodljivosti kod svih ispitivanih uzoraka sa temperaturom ukazuje na činjenicu da je očekivano i u naizmeničnom električnom polju provodljivost termički aktiviran proces, kao i u jednosmernom režimu.



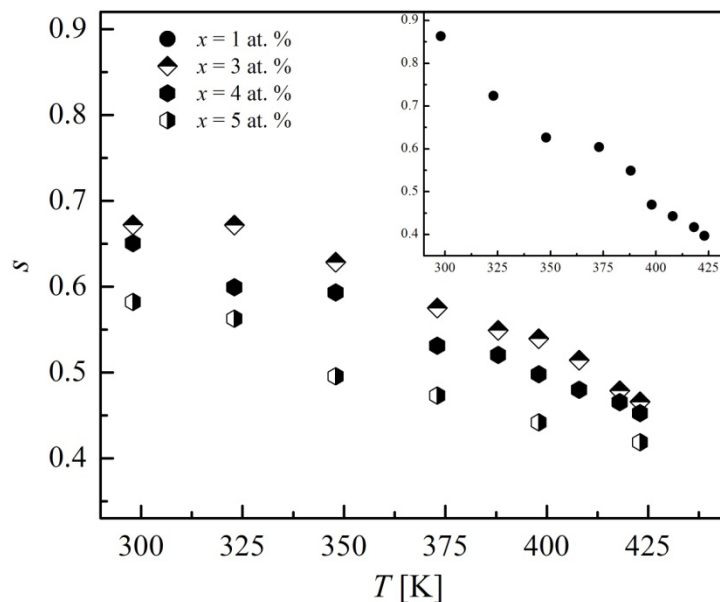
Slika 6.8. Frekvencijska zavisnost AC provodljivosti  $\sigma_{AC}$  za uzorke sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag na različitim temperaturama

S obzirom na činjenicu da kod svih ispitivanih uzoraka tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ , postoji stepena zavisnost AC provodljivosti od frekvencije koja je data izrazom (6.3), vrednosti parametra  $s$  su određene iz nagiba zavisnosti  $\log(\sigma_{AC}) = f(\log(\omega))$  na svim ispitivanim temperaturama (slika 6.9.a i 6.9.b).



Slika 6.9. Frekvencijska zavisnost  $\log \sigma_{AC}$  za uzorke sa (a)  $x \leq 5$  at. % Ag na  $t = 150$  °C, (b)  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag na  $t = 75$  °C

Kod svih uzoraka je dobijeno opadanje vrednosti ovog parametra sa temperaturom ukazujući na smanjenje potencijalne barijere [281]. Opadajući karakter Jonscher parametra  $s$  sa temperaturom je prikazan na slici 6.10 za nekoliko uzoraka. Može se uočiti da za halkogenidno staklo  $\text{Ag}_1(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{99}$  parametar  $s$  značajnije opada u funkciji temperature, dok je kod drugih uzoraka ta zavisnost manje izražena. Ovo se može objasniti doprinosom termički aktiviranih nosilaca naelektrisanja u procesu provođenja na višim temperaturama.



Slika 6.10. Temperaturna zavisnost Jonscher parametra  $s$  za stakla tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , sa insertom za uzorak stakla sa  $x = 1$  at. % Ag

Ovakva temperaturna zavisnost parametra  $s$  ukazuje na činjenicu da je CBH model [259] najadekvatniji za objašnjenje mehanizma AC provodljivosti ispitivanih stakala tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ . Prema ovom modelu, AC provodljivost se interpretira preskakanjem bipolarona koje se dešava kada dva elektrona simultano preskoče preko potencijalne barijere između  $D^+$  i  $D^-$  centara. U CBH modelu je uvedena pretpostavka da naelektrisani defektni centri  $D^+$  i  $D^-$  povećavaju Kulonovski potencijal koji, prilikom njihovog preklapanja, smanjuje aktivacionu energiju preskoka barijere [291]. Pretpostavka je da je kod većine poluprovodničkih amorfni materijala koncentracija ovih defektnih stanja velika u nižim i srednjim temperaturnim opsezima, pa je u skladu sa tim preskakanje bipolarona dominantan mehanizam provođenja u ovom opsegu temperatura [256]. S druge strane, Shimakawa [292] je proširio CBH model u smislu da je preskakanje polarona dominantan mehanizam i na relativno visokim temperaturama. Prema ovome preskakanje polarona se može odvijati kada šupljina preskače između  $D^0$  i  $D^-$  stanja, ili kada elektron preskače barijeru između  $D^0$  i  $D^+$  stanja. U tom slučaju, neutralna defektna stanja  $D^0$  se kreiraju termičkim pobuđivanjem  $D^+$  i  $D^-$  stanja [293]. Ova konverzija se može prikazati na sledeći način:  $[D^+] + [D^-] = 2[D^0]$ .

Kod uzoraka sa manjim procentualnim udelom srebra ( $x \leq 5$  at. % Ag), zavisnost  $\log(\sigma_{AC}) = f(\log(\omega))$  ispoljava nagib na frekvencijama  $f \geq 10^4$  Hz, kako je ilustrovano na slici 6.9.a za temperaturu od 150 °C. To ukazuje da se u okolini tih frekvencija aktivira mehanizam električnog provođenja koji je posledica pobuđivanja nosilaca naelektrisanja u

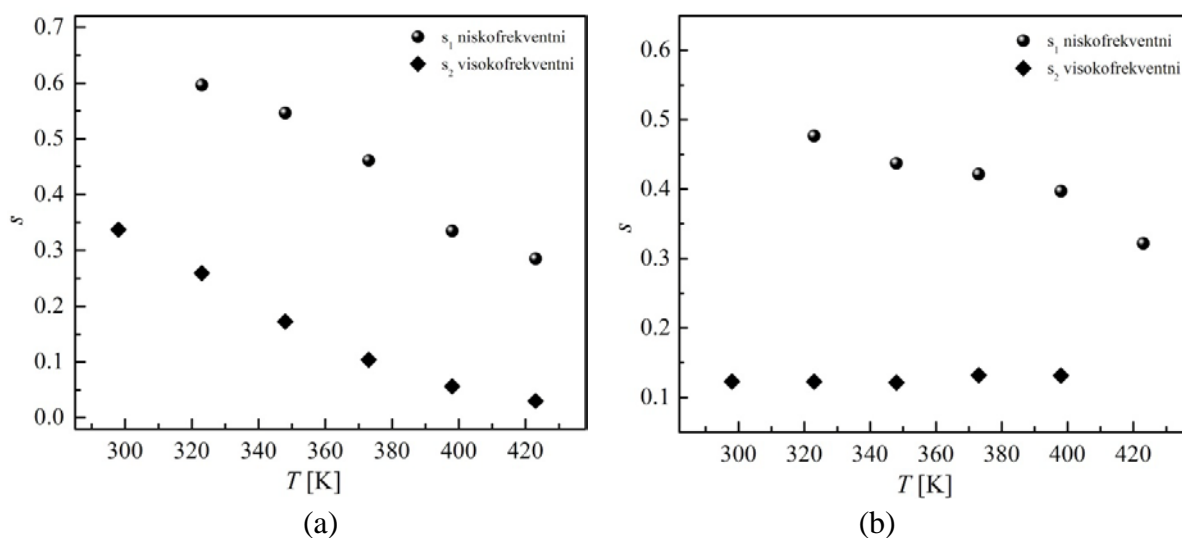
oblasti "kraja pokretljivosti" lokalizovanih stanja na ivicama zone (u blizini  $E_A$  ili  $E_B$  na slici 6.1).

Kod uzoraka sa većim procentualnim udelom srebra ( $x = 10, 15$  at. % Ag), zavisnost  $\log(\sigma_{AC}) = f(\log(\omega))$  u ispitivanom temperaturnom opsegu ispoljava dva nagiba, što ukazuje na dva nova različita mehanizma provodljivosti što je ilustrovano na slici 6.9.b za temperaturu  $75^\circ\text{C}$ . Ovde se prvi nagib zapaža već na frekvencijama za  $f > 10^2$  Hz što ukazuje da su pri većim koncentracijama srebra razvučeniji repovi lokalizovanog stanja ka Fermijevom nivou. Na višim temperaturama za  $f > 10^5$  Hz već na  $t \geq 75^\circ\text{C}$  aktivira se i elektroprovodnost koja je uslovljena skokovitim prelazima naelektrisanja između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa.

Ovo se može objasniti u skladu sa pretpostavkom da se u izrazu za AC provodljivost, koji je dat empirijskom formulom prema Jonscher-u (jednačina 6.3), javlja i drugi član [294]:

$$\sigma_{AC}(\omega, T) = A(T)\omega^{s_1(T)} + B(T)\omega^{s_2(T)}, \quad (6.8)$$

gde je  $\omega$  ugaona frekvencija AC polja,  $A, B$  su predeksponecijalni koeficijenti koji zavise od temperature i  $s_1, s_2$  ( $0 \leq s_{1,2} \leq 1$ ) su Jonscher parametri. Temperaturna zavisnost parametara  $s_1$  i  $s_2$  za ispitivane sastave sa većim udelom srebra date su na slici 6.11. Uočavaju se dve različite frekvencijske zavisnosti provodljivosti. U opsegu niskih frekvencija, kao i u opsegu visokih frekvencija, dobijeni Jonscher parametri okarakterisani su padom njihovih vrednosti sa porastom temperature za sastav sa 10 at. % Ag. Ovakav trend ponašanja ovih parametara je u skladu sa CBH modelom, odnosno ukazuje se da se mehanizmi istog karaktera javljaju u celom ispitivanom opsegu frekvencija. Kod sastava sa maksimalnim sadržajem srebra u opsegu niskih frekvencija ponašanje zavisnosti parametra  $s_1$  sa temperaturom je u skladu sa CBH modelom, što ukazuje na isti mehanizam provodljivosti prisutan već u DC režimu. Međutim, u opsegu visokih frekvencija promene parametra  $s_2$  sa temperaturom su male. To sugeriše da se na visokim koncentracijama srebra javlja dominirajuća uloga kristalnih centara, odnosno, značajan uticaj elektronske provodljivosti nastalog uređenog dela strukture.



Slika 6.11. Temperaturna zavisnost Jonscher parametara  $s$  za uzorke tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ , sa (a)  $x = 10$  at. % Ag i (b)  $x = 15$  at. % Ag

Na proces preskoka nosilaca naelektrisanja utiče i gustina lokalizovanih stanja  $N(E_F)$ , koja se može proceniti na osnovu sledeće relacije [271,295]:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \frac{\pi e^2}{3} k_B T [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4, \quad (6.9)$$

gde je  $e$  naelektrisanje elektrona,  $k_B$  Boltzmann–ova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\alpha$  parametar koji opisuje opadanja talasne funkcije lokalizovanog stanja sa rastojanjem,  $v_{ph}$  frekvencija fonona. Pretpostavljajući da je  $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$  i  $v_{ph} = 10^{12} \text{ Hz}$  [296], gustine lokalizovanih stanja za ispitivane uzorke na frekvenciji od 1 kHz su izračunate na različitim temperaturama i procenjene vrednosti su date u tabelama 6.2 i 6.3. Obzirom na visok nivo otpornosti za neke koncentracije na nekim temperaturama izračunate vrednosti prati relativno visoke vrednosti apsolutnih grešaka. Međutim, ipak se može se zapaziti da se gustina lokalizovanih stanja sintetisanih halkogenidnih stakala povećava sa temperaturom, pa je logičan i porast temperaturske zavisnosti AC provodljivosti. Takođe je uočen i porast  $N(E_F)$  vrednosti sa povećanjem sadržaja srebra.

Tabela 6.2. Gustina lokalizovanih stanja  $N(E_F)$  [ $10^{28} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ] na različitim temperaturama i frekvenciji od 1 kHz za ispitivane uzorke tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ ,  $x \leq 5$  at. % Ag

$t$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	0.5 at. %	1 at. %	2 at. %	3 at. %	4 at. %	5 at. %
25	–	–	0.5	0.8	1.7	2.3
50	–	–	0.5	1.2	2.4	3.0
75	0.3	0.5	1.2	1.8	3.4	4.7
100	0.9	1.1	1.8	2.7	5.3	7.3
125	1.4	1.8	3.0	4.6	8.8	12.0
150	2.6	3.3	5.1	8.1	15.7	19.9
160	3.3	4.2	6.5	–	–	–
170	4.4	–	–	–	–	–

Tabela 6.3. Gustina lokalizovanih stanja  $N(E_F)$  [ $10^{28} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ] na različitim temperaturama i frekvenciji od 1 kHz za ispitivane uzorke  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{90}$  i  $\text{Ag}_{15}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{85}$

$t$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	10 at. %	15 at. %
25	27	22
50	44	42
75	58	62
100	72	74
125	110	106
150	171	182

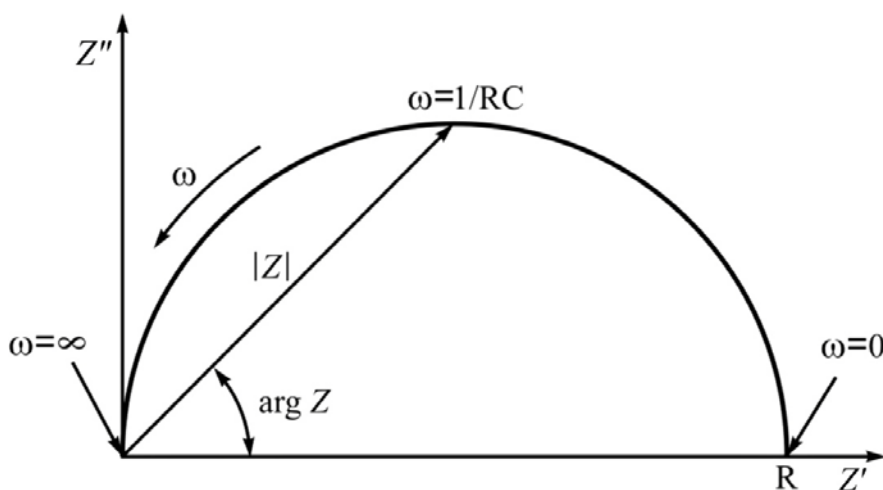
## 6.5. Impedansna spektroskopija

Impedansna spektroskopija (*eng. Impedance Spectroscopy, IS*) je tokom poslednje decenije jedna od najefikasnijih tehnika koja se intenzivno primenjuje u izučavanju temperaturske zavisnosti električnih osobina materijala u širokom opsegu frekvencija [297]. Između ostalog, ovom tehnikom moguće je proučavati transportne mehanizme jona d–metala u halkogenidnim staklima za šta su predloženi različiti modeli [298]. Takođe, IS je vrlo korisna u analizi dielektričnih karakteristika materijala, pre svega u analizi relaksacionih vremena, koja ukazuju na doprinose različitih procesa koji se odvijaju u samom materijalu.

Impedansna spektroskopija se zasniva na određivanju i analizi kompleksne impedanse  $Z$ , kao i drugih parametara koji se mogu izraziti preko impedanse kao što su: moduo  $M$ , admitansa  $Y$  i dielektrična permitivnost  $\epsilon$  koji se mogu predstaviti u kompleksnoj ravni [299]. Kompleksna impedansa  $Z$  je definisana svojom realnom  $Z'$  i imaginarnom  $Z''$  komponentom prema sledećoj relaciji:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (6.10)$$

Na slici 6.12 dat je grafički prikaz kompleksne impedanse u  $x$ – $y$  ravni koja je predstavljena preko zavisnosti  $Z'' = f(Z')$ . Ovakva zavisnost ima oblik polukružnice čiji se centar nalazi na apcisi pri čemu poluprečnik kružnice predstavlja otpor ispitivanog materijala. Ovaj tip zavisnosti (dijagrami) u literaturi se sreću pod nazivom Cole–Cole ili Nyquist dijagram materijala.



Slika 6.12. Zavisnost imaginarnog od realnog dela kompleksne impedanse

Postupak električne karakterizacije materijala metodom IS podrazumeva sledeće faze:

- određivanje kompleksne impedanse iz merenih podataka u širokom opsegu frekvencija,

- odabir modela ekvivalentnog električnog kola čiji frekvencijski odziv najbolje odgovara frekvencijskoj zavisnosti impedanse ispitivanog materijala,
- fitovanje impedansnih spektara usvojenim modelima električnih kola pomoću komercijalno dostupnog softvera u cilju određivanja električnih parametara materijala.

Analizom dobijenih parametara adekvatnog električnog kola čiji frekvencijski odziv reprezentuje električne karakteristike materijala u AC režimu, pojedini elementi modela se mogu dovesti u vezu sa strukturom ispitivanog materijala. Najčešće korišćena ekvivalentna električna kola, kojima se fituju spektri poluprovodničkih materijala, predstavljaju različite kombinacije paralelno ili serijskih vezanih R i C elementa (otpor i kapacitivnost). Ovi električni elementi se mogu dovesti u vezu sa elementima mikrostrukture ispitivanog materijala. Drugim rečima, svaki element mikrostrukture materijala, kome odgovara jedna polukružnica u impedansnom spektru, može se modelovati ekvivalentnim paralelnim RC elementom čije vreme relaksacije je  $\tau = RC$ . Fitovanjem pomoću određenih matematičkih modela određuju se vrednosti R i C parametara. S druge strane, u slučaju složene strukturne građe za očekivati je da se impedansni odziv materijala ne karakteriše jedinstvenim vremenom relaksacije.

Polazeći od Debye–eve teorije polarizacije, Cole i Cole [300] su pri razmatranju frekvencijske zavisnosti dielektrične permitivnosti došli do izraza koji, kada se projektuje u x–y ravani, predstavlja jednačinu kružnice čiji se centar nalazi na apcisi. Međutim, eksperimentalno dobijeni podaci se često razlikuju od teorijskih u smislu da se nalaze na polukružnicama čiji centri mogu biti ispod apcise, odnosno ne ispoljavaju Debye–vski tip ponašanja. Da bi se uzeo u obzir ovaj efekat C element se u osnovnom modelu zamenjuje sa CPE (*eng. constant phase element*) elementom (disperzivnim kapacitativnim elementom). Impedansa CPE elementa je definisana sledećim izrazom [299]:

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (6.11)$$

gde su A i n frekvencijski nezavisni, a temperaturno zavisni parametri, a  $\omega$  je ugaona frekvencija. CPE je opisan kao idealan kondenzator ( $C = A$ ) kada je  $n = 1$  i kao idealani otpornik ( $R = 1/A$ ) kada je  $n = 0$ . Ukupna kompleksna impedansa R u paralelnoj vezi sa CPE elementom je data sledećim izrazom:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n}, \quad (6.12)$$

gde je  $\tau = (RA)^{1/n}$  [301] vreme relaksacije, a parametar n ( $0 \leq n \leq 1$ ) je mera odstupanja od idealnog ponašanja [302].

Generalno, impedansni spektri materijala mogu biti okarakterisani sa jednom ili više polukružnica. U literaturi se često navodi da postoji jaka korelacija između izgleda samog impedansnog spektra i tipa električne provodljivosti. Naime, kod nekih halkogenidnih stakala koji sadrže srebro u svom sastavu eksperimentalno dobijeni impedansni spektri mogu se



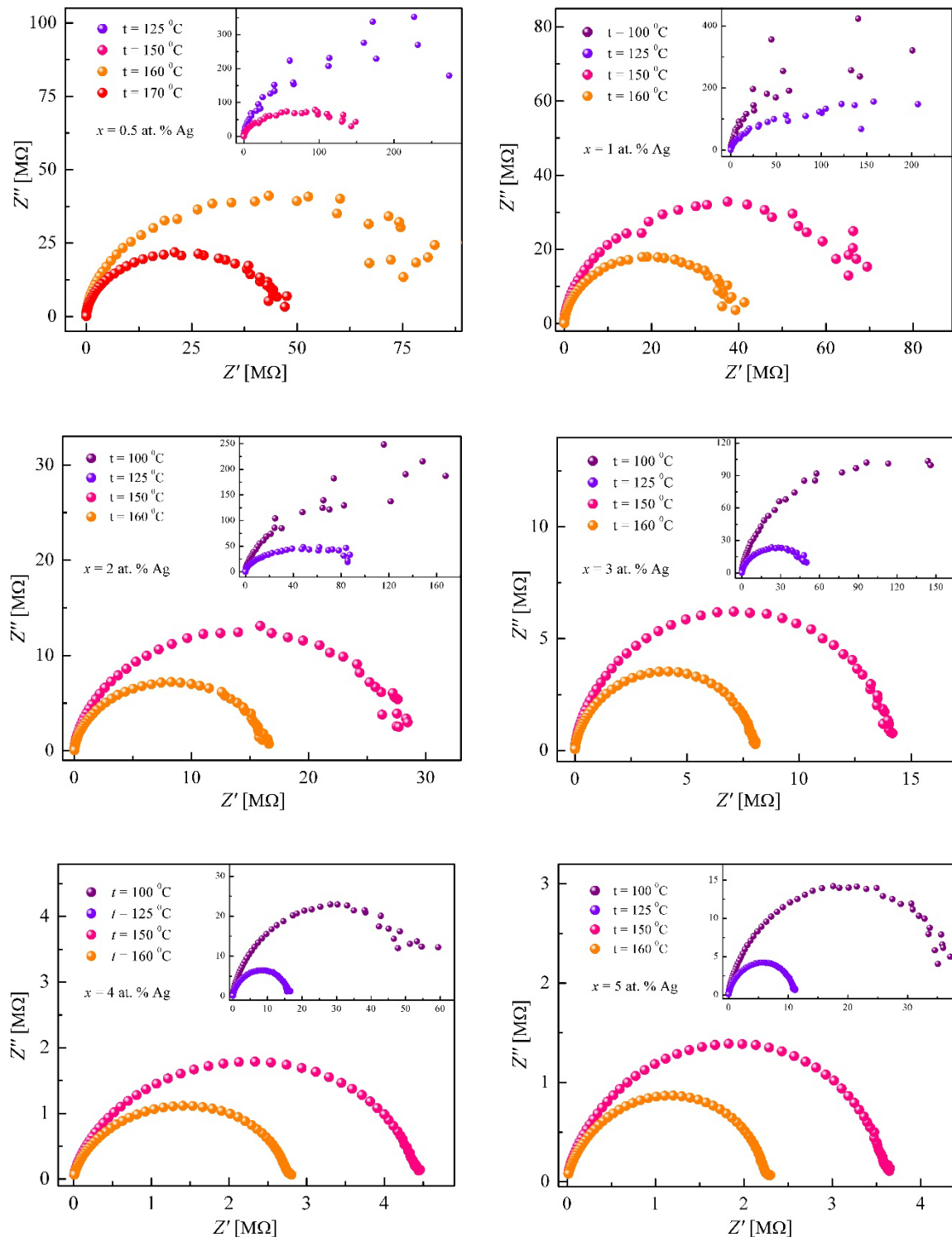
podeliti u tri klase prema svom obliku. Ukoliko se impedansni spektar sastoji od polukruga i prave linije, koja se javlja u opsegu niskih frekvencija, tada je najverovatnije reč o jonskom provodniku, odnosno prisutna je jonska provodljivost. Ukoliko se spektar karakteriše sa dva ili više polukrugova, tada je moguće govoriti o mešovitoj provodljivosti (elektronska i jonska) u ispitivanom staklu, dok prisustvo jedne polukružnice najčešće ukazuje na elektronsku provodljivost [303,304]. Kod Cole–Cole dijagrama materijala karakterističnih za jonske provodnike, polukružnica se pripisuje osobini uzorka, a prava linija u opsegu niskih frekvencija se pripisuje polarizaciji elektrode [305]. Do polarizacije elektrode dolazi usled nagomilavanja naelektrisanja u graničnom delu uzorak–elektroda [306]. Stakla mogu biti elektronski [290,304], mešoviti [307] ili čisti jonski poluprovodnici [308] kada su dopirani metalima, kao što su Ag i Li, sa nekoliko atomskih procenata ili više. Da li će staklo postati jonski provodnik zavisi od ukupnog sadržaja metala u homogenoj ili nehomogenoj prirodni njegove strukture, kao i od sastava halkogenih elemenata [9].

## 6.6. Impedansni spektri stakala tipa $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Uzorci stakala tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  pripremljeni za električna ispitivanja u DC i AC režimu upotrebljeni su u istoj formi i za analizu impedansnog odziva. Merna postavka je bila ista kao i kod AC električne karakterizacije. Na osnovu izmerenih vrednosti kapacitivnosti  $C_p$  i otpora  $R_p$  ispitivanih uzoraka određena je kompleksna impedansa  $Z$  upotrebom sledeće relacije:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) = \left( \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \right)^{-1}, \quad (6.13)$$

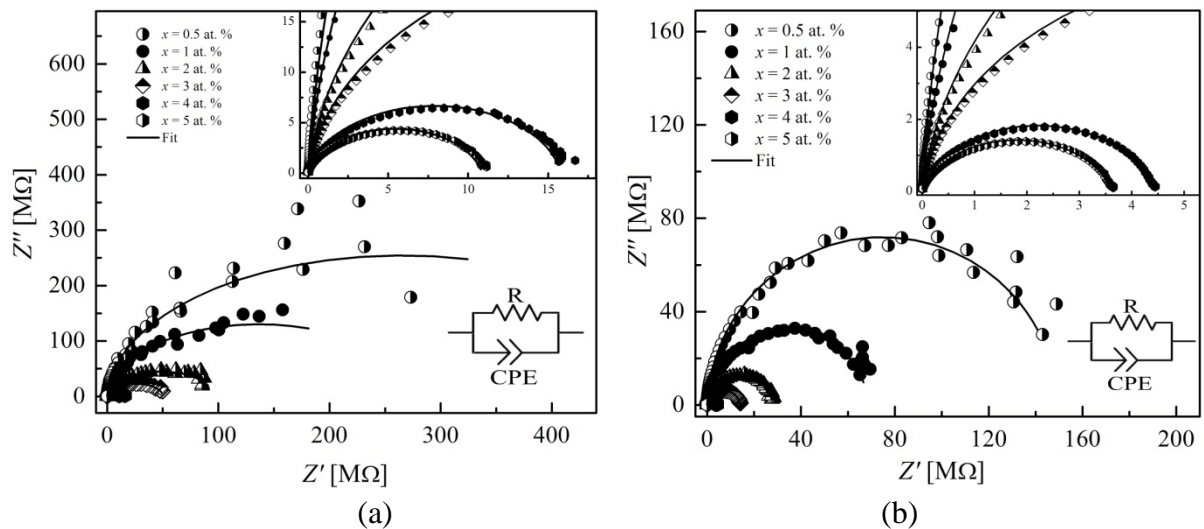
Impedansni spektri  $Z'' = f(Z')$  ispitivanih uzoraka tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag na različitim temperaturama dati su na slici 6.13. Na svakoj od izabranih temperatura u frekvencijskom opsegu od 100 Hz do 1 MHz dobijeni eksperimentalni rezultati za sve ove sastave se karakterišu jednim polukrugom, što ukazuje na jedan relaksacioni proces. Ovo indirektno ukazuje i na činjenicu da su sintetisana stakla za  $x \leq 5$  at. % Ag homogena [309]. Dodatno, ne uočava se prisustvo repova na početku polukružnice u oblasti niskih frekvencija koji se inače pripisuju efektu elektrode. Evidentno je takođe da se radi o pojedinačnim polukružnicama čiji se centri nalaze ispod x–ose ukazujući na ne – Debye–vski tip ponašanja [310]. Nezavisno od sastava halkogenidnih stakala za  $x \leq 5$  at. % Ag, kompleksni impedansni spektri imaju formu koja je karakteristična za stakla kod kojih je dominantna elektronska provodljivost [290,304]. Dodatno, poluprečnici polukružnica, koji odgovaraju otporu materijala, opadaju sa povećanjem temperature ukazujući na termički aktiviran mehanizam provodljivosti u svim staklima [311]. Takođe, sa povećanjem udela srebra poluprečnici kružnica se smanjuju što ukazuje na smanjenje otpora u materijalima sa dodatkom primesnih atoma srebra.



