

## 4. АМОРФНИ МАТЕРИЈАЛИ

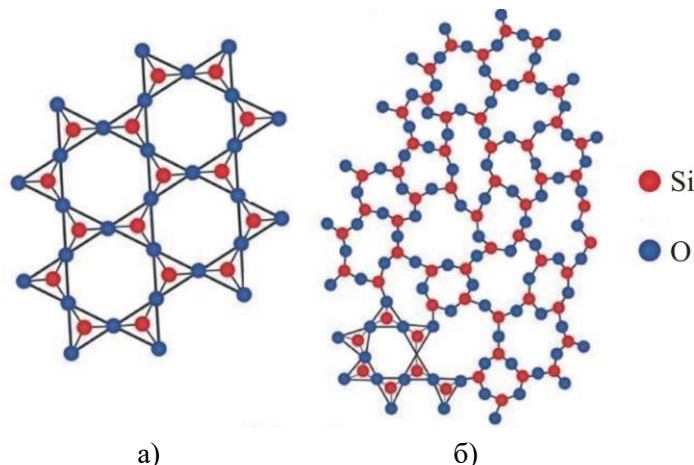
Аморфни материјали представљају посебну врсту материјала који по неким особинама подсећају на кристалне материјале, док су по другим особинама ближи течностима. За разлику од кристалног стања које се добија бесконачним периодичним понављањем одређене структуре, аморфно стање подразумева посебно агрегатно стање које карактеришу одступања од уређености структуре која је својствена класичном, кристалном чврстом стању. На микроскопском нивоу то значи да се аморфно стање карактерише само краткодметним уређењем структуре.

### 4.1. СТРУКТУРА АМОРФНИХ МАТЕРИЈАЛА

Код кристалних материјала положаји атома поседују тзв. трансляциону периодичност или дугодметну уређеност, док аморфни материјали имају одређену уређеност честица само на краћим растојањима, уз одсуство трансляционе периодичности. Сви материјали и кристални и аморфни имају, дакле, краткодметну уређеност, тако да је сам термин аморфан, који значи без облика или структуре, заправо неадекватан када говоримо о аморфном чврстом стању.

Јасно дефинисана **уређеност кратког домета** је последица хемијских веза између атома. За аморфно стање карактеристична је уређеност само у првој координационој сфери где су дужине хемијских веза и углови између њих готово једнаки са одговарајућим вредностима код кристала. Удаљавањем од прве координационе сфере нагомилавају се деформације у распореду структурних елемената, јавља се велики број незасићених веза, а дужине атомских веза и углови између њих одступају од константних вредности. Разлика између кристалног и аморфног стања илустрована је на слици 4.1. на којој је приказан кристални и аморфни силицијум диоксид који може постојати у оба стања. На слици 4.1.а) молекули  $\text{SiO}_2$  су уређени у правилну кристалну структуру, док на слици 4.1.б) молекули не формирају геометријски правилну решетку, иако су чврсто везани један за другог, већ формирају аморфну структуру. У оба случаја јон силицијума везује до три јона кисеоника.

Оваква структура доводи до тога да су за разлику од кристалних материјала који показују изразиту анизотропност, аморфни материјали **изотропни** у односу на механичке, оптичке, електричне и друге карактеристике.



Сл. 4.1. Шематски приказ дводимензионалне структуре SiO<sub>2</sub>: а) кристална, б) аморфна.

Још једна од особина по којој се аморфни материјали разликују од кристалних, а која је последица њихове специфичне структуре, је **непостојање тачно дефинисане тачке топљења** ових материјала. То значи да се при загревању аморфни материјали не топе на тачно одређеној температури већ постепено прелазе из чврстог у вискозно-пластично стање, а затим у капљично-течно при чему им се особине континуално мењају.