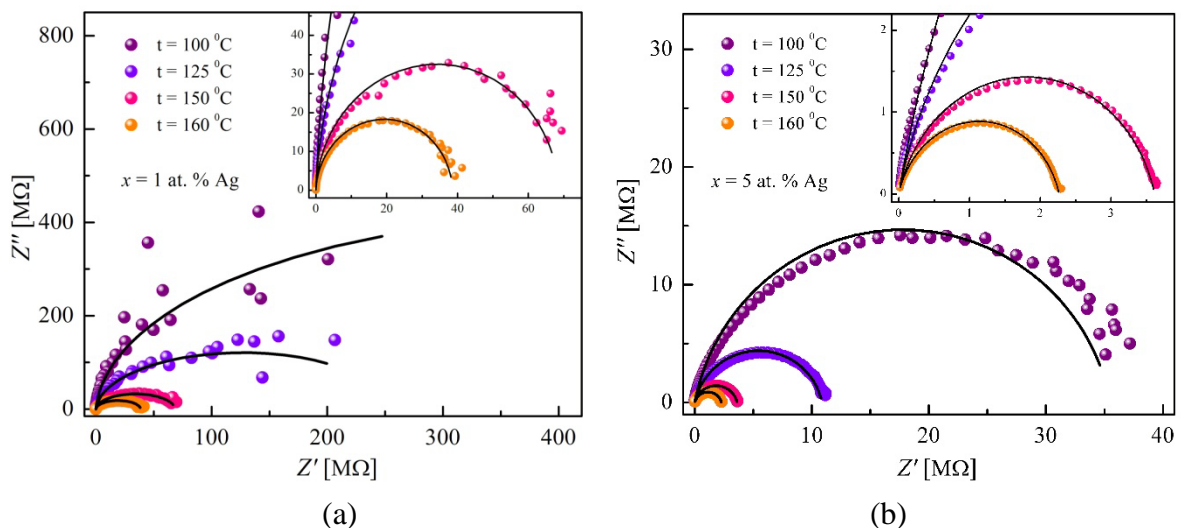
Slika 6.13. Impedansni spektri stakala tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag, na odabranim temperaturama

Impedansni odziv u materijalima koji se karakteriše prisustvom samo jedne polukružnice može se generalno opisati ekvivalentnim električnim modelom koji se sastoji od jednog otpornika  $R$  i kondenzatora  $C$  u paralelnoj vezi [312]. Ovaj model je primenjen za analizu rezultata dobijenih za  $x \leq 5$  at. % Ag, pri čemu je kondenzator zamenjen sa CPE

elementom da bi se uzeo u obzir ispoljen ne-Debye-vski tip ponašanja sintetisanih uzoraka. Na slici 6.14 dati su fitovani impedansni spektri ispitivanih uzoraka na dve odabrane temperature, zajedno sa šemom usvojenog modela. Impedansni spektri su fitovani sa predloženim modelom pomoću komercijalno dostupnog softvera za analizu impedansnog spektra EIS (eng. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [313]. Fitovani impedansni spektri za sastave sa  $x = 1$  % i 5 at. % Ag na različitim temperaturama na kojima je bilo moguće izvršiti fitovanje impedansnog odziva prikazani su na slici 6.15.



Slika 6.14. Impedansni spektri za stakla iz  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  sistema  $x \leq 5$  at. % Ag na temperaturi od (a) 125 °C i (b) 150 °C



Slika 6.15. Impedansni spektri za sastave sa  $x = 1$  at. % Ag i  $x = 5$  at. % Ag iz sistema  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  na merenim temperaturama

Može se primetiti veoma dobro poklapanje između eksperimentalnih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću modela, koje su date punom linijom, što ukazuje da usvojeno ekvivalentno električno kolo dobro opisuje ponašanje impedansnog odziva uzoraka u ispitivanom frekvencijskom opsegu. U tabeli 6.4 su date vrednosti parametara modela koje su

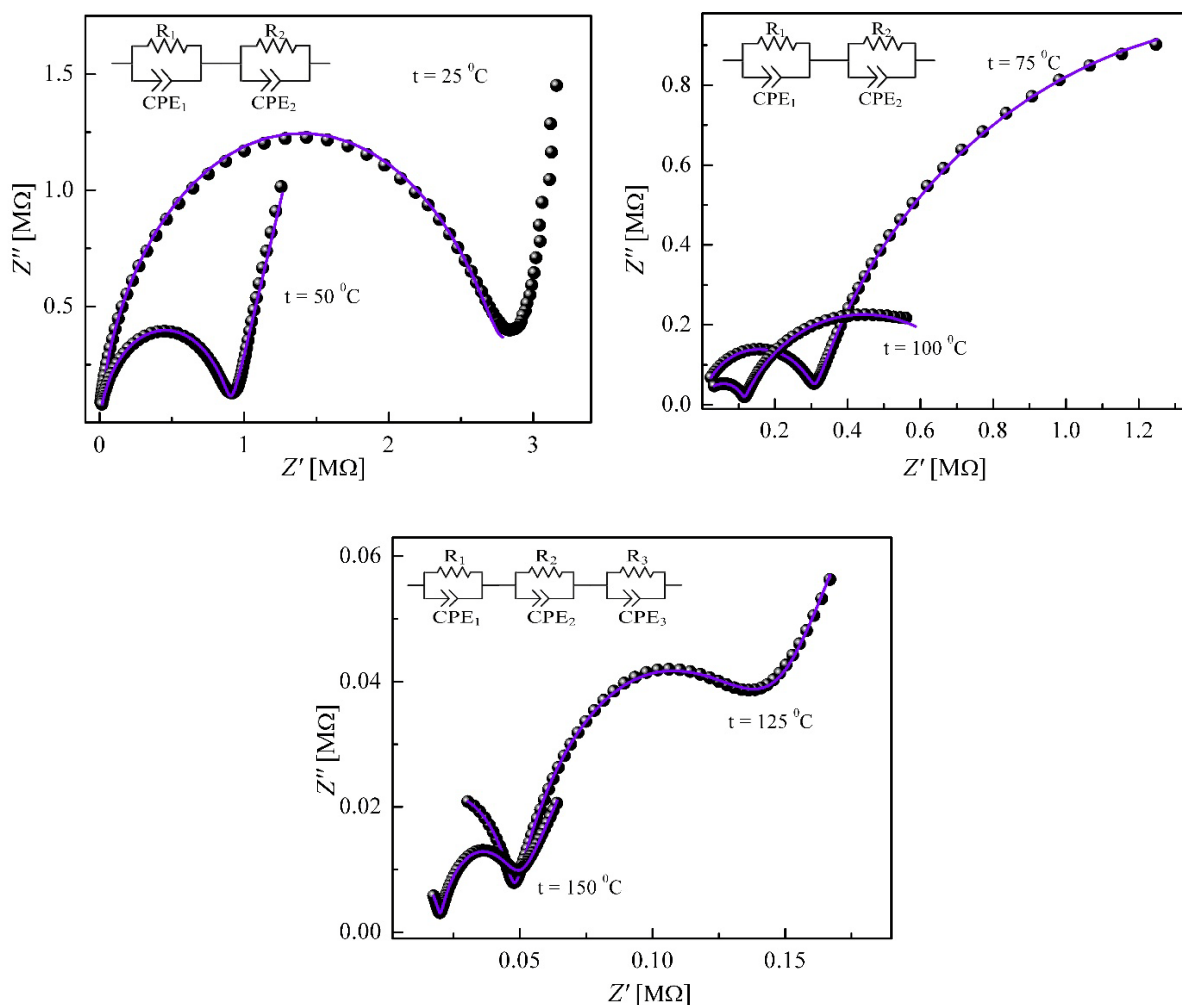
dobijene fitovanjem sa greškom manjom od 1.5 %. Može se uočiti da vrednosti otpora  $R$  kod svih uzoraka pokazuju sličnu temperatursku zavisnost, one opadaju sa povećanjem temperature ukazujući da ispitivana halkogenidna stakla pokazuju negativni temperaturni koeficijent koji je uobičajen kod poluprovodnika [297,314] (slike 6.14 i 6.15). Vrednosti parametra  $n \geq 0.85$  ukazuju na homogenost uzoraka što je u saglasnosti sa rezultatima morfoloških i strukturnih ispitivanja stakala tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag, dobijenih pomoću rendgenske i SEM analize.

Tabela 6.4. Vrednosti parametara analize impedansnih spektara za stakla tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag:  $R$  – otpor,  $A$  – kapacitet disperzivnog elementa,  $n$  – parametar,  $\tau$  – vremenska konstanta

$x$ [at. %]	$t$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$R$ [ $\text{M}\Omega$ ]	$A$ [ $\text{pF}$ ]	$n$	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\tau_f=1/(2\pi f_{\text{max}})$ [ $\mu\text{s}$ ]
5	75	100	5.84	0.90	262.51	256.81
	100	35.53	9.26	0.88	109.28	117.51
	125	10.88	12.57	0.87	34.44	36.38
	150	3.62	17.82	0.85	11.94	12.83
	160	2.27	20.72	0.85	7.58	8.68
4	75	195.90	6.34	0.92	671.13	492.65
	100	53.19	7.93	0.91	187.18	225.44
	125	15.82	10.56	0.89	58.01	61.26
	150	4.41	13.89	0.88	16.61	18.96
	160	2.77	15.73	0.88	10.58	11.26
3	75	543.59	4.01	0.96	1708.54	829.64
	100	231.9	5.01	0.95	800.52	728.29
	125	50.69	5.83	0.94	179.46	173.72
	150	13.97	6.76	0.94	50.55	53.77
	160	7.97	7.32	0.93	29.04	31.93
2	75	846.51	3.58	0.98	2603.2	492.65
	100	392.16	4.58	0.96	1357.92	945.10
	125	96.58	4.99	0.95	332.43	379.64
	150	27.83	5.66	0.95	97.29	117.51
	160	16.10	6.04	0.95	56.56	61.26
1	75	–	–	–	–	–
	100	849.71	3.48	0.98	2558.06	1226.44
	125	273.11	3.86	0.97	849.16	1076.62
	150	68.57	4.21	0.97	217.86	256.81
	160	38.60	4.52	0.97	129.69	133.87
0.5	125	529.34	2.79	0.98	1246.63	945.10
	135	339.10	2.76	0.98	792.21	639.32
	145	190.11	2.63	0.98	431.33	432.47
	150	149.50	2.89	0.98	355.04	292.55
	160	83.27	2.98	0.97	199.29	225.44
	170	45.59	3.13	0.97	110.04	103.16

Na osnovu proračunatih parametra modela bilo je moguće odrediti vreme relaksacije pomoću relacije  $\tau = (RA)^{1/n}$ . Dobijene vrednosti su date u tabeli 6.4. Evidentno je da vreme relaksacije opada sa povećanjem sadržaja srebra u staklastoj matrici  $As_{40}S_{30}Se_{30}$ , kao i da opada u funkciji temperature za svaki sastav implicirajući na povećanje dinamike relaksacionih procesa u ovim uzorcima [315]. Ovakvo ponašanje je u saglasnosti sa konceptom dipolarne relaksacije i objašnjava se smanjenjem intenziteta međumolekulske interakcije sa povećanjem termičke energije.

Za razliku od prethodne grupe uzoraka, impedansni spektri stakala sa većim udelima srebra ( $x \geq 10$  at. % Ag) su znatno složeniji. Odgovarajući spektri zajedno sa fitovanim spektrom i korišćenim električnim modelom prikazani su na slikama 6.16 i 6.17. Kod oba uzorka može se zapaziti sličan trend na ispitivanim temperaturama. Očigledno je prisustvo više polukružnica koje su jasnije izražene na višim temperaturama i ukazuju na različite polarizacione doprinose koji su prisutni u materijalu. Pri nižim temperaturama eksperimentalni rezultati se mogu fitovati tako da najveći broj tačaka leži na jednoj polukružnici, a manji broj ukazuje na početak druge. Sa porastom temperature druga polukružnica postaje sve izraženija u niskofrekventnom delu spektra, da bi se na višim temperaturama (125 °C i 150 °C) pojavila i treća polukružnica u impedansnim spektrima.



Slika 6.16. Impedansni spektri za sastav  $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$  na odabranim temperaturama

Poznato je da se u nekim kompozitnim staklima dopiranim srebrom [316], kao i u staklastim keramikama, po pravilu ispoljavaju efekti zrna u visokofrekventnom opsegu, i efekti granica zrna na nižim frekvencijama [317,318]. Sa druge strane, pri analizi strukture, koja je data u drugom poglavlju, istaknuto je da je u amorfnom uzorku sa  $x = 10$  at. % srebra detektovana fazna separacija, odnosno postojanje dve amorfne faze: matrice i faze koja sadrži srebro u većoj meri. Kod uzorka sa maksimalnim sadržajem srebra, osim što je utvrđeno prisustvo dve faze, pokazano je i postojanje kristalnih centara. Sve ove specifičnosti strukture su se najdirektnije ispoljile u impedansnim spektrima.

Spektar uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag na nižim temperaturama ( $t \leq 100$  °C) je fitovan modelom električnog kola koji se sastoji od dva serijski vezana R–CPE elementa. Polukružnicu u visokofrekvencijskom delu impedansnog spektra moguće je pripisati otporu amorfne faze uzorka [319,320], dok se početak druge može pripisati efektu granice između dve faze uočene u ovom uzorku. Parametri fita impedansnih spektara dati su u tabeli 6.5.a, gde parametar  $R_1$  predstavlja otpor graničnog dela između različitih faza,  $R_2$  je otpor amorfne faze,  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) je kapacitivnost odgovarajućeg disperzivnog elementa, a  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ) parametar. Oba otpora,  $R_1$  i  $R_2$ , značajno opadaju sa povećanjem temperature. Veća vrednost  $A_1$  može se pripisati nagomilavanju nosilaca naelektrisanja u graničnom delu između faza, o čemu svedoči i opadanje vrednosti parametra  $n_1$  sa porastom temperature ukazujući na pojavu nehomogenosti. Parametar  $n_2$  teži vrednosti 1 što ukazuje na manji stepen nehomogenosti u amorfnoj matrici.

Tabela 6.5. a) Parametri analize impedansnog spektra za staklo  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{90}$  pri različitim temperaturama

$t$ [°C]	$R_1$ [MΩ]	$R_2$ [MΩ]	$R_3$ [MΩ]	$A_1$ [nF]	$A_2$ [pF]	$A_3$ [pF]	$n_1$	$n_2$	$n_3$
25	–	2.80	/	–	5.61	/	–	0.93	/
50	14.10	0.91	/	3.82	6.97	/	0.85	0.92	/
75	2.57	0.31	/	2.88	6.56	/	0.82	0.93	/
100	0.66	0.11	/	5.87	5.46	/	0.76	0.94	/
125	0.64	0.13	0.05	161.65	8808.70	5.02	0.73	0.75	0.95
150	0.37	0.03	0.02	850.31	3031.60	8.87	0.58	0.88	0.92

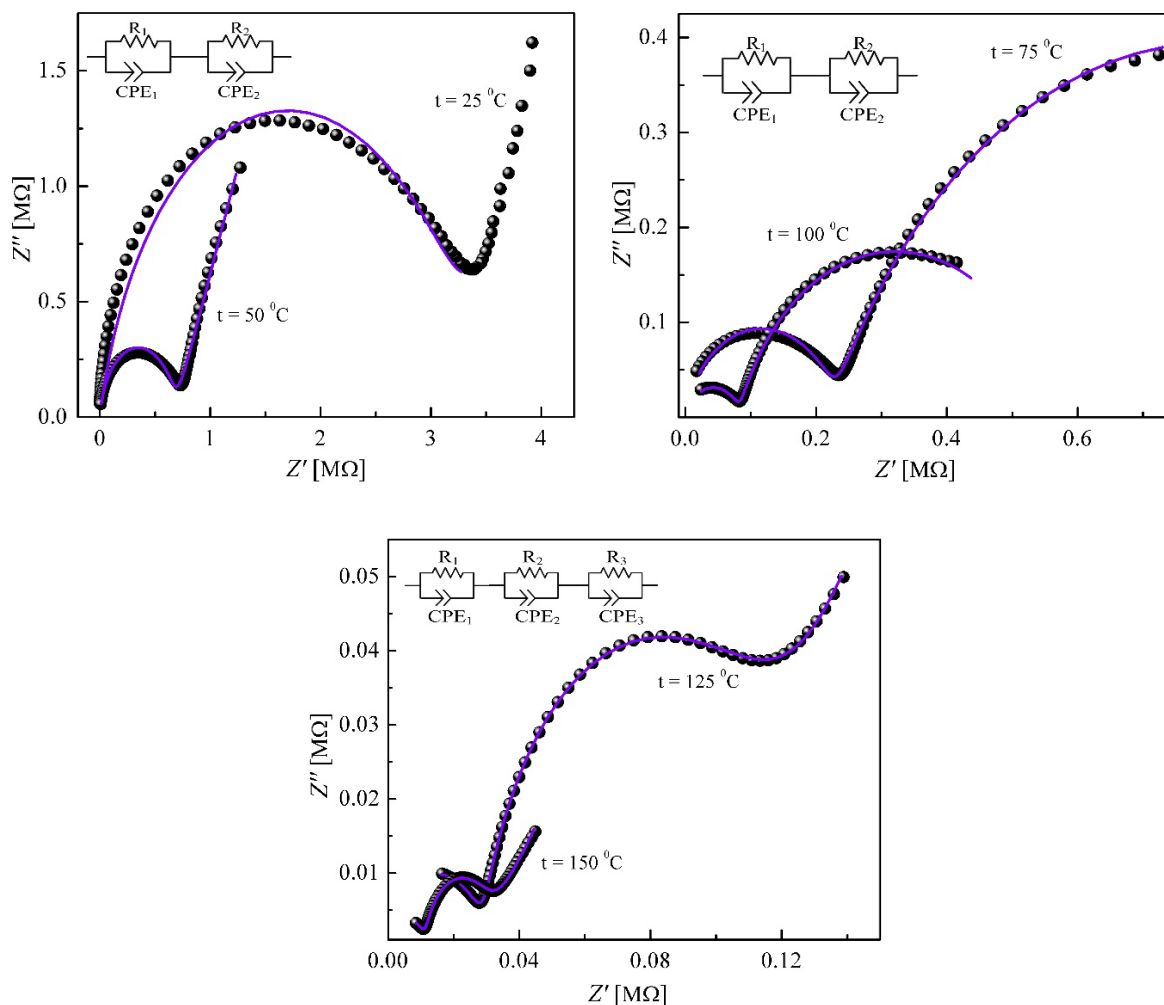
Sa povećanjem temperature u impedansnim spektrima može se uočiti i uticaj nove faze koja u sebi ima veću koncentraciju srebra, a manifestuje se u vidu treće polukružnice na ovim temperaturama. Svaka polukružnica se može okarakterisati sa jednim paralelnim R–CPE kolom omogućavajući da se pojedinačno sagledaju doprinosi svakog elementa mikrostrukture u ispitivanom frekvencijskom opsegu.  $R_1$  i  $R_2$  su gore definisani otpori, a  $R_3$  predstavlja otpor nove faze koja u sebi sadrži veću koncentraciju srebra (tabela 6.5.a). Svi ovi otpori,  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$ , opadaju sa temperaturom što je u skladu sa povećanjem AC provodljivosti ispitivanog uzorka (tabela 6.3). Vrednosti disperzivnih parametara  $A_2$  i  $A_1$  su veće od vrednosti  $A_3$  i govore o nagomilavanju nosilaca naelektrisanja u graničnim oblastima i odgovarajućim različitim fazama. Parametar  $n$ , koji govori o homogenosti ispitivanih regiona, ukazuje na činjenicu da su odstupanja od homogene strukture izraženija u graničnoj oblasti, nego u oblasti bogatoj srebrom. Pojava nove faze kod sastava sa  $x = 10$  at. % Ag sugerše da

se najverovatnije radi o parcijalnoj kristalizaciji u amorfnoj matrici gde se ispoljava dominacija kristalnih centara koji nastaju u ovom temperaturskom intervalu. Rezultati termičkih i rendgenskih ispitivanja ukazuju na to da se najverovatnije radi o kristalnim centrima  $AgAsSe_2$  (kartica 34–0702) i  $As_2S_5$  (kartica 27–0029). U tabeli 6.5.b su date vrednosti vremena relaksacije  $\tau_1$  i  $\tau_2$  izračunate na osnovu dobijenih parametara fita.

Tabela 6.5. b) Vremenska konstanta procesa relaksacije za staklo  $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$

$t$ [°C]	$\tau_1 = (R_1 A_1)^{1/n}$ [ms]	$\tau_2 = (R_2 A_2)^{1/n}$ [μs]	$\tau_3 = (R_3 A_3)^{1/n}$ [μs]	$\tau_{f1} = 1/(2\pi f_{max1})$ [ms]	$\tau_{f2} = 1/(2\pi f_{max2})$ [μs]
25	–	6.43	–	–	6.69
50	32.46	2.10	–	–	2.07
75	2.44	0.70	–	1.59	0.73
100	0.69	0.26	–	0.73	0.26
125	44.85	114.28	0.11	0.10	0.15
150	137.98	20.96	0.04	0.02	–

Kod sastava sa maksimalnim sadržajem srebra upotrebljeni modeli ekvivalentnih električnih kola kojima su fitovani impedansni spektri su po formi identični kao i kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag. Električne šeme ekvivalentnih kola date su na slici 6.17. U ovom slučaju, otpor  $R_1$ , ekvivalentan poluprečniku polukružnice u oblasti niskih frekvencija, može se pripisati otporu efekta granice između amorfne faze i faze sa kristalnim centrima, a poluprečnik polukružnice u oblasti visokih frekvencija otporu amorfne faze  $R_2$ . Pri višim temperaturama merenja i na najvišim frekvencijama uočava se treća polukružnica čiji se poluprečnik može pripisati otporu faze sa kristalnim centrima  $R_3$ . Eksperimentalne vrednosti za kompleksnu impedansu su fitovane sa dva serijski vezana R–CPE elementa na nižim temperaturama. Vrednosti parametara su prikazani u tabeli 6.6.a, gde je  $R_i$  otpor efekta granice,  $R_2$  otpor amorfne faze, dok  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) predstavlja kapacitivnost odgovarajućeg disperzivnog elementa i  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ) je parametar. Vrednosti oba otpora opadaju sa temperaturom, što je u skladu sa porastom električne provodljivosti uzorka. Nagomilavanje naelektrisanja je veće u graničnom delu što se manifestuje većim vrednostima  $A_1$  u odnosu na  $A_2$ .



Slika 6.17. Impedansni spektri za sastav  $\text{Ag}_{15}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{85}$  na odabranim temperaturama

Tabela 6.6. a) Parametri analize impedansnog spektra za sastav  $\text{Ag}_{15}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{85}$  pri različitim temperaturama

$t$ [°C]	$R_1$ [MΩ]	$R_2$ [MΩ]	$R_3$ [MΩ]	$A_1$ [nF]	$A_2$ [pF]	$A_3$ [pF]	$n_1$	$n_2$	$n_3$
25	–	3.26	/	–	20.31	/	–	0.85	/
50	7.57	0.70	/	4.48	12.17	/	0.80	0.90	/
75	1.18	0.22	/	8.16	24.82	/	0.75	0.86	/
100	0.48	0.08	/	5.96	68.19	/	0.80	0.81	/
125	0.34	0.11	0.03	142.45	5591.50	198.55	0.78	0.83	0.76
150	0.24	0.03	0.01	1422	8132.30	133.95	0.53	0.81	0.80

Doprinos faze sa kristalnim centrima detektovan je na najvišim temperaturama merenja, 125 °C i 150 °C. Doprinosi amorfne faze, graničnog dela i kristalne faze izraženi su preko tri serijski vezana R–CPE elementa. Vrednosti su date u tabeli 6.6.a gde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  predstavljaju otpor graničnog dela između faza, otpor amorfne faze i otpor kristalne faze, respektivno,  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) je kapacitivnost odgovarajućeg disperzivnog elementa, a  $n_i$  ( $i = 1,$



2, 3) je parametar. Vrednosti vremenskih konstanti relaksacionih procesa izračunate iz parametara fita date su u tabeli 6.6.b.

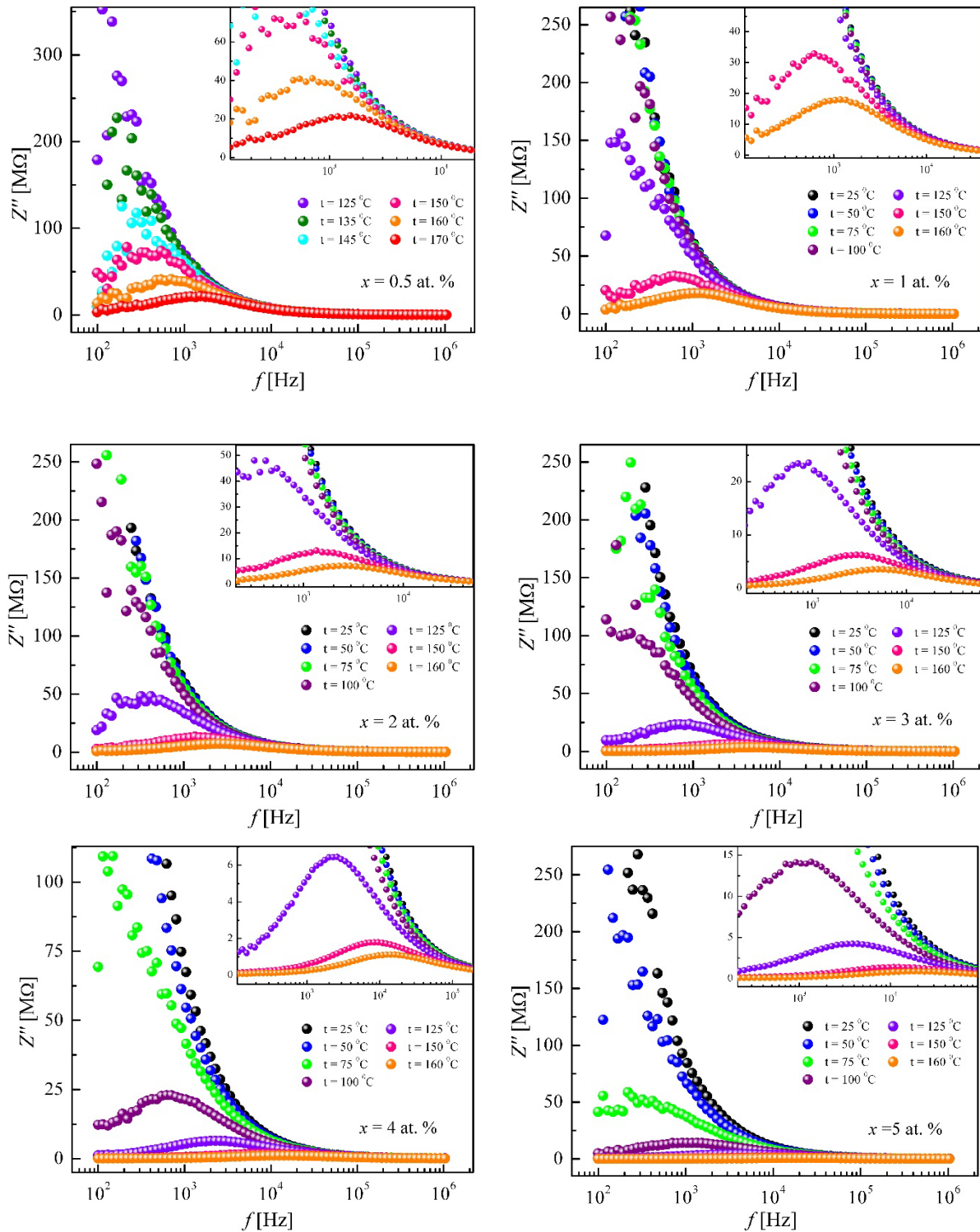
Tabela 6.6. b) Vremenska konstanta procesa relaksacije za sastav  $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$

$t$ [ $^{\circ}C$ ]	$\tau_1 = (R_1A_1)^{1/n}$ [ms]	$\tau_2 = (R_2A_2)^{1/n}$ [ $\mu s$ ]	$\tau_3 = (R_3A_3)^{1/n}$ [ $\mu s$ ]	$\tau_{f1} = 1/(2\pi f_{max1})$ [ms]	$\tau_{f2} = 1/(2\pi f_{max2})$ [ $\mu s$ ]
25	–	11.81	–	–	11.26
50	14.51	2.38	–	–	2.36
75	2.07	0.80	–	1.59	0.73
100	0.67	0.31	–	0.64	0.26
125	20.50	133.37	0.12	0.13	–
150	124.64	26.37	0.05	0.02	–

Zavisnosti imaginarnog dela kompleksne impedanse  $Z''$  sintetisanih stakla sa manjim udelom srebra od frekvencije na različitim temperaturama prikazane su na slici 6.18, a u cilju određivanja vremena relaksacije. Ove krive pokazuju isti trend ponašanja na svim temperaturama. Naime, vrednost  $Z''$  ima početni porast, dostiže maksimalnu vrednost  $Z''_{max}$  i nakon toga opada kontinualno sa porastom frekvencije. Činjenica da ove spektre karakteriše prisustvo samo jednog pika na određenoj frekvenciji  $f_{max}$ , koja predstavlja frekvenciju relaksacije, potvrđuje da u procesu provođenja dominira jedan proces relaksacije [321,322]. Kako temperatura raste, vrednost  $Z''$  opada značajnije, tako da se vrh maksimalne vrednosti pomera ka višim frekvencijama, što za posledicu ima porast relaksacione frekvencije koji se može pripisati porastu preskoka nosilaca naelektrisanja u lokalizovanom stanju [323]. Ovakvo ponašanje ukazuje na postojanje temperaturske zavisnosti relaksacionih pojava u ispitivanim uzorcima, kao i da vreme relaksacije opada sa povećanjem temperature [310]. Vreme relaksacije u ispitivanim halkogenidnim staklima se može proceniti iz frekvencije  $f_{max}$  koja odgovara položaju pika u  $Z''$  spektru prema sledećoj relaciji [311]:

$$\tau_f = \frac{1}{2\pi f_{max}}. \quad (6.14)$$

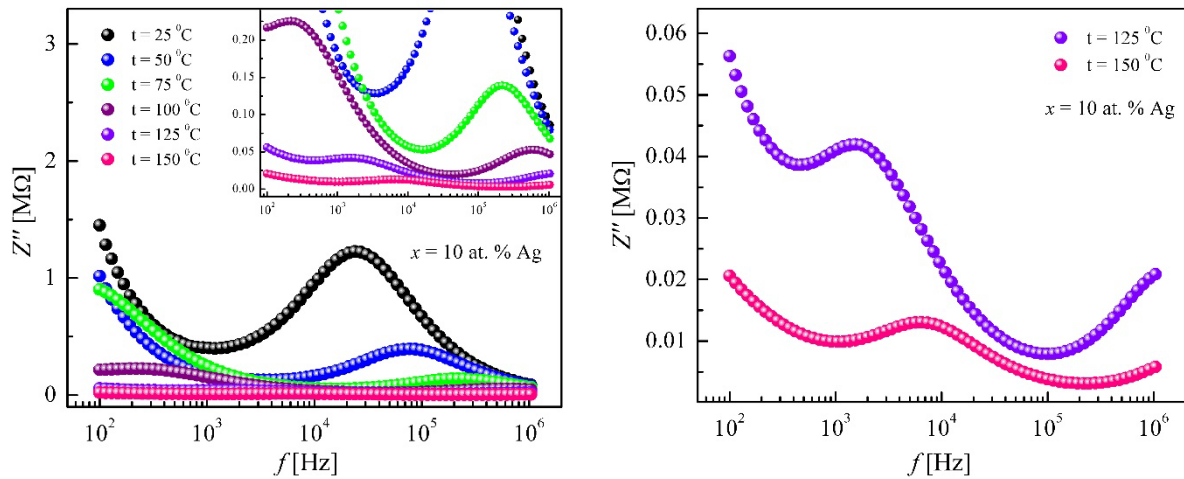
Dobijene vrednosti vremena relaksacije za ispitivana stakla sa  $x \leq 5$  at. % Ag na odabranim temperaturama su date u tabeli 6.4. Može se zapaziti da postoji relativno dobro slaganje između vrednosti dobijenih na ovaj način i dobijenih fitovanjem eksperimentalno dobijenih impedansnih spektara za odgovarajuće relaksacione procese, osim na najnižoj odabranoj temperaturi. Odstupanje vrednosti na ovoj temperaturi se moglo i očekivati uzimajući u obzir visoku otpornost uzoraka koja je prouzrokovalo rasipanje merenih podataka u impedansnim spektrima, a samim tim i veću grešku.



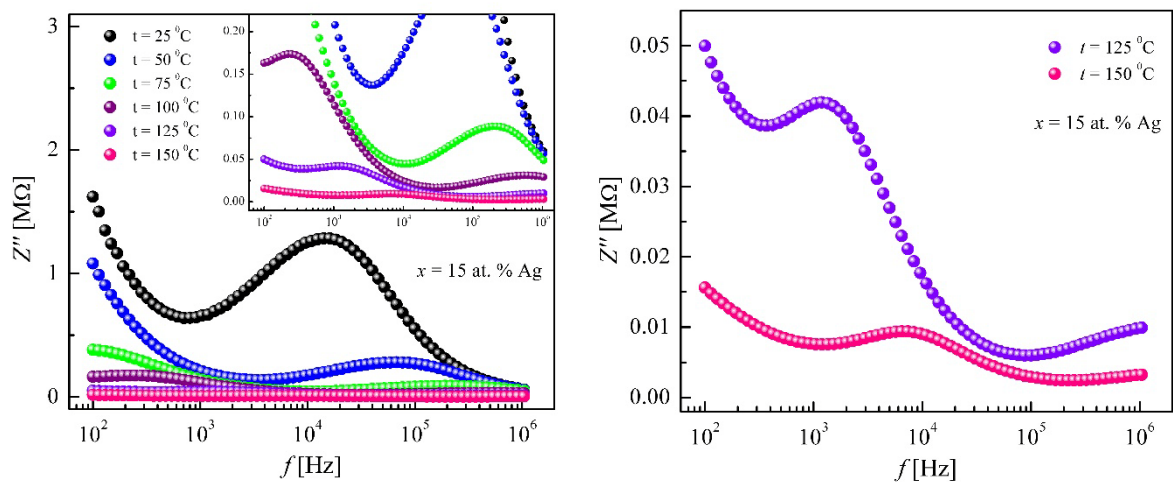
Slika 6.18. Frekvencijska zavisnost imaginarnog dela impedanse za stakla tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , za  $x \leq 5$  at. % Ag, na različitim temperaturama

Odgovarajući odzivi imaginarnog dela impedanse za uzorke sa  $x = 10$  i  $15$  at. % Ag prikazane su na slikama 6.19 i 6.20, respektivno. Na nižim temperaturama ove krive imaju sličnu formu kao i kod uzoraka sa manjim sadržajem srebra. Naime, vrednost  $Z''$  ima početni porast pri nižim frekvencijama, da bi zatim na frekvencijama iznad  $10^4$  Hz dostigla

maksimalnu vrednost  $Z''_{max}$ , nakon čega opada kontinualno sa povećanjem frekvencije. Evidentno je da se pik na frekvenciji  $f_{max}$  pomera ka višim frekvencijama sa temperaturom. Međutim, kako temperatura raste menja se i izgled ove zavisnosti. Na temperaturi od  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  može se uočiti drugi pik na nižim frekvencijama koji se takođe pomera ka višim sa porastom temperature. Ovo se može dovesti u vezu sa impedansnim spektrima koji na višim temperaturama pokazuju prisustvo tri relaksaciona procesa čija su vremena relaksacija određena iz parametara dobijenih fitovanjem ovih spektara (tabele 6.5.b, 6.6.b). Vremena relaksacije za uzorke sa većim udelom Ag  $\tau_{f1}$  i  $\tau_{f2}$  koja odgovaraju registrovanim pikovima u imaginarnom delu impedanse su određeni prema relaciji (6.14). Određena vremena relaksacije  $\tau_{f1}$  i  $\tau_{f2}$  su u međusobnoj saglasnosti sa vremenima relaksacije  $\tau_1$  i  $\tau_2$ , respektivno. Izostanak vrednosti  $\tau_f$  na pojedinim temperaturama je zbog nemogućnosti očitavanja vrednosti frekvencije pri kojima se javljaju pikovi u frekvencijskoj zavisnosti  $Z''$  imaginarnog dela impedanse. Očigledno je da su vrednosti vremenskih konstanti relaksacionih procesa određene na dva različita načina veoma bliske.



Slika 6.19. Frekvencijska zavisnost imaginarnog dela impedanse za sastav  $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$  na ispitivanim temperaturama



Slika 6.20. Frekvencijska zavisnost imaginarnog dela impedanse za sastav  $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$  na ispitivanim temperaturama

Između ostalog, dobijeni rezultati su omogućili da se odredi jedna od najznačajnijih parametara materijala, energija aktivacije. Budući da temperaturna zavisnost vremena relaksacije poseduje Arrhenius–ov tip zavisnost [295,267] prema relaciji:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\tau}{k_B T}\right), \quad (6.15)$$

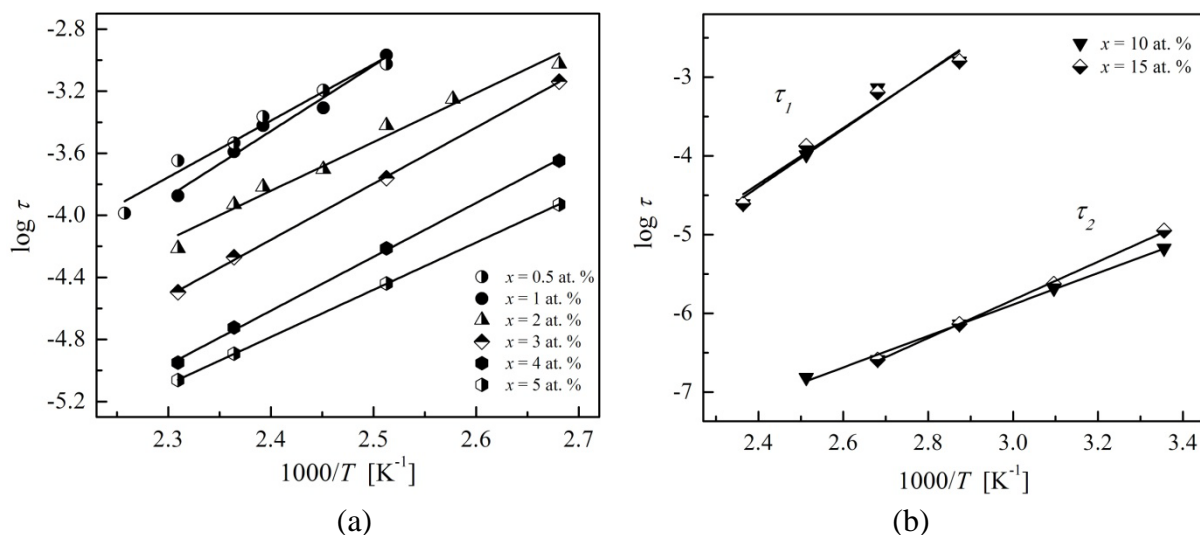
gde preeksponencijalni faktor  $\tau_0$  predstavlja karakteristično vreme.  $\Delta E_\tau$  je energija aktivacije odgovarajućeg procesa relaksacije čije vrednosti su određene iz nagiba lineranih krivih prikazanih na slici 6.21.a za  $x \leq 5$  at. % Ag, odnosno na slici 6.21.b za uzorke sa  $x \geq 10$  at. % Ag. Dobijene vrednosti energija aktivacije za pojedine relaksacione procese su date u tabeli 6.7. Važno je zapaziti da su proračunate vrednosti energija aktivacije provodljivosti sumirane u tabeli 6.1 i relaksacionih procesa za stakla sa manjim udelom srebra veoma bliske jedna drugoj ukazujući da su mehanizmi provođenja i relaksacije u ispitivanom frekvencijskom opsegu isti [324]. Odstupanje se javlja kod uzorka sa minimalnim sadržajem srebra ukazujući na verovatno drugi mehanizam provođenja.

Tabela 6.7. Vrednosti energije aktivacije relaksacionog procesa  $\Delta E_\tau$  za stakla tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

$x$ [at. %]	$\Delta E_{\tau_1}$ [eV]	$\Delta E_{\tau_2}$ [eV]
0.5	$0.723 \pm 0.061$	/
1	$0.839 \pm 0.076$	/
2	$0.63 \pm 0.04$	/
3	$0.72 \pm 0.01$	/
4	$0.69 \pm 0.01$	/
5	$0.604 \pm 0.002$	/
10	$0.727 \pm 0.103$	$0.396 \pm 0.014$
15	$0.707 \pm 0.094$	$0.481 \pm 0.011$

Vrednosti  $\Delta E_{\tau_1}$  i  $\Delta E_{\tau_2}$  u tabeli 6.7 se odnose na energije aktivacije procesa relaksacije u opsegu niskih i visokih frekvencija, respektivno, kod sastava sa većim udelima srebra. Uočava se da se dobijene vrednosti energija aktivacije provodljivosti (tabela 6.1) i relaksacionih procesa razlikuju u ispitivanom frekvencijskom opsegu. Energija aktivacije procesa relaksacije  $\Delta E_{\tau_2}$  je dvostruko veća od  $\Delta E_\sigma$ , dok je ta razlika za  $\Delta E_{\tau_1}$  približno tri puta veća ukazujući da su mehanizmi provođenja i relaksacije u ispitivanom frekvencijskom opsegu različiti. Na slici 6.21.b  $\tau_1$  je vreme relaksacije procesa koji se javlja na temperaturama 75–150 °C i koji se odnosi na niže frekvencije, a  $\tau_2$  je vreme relaksacije procesa koji se javlja na višim frekvencijama u temperaturnom opsegu 25–125 °C. Ovo su sastavi kod kojih je detektovano prisustvo više faza, gde se efekat granice između različitih faza ispoljava na svim temperaturama u impedansnim spektrima. Ovakva različitost u vrednostima energija aktivacije procesa relaksacije registrovanih faza od energije aktivacije provodljivosti za sastave sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag je verovatno posledica

činjenice da nosiocima naelektrisanja u procesu relaksacije potrebno više energije da bi ispratili promenu primenjenog spoljašnjeg električnog polja i pri niskim i pri visokim frekvencijama.



Slika 6.21. Grafički prikaz zavisnosti  $\log \tau = f(1000/T)$  za halkogenidna stakla iz ispitivanog  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$  sistema

## 6.7. Dielektrične osobine halkogenidnih materijala

Izučavanje dielektričnih osobina materijala podrazumeva da se u zavisnosti od vrste strukturnih jedinica u materijalu i karaktera hemijskih veza među njima, kao i od frekvencije primenjenog spoljašnjeg električnog polja ispita tip polarizacije koji dominira u datim uslovima.

Poznato je da postoje četiri različita tipa polarizacije koje doprinose ukupnoj polarizaciji materijala [325]:

- međuslojna ili polarizacija prostornim naelektrisanjem,
- dipolna ili orijentaciona i
- deformaciona – elektronska  
– jonska

Navedeni polarizacioni mehanizmi dolaze do izražaja u različitim oblastima frekvencija. Međuslojna polarizacija se odnosi na postojanje slobodnih, a ne vezanih naelektrisanja koja su posledica nagomilavanja u graničnim oblastima materijala. Ovaj tip polarizacije daje svoj doprinos pri frekvencijama do  $10^3$  Hz. Ona je tipična za materijale sa velikim brojem strukturnih defekata i ogleda se u pomeranju slobodnih nosilaca naelektrisanja koji se skupljaju na ovim mestima. Orijetaciona polarizacija je karakteristična za materijale sa polarnim molekulima, odnosno kovalentnim vezama između strukturnih elemenata. Ispoljava

se u frekvencijskom opsegu do reda veličine  $10^{10}$  Hz i posledica je prisustva molekula sa stalnim električnim dipolnim momentima koji mogu da promene pravac orijentacije prema primenjenom električnom polju. Pod deformacionom polarizacijom se podrazumeva polarizacija nastala usled pomeranja centara naelektrisanja pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja. U zavisnosti od toga da li je smicanje centara naelektrisanja posledica deformacije atoma, jona ili molekula u dielektriku, postoje podtipovi ovog polarizacionog mehanizma. Tako, na primer, jonska polarizacija se odvija usled uzajamnog pomeranja pozitivnih i negativnih jona, a ispoljava se u frekvencijskom opsegu do reda veličine  $10^{13}$  Hz, dok se elektronska polarizacija ispoljava u frekvencijskom opsegu do reda veličine čak  $10^{16}$  Hz, a nastaje usled pomeranja elektronskih oblaka u odnosu na jezgra unutar atoma [326].

S obzirom na činjenicu da ukupnu polarizaciju materijala čini suma pojedinačnih doprinosa svih mehanizama, ispitivanje ponašanja određenog materijala u širokom opsegu frekvencija spoljašnjeg promenljivog električnog polja može da pomogne u rasvetljavanju strukturnih karakteristika. U tom cilju je veoma značajno analizirati dielektričnu permitivnost koja je definisana kao kompleksna veličina:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (6.16)$$

gde je  $\varepsilon'$  realni deo dielektrične permitivnosti i povezuje se sa maksimalnom energijom koja je uskladištena u materijalu, a  $\varepsilon''$  predstavlja imaginarni deo dielektrične permitivnosti koja ukazuje na energiju koju je potrebno utrošiti na uređenje dipola. Kao posledica pojave kašnjenja u preorijentaciji dipola u promenljivom električnom polju javljaju se dielektrični gubici koji se najčešće opisuju preko tangensa ugla gubitaka ( $\tan\delta$ ). Ovaj parametar određuje sposobnost apsorpcije energije spoljašnjeg električnog polja i definisan sa sledećim izrazom:

$$\tan \delta = \frac{Z'}{Z''} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (6.17)$$

## 6.8. Dielektrične osobine stakala tipa $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$

Na osnovu izmerenih parametara uzoraka stakala ( $R_p$  i  $C_p$ ) pomoću analizatora impedanse (HP4149A), vrednosti realnog  $\varepsilon'$  i imaginarnog  $\varepsilon''$  dela dielektrične permitivnosti su određene pomoću sledećih relacija:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad (6.18)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R_p \cdot \omega \cdot C_0}. \quad (6.19)$$

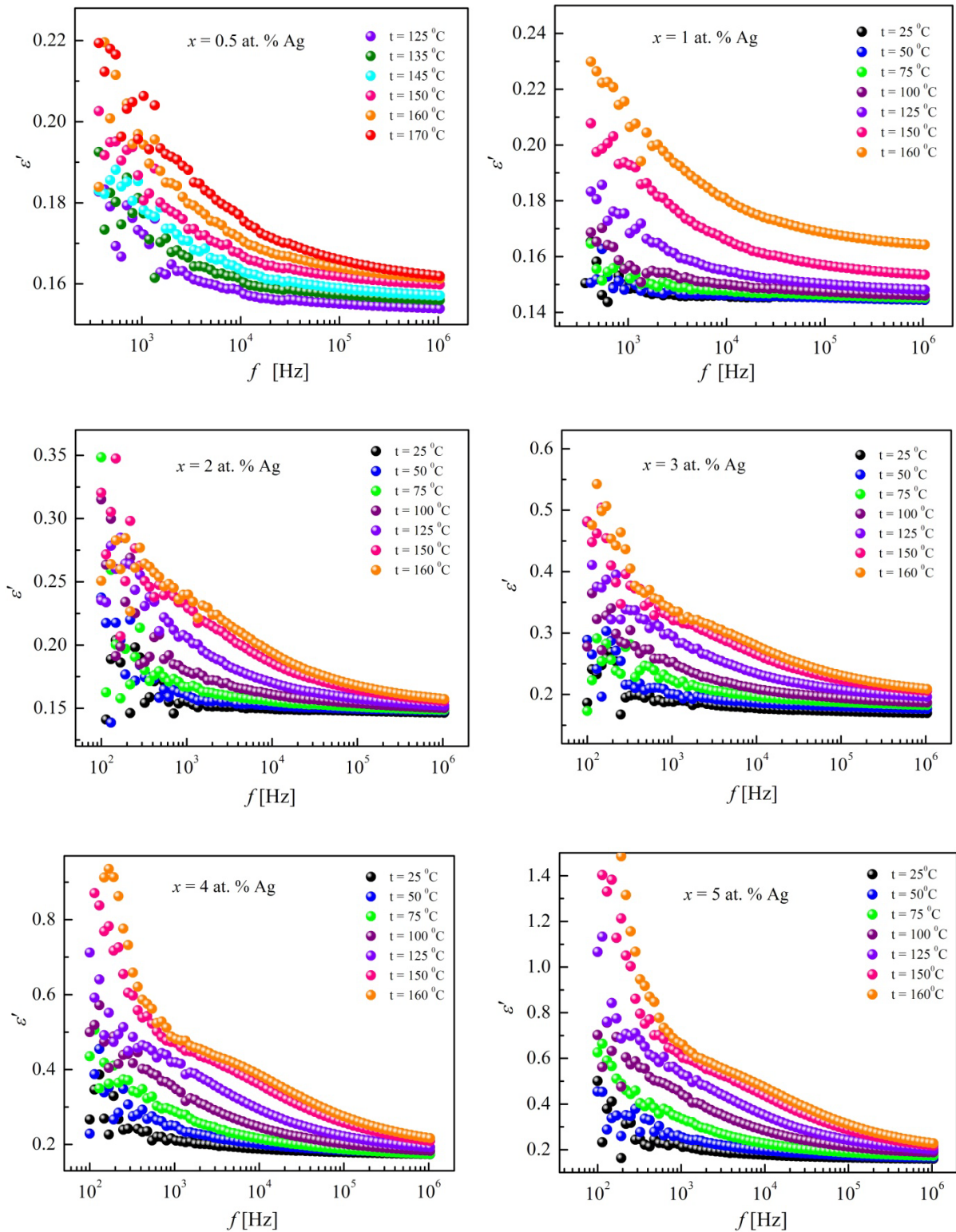
U gore navedenim jednačinama  $d$  je debljina uzorka,  $\omega$  ugaona frekvencija,  $C_0 = A\epsilon_0/d$  kapacitivnost kondenzatora istih dimenzija kao ispitivan uzorak koji je ispunjen vazduhom između elektroda ( $A$  površina uzorka,  $\epsilon_0$  dielektrična propustljivost vakuuma).

Na slici 6.22 data je frekvencijska zavisnost realnog dela dielektrične permitivnosti  $\epsilon'$  na različitim temperaturama za uzorke sa manjim udelom srebra ( $x \leq 5$  at. % Ag), dok je za uzorke sa većim udelom ( $x \geq 10$  at. % Ag) prikazana na slici 6.23. Uočava se da kod svih sintetisanih uzoraka vrednost  $\epsilon'$  opada sa povećanjem frekvencije spoljašnjeg polja, na svim merenim temperaturama. Dodatno, sa povećanjem temperature disperzija postaje izraženija ukazujući na dominaciju orijentacione polarizacije za čije je uspostavljanje potrebno više vremena nego za druge mehanizme polarizacije. Tendencija smanjenja vrednosti  $\epsilon'$  sa frekvencijom može se objasniti pomoću činjenice da pri porastu frekvencije dipolima u materijalu postaje sve teže da isprate promene spoljašnjeg električnog polja usled čega njihove oscilacije počinju da kasne. Sa daljim porastom frekvencije dipoli prestaju u potpunosti da prate spoljašnje naizmenično polje i uticaj orijentacione polarizacije prestaje da bude dominantan, tj.  $\epsilon'$  se približava konstantnoj vrednosti nezavisno od temperature merenja.

Kod uzoraka sa  $x \leq 5$  at. % Ag bilo je i za očekivati da se jonska i međuslojna polarizacija mogu zanemariti. Naime, u amorfnoj halkogenidnoj matrici As–S–Se dopiranoj srebrom u značajnijoj meri dominira kovalentni karakter veza što je pokazano u drugom poglavlju (tabela 2.7), na osnovu čega se može izvesti zaključak da je jonska polarizacija zanemarljiva kod ovih uzoraka. S druge strane, rezultati rendgenske i SEM analize, kao i pojava jedne polukružnice u impedansnim spektrima ukazuju da se radi o homogenim strukturama, kod kojih ne bi trebalo očekivati ni pojavu međuslojne polarizacije. Shodno tome, od četiri tipa polarizacije može se zaključiti da ukupnoj polarizaciji ovih sintetisanih materijala doprinose elektronska i orijentaciona polarizacija.

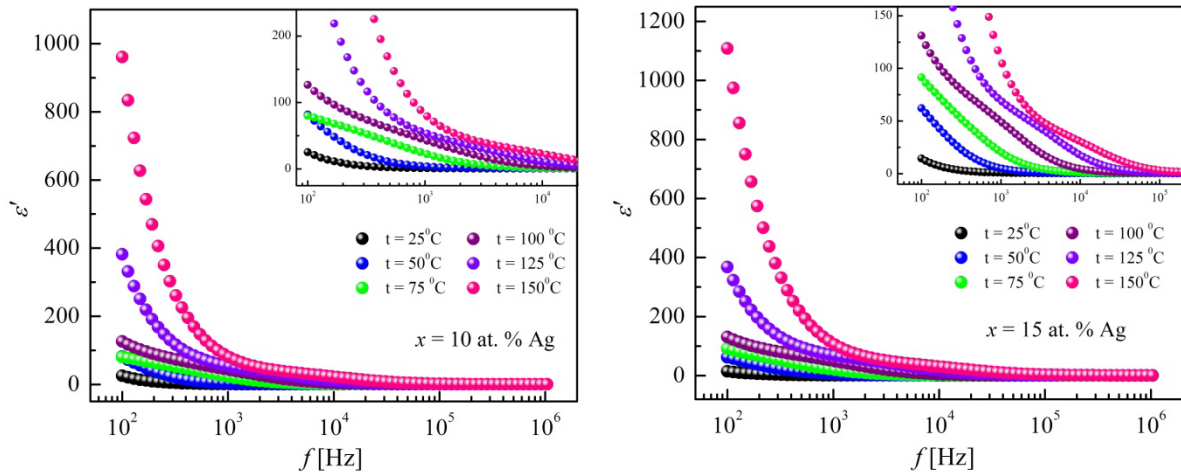
Kod sastava sa većim udelom srebra realni deo dielektrične permitivnosti ima značajno veće vrednosti pri nižim frekvencijama što ukazuje na prisustvo međuslojne polarizacije koja na tim frekvencijama dominira. Kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag međuslojna polarizacija se odvija preko dipola koji se formiraju u graničnim oblastima kao posledica fazne separacije detektovane u ovom uzorku. Kod uzorka sa najvećim sadržajem srebra međuslojna polarizacija se javlja između amorfne i kristalne faze. Ovakvo ponašanje realnog dela dielektrične permitivnosti je u skladu sa rezultatima koje su dale druge primenjene eksperimentalne tehnike za strukturnu karakterizaciju, pre svega SEM analiza.