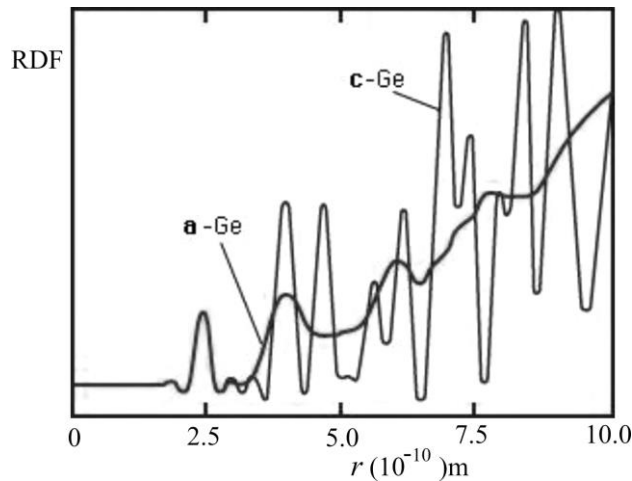
Приликом загревања кристала, због правилног просторног распореда честица и једнаких јачина веза између њих, везе између честица се нагло раскидају на одређеној температури што доводи до тога да кристали имају тачно одређену температуру топљења. Међутим код аморфних материјала, растојања између честица су различита због непостојања дугодометне уређености, па због тога ни јачине веза између појединих честица нису једнаке. То доводи до тога да аморфни материјали приликом загревања немају нагли прелаз из чврстог у течност на одређеној температури, већ прво омекшавају, а затим се топе у одређеном температурском интервалу.

Структура аморфних материјала најчешће се анализира разматрањем радијалне функције расподеле (RDF-radial distribution function) која представља вероватноћу налажења одређеног атома на неком растојању од датог референтног атома. Ове криве дају једнодимензионалну слику реалне тродимензионалне атомске структуре коришћењем Фуријеове

трансформације на основу експерименталних података интензитета расејања добијених из спектра X-зрака, неутрона или електрона.

Помоћу Фуријеове трансформације добија се функција расподеле као густина средњег броја атома на растојању између  $r$  и  $r + dr$  од референтног атома. Пошто функција расподеле даје број атома у сфери полупречника  $r$  дебљине једног слоја атома, уколико је  $r < r_a$  (где је  $r_a$  полупречник атома) функција расподеле ће бити једнака нули. За велика растојања радијална функција расподеле тежи ка  $4\pi r^2 \rho_0$ , где је  $\rho_0$  средња густина атома по јединици запремине. При томе крива осцилује око ове вредности уз појаву јасно дефинисаних пикова који се смањују са порастом растојања. Сваки пик изнад параболе одговара великој вероватноћи налажења другог атома на датом растојању, а површина испод пика представља број атома унутар растојања од референтног атома до атома чији положај је одређен посматраним RDF пиком.

Дијаграм функције расподеле за идеалан кристал имаће изражене пикове на могућим међуатомским растојањима. Насупрот томе, идеалан аморфни материјал имаће параболичан дијаграм радијалне функције расподеле јер ће вероватноћа налажења посматраног атома на неком растојању од референтног атома зависити само од расположиве запремине на том растојању. На слици 4.2. приказана је радијална функција расподела RDF за кристални (c-Ge) и аморфни (a-Ge) германијум који је један од најзначајнијих полупроводничких елемената. Вредност функције на било ком растојању од референтног атома је пропорционална средњем броју атома који се налазе на том растојању.



Сл. 4.2. Радијална функција расподеле за: кристални (c-Ge) и аморфни (a-Ge) германијум.

Крива функције расподеле за кристални германијум има оштре пикове у целој приказаној области растојања, што одговара дугодометној уређености код кристалног стања. Међутим, код аморфног германијума оштар пик се јавља само код првих најближих суседних атома (и с-Ge и а-Ge имају по 4 најближа суседна атома), односно за прву координациону сферу. Показало се да су прва и друга координациона сфера скоро идентичне са одговарајућим координационим сферама у идеалној дијамантској решетки кристалног германијума, али да долази до промене растојања до трећих суседа, па се у даљем току функције расподеле запажају разлике које потврђују краткодметну уређеност аморфног стања.