Dodatno, vrednost  $\epsilon'$  se takođe menja i sa temperaturom. Zapažena promena realnog dela dielektrične permitivnosti sa temperaturom može se objasniti na osnovu činjenice da je orijentaciona polarizacija povezana sa termičkim kretanjem molekula. Orijehtacija dipola u materijalu pri nižim temperaturama je otežana, dok je sa porastom temperature ona olakšana s obzirom na činjenicu da je termička energija molekula veća.



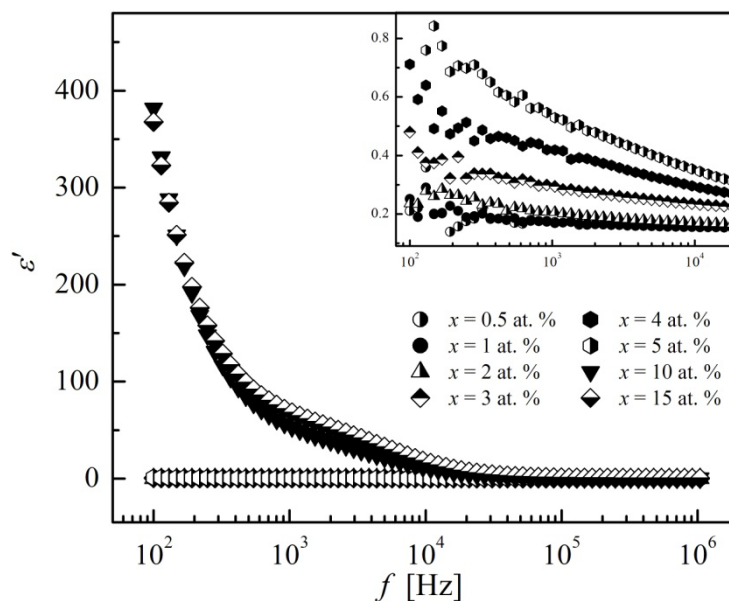
Slika 6.22. Zavisnost realnog dela dielektrične permitivnosti od frekvencije na različitim temperaturama za stakla sa  $x \leq 5$  at. % Ag



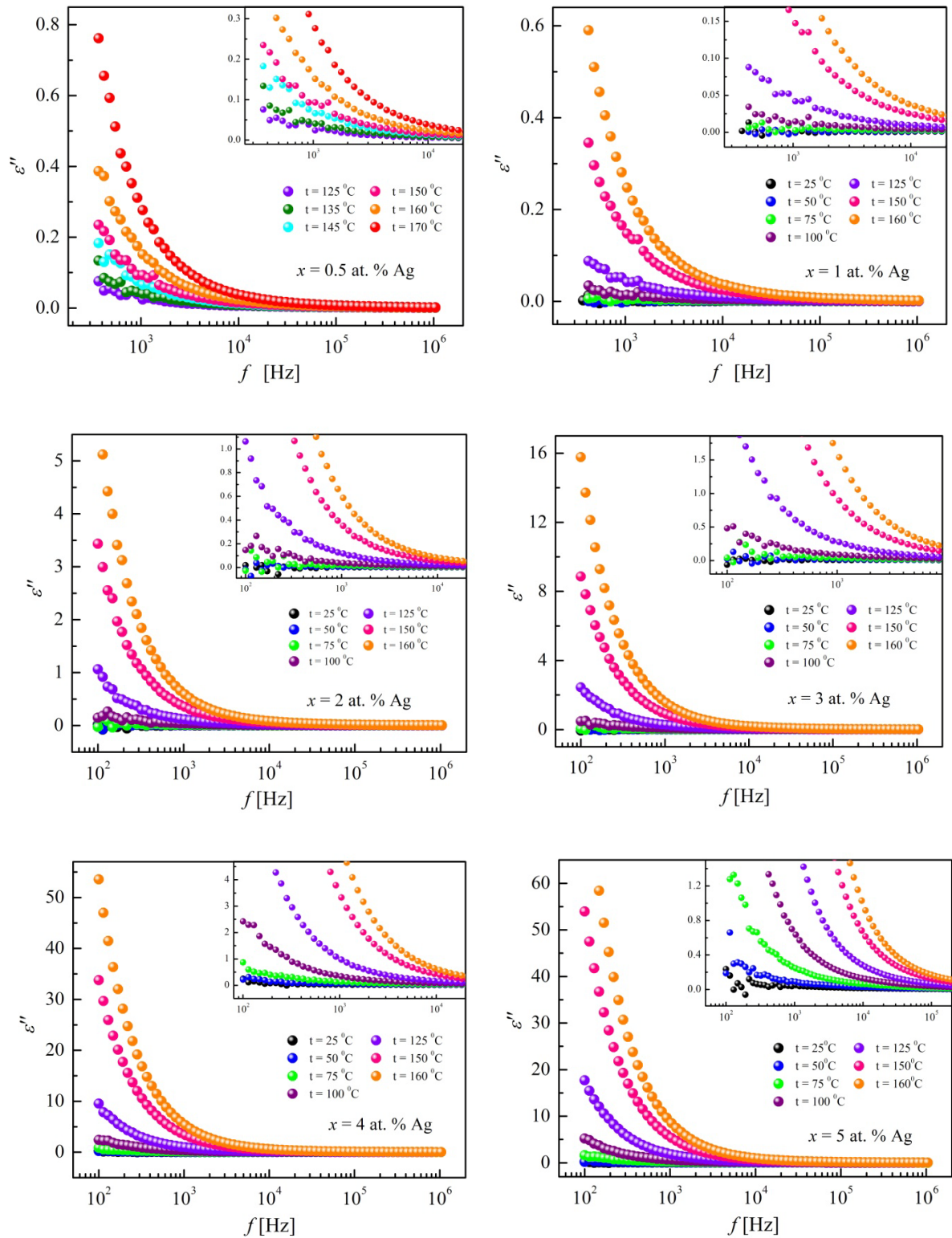


Slika 6.23. Zavisnost realnog dela dielektrične permitivnosti od frekvencije na različitim temperaturama za sastave sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag

Zavisnost realnog dela permitivnosti  $\epsilon'$  od frekvencije za sve ispitivane sastave je uporedno prikazana na slici 6.24 na temperaturi od  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Upadljivo je da postoji velika razlika između vrednosti  $\epsilon'$  za uzorke sa manjim sadržajem srebra od onih sa udelom  $x \geq 10$  at. % Ag. S jedne strane, ovo ukazuje na visoku homogenost uzoraka sa  $x \leq 5$  at. % Ag i izraženu dominaciju orijentacione polarizacije dipola u ispitivanom opsegu frekvencija. S druge strane, ovakav trend potvrđuje postojanje fazne separacije u sastavima sa većim sadržajem srebra gde je na višim temperaturama, pored značajnijeg udela međuslojne polarizacije, moguće očekivati i nastajanje različitih vrsta dipola koji će uticati na vrednost realnog dela permitivnosti.

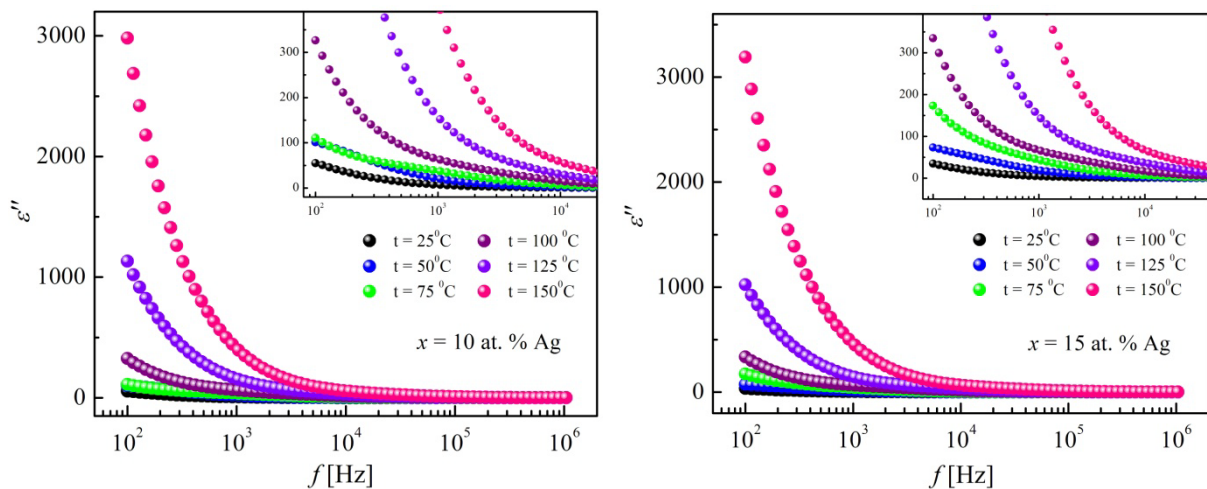


Slika 6.24. Frekvencijska zavisnost realnog dela dielektrične permitivnosti  $\epsilon'$  pri temperaturi od  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sastave tipa  $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$



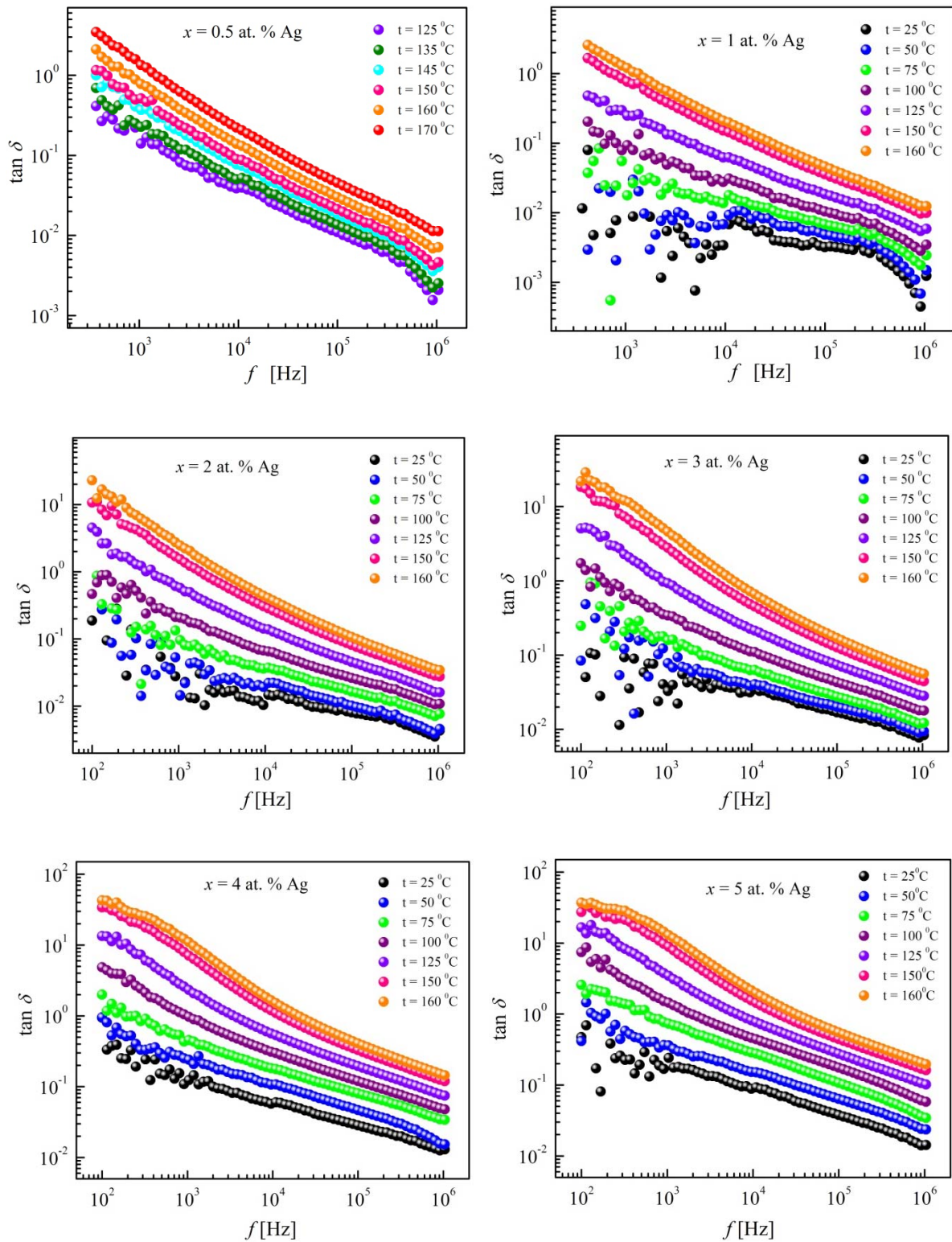
Slika 6.25. Zavisnost imaginarnog dela dielektrične permitivnosti od frekvencije na različitim temperaturama za stakla sa  $x \leq 5$  at. % Ag

Zavisnosti imaginarnog dela permitivnosti  $\varepsilon''$  od frekvencije na različitim temperaturama za ispitivane sastave date su na slikama 6.25 i 6.26. Može se zapaziti da vrednosti  $\varepsilon''$  rastu sa porastom temperature u ispitivanom frekvencijskom opsegu kod svih uzoraka. Ovakvo ponašanje parametra  $\varepsilon''$  se može objasniti na osnovu činjenice da sa porastom temperature prisutni dipoli u materijalu imaju veću pokretljivost, dok sa povećanjem frekvencije spoljašnjeg polja njihova orijentacija postaje sve slabija usled čega im je potrebna veća energija za savlađivanje otpora koji se javlja. Značajan skok u vrednosti  $\varepsilon''$  za čak tri reda veličine kod sastava sa većim udelom srebra na nižim frekvencijama jeste posledica međuslojne polarizacije koja se javlja između graničnih oblasti.

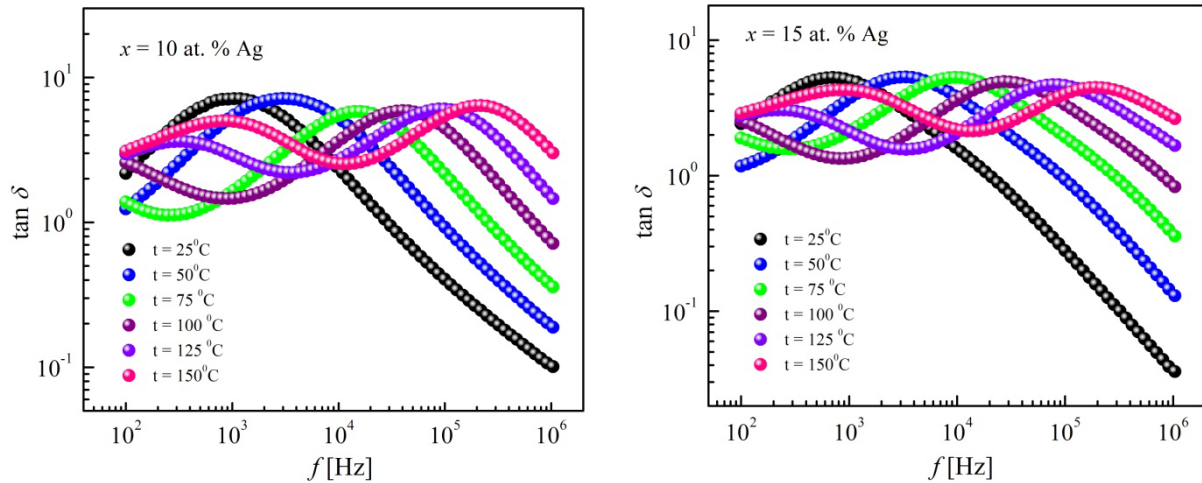


Slika 6.26. Zavisnost imaginarnog dela dielektrične permitivnosti od frekvencije na različitim temperaturama za sastave sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag

Promena tangensa dielektričnih gubitaka  $\tan\delta$  sa frekvencijom na različitim temperaturama za ispitivane uzorke data je na slici 6.27 i 6.28. Generalno se može reći da vrednosti  $\tan\delta$  opadaju približno linearno sa frekvencijom na nižim temperaturama dok se na višim temperaturama može uočiti pojava slabo izraženog Debye–vog pika. Pri tome se u ispitivanom frekvencijskom intervalu za sastave sa  $x = 0.5$  at. % Ag i  $x = 1$  at. % Ag uočava linearno smanjivanje  $\tan\delta$  na svim temperaturama, što je inače uobičajena karakteristika za dielektrične materijale [310]. Ovakva zavisnost se uglavnom može dovesti u vezu sa gubicima usled provodljivosti, odnosno kao posledica Džulovog efekta [327]. Posebno treba istaći činjenicu da dobijeni rezultati ukazuju na male dielektrične gubitke na višim frekvencijama, što je od posebnog značaja za primenu nelinearnih optičkih materijala [328].

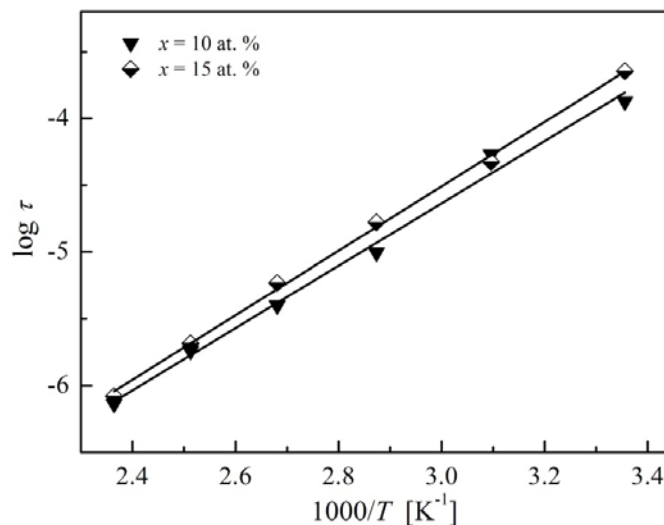


Slika 6.27. Promena  $\tan \delta$  sa frekvencijom na različitim temperaturama za stakla sa  $x \leq 5$  at. % Ag



Slika 6.28. Promena  $\tan \delta$  sa frekvencijom na različitim temperaturama za sastave sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag

Kod uzoraka koji su dopirani većim procentualnim udjelom srebra,  $x \geq 10$  at. % Ag, zavisnost  $\tan \delta$  od frekvencije nije više linearna već su krive okarakterisane prisustvom tzv. Debye–vog pika [329], koji se sa porastom temperature pomera ka višim frekvencijama (slika 6.28). Na temperaturama 125 °C i 150 °C, u mernom frekvencijskom opsegu, uočava se i drugi Debye pik na nižim frekvencijama. Vrednosti frekvencija koje odgovaraju Debye piku  $f_{\max}$  su iskorišćene za izračunavanje vremena relaksacije pomoću relacije  $2\pi f_{\max} \tau = 1$ . Zavisnosti dobijenih vremena relaksacije za prvi Debaye maksimum u funkciji temperature date su na slici 6.29. Linearnim fitovanjem određene su vrednosti energija aktivacije procesa relaksacije koje iznose  $0.463 \pm 0.021$  eV za  $x = 10$  at. % Ag i  $0.479 \pm 0.010$  eV za  $x = 15$  at. % Ag. Ovako dobijene vrednosti energija aktivacije koje se odnose na dielektrične relaksacione procese su približne vrednostima energije aktivacije relaksacionih procesa koje su dobijene iz analize impedansih spektara (tabela 6.7), što je u skladu sa postojanjem više faza, odnosno govori o istom relaksacionom procesu kod registrovanih faza. Energije



Slika 6.29. Zavisnost vremena relaksacije od temperature za sastave sa  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag

aktivacije drugog relaksacionog procesa nije bilo moguće odrediti s obzirom na činjenicu da se drugi uočeni pik pojavljuje tek pri temperaturi od 125 °C u mernom opsegu frekvencija.

Na sličan način vršeni su proračuni vremena relaksacije i energije aktivacije dielektričnih procesa iz Debye–vih pikova i kod drugih materijala [330] i zapažena su dobra slaganja vrednosti  $E_a$  dobijenih iz impedansnih spektara i dielektričnih merenja [331].

## 7. Zaključak

Istraživanja obuhvaćena u ovoj doktorskoj disertaciji su vršena na funkcionalnim materijalima iz klase halkogenida u balk formi (3D), kao i u formi tankog filma (2D). Poseban značaj ima činjenica da se radi o novosintetisanoj seriji staklastih poluprovodnika tipa  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ , za  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$  at. % Ag koji su iz polaznih elementarnih komponenti visoke čistoće dobijeni metodom kaskadnog zagrevanja do maksimalne temperature rastopa, nakon čega je hlađenje realizovano kaljenjem na vazduhu. Za sastave sa srebrom zagrevanje je vršeno u šest etapa, sa dve različite brzine, a rastop je održavan minimalno 12 sati na maksimalnoj temperaturi sinteze od  $950^\circ\text{C}$ , u cilju homogenizacije i sprečavanja eventualnih pojava likvacije. Za staklo bez srebra proces sinteze je trajao 33 sata, a karakterišu ga tri platoa i dve različite brzine zagrevanja. Iz prethodno sintetisanih balk uzoraka tehnikom pulsne laserske depozicije preparirani su tanki filmovi sa udelima srebra od 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 at. %.

Za sve dobijene uzorke, 3D i 2D forme, vršena je kontrola homogenosti i amorfности difrakcijom X-zraka na sobnoj temperaturi, polarizacionom mikroskopijom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Rezultati su pokazali da je u sistemu  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  moguće dobiti materijale u formi kvalitetnog stakla od  $x = 12$  at. % Ag, a da se u uzorcima sa  $x = 13$  at. % Ag i  $x = 15$  at. % Ag javlja značajna koncentracija kristalnih centara koji su identifikovani kao  $\text{AgAsSe}_2$ . Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije su potvrdili homogenost strukture uzoraka sa manjom koncentracijom srebra, dok je kod uzoraka sa većim procentualnim udelom ovog metala ( $x = 10, 13, 15$  at. % Ag) dobijena slika jasno ukazivala na njenu narušenost. Na bazi energetsko disperzivnog spektra pokazano je da su prisutni svi hemijski elementi koji su predstavljali polazne komponente. Međutim, kvantitativnom analizom je utvrđeno da je raspodela hemijskih elemenata u skladu sa procentualnim učešćem zadatim pri sintezi samo kod sastava sa manjim procentima srebra ( $x \leq 5$  at. % Ag), dok je kod uzorka sa  $x = 10, 13$  i  $15$  at. % Ag detektovan veći sadržaj srebra u pojedinim oblastima. Na taj način je pokazano da postoji fazna separacija, što se i vizuelno moglo registrovati – uočena su različita područja koja morfološki podsećaju na ostrvca.

Međutim, postoji i mogućnost da su neki od sastava koji su sintetisani i ispitivani u ovoj tezi u nekoj oblasti faznog dijagrama amorfности na samoj granici ili da, eventualno, pripadaju oblasti raslojavanja. Naime, sličnost spektara transparencije sastava sa  $x = 12$  at. % Ag sa spektrima stakala  $x \leq 5$  at. % Ag je veoma velika, SEM snimci ovog sastava pokazuju homogenu strukturu, na DSC krivi je registrovana samo jedne tačka razmekšavanja. Za razliku od toga, postojanje fazne separacije se ispoljava kod sastava  $x = 10, 13$  i  $15$  at. % Ag, dok se u staklima sa  $x = 13$  i  $15$  at. % Ag javljaju kristalni centri u novosintetisanim uzorcima.

Na osnovu postojećih teorijskih modela, izračunati su mnogi parametri strukture koji su značajni sa aspekta tumačenja i povezivanja strukturnih sa fizičkim karakteristikama sintetisanih materijala. U tezi su detaljno prikazani rezultati ispitivanja optičkih, termičkih i električnih karakteristika cele serije uzoraka.

Optička i spektralna ispitivanja stakala i tankih filmova obuhvatila su merenja transparentije i disperzije indeksa prelamanja i snimanje Raman spektara. Transmisioni spektri su pokazali relativno visok stepen transparentije u IC delu spektra. Poznato je da je ponašanje apsorpcione ivice podložno uticaju dopanta, a ovde je pokazano da dolazi do pomeranja ka većim talasnim dužinama sa porastom sadržaja srebra u sastavu. Na osnovu ovih spektara, bilo je moguće analizirati i širinu optičkog procepa i pokazano je da ovaj parametar materijala zavisi od sadržaja srebra, konkretno, da uvođenje Ag u matricu stakla  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  dovodi do smanjenja širine optički zabranjene zone i kod 3D i 2D uzoraka. Fitovan je analitički oblik ove zavisnosti eksponencijalnom i stepenom funkcijom. Linearan fit funkcionalne zavisnosti sa sastave sa manjim udelom srebra i kod 3D i 2D sastava potvrđuje da su sastavi do 5 at. % Ag amorfni i homogeni. Spektar transparentije sastava sa  $x = 10$  at. % Ag se razlikuje od ovih, tako da je u prikazanom apsorpcionom spektru pokazano da postoje dva nagiba, što je očito posledica strukture koja nije homogena.

Drugi deo optičkih ispitivanja odnosio se na određivanje disperzije indeksa prelamanja obe forme uzoraka. Analiza disperzije indeksa prelamanja masivnih uzoraka je pokazala da uticaj srebra u amorfnoj matrici nije zanemarljiv, odnosno da ima značajnog uticaja na optičke parametre. Primera radi, na talasnoj dužini  $\lambda = 900$  nm indeks prelamanja se menja od  $n = 2.69$  za sastav bez srebra, do  $n = 2.86$  za sastav sa  $x = 12$  at. % Ag. U Raman spektrima 3D detektovane su tri trake: na oko 240, 342 i 460  $cm^{-1}$ . Prva odgovara asimetričnim As–(S,Se)–As vibracijama u  $AsS_nSe_{n-3}$  piramidama, druga potiče od As–S–As vibracija koje su karakteristične za  $AsS_{3/2}$  piramide i treća, šira traka je pripisana vibracijama istezanja homopolarnih S–S veza koje se javljaju u  $S_8$  prstenu.

Analiza spektralnih karakteristika 2D formi izvršena je na bazi spektara transparentije koji su obrađeni metodom envelope, kao i tehnikom elipsometrije. Ovi rezultati su omogućili da se utvrdi disperzija indeksa prelamanja, širina optički zabranjene zone i debljina filmova.

Ponašanje indeksa prelamanja analizirano je prema tri disperziona modela (Cauchy, Sellmeier i Wemple–DiDomenico) i utvrđena je zadovoljavajuća korelacija između eksperimentalnih podataka i analitičkih krivih, kao i između pojedinih parametara disperzionih modela. Pokazano je da ispitivani filmovi ispoljavaju normalan oblik disperzije, a najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima u celom opsegu talasnih dužina je prema Wemple–DiDomenico modelu, te je u skladu sa ovim urađena korekcija koeficijenta apsorpcije zbog uticaja refleksije, što je omogućilo dobijanje vrednosti  $n$  na onim talasnim dužinama na kojima merenja nisu vršena. Nadalje, utvrđeno je da se širina optički zabranjene zone smanjuje sa uvođenjem srebra u osnovnu matricu (metodom envelope je dobijeno da se  $E_g$  kreće u intervalu 1.80–1.65 eV, a elipsometrijom od 1.70 eV za  $x = 0$  at. % Ag do 1.59 eV za  $x = 3$  at. % Ag), dok procenjena debljina filmova iznosi 3.2–2.2  $\mu m$  (envelopa) i 1.9–1.5  $\mu m$  (elipsometrija). Treba napomenuti da je za interpretaciju rezultata dobijenih tehnikom elipsometrije od značaja i vrsta supstrata na kojoj su preparirani filmovi, a kako su filmovi ispitivani u ovoj tezi preparirani na standardna mikroskopska stakla, to je svakako imalo uticaja na kvalitet dobijenih rezultata. Interpretacija elipsometrijskih merenja i analiza optičkih parametara urađena je primenom Tauc–Lorentz modela, kao najpogodnijeg za analizu optičkih parametara amorfni materijala.



Polazeći od činjenice da su poslednjih decenija halkogenidna stakla postala interesantna i kao materijali pogodni za izradu optičkih vlakana, bilo je važno utvrditi i neke osnovne karakteristike ispitivanih sastava sa aspekta nelinearne optike. U skladu sa relacijom Tichý i Tichá, procenjena je vrednost nelinearnog indeksa prelamanja i dobijeno je da se radi o redu veličine  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>/W, što ukazuje na mogućnost ovih 3D i 2D sastava u izradi nelinearnih optičkih elemenata.

Poseban značaj dat je i ispitivanju promena koje se dešavaju u 3D uzorcima prilikom njihovog zagrevanja. Na osnovu merenja tehnikom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije analizirana je kinetika predkristalizacionih procesa sa aspekta izokinetičkog i izokonverzionog pristupa. Detaljna analiza DSC krivih omogućila je da se odrede sve relevantne temperature: temperatura razmekšavanja, kristalizacije i topljenja formiranih kristalnih centara. Kod sastava sa  $x = 10$  i  $13$  at. % Ag registrovane su dve tačke razmekšavanja, za razliku kod ostalih ispitivanih sastava. Na osnovu DSC krivih zabeleženih pri istoj brzini zagrevanja, utvrđeno je da se sa povećanjem koncentracije srebra tačka razmekšavanja pomera ka nižim temperaturama, a da sa povećanjem brzine zagrevanja temperatura razmekšavanja povećava, u skladu sa Lasocka jednačinom. Primena Kissinger i Moynihan modela na proračun energije aktivacije razmekšavanja dala je približno iste vrednosti. Nešto niže vrednosti energije aktivacije razmekšavanja imaju sastavi sa  $x = 10$  i  $13$  at. % Ag, najverovatnije usled postojanja fazne separacije. Dobijeni termogrami u neizotermnom režimu rada ukazali su na odsustvo kristalizacije u staklima sa malim udelom srebra ( $x = 0.5, 1$  i  $2$  at. % Ag), dok je kod sastava  $x \geq 3$  at. % Ag ova fazna transformacija registrovana kao složen efekat i manifestuje se kroz dva kristalizaciona pika. U cilju identifikacije nastalih centara, sveže sintetisana stakla su termički odgrevana na temperaturama bliskim temperaturi razmekšavanja i sporo hlađena kako bi se omogućila kristalizacija unutar amorfne matrice, a potom su snimani spektri difrakcije X-zraka. Ovim komparativnim merenjima je utvrđeno da se prvi kristalizacioni pik može pripisati pojavi strukturne jedinice As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, dok se drugi odnosi na strukturnu jedinicu sa srebrom AgAsSe<sub>2</sub>. Na iste zaključke navode i određene vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije. Energija aktivacije kristalizacije  $E_c$  uzoraka određena je primenom metoda Kissinger, Mahadevan i Augis–Bennett. Znatno veća vrednost  $E_c$  za prvi proces u staklu sa većim sadržajem Ag i značajno niža vrednost  $E_c$  koja se odnosi na drugu kristalizaciju može se objasniti većim procentualnim udelom srebra u matrici i većom tendencijom ka kristalizaciji. Parametri koji karakterišu mehanizam kristalizacionih procesa određeni su primenom metoda Ozawa, Šatava i Ozawa–Chen koje su pokazale da se u ispitivanim sastavima kristalizacija odvija zapreminski sa dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim rastom kristalnih centara. Procena termičke stabilnosti je urađena putem različitih kriterijuma, nakon čega je zaključeno da je staklo sa  $x = 5$  at. % Ag termički najstabilnije.

Merenja električnih karakteristika 3D uzoraka izvršena su u jednosmernom i naizmničnom režimu i pokazano je da koncentracija srebra ima značajan uticaj na električne osobine. Pokazalo se da DC električna provodljivost sintetisanih stakala eksponencijalno raste sa porastom temperature, a ovakvo ponašanje se po pravilu sreće i kod drugih halkogenidnih poluprovodnika.

Za uzorke sa  $x = 0.5$  at. % Ag i  $x = 1$  at. % Ag vrednost parametra  $\sigma_0$ , ukazuje na to da je mehanizam provodljivosti najverovatnije određen preskocima između delokalizovanih stanja, što potkrepljuje i činjenica da je energija aktivacije za ova dva sastava veoma bliska vrednostima polovine širine optički zabranjene zone.

Procenjene vrednosti predeksponencijalnog koeficijenta za uzorke  $x = 2, 3, 4$  i  $5$  at. % Ag ukazuju da se provodljivost gotovo dominantno odvija preskakanjem nosilaca naelektrisanja između repova lokalizovanih stanja prema modelu Davis i Mott. Činjenica da postoji porediva korelacija između određene vrednosti električnog energetskeg gepa i polovine širine optički zabranjene zone i kod ovih uzoraka, upućuje da se i ovde delimično zadržao mehanizam preskakanja nosilaca naelektrisanja između delokalizovanih stanja.

Kod uzoraka sa većim udelom srebra,  $x = 10$  at. % Ag i  $x = 15$  at. %, predeksponencijalni koeficijenti su reda veličine  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  ukazujući da se provodljivost najverovatnije odvija preskakanjem nosilaca naelektrisanja između delokalizovanih stanja, na šta je ukazala i vrednost širine optički zabranjene zone. Povećanje električne provodljivosti kod uzoraka sa većim procentualnim udelom srebra verovatno je posledica značajnijih promena u strukturi ovih sastava u odnosu na uzorke sa  $x \leq 5$  at. % Ag. Naime, već je pomenuto da su na SEM snimcima registrovane morfološke promene u uzorcima sa  $x = 10$  i  $15$  at. % Ag, odnosno utvrđeno je postojanja oblasti bogatijih srebrom, što je dovelo do porasta provodljivosti. Kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag ovaj efekat je uočljiv i na optičkom apsorpcionom spektru i manifestuje se preko dve kratkotalasne granice.

Takođe, značajno je i to što su kod uzorka sa  $x = 15$  at. % Ag na rendgenskim snimcima detektovani kristalni centri tipa  $\text{AgAsSe}_2$ , a kojih kod sastava sa  $x = 10$  at. % Ag nema i čija je provodljivost, na osnovu podataka u literaturi, za više redova veličina veća u odnosu na staklasta analogna jedinjenja. Ovi kristalni centri takođe mogu uticati na mehanizam provodljivosti, ali se nisu direktno manifestovali u rezultatima električnih merenja. Mogućno objašnjenje za ovo je da se verovatno radi o dominaciji separate kristalizacije po površini uzoraka, budući da postoji bitna razlika u obojenosti površine i preseka balka, a činjenica je da je preparacija materijala za rendgenska i električna merenja drugačija. Važno je napomenuti da su rezultati Ramanove spektroskopije ukazali na činjenicu da inkorporacija srebra u strukturnu mrežu ispitivanih stakala utiče na formiranje  $\text{Ag}-(\text{S},\text{Se})-\text{As}$  veza, odnosno uzrokuje formiranje novih strukturnih jedinica koje bi mogle uticati na provodljivost ovih sastava.

Pokazalo se da je pri nižim frekvencijama AC provodljivost skoro nezavisna od frekvencije i može se pripisati istim mehanizmima kao kod DC provodljivosti, dok na višim frekvencijama AC provodljivost poseduje disperziju stepenog oblika. Početak pojave izrazite disperzije se pomera ka višim frekvencijama sa povećanjem temperature. Procenjene gustine lokalizovanih stanja sintetisanih halkogenidnih stakala se povećavaju ne samo sa sadržajem srebra, nego i sa temperaturom, pa je logičan i porast temperaturske zavisnosti AC provodljivosti.

Kod uzoraka sa manjim procentualnim udelom srebra ( $x \leq 5$  at. % Ag), zavisnost  $\log(\sigma_{\text{AC}}) = f(\log(\omega))$  ispoljava nagib na frekvencijama  $f \geq 10^4$  Hz, što ukazuje da se u okolini tih frekvencija aktivira mehanizam električnog provođenja koji je posledica pobuđivanja

nosilaca naelektrisanja u oblasti "kraja pokretljivosti" lokalizovanih stanja na ivicama zone (u blizini  $E_A$  ili  $E_B$ ).

Kod uzoraka sa većim procentualnim udelom srebra ( $x = 10, 15$  at. % Ag), zavisnost  $\log(\sigma_{AC}) = f(\log(\omega))$  u ispitivanom temperaturskom opsegu ispoljava dva nagiba, što ukazuje na dva nova različita mehanizma provodljivosti. Ovde se prvi nagib zapaža već na frekvencijama za  $f > 10^2$  Hz, što ukazuje da su pri većim koncentracijama srebra razvučeniji repovi lokalizovanog stanja ka Fermijevom nivou. Na višim temperaturama, za  $f > 10^5$  Hz, aktivira se i elektroprovodnost koja je uslovljena skokovitim prelazima naelektrisanja između lokalizovanih stanja u blizini Fermijevog nivoa.

Rezultati dobijeni u naizmeničnom režimu su bili osnov i za primenu IS analize koja je podrazumevala formiranje odgovarajućih modela električnih kola u cilju uspostavljanja korelacije između različitih mikrostruktura i električnih osobina ovih sastava. Impedansni spektri kod sastava sa  $x \leq 5$  at. % Ag okarakterisani su jednom polukružnicom ukazujući na jedan proces relaksacije, pa je fitovanje impedansnih spektara izvršeno modelom električnog kola koji se sastoji od paralelne veze otpora  $R$  i CPE elementa. Prisustvo fazne separacije kod sastava sa  $x = 10$  i  $15$  at. % Ag se svakako ispoljilo i u impedansnim spektrima. Doprinos graničnog dela faza je vidljiv na svim merenim temperaturama kod oba sastava. Sastav sa  $x = 10$  at. % Ag karakteriše prisustvo različitih amorfni faza, dok je  $x = 15$  at. % Ag okarakterisan prisustvom amorfne i kristalne faze. IS spektri su fitovani modelom električnog kola koji se sastojao od dva serijski vezana R–CPE elementa, na nižim temperaturama ( $t \leq 100$  °C), i modelom električnog kola koji se sastojao od tri serijski vezana R–CPE elementa, na višim temperaturama merenja, što ukazuje na više procesa relaksacije. Kompleksni impedansni spektri svih sastava ukazuju na prisustvo temperaturske zavisnosti procesa relaksacije, na ne idealan Debye–vski tip relaksacije, kao i negativni temperaturski koeficijent otpornosti koji je karakterističan za poluprovodnike.

Dielektrične osobine ispitivanih sastava sa  $x \leq 5$  at. % Ag upućuju na izraženu dominaciju orijentacione polarizacije dipola u ispitivanom opsegu frekvencija. Kod sastava sa većim udelima srebra,  $x = 10$  i  $15$  at. % Ag, nađene su značajno veće vrednosti realnog dela dielektrične permitivnosti pri nižim frekvencijama što ukazuje na prisustvo međuslojne polarizacije koja na tim frekvencijama dominira. U skladu sa analizom impedansne spektroskopije kod uzorka sa  $x = 10$  at. % Ag, međuslojna polarizacija se odvija preko dipola koji se formiraju u graničnim oblastima između različitih faza detektovanih u ovom uzorku, a kod sastava sa najvećim sadržajem srebra međuslojna polarizacija se javlja između amorfne i kristalne faze.



---

## Literatura

- [1] J. Tauc (editor), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, London and New York (1974)
- [2] V. Balan, A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, M. Ribes, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 2112–2116
- [3] S. Stehlik, J. Kolar, M. Frumar, T. Wágner, H. Haneda, I. Sakaguchi, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2 4 (2011) 301–307
- [4] M. Frumar, *Semiconducting chalcogenides of the 4th and 5th groups of periodic law*, DSc theses, Charles University, Prague, in Czech (1979)
- [5] M. Bardosova, T. Wagner, (editori), *Nanomaterials and Nanoarchitectures, A Complex Review of Current Hot Topics and their Applications*, NATO Science for Peace and Security Series - C: Environmental Security, Springer (2013)
- [6] W. Vogel, *Glass Chemie*. Leipzig: VEB Deutscher Verl. Fuer Grundstoffindustrie (in German) (1979)
- [7] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner, *Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides, u Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Volume 4, strane 206–261, Roberto Fornari (editor), Elsevier (2011)
- [8] M. Husain, Z. H. Khan (editori), *Advances in Nanomaterials*, Volume 79, part of the series *Advanced Structured Materials*, Springer, New Delhi, India (2016)
- [9] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, Mil. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1625–1630
- [10] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S. N. Yannopoulos, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2010–2014
- [11] Th. Ch. Hasapis, K. S. Andrikopoulos, E. Hatzikraniotis, V. Dracopoulos, T. Wagner, S. N. Yannopoulos, K. M. Paraskevopoulos, *AIP Conference Proceedings* 1203, 283–288 (2010) CP1203, 7<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Physical Union, editori A. Angelopoulos i T. Fildisis
- [12] A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3157–3160
- [13] S. R. Ovshinsky, H. Fritzsche, *IEEE Trans. Electron. Devices* 20 (1973) 91–105
- [14] V. Ilcheva, P. Petkov, V. Boev, T. Petkova, *Phys. Procedia* 44 (2013) 67–74
- [15] M. Krbal, T. Wagner, Mil. Vlcek, Mir. Vlcek, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2662–2666
- [16] A. A. Al-Ghamdi, M. A. Alvi, S. A. Khan, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 2087–2093
- [17] M. Krbal, S. Stehlik, T. Wagner, V. Zima, L. Benes, M. Frumar, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 958–962
- [18] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 175 (2004) 13–18
- [19] M. Mitkova, M. Kozicki, *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 2 (2002) 1023–1027
- [20] A. M. Andriesh, M. S. Iovu, S. D Shutov, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4 (2002) 631–647
- [21] N. Yamada, *MRS Bulletin*, 21 9 (1996) 48–50
- [22] T. Ohta, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 (2001) 609–626
- [23] M. A. Afifi, N. A. Hegab, A. E. Bekheet, E. R. Sharaf, *Physica B* 404 (2009) 2172–2177
- [24] J. C. Mikkelsen, F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1980) 71–84

- [25] D. R. Lide, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2007)
- [26] Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index (Chemical and Mineral Name), JCPDS, International Centre for Diffraction Data, USA, (1986)
- [27] T. B. Massalsky, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, Vol. 1–3 (1986)
- [28] C. Carcaly, R. Ollitrault–Fichet, D. Houphouet, R. Eholie, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* 14 12 (1979) 1497–1503
- [29] M. G. Kanatzidis, Jun–Hong Chou, *J. Solid State Chem.* 127 0375 (1996) 186–201
- [30] O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk, *Chem. Met. Alloys* 1 (2008) 288–292
- [31] G. W. Roland, *Econ. Geol.* 65 (1970) 241–252
- [32] G. W. Roland, *Phase Relations and Geologic Application of the System Ag–As–S*, Ph. D. Thesis–Geology, Lehigh University (1966)
- [33] R. Schmid–Fetzer, V. Tomashik, A. Watson, O. Bodak, W. Chong, Ag–As–S (Silver–Arsenic–Sulfur), Non–Ferrous Metal Systems Part 1, editori G. Effenberg, S. Ilyenko, Springer Materials, Non–Ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Landolt–Börnstein–Group IV Physical Chemistry 11C1 (2006)
- [34] R. Blachnik, U. Wickel, *Z. Naturforsch.* B35 (1980) 1268–1271
- [35] G. W. Roland, *Met. Trans.* 1 (1970) 1811–1814
- [36] O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk, O. S. Klymovych, *Chem. Met. Alloys* 1 (2008) 115–119
- [37] K. Tsaneva, Z. Bontscheva – Mladenova, *Monatsh. Chem.*, Bd. 109 N4 (1978) 911–918
- [38] Г. З. Виноградова, *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*, Издательство Наука, Москва (1984)
- [39] M. A. Popescu, *Non–Crystalline Chalcogenides*, Kluwer academic publishers, USA, (2002)
- [40] S. Maruno, U. Noda, T. Yamada, *Yogyo Kyokai Shi*, 81 (1973) 445–450
- [41] М. И. Головей, *хим. наук. Киев: ИПМ АН УССР*, 1974, 36с
- [42] Н. Д. Крейдл, Ф. Ассабги, Е. Булос, Пател П. *Стекла, Физика и химия стекла*, т. 2, No. 2, (1976) 170–177
- [43] T. Wágner, M. Frumar, *J. Non–Cryst. Solids* 116 2–3 (1990) 269–276
- [44] T. Wágner, V. Pěřina, A. Macková, E. Rauhala, A. Seppälä, Mir. Vlček, S. O. Kasap, Mil. Vlček, M. Frumar, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 387–395
- [45] A. P. Firth, P. S. Ewen, A. E. Owen, *The Structure of Non–crystalline Materials*, editori P. H. Gaskell, J. M. Parker, E. A. Davis, Taylor and Francis, London/New York, (1983) str. 286
- [46] A. V. Kolobov, K. Tanaka, Photoinduced phenomena in amorphous chalcogenides: From phenomenology to nanoscale, u *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, poglavlje 2, strane 47–90, editor Hari Singh Nalwa, Elsevier (2001)
- [47] T. Wágner, M. Frumar, S. O. Kasap, *J. Non–Cryst. Solids* 256–257 (1999) 160–164
- [48] Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum, New York (1981)
- [49] Ž. N. Popović, D. M. Petrović, M. I. Avramov, V. Manić, zbornik radova – Trijada sinteza–struktura–svojstva – osnova tehnologije novih materijala, urednici akademik M. M. Ristić, dr S. M. Radić, SANU Beograd (1999) 23–24
- [50] M. Vlček, M. Frumar, *J. Non–Cryst. Solids* 97–98 (1987) 1223–1226
- [51] G. Saffarini, J. Matthiesen, R. Blachnik, *Physica B* 305 (2001) 293–297
- [52] C. N. Singman, *J. Chem. Educ.* 61 2 (1984) 137–142

- [53] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979) 153–181
- [54] K. Tanaka, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 1270–1279
- [55] P. Knotek, J. Tasseva, K. Petkov, M. Kincl, L. Tichý, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5943–5947
- [56] T. I. Kosa, T. Wágner, P. J. S. Ewen, A. E. Owen, *Philos. Mag. B* 71 3 (1995) 311–318
- [57] M. Mitkova, M. N. Kozicki, *Fourfold Coordinated Silver-containing Chalcogenide Glasses: Basic Science and Applications in Optical Programmable Metallization Cell (PMC) Technologies u Optoelectronic Amorphous Materials and Devices*, editori G. Lucovsky, M. Popescu, INOE Publ. House (2004)
- [58] A. Srivastava, N. Mehta, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 533–542
- [59] A. Dahshan, K. A. Aly, *Phil. Mag.* 88 3 (2008) 361–372
- [60] M. Saxena, A. K. Kukreti, S. Gupta, M. K. Agarwal, *MIT Int. J. Electr. Commun. Eng.* 3 1 (2013) 29–35
- [61] M. Saxena, A. K. Kukreti, S. Gupta, M. K. Agarwal, N. Rastogi, *Arch. Appl. Sci. Res.* 4 2 (2012) 994–1001
- [62] G. H. Frischat, U. Brokmeier, A. Rosskamp, *J. Non-Cryst. Solids* 50 2 (1982) 263–269
- [63] M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* 57 (1983) 355–370
- [64] J. C. Phillips, M. F. Thorpe, *Solid St. Commun.* 53 8 (1985) 699–702
- [65] K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 103 (1988) 149–150
- [66] S. S. Fouad, S. A. Fayek, M. H. Ali, *Vacuum* 49 (1998) 25–30
- [67] L. Zhenhua, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 298–305
- [68] A. V. Nidhi, V. Modgil, V. S. Rangra, *New J. Glass and Ceramics* 3 (2013) 91–98
- [69] L. Tichý, H. Tichá, *Materials Letters* 21 (1994) 313–319
- [70] L. Tichý, H. Tichá, *J. Non-Cryst. Solids* 189 (1995) 141–146
- [71] A. El-Korashy, N. El-Kabany, H. El-Zahed, *Physica B* 365 (2005) 55–64
- [72] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York (1960)
- [73] V. Modgil, V. S. Rangra, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 2 (2011) 158–164
- [74] C. Benoit, P. Aigrain, M. Balkanski, *Selected Constants Relative to Semiconductors*, Pergamon Press, New York (1961) str. 36
- [75] C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, J. M. Mwabora, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 59 (2012) 10301
- [76] J. Bicerano, S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 75–84
- [77] V. Vassilev, I. Karadashka, S. Parvanov, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1835–1840
- [78] V. Vassilev, S. Parvanov, K. Tomova, E. Fidancevska, V. Vachkov, M. Milosevski, L. Aljihmani, *J. Univ. Chem. Techn. Metall.* 42 1 (2007) 61–66
- [79] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials*, William Andrew, Springer (2004)
- [80] M. Pavlišta, M. Hrdlička, P. Nemeč, J. Prikryl, M. Frumar, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 617–620
- [81] T. Wágner, M. Krbal, P. Nemeč, M. Frumar, Th. Wágner, Mil. Vlcek, V. Pěrina, A. Macková, V. Hnatovitz, S. O. Kasap, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1563–1565
- [82] M. Olivier, P. Němeč, G. Boudebs, R. Boidin, C. Focsa, V. Nazabal, *Optical Materials Express* 5 4 (2015) 781–793
- [83] J. Schubert, M. J. Schöning, C. Schmidt, M. Siegert, St. Mesters, W. Zander, P. Kordos, H. Lüth, A. Legin, Yu. G. Mourzina, B. Seleznev, Yu. G. Vlasov, *Appl. Phys. A* 69 Suppl. (1999) S803–S805
- [84] P. Němeč, M. Frumar, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 5 (2003) 1047–1058
- [85] C. Popescu, G. Dorcioman, A. C. Popescu, *Laser Ablation Applied for Synthesis of Thin Films: Insights into Laser Deposition Methods*, u knjizi *Applications of Laser Ablation – Thin Film*

- Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*, editor Dongfang Yang, InTech (2016)
- [86] Robert Eason (editor), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films Applications–Led Growth of Functional Materials*, John Wiley & Sons (2007)
- [87] Bernhard Kramer (editor), *Advances in Solid State Physics*, Vol 43, Springer, Berlin, Heidelberg (2003)
- [88] A. C. Popescu, L. Duta, G. Dorcioman, I. N. Mihailescu, G. E. Stan, I. Pasuk, I. Zagura, T. Beica, I. Enculescu, A. Ianculescu, I. Dumitrescu, *J. Appl. Phys.*, 110 6 (2011) 064321
- [89] Peter Schaaf (editor), *Laser Processing of Materials, Fundamentals, Applications and Developments*, Springer Series in Materials Science, Vol. 139., Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg (2010)
- [90] P. Miglieta, L. Cultrera, C. Cojanu, E. L. Papadopoulou, A. Perrone, *Appl. Surf. Sci.*, 255 10 (2009) 5228–5231
- [91] H. U. Krebs, O. Bremert, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2341
- [92] H. U. Krebs, *J. Non–Equilibrium Processing*, 10 (1997) 3
- [93] R. Kelly, J. E. Rothenberg, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 7/8 (1985) 755–763
- [94] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, J. Dieleman, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4547
- [95] S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, A. Luches, *Appl. Surf. Sci.* 96–98 (1996) 24–32
- [96] Claude Phipps (editor), *Laser Ablation and its Applications*, Springer, (2007)
- [97] E. Van de Riet, C. H. C. M. Nillesen, J. Dieleman, *J. Appl. Phys.* 74 (1993b) 2008
- [98] I. Weaver, C. L. S. Lewis, *Appl. Surf. Sci.* 96–98 (1996) 663–667
- [99] H. L. Spindler, R. Gilgenbach, J. S. Lash, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3245
- [100] S. Fähler, M. Störmer, H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 109/110 (1997) 433–436
- [101] R. K. Singh, J. Narayan, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8843–8859
- [102] R. Dohmen, H. W. Becker, E. Meißner, T. Etzel, S. Chakraborty, *Eur. J. Mineral.* 14 (2002) 1155–1168
- [103] K. Mensah–Darkwa, R. K. Gupta, D. Kumar, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 9 (2013) 788–794
- [104] D. B. Chrisey, G. K. Hubler (editor), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc., New York (1994)
- [105] E. Morintale, C. Constantinescu, M. Dinescu, *Physics AUC* 20 1 (2010) 43–56
- [106] P. Němec, J. Charrier, M. Cathelinaud, M. Allix, J.-L. Adam, S. Zhang, V. Nazabal, *Thin Solid Films* 539 (2013) 226–232
- [107] I. P. Studenyak, M. M. Kutsyk, M. Yu. Buchuk, Y. Y. Rati, Yu. Yu. Neimet, V. Yu. Izai, S. Kökényesi, P. Nemeč, *Opt. Mater.* 52 (2016) 224–229
- [108] P. Němec, M. Frumar, J. Jedelský, M. Jelínek, J. Lančok, I. Gregora, *J. Non–Cryst. Solids* 299–302 (2002) 1013–1017
- [109] J. Stuke, *J. Non–Cryst. Solids* 4 (1970) 1–26
- [110] D. L. Wood, J. Tauc, *Phys. Rev. B* 5 8 (1972) 3144–3151
- [111] H. Schumann, *Metallographie*, John Wiley and Sons Ltd, Germany (2004)
- [112] J. M. González–Leal, R. Prieto–Alcón, J. A. Angel, E. Márquez, *J. Non–Cryst. Solids* 315 (2003) 134–143
- [113] E. Márquez, J. M. González–Leal, R. Jiménez–Garay, M. Vlček, *Thin Solid Films* 396 (2001) 183–190
- [114] J. Tasseva, R. Todorov, K. Petkov, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 9 (2009) 1257–1260
- [115] T. Wágner, M. Frumar, M. Vlček, S. O. Kasap, M. Vlček, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 497–501
- [116] K. O. Čajko, S. R. Lukić–Petrović, D. D. Štrbac, *Acta Phys. Pol. A* 127 4 (2015) 1286–1288