Значај радијалне функције расподеле се огледа у томе да она може послужити код заснивања модела атомске структуре аморфних материјала. Процедура се састоји у постављању структурног модела, а затим израчунавања теоријске RDF криве из положаја атома претпостављених у моделу. Овако израчуната функција расподеле се затим пореди са експерименталном и помоћу компјутерског програма се уносе поправке у циљу побољшања слагања ове две криве. Ова процедура је успешно изведена за велики број аморфних материјала што је допринело бољем познавању њихових структура. Међутим, за разлику од кристала за које постоји велики број информација о њиховој структури, о структури аморфних материјала се још увек не зна довољно.

## 4.2. КЛАСИФИКАЦИЈА АМОРФНИХ МАТЕРИЈАЛА

Постоје различити критеријуми на основу којих се може вршити класификација аморфних материјала. На основу облика и начина на који се некристални материјал припрема аморфни материјали деле се на:

- стакла и
- аморфне филмове.

**Стакло** или балк (енг. bulk) се добија у масивном облику. Уобичајени поступак добијања стакла је хлађењем из растопа, при чему је основни циљ да се приликом хлађења очува хомогено и изотропно стање растопа, односно да се онемогући формирање кристализационих клица и одвијање процеса кристализације, што се постиже одговарајућом брзином хлађења.

**Аморфни филмови** се добијају у облику слојева дебљине реда величине до неколико  $\mu\text{m}$ . Најчешћи поступак добијања аморфних филмова је кондензацијом из гасовите фазе и њихове особине зависе од процеса до којих долази приликом њиховог формирања. Важно је да састав

добијеног филма буде исти по целој дебљини узорка и да структура буде хомогена и изотропна.

По питању електричне проводности аморфни материјали се деле на:

- аморфне диелектрике,
- аморфне полупроводнике и
- аморфне метале.

**Аморфни диелектрици** имају диелектричну пропустљивост знатно нижу од вредности које их карактеришу када су у кристалном облику. Значајна је примена ових диелектрика у облику танких слојева у микроелектроници.

**Аморфни полупроводници** имају проводност полупроводничког карактера и према свом саставу могу се поделити на: оксидна стакла, халкогенидна стакла (chalcogenide vitreous) и аморфне полупроводнике који имају састав аналоган саставу у кристалном стању.

Оксидна стакла најчешће граде бор, алуминијум, силицијум и фосфор ( $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ). Треба приметити да ова стакла, уколико у себи немају примесе, постају диелектрици.

Халкогенидна стакла најчешће граде сулфиди, селениди и телуриди елемената IV и V групе Периодног система елемената, а и већина других елемената може бити у комбинацији. Двокомпонентна стакла су типа: A(IV)-B(V) или A(V)-B(VI), док су трокомпонентна: A(V)-B(VI)-C(VII) или M-A(V)-B(VI), где је A(IV) - Si, Ge, Pb; A(V) - P, As, Sb, Bi; B(VI) - S, Se, Te; C(VII)-Cl, Br и I, а M било који елемент Периодног система елемената. Осим наведених, израђују се и четворокомпонентна или још сложенија халкогенидна стакла.

Бинарни системи типа As-B(VI) су веома добро истражени, што је од значаја јер су практично саставни део свих перспективних вишекомпонентних стакластих материјала. Они се могу разматрати као модели при испитивању структуре и особина сложенијих система. Сложени стакласти системи имају велики значај за практичну примену јер се код њих може у значајним размерама варирати састав и тиме утицати на структуру и својства стакла.

Аморфни полупроводнички халкогениди и халкохалиди<sup>1</sup> спадају у материјале, са изузетном разноликошћу специфичних особина и могућности њиховог подешавања за различите могућности примена.

---

<sup>1</sup>Халкохалиди су једињења халкогена и елемената VIIа групе Периодног система: F, Cl, Br, I, At. Значајна су једињења: селен тетра флуорид  $F_4Se$ , селен тетра хлорид  $Cl_4Se$ , телур тетра флуорид  $F_4Te$ , телур тетра бромид  $Br_4Te$ , дителур бромид  $Te_2Br$  итд.

Велика група неорганичких супстанци при одређеним условима може да се налази у стаклом стању. Тако на пример, релативно лако се у неуређеној фази могу добити елементарни сумпор, селен и телур.