- [117] J. M. Conde Garrido, A. Piarristeguy, M. A. Ureña, M. Fontana, B. Arcondo, A. Pradel, J. Non-Cryst. Solids 377 (2013) 186–190
- [118] M. Kastner, Phys. Rev. Lett. 28 6 (1972) 355–357
- [119] D. M. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Edicija “Univerzitetski udžbenik”, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [120] J. A. Savage, *Infrared Optical Materials and Their Antireflection Coatings*, Adam Hilger Ltd, Bristol (1985)
- [121] D. Minkov, E. Vateva, E. Skordeva, D. Arsova, M. Nikiforova, J. Non-Cryst. Solids 90 1–3 (1987) 481–484
- [122] F. A. Jenkins, H. E. White, *Fundamentals of Optics Fourth Edition*, The Mc Graw–Hill (2001)
- [123] G. E. Jellison Jr, F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371–373
- [124] G. E. Jellison Jr, F. A. Modine, Erratum, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2137
- [125] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, England (2007)
- [126] R. W. Collins, J. Koh, H. Fujiwara, P. I. Rovira, A. S. Ferlauto, J. A. Zapien, C. R. Wronski, R. Messier, Appl. Surf. Sci. 154–155 (2000) 217–228
- [127] S. R. Lukić, V. Manić, B. Đurić–Stanojević, I. O. Gúth, Zbornik radova knjiga II, 10. Kongres fizičara Jugoslavije Vrnjačka Banja (2000)
- [128] S. J. Skuban, S. R. Lukić, I. O. Gúth, D. M. Petrović, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4 3 (2002) 737–742
- [129] S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. F. Petrović, I. I. Rosola, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1769–1770
- [130] M. Krbal, S. Stehlik, T. Wágner, L. Benes, S. O. Kasap, J. Schwarz, M. Frumar, J. Mater Sci: Mater Electron 18 (2007) S213–S216
- [131] M. Krbal, T. Wágner, T. Srba, J. Schwarz, J. Orava, T. Kohoutek, V. Zima, L. Benes, S. O. Kasap, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1232–1237
- [132] A. L. Cauchy, Bull. Sci. Math. 14 9 (1830) 6–10
- [133] J. Orava, J. Šik, T. Wágner, M. Frumar, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083512
- [134] Jai Singh (editor), *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons (2006)
- [135] D. Y. Smith, M. Inokuti, W. Karstens, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 3883–3893
- [136] W. Sellmeier, Annalen der Physik und Chemie, 219 (1871) 272–282
- [137] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1984)
- [138] S. H. Wemple, M. DiDomenico Jr., Phys. Rev. Lett. 23 20 (1969) 1156–1160
- [139] S. H. Wemple, M. DiDomenico Jr., Phys. Rev. B 3 4 (1971) 1338–1351
- [140] S. H. Wemple, Phys. Rev. B 7 8 (1973) 3767–3777
- [141] S. H. Wemple, J. Chem. Phys. 67 5 (1977) 2151–2168
- [142] I. Solomon, M. P. Schmidt, C. Sénémaud, M. DrissKhodja, Phys. Rev. B 38 18 (1988) 13263–13270
- [143] K. Tanaka, Thin Solid Films 66 (1980) 271–279
- [144] J. Z. Liu, P. C. Taylor, J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 25–30
- [145] J. M. González–Leal, R. Prieto–Alcón, J. A. Angel, D. A. Minkov, E. Márquez, Appl. Optics. 41 34 (2002) 7300–7308
- [146] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222
- [147] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 17 (1984) 896–903
- [148] J. M. González–Leal, E. Márquez, J. B. Ramírez–Malo, J. J. Ruiz–Pérez, R. Jiménez–Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, Physica Scripta 55 (1997) 108–113

- [149] E. Márquez, J. M. González–Leal, R. Jiménez–Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 690–702
- [150] J. J. Ruiz–Pérez, E. Márquez, Nuevos métodos de caracterización óptica de semiconductores basados en medidas espectroscópicas de reflexión, Ministerio de Defensa, Secretaría General Técnica, Madrid (1997)
- [151] J. Baek, D. Kovar, J. W. Keto, M. F. Becker, *MRS Proceedings* 894 (2005) 0894–LL03–20
- [152] J. Baek, D. Kovar, J. W. Keto, M. F. Becker, *Appl. Opt.* 45 7 (2006) 1627–1639
- [153] J. Baek, James Ma, Michael F. Becker, J. W. Keto, Desiderio Kovar, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7096–7104
- [154] V. Ilcheva, T. Petkova, P. Petkov, V. Boev, G. Socol, F. Sima, C. Ristoscu, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, C. Popov, J. P. Reithmaier, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9691–9694
- [155] S. R. Lukić, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (1991)
- [156] S. R. Lukić, D. M. Petrović, N. Cvejić, A. F. Petrović, F. Skuban, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 2 (2001) 337–340
- [157] T. E. Jenkins, *Journal of Physics D* 32 9 (1999) R45–R56
- [158] T. M. Nenadović, T. M. Pavlović, *Fizika i tehnika tankih slojeva*, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Univerzitet u Nišu, Beograd (1997)
- [159] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North–Holland, Amsterdam (1984)
- [160] G. E. Jellison, Jr., *Thin Solid Films* 234 (1993) 416–422
- [161] G. E. Jellison Jr., V. I. Merkulov, A.A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes, J. B. Caughman, *Thin Solid Films* 377–378 (2000) 68–73
- [162] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627–637
- [163] F. Wootton, *Optical Properties of Solids*, Academic, New York (1972)
- [164] I. Ohlídal, D. Franta, M. Šiler, F. Vižda, M. Frumar, J. Jedelský, J. Omasta, *J. Non–Cryst. Solids* 352 (2006) 5633–5641
- [165] R. W. Boyd, *Nonlinear optics 3rd edition*, Elsevier Inc. (2008)
- [166] N. L. Boling, A. J. Glass, A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron* QE–14 (1978) 601–608
- [167] J. Fournier, E. Snitzer, *IEEE J. Quantum Electron*. QE–10 (1974) 473–475
- [168] H. Tichá, L. Tichý, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4 2 (2002) 381–386
- [169] H. Nasu, Y. Ibara, K. Kubodera, *J. Non–Cryst. Solids* 110 (1989) 229–234
- [170] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* 41 6 (1990) 3383–3390
- [171] M. Frumar, J. Jedelský, B. Frumarová, T. Wágner, M. Hrdlička, *J. Non–Cryst. Solids* 326–327 (2003) 399–404
- [172] H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. Non–Cryst. Solids* 178 (1994) 23–30
- [173] T. S. Moss, *Phys. Status Solidi B* 131 (1985) 415–427
- [174] A. Zakery, S. R. Elliott, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Applications*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg (2007)
- [175] M. Krbal, T. Wágner, T. Kohoutek, Mir. Vlček, Mil. Vlček, M. Frumar, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 5 (2003) 1147–1153
- [176] L. Tichý, H. Tichá, P. Nagels, R. Callaerts, R. Mertens, M. Vlcek, *Mater. Lett.* 39 2 (1999) 122–128
- [177] P. Yadav, A. Sharma, *J. Electron. Mater.* 44 3 (2015) 916–921
- [178] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 021901
- [179] J. A. Freitas Jr., U. Strom, D.J. Treacy, *J. Non–Cryst. Solids* 59–60 (1983) 875–878
- [180] R. J. Kobliska, S. A. Solin, *Phys. Rev. B* 8 2 (1973) 756–768

- [181] G. Lucovsky, Phys. Rev. B 6 4 (1972) 1480–1489
- [182] A. Kolobov, H. Oyanagi, A. Roy, K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 227–230 (1998) 710–714
- [183] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve, J. Non-Cryst. Solids 256–257 (1999) 353–360
- [184] K. Hattori, H. Kawamura, J. Non-Cryst. Solids 59–60 (1983) 1063–1066
- [185] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, Acta Materialia 70 (2014) 272–280
- [186] J. Tasseva, R. Todorov, Tz Babeva, K. Petkov, J. Opt. 12 (2010) 065601
- [187] A. Kumar, P. B. Barman, R. Sharma, J. Therm. Anal. Calorim. 114 (2013) 1003–1013
- [188] User com, Information for users of Mettler Toledo Thermal analysis systems, (1998.,1999., 2003)
- [189] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer International Publishing Switzerland (2015)
- [190] P. Pattanayak, S. Asokan, Eur. Phys. J. B 62, (2008) 277–280
- [191] N. Mehta, A. Kumar, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 73–78
- [192] M. Lasocka, Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 173–177
- [193] M. M. A. Imran, N. S. Saxena, D. Bhandari, M. Husain, Phys. Status Solidi A 181 (2000) 357–368
- [194] A. Eisenberg, Polym. Lett. 1 4 (1963) 177–179
- [195] M. M. A. Imran, D. Bhandari, N. S. Saxena, Phys. B 293 (2001) 394–401
- [196] H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. 57 (1956) 217–221
- [197] H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706
- [198] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2673–2677
- [199] N. Zotov, C. Wagner, F. Bellido, L. M. Rodriguez, R. Jimenez-Garay, Thermochim. Acta 296 (1997) 23–29
- [200] C. Holbrook, P. Chen, D. I. Novita, P. Boolchand, IEEE Trans. Nanotechnol. 6 5 (2007) 530–535
- [201] P. Boolchand, W. J. Bresser, Nature 410 (2001) 1070–1073
- [202] G. R. Štrbac, J. S. Petrović, D. D. Štrbac, K. Čajko, S. R. Lukić-Petrović, 4<sup>th</sup> Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry, CEEC-TAC4, 28–31 august 2017, Chisinau, Republic of Moldova, pp.208–208
- [203] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 1–17
- [204] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 131–133 (1991) 13–31
- [205] 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)
- [206] R. Böhmer, J. Non-Cryst. Solids 172–174 1 (1994) 628–634
- [207] A. A. Abu-Sehly, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 672–677
- [208] G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43 (1965) 139–146
- [209] А. П. Литвин, А. С. Поваренных, Конституция и Свойства Минералов, т. 2, Наук. думка, Киев (1967)
- [210] S. Vyazovkin, C. A. Wight, Thermochim. Acta 340–341 (1999) 53–68
- [211] S. Vyazovkin, W. Linert, Chem. Phys. 193 (1995) 109–118
- [212] J. M. Criado, A. Ortega, F. Gotor, Thermochim. Acta 157 (1990) 171–179
- [213] J. M. Criado, L. A. Perez-Maqueda, J. Therm. Anal. Calorim. 80 (2005) 27–33
- [214] H. L. Friedman, J. Polym. Sci. Part C 6 (1964) 183–195
- [215] J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Polym. Sci. B Polym. Lett. 4 5 (1966) 323–328
- [216] J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A 70 (1966) 487–523

- [217] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 11 (1965) 1881–1886
- [218] M. J. Starink, Thermochim. Acta 404 1–2 (2003) 163–176
- [219] M. J. Starink, J. Mater. Sci. 42 2 (2007) 483–489
- [220] T. Akahira, T. Sunose, Res. Rep. Chiba Inst. Technol. 16 (1971) 22–31
- [221] S. Vyazovkin, D. Dollimore, J. Chem. Inf. Comp. Sci. 36 (1996) 42–45
- [222] S. Vyazovkin, J. Comput. Chem. 18 3 (1997) 393–402
- [223] S. Vyazovkin, J. Comput. Chem. 22 (2001) 178–183
- [224] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, Thermochim. Acta 408 1–2 (2003) 39–43
- [225] S. Vyazovkin, I. Dranca, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 11981–11987
- [226] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macromolecules 29 (1996) 1867–1873
- [227] S. Vyazovkin, I. Dranca, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18637–18644
- [228] N. Sbirrazzuoli, 15<sup>th</sup> International Congress on Thermal Analysis – ICTAC15, Aug 20–24 2012, Japan
- [229] C. Alzina, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 22789–22795
- [230] A. A. Elabbar, J. Alloys Compd. 476 (2009) 125–129
- [231] A. A. Elabbar, M. Abu El-Oyoun, A. A. Abu-Sehly, S. N. Alamri, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 2527–2530
- [232] A. A. Abu-Sehly, J. Alloys Compd. 486 (2009) 97–102
- [233] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, N. Guigo, Chemom. Intell. Lab. Syst. 96 (2009) 219–226
- [234] C. D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci. 6 (1962) 639–642
- [235] V. M. Gorbachev, J. Therm. Anal. 8 (1975) 349–350
- [236] I. M. Hodge, J. Non-Cryst Solids 169 (1994) 211–266
- [237] A. S. Soltan, A. A. Abu-Sehly, A. A. Joraid, S. N. Alamri, Thermochim. Acta 574 (2013) 73–78
- [238] G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2372–2388
- [239] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids. Concepts and Principles*, Princeton University Press, Princeton (1996)
- [240] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, I. Dranca, Macromol. Chem. Phys. 207 (2006) 1126–1130
- [241] S. Mahadevan, A. Giridhar, A. K. Singh, J. Non-Cryst. Solids 88 (1986) 11–34
- [242] S. A. Khan, F. S. Al-Hazmi, A. S. Faidah, A. A. Al-Ghamdi, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 567–572
- [243] J. A. Augis, J. E. Bennett, J. Therm. Anal. 13 2 (1978) 283–292
- [244] K. Matusita, S. Sakka, Phys. Chem. Glasses 20 (1979) 81–84
- [245] J. W. Cahn, Acta. Metall. 4 5 (1956) 449–459
- [246] T. Ozawa, Polymer 12 3 (1971) 150–158
- [247] V. Šatava, Thermochim. Acta 2 (1971) 423–428
- [248] J. Colmenero, J. M. Barandiaran, J. Non-Cryst. Solids 30 3 (1979) 263–271
- [249] P. F. James, *Glass and Glass-Ceramics*, Chapman and Hall, London (1989)
- [250] M. I. Abd-Elrahman, R. M. Khafagy, N. Younis, M. M. Hafiz, Physica B 449 (2014) 155–159
- [251] A. Dietzel, Glasstechn. Ber. 22 (1968) 41
- [252] A. Hruby, Czech. J. Phys. B. 22 (1972) 1187–1193
- [253] M. Saad, M. Poulin, Mater. Sci. Forum 19–20 (1987) 11–18
- [254] N. A. Hegab, M. Fadel, I. S. Yahia, A. M. Salem, A. S. Farid, J. Electron. Mater. 42 (2013) 3397–3407
- [255] J. Sharma, S. Kumar, Physica B 407 (2012) 457–463
- [256] A. Sharma, A. Kumar, N. Mehta, Measurement 75 (2015) 69–75

- [257] M. A. Urena, A. A. Piarristeguy, M. Fontana, B. Arcondo, *Solid State Ionics* 176 (2005) 505–512
- [258] M. H. Lakhdar, B. Ouni, M. Amlouk, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 19 (2014) 32–39
- [259] S. R. Elliott, *Philos. Mag. B* 36 6 (1977) 1291–1304
- [260] M. A. M. Khan, S. Kumar, M. W. Khan, M. Husain, M. Zulfequar, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 727–732
- [261] T. Wagner, M. Frumar, S. O. Kasap, M. Vlcek, M. Vlcek, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 (2001) 227–232
- [262] M. Frumar, T. Wagner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 117–126
- [263] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 34 15 (1975) 953–955
- [264] A. Feltz, *Amorphe und glasartige anorganische festkorper*, Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
- [265] R. A. Street, N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* 35 19 (1975) 1293–1296
- [266] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37 22 (1976) 1504–1507
- [267] A. R. Long, *Adv. Phys.* 31 5 (1982) 553–637
- [268] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, Springer (2011)
- [269] A. E. Owen, J. M. Marshall, *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond.*, Edinburg (1977) 529
- [270] A. E. Owen, W. E. Spear, *Phys. Chem. Glasses* 17 (1976) 174
- [271] M. H. Brodsky (editor), *Amorphous Semiconductors*, Topics in Applied Physics Vol. 36, Springer, Berlin, Heidelberg (1985)
- [272] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Clarendon, Oxford (1979)
- [273] K. O. Čajko, S. R. Lukić-Petrović, G. R. Štrbac, T. Ivetić, *Acta Phys. Pol. A* 129 (2016) 509–513
- [274] J. C. Giuntini, J. V. Zanchetta, D. Jullien, R. Enolie, P. Houenou, *J. Non-Cryst. Solids* 45 (1981) 57–62
- [275] N. A. Hegab, M. A. Afifi, H. E. Atyia, A. S. Farid, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 925–930
- [276] M. Ganaie, S. Ahmad, M. Zulfequar, *J Mater Sci: Mater Electron* 27 (2016) 77–81
- [277] M. V. Šiljegović, S. R. Lukić-Petrović, D. L. Sekulić, A. S. Tverjanovich, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38 (2015) 324–328
- [278] M. Ganaie, M. Zulfequar, *J. Phys. Chem. Solids.* 85 (2015) 51–55
- [279] S. Okano, M. Suzuki, K. Imura, N. Fukada, A. Hiraki, *J. Non-Cryst. Solids* 59–60 (1983) 969–972
- [280] M. A. Alvi, Z. H. Khan, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 148
- [281] S. R. Lukić-Petrović, F. Skuban, D. M. Petrović, M. Slankamenac, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2409–2413
- [282] S. R. Lukić, S. J. Skuban, F. Skuban, D. M. Petrović, A. S. Tver’yanovich, *Physica B* 403 (2008) 2578–2583
- [283] S. Stehlik, P. Knotek, T. Wagner, V. Zima, M. Bartos, S. O. Kasap, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2054–2058
- [284] A. K. Jonscher, *Nature* 267 (1977) 673–679
- [285] S. R. Elliott, *Adv. Phys.* 36 2 (1987) 135–218
- [286] A. Ghosh, *Phys. Rev. B* 41 3 (1990) 1479–1488
- [287] A. Ghosh, *Phys. Rev. B* 42 9 (1990) 5665–5676
- [288] S. R. Elliott, *Philos. Mag. B* 37 5 (1978) 553–560
- [289] I. S. Ram, S. Kumar, R. K. Singh, P. Singh, K. Singh, *AIP Advances* 5 (2015) 087164

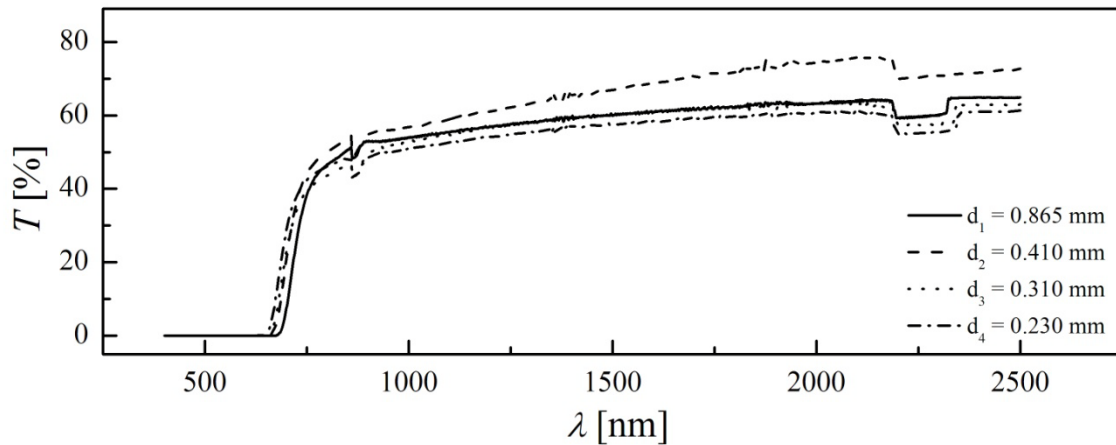
- [290] A. Moguš–Milanković, A. Šantić, V. Ličina, D. E. Day, *J. Non–Cryst. Solids* 351 (2005) 3235–3245
- [291] H. E. Atyia, *J. Non–Cryst. Solids* 391 (2014) 83–90
- [292] K. Shimakawa, *Philos. Mag. B* 46 (1982) 123–135
- [293] M. M. Elkholy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 5 (1994) 157–162
- [294] G. Yellaiah, T. Shekharam, K. Hadasa, M. Nagabhushanam, *J. Alloys Compd.* 609 (2014) 192–200
- [295] M. Pollak, G. E. Pike, *Phys. Rev. Lett.* 28 22 (1972) 1449–1451
- [296] S. C. Agarwal, S. Guha, L. L. Naraslmhan, *J. Non–Cryst. Solids* 18 (1975) 429–437
- [297] S. Cui, D. Le Coq, C. Boussard–Pledel, B. Bureau, *J. Alloys Compd.* 639 (2015) 173–179
- [298] S. Stehlik, K. Shimakawa, T. Wagner, M. Frumar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 205304
- [299] E. Barsoukov, J. R. Macdonald editori, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons (2005)
- [300] R. H. Cole, K. S. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341–351
- [301] R. Martinez, A. Kumar, R. Palai, J. F. Scott, R. S. Katiyar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 105302
- [302] D. L. Sekulić, Z. Ž. Lazarević, C. D. Jovalekić, A. N. Milutinović, N. Z. Romčević, *Science of Sintering* 48 (2016) 17–28
- [303] J. E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, P. Machowski, W. Jakubowski, *Solid State Ionics* 119 (1999) 9–14
- [304] J. E. Garbarczyk, P. Machowski, M. Wasiucioneck, L. Tykarski, R. Bacewicz, A. Aleksiejuk, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1077–1083
- [305] Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Solid State Ionics* 14 (1984) 329–335
- [306] S. Stehlik, J. Orava, T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, V. Zima, T. Hara, Y. Matsui, K. Ueda, M. Pumera, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 144–149
- [307] E. M. Masoud, M. A. Mousa, *Ionics* 21 (2015) 1095–1103
- [308] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 3 (2001) 665–674
- [309] S. Suresh, M. Prasad, V. C. Mouli, *J. Non–Cryst. Solids* 356 (2010) 1599–1603
- [310] I. Jlassi, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) 125–130
- [311] I. Trabelsi, A. Jebali, M. Kanzari, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 4326–4335
- [312] M. Mirsaneh, E. Furman, J. V. Ryan, M. T. Lanagan, C. G. Pantano, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 112907
- [313] A. S. Bondarenko, G. Ragoisha, EIS spectrum analyser, <http://www.abc.chemistry.bsu.by>
- [314] M. V. Šiljegović, D. L. Sekulić, S. R. Lukić–Petrović, D. M. Petrović, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 1655–1661
- [315] M. Younas, M. Nadeem, M. Atif, R. Grossinger, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 093704
- [316] W. Slubowska, J. L. Nowinski, T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, *Solid State Ionics* 288 (2016) 277–280
- [317] Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Milutinović, D. Sekulić, V. N. Ivanovski, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 187221
- [318] O. P. Thakura, D. Kumar, O. Parkash, L. Pandey, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 751–759
- [319] D. Ravaine, J. L. Souquet, *J. Chim. Phys.* 71 (1974) 693–701
- [320] Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, B. L. Seleznev, *Solid State Ionics* 18–19 (1986) 467–471
- [321] D. L. Sekulić, Z. Ž. Lazarević, M. V. Satarić, C. D. Jovalekić, N. Z. Romčević, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 1291–1303
- [322] R. Muduli, R. Pattanayak, S. Kumar, S. K. Kar, P. Kumar, S. Panigrahi, R. K. Panda, *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 33–44

- [323] E. V. Gopalan, K. A. Malini, S. Saravanan, D. S. Kumar, Y. Yoshida, M. R. Anantharaman, J. Phys. D Appl. Phys. 41 (2008) 185005
- [324] S. Bale, S. Rahman, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1153–1157
- [325] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw–Hill, New York (1997)
- [326] N. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, D. Van Nostrand, London (1969)
- [327] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, Catalysis Today 78 (2003) 529–538
- [328] N. Kanagathara, N. G. Renganathan, M. K. Marchewka, N. Sivakumar, K. Gayathri, P. Krishnan, S. Gunasekaran, G. Anbalagan, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 101 (2013) 112–118
- [329] L. Singh, I. W. Kim, B. Cheol Sin, A. Ullah, SangKookWoo, YoungilLee, Mater. Sci. Semicond. Process. 31 (2015) 386–396
- [330] W. G. Wang, X. Y. Li, AIP Advances 7 (2017) 125318
- [331] R. Vaish, K. B. R. Varma, J. Appl. Physics 106 (2009) 064106

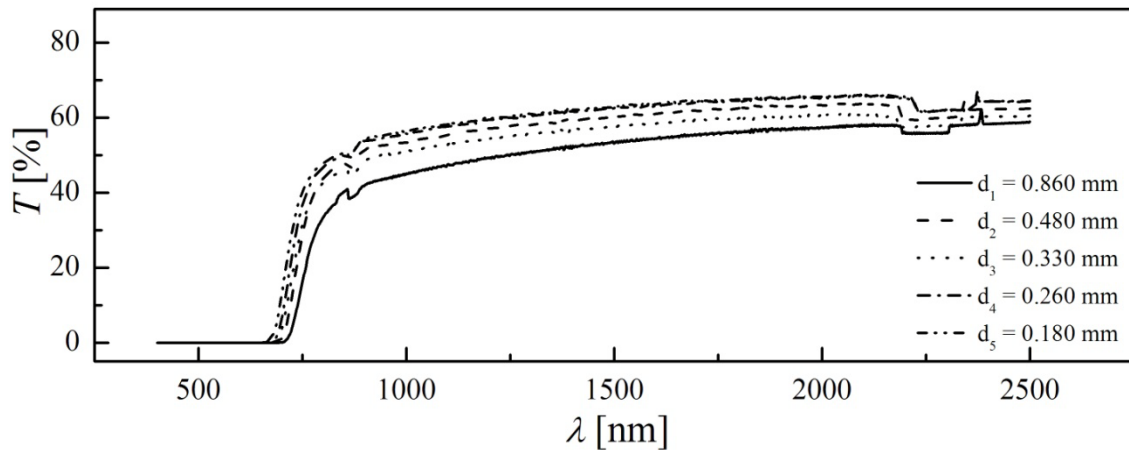




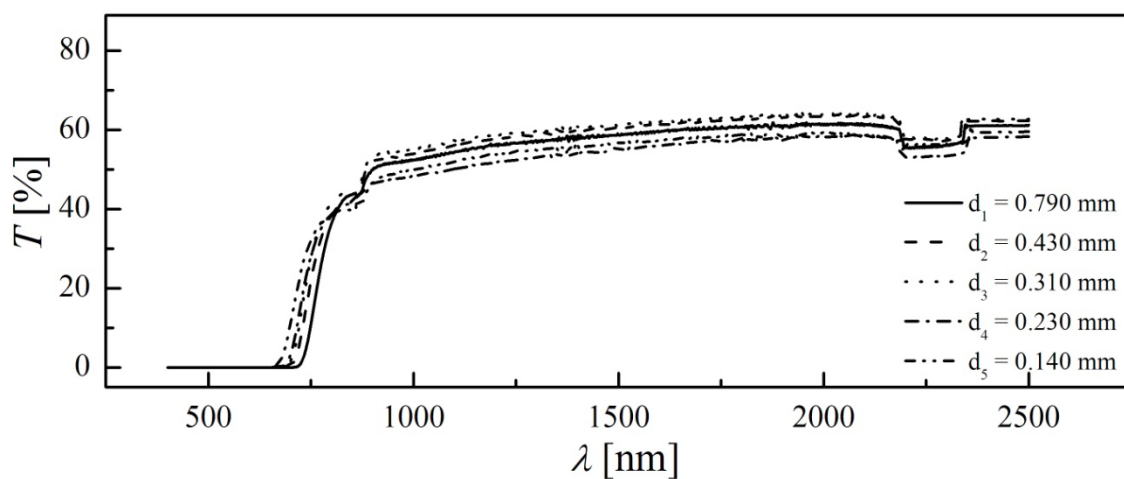
## Prilog I – Spektri transparentnosti ispitivanih uzoraka



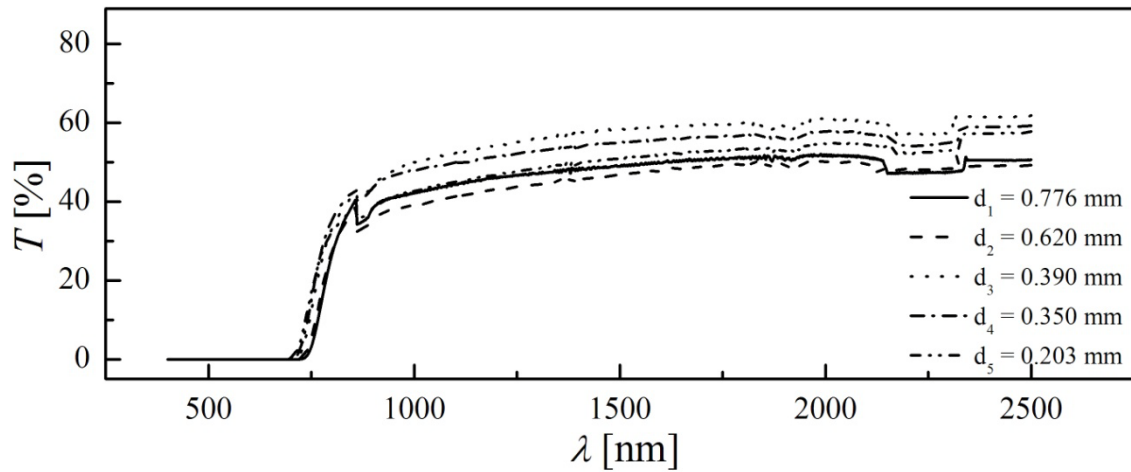
Slika I-1. Spektar transparentnosti stakla bez srebra (za različite debljine uzorka)



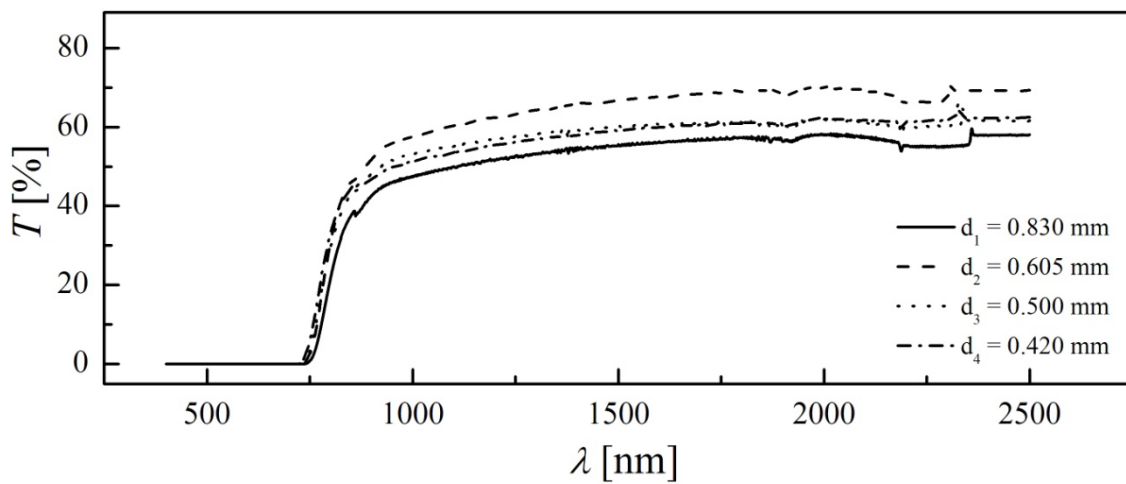
Slika I-2. Spektar transparentnosti stakla sa 0.5 at. % srebra (za različite debljine uzorka)



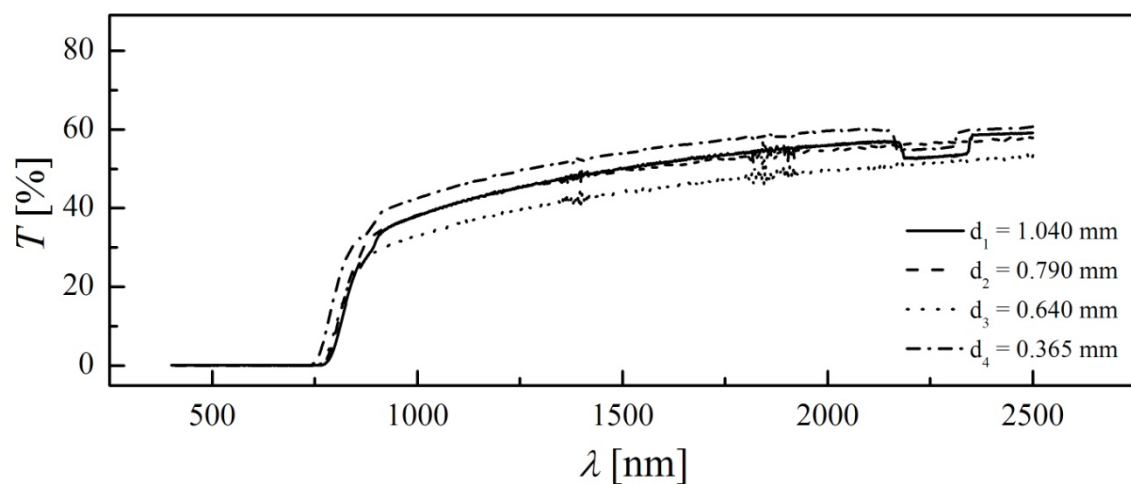
Slika I-3. Spektar transparentnosti stakla sa 1 at. % srebra (za različite debljine uzorka)



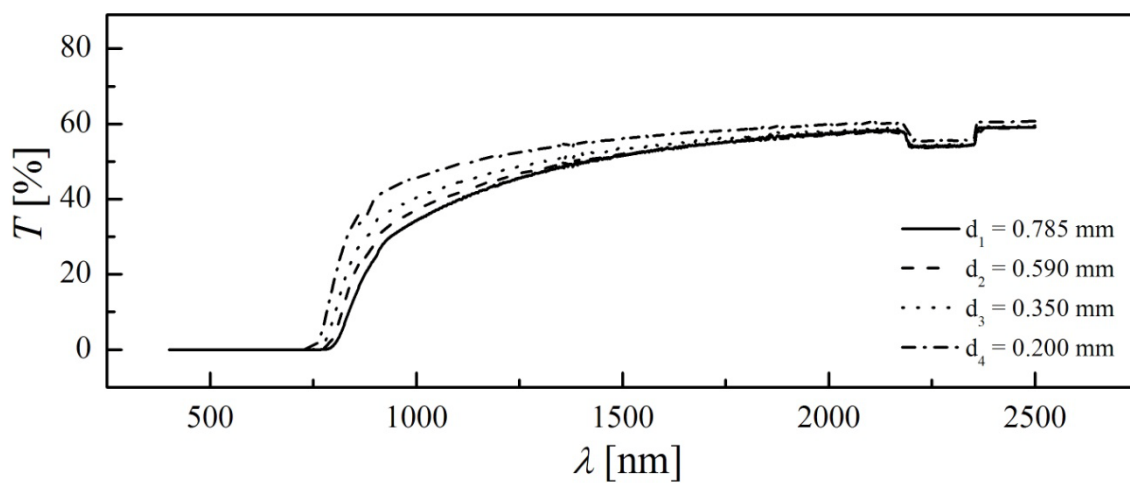
Slika I-4. Spektar transparenције stakla sa 2 at. % srebra (za različite debljine uzorka)



Slika I-5. Spektar transparenėje stakla sa 3 at. % srebra (za različite debljine uzorka)



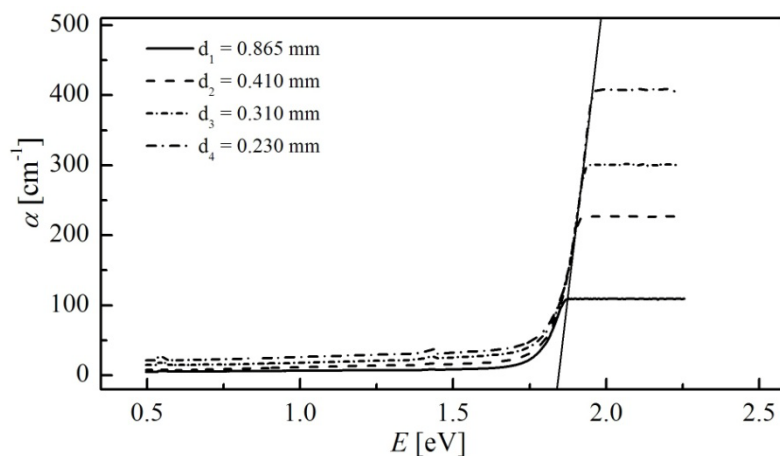
Slika I-6. Spektar transparenėje stakla sa 4 at. % srebra (za različite debljine uzorka)



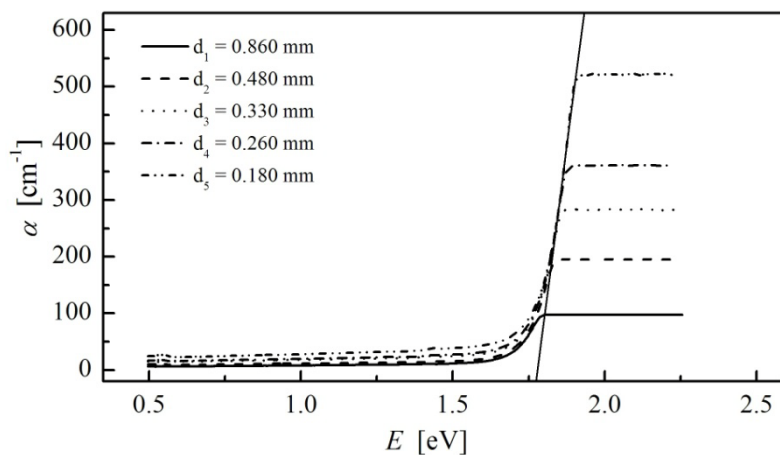
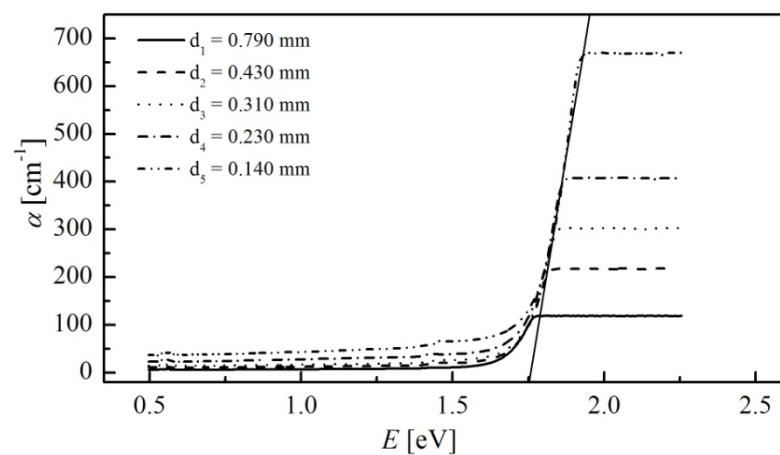
Slika I-7. Spektar transparenције stakla sa 12 at. % srebra (za različite debljine uzorka)

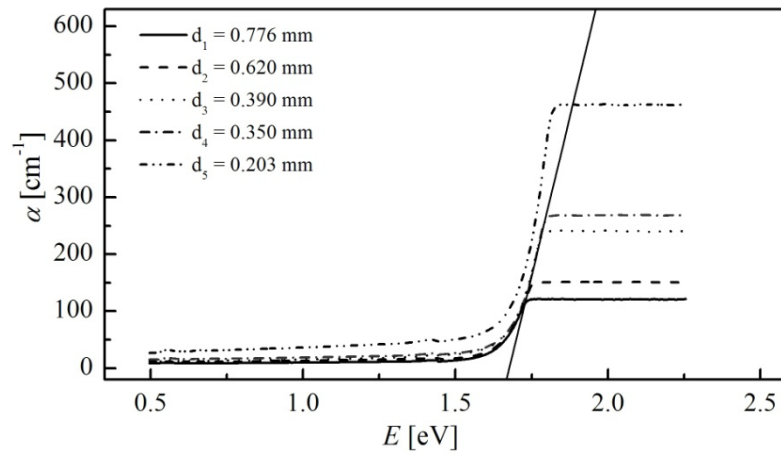


## Prilog II – Apsorpcione krive ispitivanih uzoraka

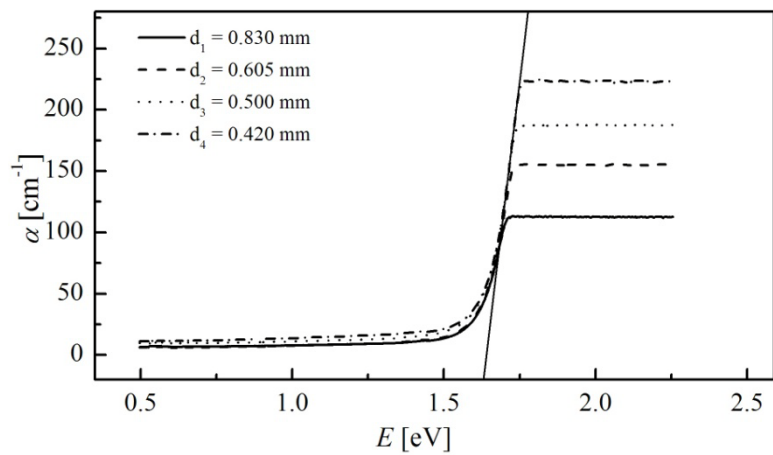


Slika II–1. Apsorpcione krive uzoraka stakla bez srebra (za različite debljine)

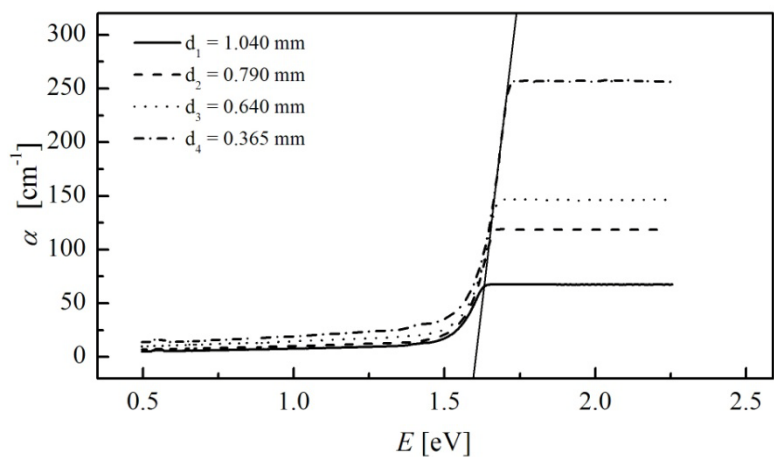
Slika II–2. Apsorpcione krive uzoraka stakla sa  $x = 0.5$  at. % srebra (za različite debljine)Slika II–3. Apsorpcione krive uzoraka stakla sa  $x = 1$  at. % srebra (za različite debljine)



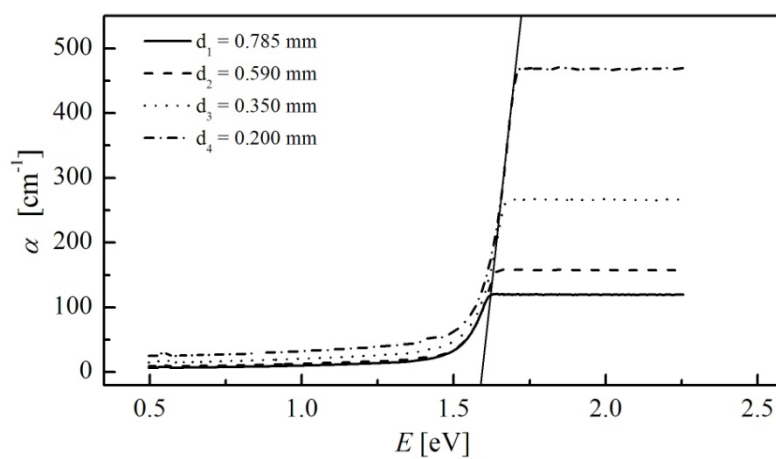
Slika II–4. Apsorpcione krive uzoraka stakla sa  $x = 2$  at. % srebra (za različite debljine)



Slika II–5. Apsorpcione krive uzoraka stakla sa  $x = 3$  at. % srebra (za različite debljine)



Slika II–6. Apsorpcione krive uzoraka stakla sa  $x = 4$  at. % srebra (za različite debljine)

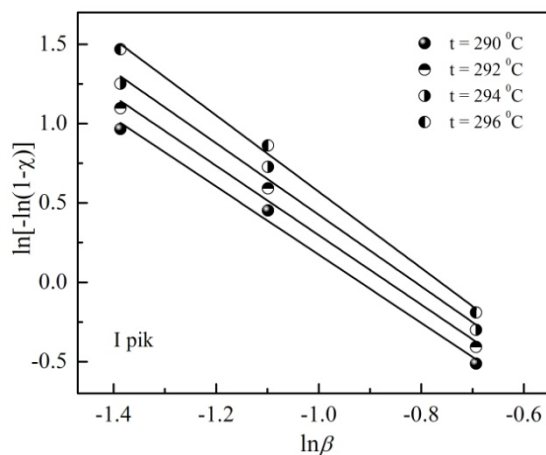
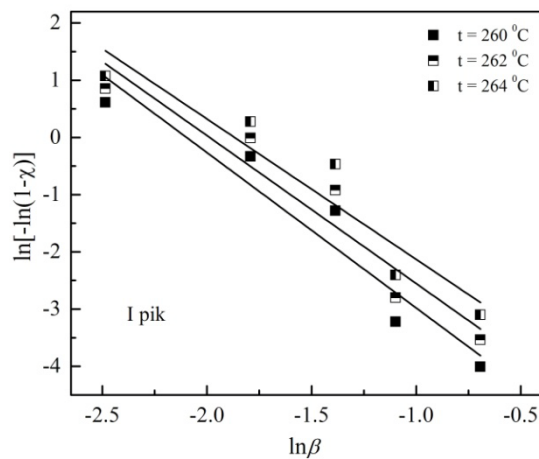
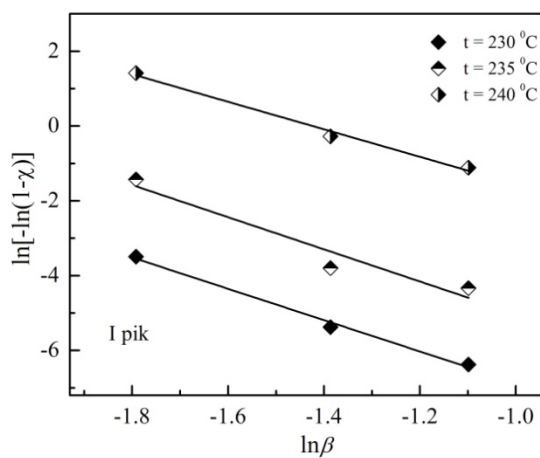


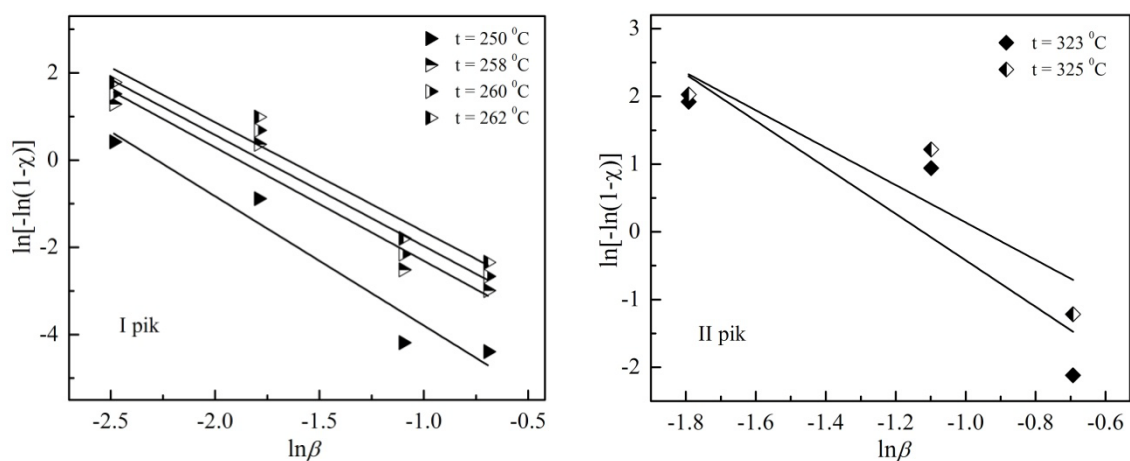
Slika II-7. ApSORPCIONE krIVE uzORAKA stakla sa  $x = 12$  at. % srebra (za različite debljine)



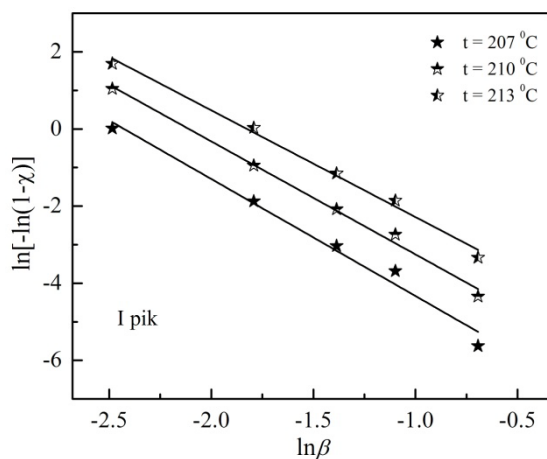


## Prilog III – Ozawa pristup za određivanje Avramijeveg eksponenta

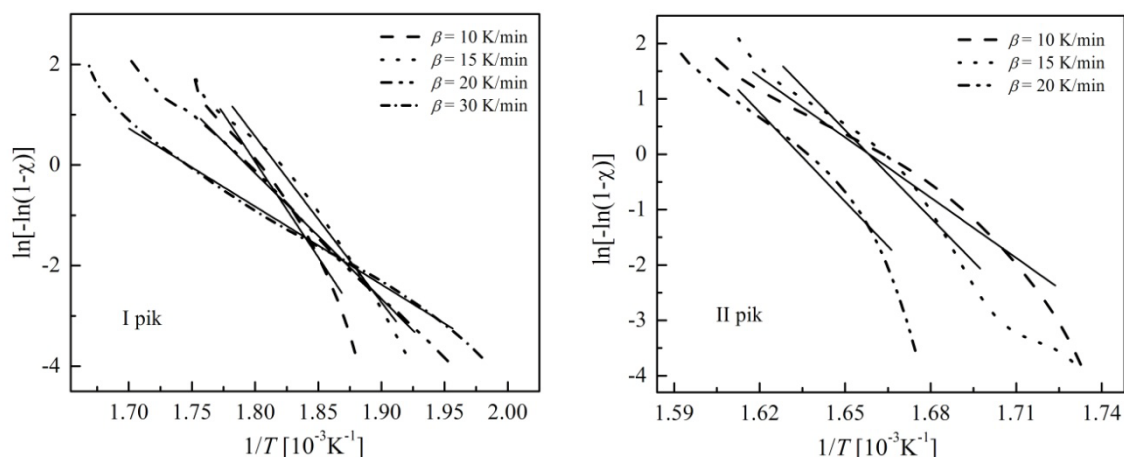
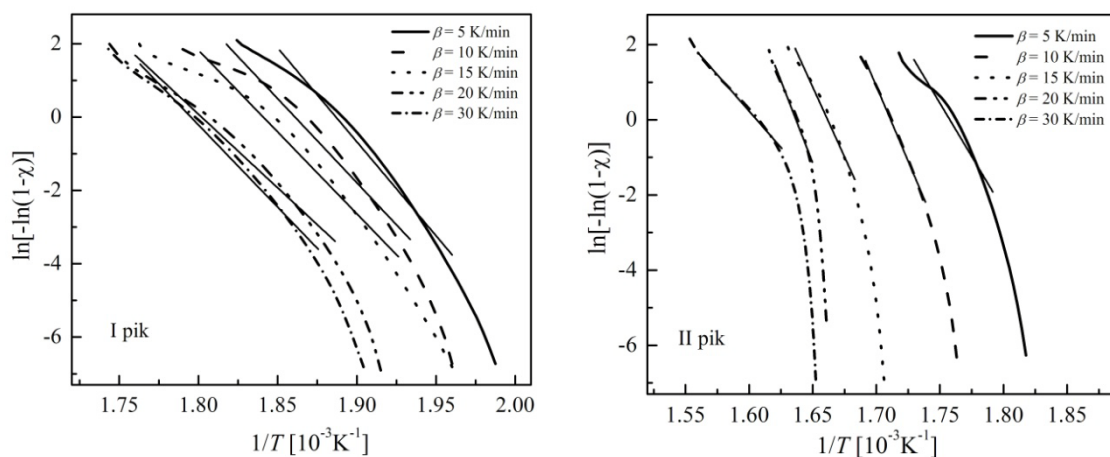
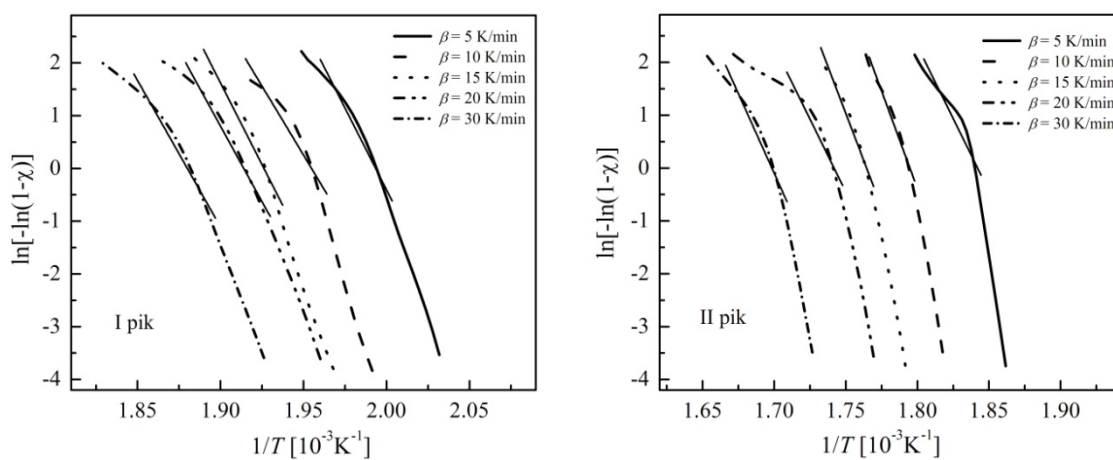
Slika III-1. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 3$  at. % AgSlika III-2. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 4$  at. % AgSlika III-3. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 10$  at. % Ag