**Аморфни метали** или аморфне металне легуре спадају у класу нових материјала. Добијају се брзим хлађењем из течног стања тако да имају неуређену структуру аналогну стаклу, па се називају метална стакла или стакласти метали. Већина металних стакала има знатно већу специфичну електричну отпорност на собној температури у поређењу са вредностима у кристалном стању. Метална стакла пружају могућност разноврсне примене захваљујући својим добрим механичким особинама, израженом отпору на корозију, електричној проводности која на посебан начин зависи од температуре, високој магнетној пропустљивости итд.

### 4.3. ДОБИЈАЊЕ АМОРФНИХ МАТЕРИЈАЛА

Некада се сматрало да релативно мали број материјала може бити добијен у аморфном стању. Данас је међутим, познато да је аморфно стање скоро универзално својство кондензоване материје. Сама врста полазних елемената није довољан услов да се од њих може синтетисати аморфни материјал. Област формирања стакала углавном је везана за одређене области међусобних концентрација полазних елемената у којима егзистира аморфно стање, док се ван те области део материјала јавља у облику ситнодиспергованих кристалних центара. Показало се да више-компонентна једињења више одступају од идеалних структура због разноврсности структурних јединица и тако лакше формирају аморфне материјале.

Методe за добијање аморфних материјала могу се поделити у две велике групе:

- методе добијања стакала када се користе процеси хлађења из растопа и
- методе добијања аморфних танких филмова када се користе процеси кондензације из гасовите фазе.

#### 4.3.1. Добијање стакала

Већина течности када се охлади до тачке топљења, односно очвршћавања, формира кристалну чврсту форму. Процес трансформације течности у кристал одвија се формирањем кристалне клице и затим њеним растом. Будући да ови процеси захтевају извесно време, може се

закључити да ће, ако је време одвођења топлоте краће од времена потребног за кристализацију, доћи до формирања аморфне фазе.

Основни задатак је да се у процесу хлађења очува хомогено и изотропно стање растопа, односно да се онемогући формирање кристалizacionих клица и сам процес кристализације. Постоје различити ставови о потребним условима за формирање стакла. Поједини аутори сматрају да је услов за формирање стакла потпуно одсуство кристалizacionих центара при чему критична брзина хлађења зависи од количине полазног растопа. По другима, до формирања стакла ће доћи уколико концентрација кристалizacionих центара није већа од једног центра по кубном центиметру.

Експериментално је утврђено да на настанак аморфног стања утиче вискозност течне фазе у близини температуре очвршћавања. Што је већа вискозност и уколико вискозност брже расте са смањењем температуре, већа је и склоност ка настанку аморфног стања при очвршћавању растопа. У области температура остакљавања постоји прелаз из неуређеног потхлађеног растопа у аморфно стање које се карактерише еластичним очувањем облика. Потхлађени растоп је метастабилан у поређењу са кристалним стањем, па се често стакло сматра залеђеним обликом таквог растопа.

Процеси загревања и хлађења растопа условљени су саставом растопа и његовим кристалizacionим способностима, као и карактеристикама његових компоненти. Некада је могуће добити стакло и спорим хлађењем, али тада долази до постепене измене структуре која може неповољно да утиче на особине стакала.

Најбоља метода за добијање стакала је метода брзог хлађења растопа, односно **метода каљења**. Она се заснива на извлачењу ампула са узорком при максималној температури из пећи на ваздух у циљу очувања одређене структуре стакла. За стакла која лако кристалишу примењује се брзо хлађење растопа у хладној води или мешавини воде и леда.

Посебно је сложен технолошки процес добијања аморфних полупроводника. Не може се изабрати једна брзина хлађења већ се у великом броју експеримената показало да је то сложена функција у различитим температурским интервалима.