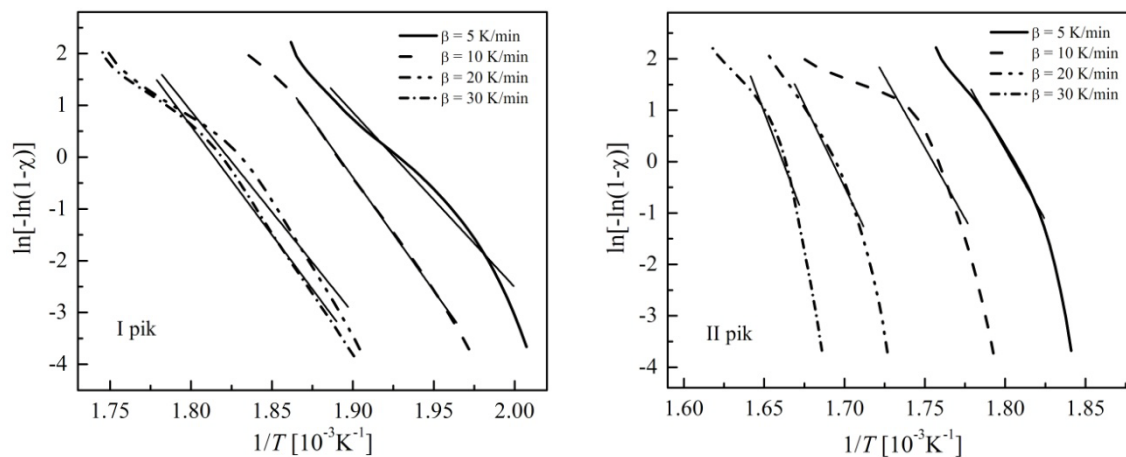


Slika III–4. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 12$  at. % Ag

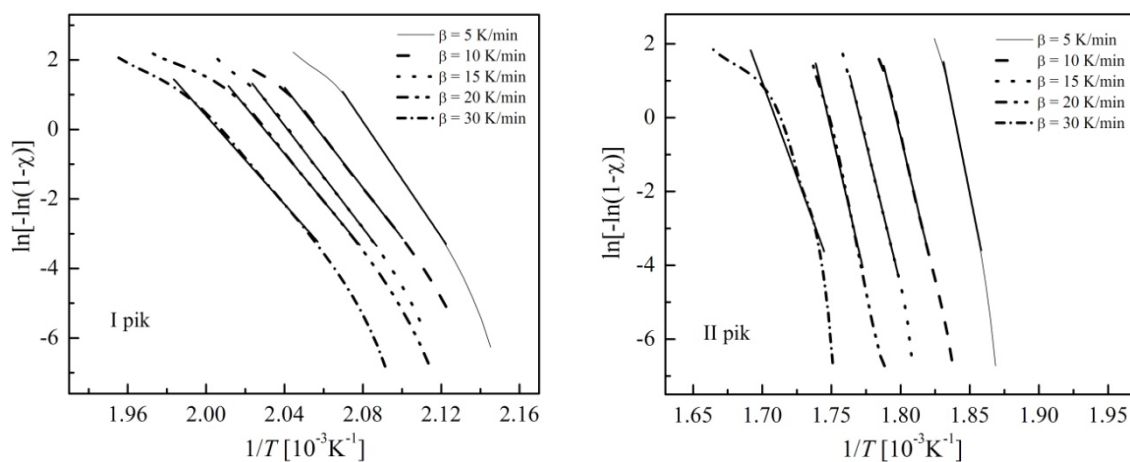


Slika III–5. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$  za I kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 13$  at. % Ag

Prilog IV – Šatava metoda za određivanje veličine  $mE_c$ Slika IV-1. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 3$  at. % AgSlika IV-2. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 4$  at. % AgSlika IV-3. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 10$  at. % Ag



Slika IV–4. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 12$  at. % Ag



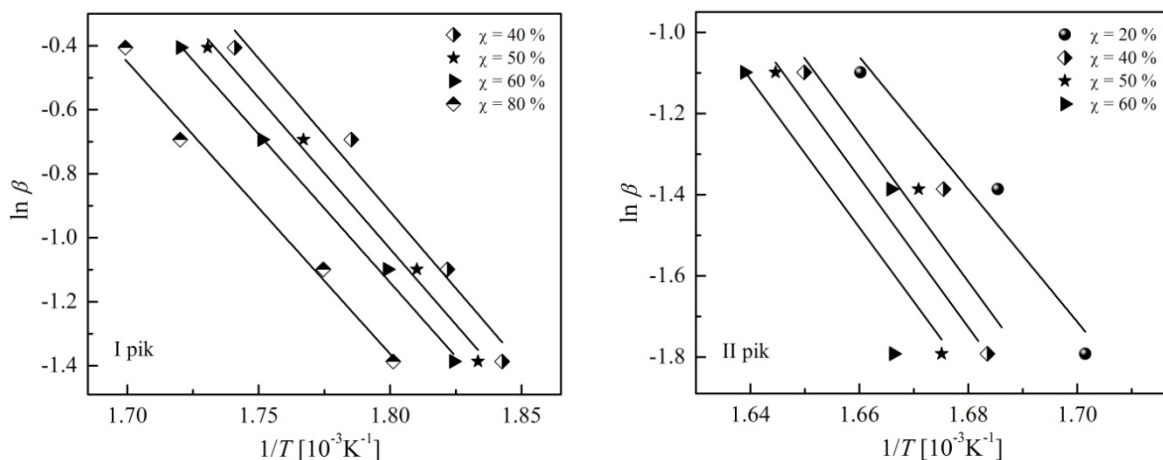
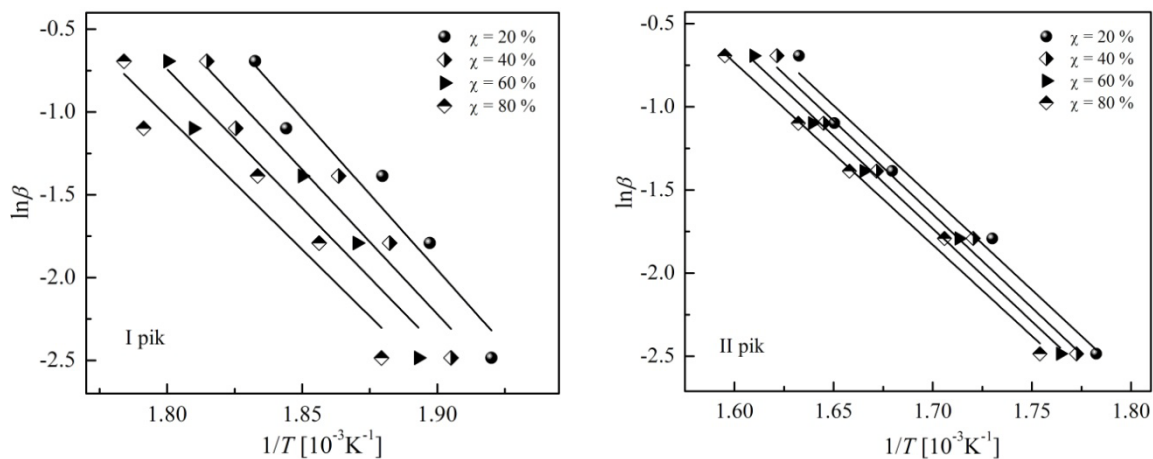
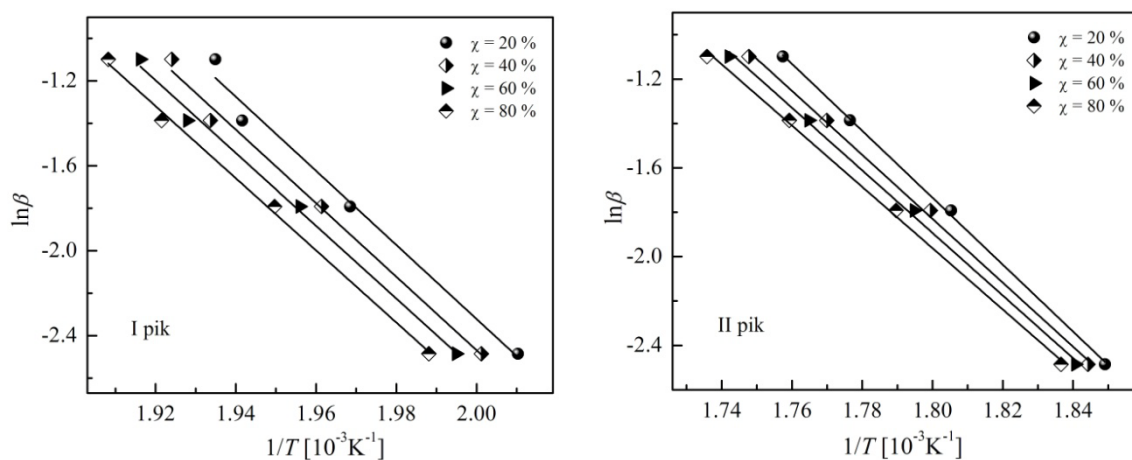
Slika IV–5. Zavisnost  $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(1/T)$  za prvi i drugi kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 13$  at. % Ag

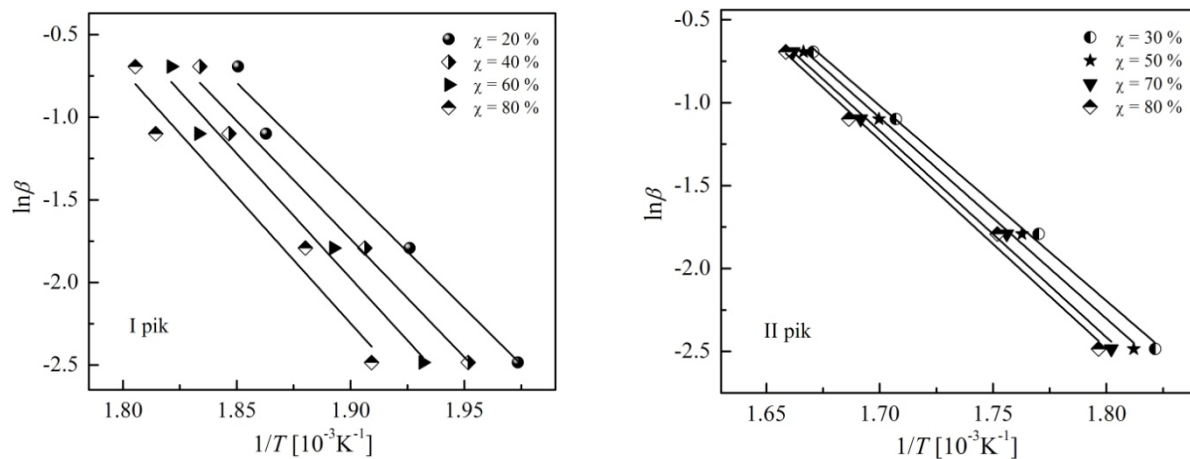
Prilog V – Vrednosti stepena kristaličnosti  $\chi$  pri različitim brzinama zagrevanja za sastav sa  $x = 5$  at. % Ag za II kristalizacijski pik

$\beta = 5$ K/min		$\beta = 10$ K/min		$\beta = 15$ K/min		$\beta = 20$ K/min		$\beta = 30$ K/min	
$\chi$ [%]	$t$ [°C]	$\chi$ [%]	$t$ [°C]	$\chi$ [%]	$t$ [°C]	$\chi$ [%]	$t$ [°C]	$\chi$ [%]	$t$ [°C]
3.07	292	2.97	309	2.46	322	3.16	332	2.91	337
5.26	293	4.38	310	3.51	323	6.39	333	5.07	338
8.23	294	6.2	311	4.83	324	11.3	334	7.7	339
12.01	295	8.48	312	6.45	325	17.65	335	10.66	340
16.57	296	11.26	313	8.41	326	24.88	336	13.86	341
21.8	297	14.57	314	10.75	327	32.49	337	17.23	342
27.44	298	18.41	315	13.52	328	40.14	338	20.72	343
33.5	299	22.77	316	16.79	329	47.64	339	24.3	344
40.69	300	27.62	317	20.69	330	54.84	340	27.95	345
48.84	301	32.9	318	25.4	331	61.66	341	31.65	346
57.07	302	38.55	319	31.07	332	68.02	342	35.37	347
65.01	303	44.49	320	37.59	333	73.87	343	39.1	348
72.36	304	50.62	321	44.43	334	79.17	344	42.82	349
78.93	305	56.81	322	51.11	335	83.89	345	46.52	350
84.57	306	62.95	323	57.34	336	88	346	50.18	351
89.17	307	68.88	324	62.99	337	91.51	347	53.79	352
92.79	308	74.43	325	68.04	338	94.41	348	57.32	353
95.5	309	79.47	326	72.49	339	96.72	349	60.77	354
97.38	310	83.91	327	76.4	340	98.43	350	64.13	355
98.6	311	87.7	328	79.83	341	99.52	351	67.37	356
99.35	312	90.8	329	82.81	342	99.96	352	70.5	357
99.76	313	93.28	330	85.41	343	100	353	73.51	358
99.94	314	95.18	331	87.67	344			76.38	359
100	315	96.61	332	89.64	345			79.11	360
		97.66	333	91.35	346			81.71	361
		98.43	334	92.84	347			84.15	362
		98.97	335	94.15	348			86.44	363
		99.35	336	95.29	349			88.57	364
		99.62	337	96.28	350			90.54	365
		99.8	338	97.13	351			92.33	366
		99.91	339	97.86	352			93.95	367
		99.98	340	98.47	353			95.4	368
		100	341	98.97	354			96.66	369
				99.37	355			97.74	370
				99.67	356			98.62	371
				99.88	357			99.29	372
				99.99	358			99.74	373
				100	359			99.97	374
								100	375

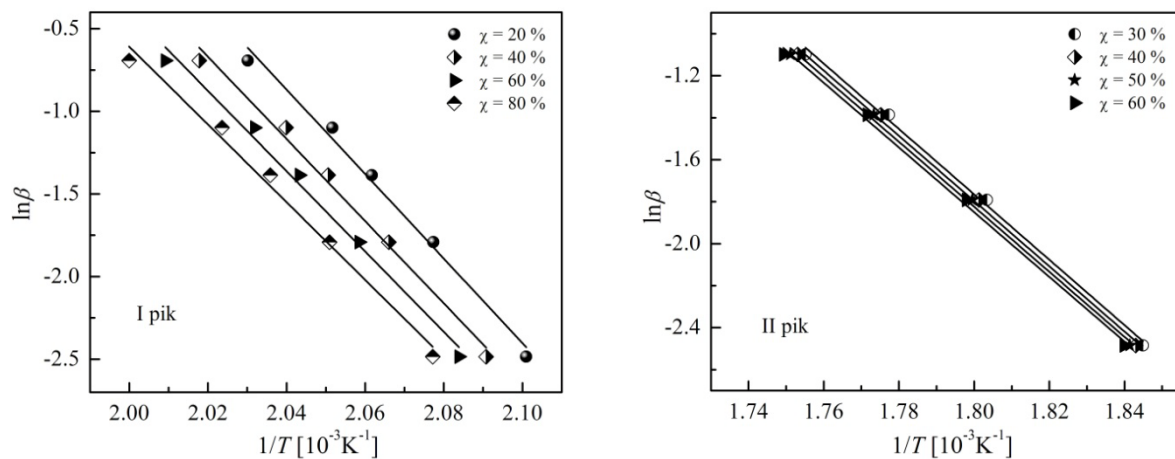


## Prilog VI – Modifikovan metod Ozawa–Chen

Slika VI-1. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 3$  at. % AgSlika VI-2. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 4$  at. % AgSlika VI-3. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 10$  at. % Ag



Slika VI-4. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 12$  at. % Ag



Slika VI-5. Zavisnost  $\ln(\beta) = f(1000/T)$  za I i II kristalizacioni pik za uzorak sa  $x = 13$  at. % Ag



## Biografija



Kristina Čajko rođena je 30. novembra 1984. godine u Kikindi. Gimnaziju prirodno–matematičkog smera završila je u Kikindi 2003. godine, a iste godine je započela studije astronomije (sa astrofizikom) na Prirodno–matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. Osnovne studije na Departmanu za fiziku završila je 2007. godine sa prosečnom ocenom 9.34, a master sa prosečnom ocenom 9.25. Master rad iz astronomije pod nazivom "Multifrekvenciona posmatranja jednog od najvećih ostataka supernovih u Lokalnoj grupi galaksija LMC SNR 0450-709" je odbranila 2009. godine. Rezultati prikazani u ovom radu su objavljeni u naučnom časopisu.

Kristina je dobitnik nagrada Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu za postignute uspehe za školsku 2003/2004, 2004/2005, 2005/2006 i nagrade Univerziteta u Novom Sadu za prosek studiranja preko 9.50 za školsku 2003/2004.

Godine 2009 započela je doktorske studije na Departmanu za fiziku, Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu. U periodu 2010–2016. godine je bila zaposlena na Departmanu za fiziku, Prirodno–matematičkog fakulteta kao istraživač saradnik.

U nastavu na Departmanu za fiziku uključena je još 2007. godine kao istraživač pripravnik, a od 2010. godine kao istraživač saradnik. Počevši od školske 2007/2008, bila je angažovana kao saradnik u nastavi i izvođenju računskih vežbi iz različitih kurseva na studijskom modulu Fizika–astronomija sa astrofizikom: Sunčev sistem i Osnovi Sunčevog sistema, Obrada astronomskih posmatranja, Instrumenti i metode astronomskih posmatranja i Zvezdani sistemi i galaktička astronomija.

Kristina je kao student doktorskih studija i istraživač saradnik bila uključena u realizaciju 2 naučno–istraživačka projekta koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, jednog koji finansira Pokrajinski sekretarijat za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost, kao i jednog projekta iz programa u okviru Dunavske strategije.

Godine 2014 bila je u poseti Tehnološkom institutu u Karlsruhe – u (KIT) radi izvođenja EXAFS eksperimenata na ANKA sinhrotronu na halkogenidnim tankim filmovima. U okviru projekta Dunavske strategije boravila je u Institutu za fotoniku i elektroniku u Pragu sredinom novembra meseca 2017 godine.

Služi se engleskim i španskim jezikom (D.E.L.E intermedio).

Koautor je na 9 naučnih radova u međunarodnim naučnim časopisima i 17 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima.



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO–MATEMATIČKI FAKULTET**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

<b>Redni broj:</b> <b>RBR</b>	
<b>Identifikacioni broj:</b> <b>IBR</b>	
<b>Tip dokumentacije:</b> <b>TD</b>	Monografska dokumentacija
<b>Tip zapisa:</b> <b>TZ</b>	Tekstualni štampani materijal
<b>Vrsta rada (dipl., mag., dokt.):</b> <b>VR</b>	Doktorat
<b>Ime i prezime autora:</b> <b>AU</b>	Kristina Čajko
<b>Mentor (titula, ime, prezime, zvanje):</b> <b>MN</b>	dr Svetlana Lukić–Petrović, redovni profesor dr Dalibor Sekulić, docent
<b>Naslov rada:</b> <b>NR</b>	Dobijanje i karakterizacija 2D i 3D funkcionalnih materijala iz klase halkogenida dopiranih srebrom
<b>Jezik publikacije:</b> <b>JP</b>	Srpski (latinica)
<b>Jezik izvoda:</b> <b>JI</b>	srp. / eng.
<b>Zemlja publikovanja:</b> <b>ZP</b>	Republika Srbija
<b>Uže geografsko područje:</b> <b>UGP</b>	Vojvodina
<b>Godina:</b> <b>GO</b>	2018
<b>Izdavač:</b> <b>IZ</b>	autorski reprint
<b>Mesto i adresa:</b> <b>MA</b>	Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad
<b>Fizički opis rada:</b> <b>FO</b>	7 poglavlja / 190 stranica / 143 slike i grafika / 40 tabela / 331 referenca / 6 priloga

<b>Naučna oblast:</b> NO	Fizika
<b>Naučna disciplina:</b> ND	Fizika kondenzovane materije
<b>Predmetna odrednica, ključne reči:</b> PO	Halkogenidna stakla, tanki filmovi, srebro, novi materijali, impedansna spektroskopija, VIS/NIR spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija, diferencijalno–skenirajuća kalorimetrija
<b>UDK</b>	
<b>Čuva se:</b> ČU	Biblioteka Departmana za fiziku, Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu
<b>Važna napomena:</b> VN	Ova disertacija je realizovana u okviru istraživačkih projekata „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala” (ON171022) i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” (III45020), Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost, Autonomne Pokrajine Vojvodine u okviru projekta “Osobine i električna svojstva dopiranih amorfnih halkogenidnih materijala i nanostrukturne keramike”.
<b>Izvod:</b> IZ	Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su bila halkogenidna stakla iz sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$ at. % Ag) – 3D forma i tanki filmovi preparirani iz prethodno sintetisanih stakala ( $x \leq 5$ at. % Ag) – 2D forma. Utvrđena je oblasti amorfnosti u faznom dijagramu po odabranom preseku. Ispitivan je uticaj procentualnog udela srebra na fizičke karakteristike sintetisanih stakala i prepariranih tankih filmova koje su od značaja za primenu ovakvih materijala. Izvršena je karakterizacija električnih, optičkih, strukturnih i termičkih osobina na osnovu kojih su izvedeni zaključci o uticaju i modifikaciji strukture $As_{40}S_{30}Se_{30}$ halkogenidne matrice usled inkorporacije atoma srebra. Strukturna analiza ispitivanih sastava je potvrdila homogenost uzoraka sa manjom koncentracijom srebra ( $x \leq 5$ at. % Ag), dok je kod uzoraka sa većim procentualnim udelom ovog metala ( $x = 10, 13, 15$ at. % Ag) pokazano da postoji fazna separacija. Kod sastava sa $x = 13$ i $15$ at. % Ag potvrđena je prisutnost kristalnih centara $AgAsSe_2$ . Na osnovu rezultata dobijenih DSC tehnikom, pokazano je da pri zagrevanju balk uzoraka dolazi do delimične kristalizacije koja se odvija zapreminski sa dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim rastom

kristalnih centara. Optička i spektralna ispitivanja su pokazala da uvođenje Ag u matricu stakla  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  dovodi do smanjenja širine optički zabranjene zone i kod 3D i 2D uzoraka, kao i da svi sastavi ispoljavaju normalan oblik disperzije indeksa prelamanja. Takođe, rezultati Raman spektroskopije su ukazali na činjenicu da inkorporacija srebra u strukturnu mrežu ispitivanih stakala utiče na formiranje Ag-(S,Se)-As veza, odnosno uzrokuje formiranje novih strukturnih jedinica koje bi mogle uticati na provodljivost ovih sastava. Merjenja električnih karakteristika 3D uzoraka izvršena su u jednosmernom i naizmjeničnom režimu i pokazano je da koncentracija srebra ima značajan uticaj na električne osobine. Utvrđeni su različiti mehanizmi odgovorni za transport nosilaca naelektrisanja zavisno od koncentracije dopanta. Kompleksni impedansni spektri svih sastava su ukazali na prisustvo temperaturske zavisnosti procesa relaksacije, na ne idealan Debye-vski tip relaksacije, kao i negativni temperaturski koeficijent otpornosti koji je karakterističan za poluprovodnike.

**Datum prihvatanja teme od strane** 10.11.2016. godine

**Senata:**

**DP**

**Datum odbrane:**

**DO**

**Članovi komisije:**

**(ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status)**

**KO**

**Predsednik:**

dr Dragoslav Petrović, redovni profesor,  
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**Član:**

dr Imre Gut, 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 Dalibor Sekulić, docent,  
Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu



**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCES**

**KEY WORD DOCUMENTATION**

**Accession number:**  
ANO

**Identification number:**  
INO

**Document type:** Monograph documentation  
DT

**Type of record:** Textual printed material  
TR

**Contents code:**  
CC

**Author:** Kristina Čajko  
AU

**Mentor:** dr Svetlana Lukić–Petrović, full professor  
dr Dalibor Sekulić, assistant professor  
MN

**Title:** Preparation and characterisation of 2D and 3D  
functional materials from the group of chalcogenides  
doped with silver  
TI

**Language of text:** Serbian (latin)  
LT

**Language of abstract:** eng. / srp.  
LA

**Country of publication:** Republic of Serbia  
CP

**Locality of publication:** Vojvodina  
LP

**Publication year:** 2018  
PY

**Publisher:** Author's reprint  
PU

**Publication place:** Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad  
PP

**Physical description:** 7 chapters / 190 pages / 143 figures and graphs /  
40 tables / 331 references / 6 appendices  
PD

**Scientific field**  
SF Physics

**Scientific discipline**  
SD Physics of Condensed Matter

**Subject, Key words**  
SKW Chalcogenide glasses, thin films, silver, new materials, impedance spectroscopy, VIS/NIR spectroscopy, scanning electron microscopy, differential–scanning calorimetry

**UC**

**Holding data:**  
HD Library of Department of Physics, Novi Sad

**Note:**  
N This work was supported by the Serbian Ministry of Science within projects: “Physics of amorphous and nanostructured materials” (ON171022), “Materials of reduced dimensionality for efficient light absorption and energy conversion” (III45020) and Provincial Secretariat for Higher education and Scientific research of the Autonomous Province of Vojvodina within project “Characteristics and electrical properties of doped amorphous chalcogenide materials and nanostructured ceramics”.

**Abstract:**  
AB The subject of this dissertation are chalcogenide glasses from the system  $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 15$  at. % Ag) – 3D form and thin films prepared from previously synthesised glasses ( $x \leq 5$  at. % Ag) – 2D form. The amorphous area in the phase diagram was determined by the selected tie–line. The influence of the silver percentage on the physical characteristics of the synthesized glasses and prepared thin films was investigated due to the importance of such materials for the application. Characterization of electrical, optical, structural and thermal properties has been performed, based on which conclusions on the influence and structure modification of the  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  chalcogenide matrix due to the incorporation of silver atoms have been derived. Structural analysis of the investigated samples confirmed the homogeneity of samples with a lower silver concentration ( $x \leq 5$  at.% Ag), while in samples with a higher percentage content of this metal ( $x = 10, 13, 15$  at.% Ag) it was shown that there was a phase separation. The presence of crystal centers  $\text{AgAsSe}_2$  was confirmed in the samples with  $x = 13$  and  $15$  at. % Ag. Based on the results obtained with the DSC technique, it has been shown that by heating the samples, partial crystallization takes place voluminously, with two–dimensional and three–dimensional growth of crystalline centers. Optical



and spectral investigations have shown that the introduction of Ag into the glass matrix  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  leads to a reduction in the optical band gap in both 3D and 2D samples, and that all compositions exhibit a normal dispersion of index of refraction. Also, the Raman spectroscopy results pointed to the fact that the incorporation of silver into the structural network of the investigated samples influences the formation of Ag-(S,Se)-As structures that is, causes the formation of new structural units that could affect the conductivity of these compositions. Measurements of the electrical characteristics of the 3D samples were performed in DC and AC regime and it was shown that silver concentration has a significant effect on electrical properties. Different mechanisms that are responsible for the transport of charge carriers depending on dopant concentration were determined. The complex impedance spectra of all compositions indicated the presence of the temperature dependence of the relaxation process, the non-Debye relaxation and the negative temperature coefficient of resistance which is characteristic of the semiconductors.

**Accepted on Senate on:**

10.11.2016.

**AS**

**Defended:**

**DE**

**Thesis Defend Board:**

**DB**

**President:**

dr Dragoslav Petrović, full professor,  
Faculty of Sciences, University of Novi Sad

**Member:**

dr Imre Gut, 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 Dalibor Sekulić, assistant professor,  
Faculty of Technical Sciences, University of Novi  
Sad