Највећу способност за формирање стакала имају елементи и легуре код којих се између атома остварују ковалентне везе због карактеристичне усмерености ових веза. Ковалентне везе су и основна карактеристика полупроводничких материјала, тако да се положаји елемената у Периодном систему који могу да формирају аморфне фазе поклапају са

елементима са полупроводничким својствима. Јонска хемијска веза, као и метализација хемијских веза отежавају формирање стакла. Метализација се огледа у делокализација веза у простору, а то је праћено размазивањем таласних функција услед чега се олакшава регруписавање компонената у стаклу у критичној области температура и увећава се способност растопа ка кристализацији.

#### 4.3.2. Добијање аморфних танких филмова

Аморфни танки филмови се карактеришу истим саставом по целој дебљини узорка и хомогеном и изотропном структуром. Типичне дебљине танких филмова су у интервалу од  $(0.5 - 10.0) \mu\text{m}$ , а особине зависе од њихове специфичне структуре, која је последица процеса до којих долази за време њиховог формирања.

Приликом избора метода за добијање аморфних танких слојева треба водити рачуна о њиховим специфичним својствима. Методе које се најчешће користе су:

- **катодно распршивање** при коме треба обезбедити примену високофреквентног поља реда 10 MHz због чињенице да већина аморфних филмова спада у диелектрике, што усложњава геометрију испаривача;

- **таложeње из гасне фазе електричним тињавим пражњењем** при чему треба узети у обзир да структура и својства тако добијених филмова зависе од многих параметара: температуре подлоге, пречника цеви за гасно пражњење, релативног положаја подлоге и индукционог калема или облога кондензатора итд. Предност ове методе је испаравање целокупног полазног материјала, без остатка и велика брзина напаривања.

- **ласерско или термичко испаравање** и кондензовање у вакууму које се користи за добијање танких филмова халкогенидних полупроводничких стакала;

- **хемијско таложeње из гасне фазе** где се користи спонтана интеракција између различитих гасова или реакција гасовитих молекула са чврстом површином (нпр. на зидовима суда или подлози)

- **електролитичко таложeње** при високим густинама струје.

Наведене методе, као и основни принципи на којима су оне засноване, су већ описане у поглављу 2.2, па ће овде бити указано само на њихове специфичне карактеристике у погледу аморфних танких филмова.

**Метода катодног распршивања** за добијање танких филмова заснива се на пражњењу у атмосфери инертног гаса, најчешће аргона, при



смањеном притиску. Јони добијени пражњењем се убрзавају према мети. Са површине мете избијају се атоми и молекули материјала термичким испаравањем, као и директним трансфером импулса. Под дејством електричног поља јони добијају енергије од неколико стотина до неколико хиљада електронволти, што превазилази енергије веза у чврстим супстанцијама. Ефекат издвајања појединих фракција, карактеристичан за термичко напаравање многих сложених система, код катодног распршивања је много нижи.

Недостаци ове методе су могућност загађења аморфног филма аргоном, као и често одсуство хомогености филмова, као последица чињенице да се при катодном распршивању високоомских материјала на мети нагомилава позитивно наелектрисање и цео процес се завршава у веома кратком временском периоду. Због тога се за добијање високоомских материјала применом ове методе најчешће примењује периодична промена знака наелектрисања мете. Ова метода се успешно примењује код халкогенидних материјала за добијање филмова, са стехиометријом која одговара стехиометрији полазних компоненти.

**Методe ласерског и термичког напаравања у вакууму** користе се за добијање танких филмова у специјално конструисаним испаривачима, при чему је у првом случају прелазак полазног узорка из кондензоване фазе у гасовиту обезбеђен ласерским побуђивањем честица, а у другом класичним загревањем. У оба случаја у процесу вакуумског таложења танких филмова одвија се прелаз аморфног узорка из кондензоване фазе, чврсте или течне, у гасовиту, која се преноси до подлоге при смањеном притиску гаса, где долази до кондензовања паре узорка на подлогу. Расподела наталоженог материјала по површини на којој долази до кондензовања може се проценити на основу теоријског разматрања процеса вакуумског напаравања.

Техника ласерског испаравања материјала у вакууму има низ предности у поређењу са другим методама. У процесу ласерског напаравања супстанција се може испарити из тачно дефинисане мале количине узорка уз постизање високе локалне температуре испаравања, мање је изражен проблем избора материјала коморе испаривача због његовог утицаја на испитивани систем, сви уређаји за загревање се налазе споља, а сам држач узорка се не загрева. Могуће је распоредити већи број мета-подлога на ротациони диск како би се при његовом обртању истовремено добило неколико аморфних узорака. Предност добијања филмова помоћу оваквог испаривача је у томе што се може паралелно припремити више једнаких узорака који се затим могу користити за различита испитивања.

Структура танких филмова, фазни састав и физичке особине зависе од процеса њиховог добијања, посебно од температуре подлоге. Основни циљ је добијање филма чији фазни састав одговара саставу полазног узорка. Најчешће се метод вакуумског напаравања користи за добијање филмова са унапред задатим параметрима. Када се ради о дебљини или површинској отпорности, довољно је одредити тренутак када та величина достиже задату вредност и прекинути процес испаравања. У случају густине, специфичне отпорности, механичког напона или степена кристализације, који зависе од брзине таложења на подлогу, мора се поред дебљине наталоженог материјала контролисати и брзина испаравања.

Показало се да термичко испаравање изазива делимично фракционо раздвајање стакала вишеккомпонентних система због знатне разлике парцијалних притисака појединих компоненти. Последица оваквог процеса је нехомоген састав филма по његовој дебљини, тако да је развијена метода дискретног термичког испаравања која смањује потенцијалну нехомогеност. Приликом таложења филмова помоћу ове методе супстанца се у испаривач доводи непрекидно тако да прати брзину испаравања чиме се нехомогеност филма може јавити само у пределу неколико моноатомских слојева.

#### 4.4. ОСОБИНЕ АМОРФНИХ МАТЕРИЈАЛА

Сви материјали који се налазе у аморфном стању одликују се следећим општим физичко-хемијским карактеристикама:

- изотропни су, односно имају сва својства иста у свим правцима
- при топљењу, прво се размекшавају, прелазећи из кртог у вискозно, а тек после тога у течност; при чему се не само вискозност, већ и друга својства мењају континуално
- топљење и очвршћавање су повратни процеси, под условом да при очвршћавању не дође до кристализације.

Карактеристике аморфних материјала обично се издвајају у две групе. Прва група особина је у релативно једноставној зависности од моларног састава и оне се могу квантитативно одредити. Ту спадају: моларна запремина, индекс преламања, модул еластичности, специфични топлотни капацитет, коефицијент топлотне проводности, средња вредност коефицијента ширења, диелектрична пропустљивост.

У другу групу спадају особине чија је зависност од састава сложена, и често не подлеже квантитативној генерализацији. То су вискозност,

површински напон, кристализациона способност, транспарентност, електрична проводност, брзина дифузије јона, диелектрични губици итд.

#### 4.4.1. Механичке особине аморфних материјала

Еластичне особине материјала у општем случају описују се са три модула еластичности: Јанговим модулом  $E$ , модулом смицања  $G$ , модулом стишљивости  $B$  и Поасоновим коефицијентом  $\mu$ . Како су само две од ових величина независне, најчешће се као карактеристике стакла дају Јангов модул и Поасонов коефицијент, који улазе у изразе који изражавају унутрашња напрезања у вишеслојним стаклима и у спојевима стакла са металима, керамиком и другим материјалима.

Аморфни материјали имају способност да апсорбују механичке, односно звучне и ултразвучне таласе. На брзину простирања лонгитудиналних и трансверзалних таласа у аморфној средини утиче степен повезаности структуре стакла, јачина хемијских веза, густина паковања, координациони бројеви итд., па се на основу испитивања коефицијената еластичности у зависности од састава материјала може вршити процена аморфне структуре.

**Микротврдоћа** је једна од значајних механичких особина аморфних материјала, која зависи не само од природе материјала и избора мерне методе, већ и од услова извођења експеримента<sup>2</sup>. Генерално, микротврдоћа стакла је сложена функција, али релативно слабо зависи од односа компоненти у саставу стакла унутар одабраног аморфног система. Често се истовремено са микротврдоћом одређује и микрокртост, коју карактерише најмање оптерећење при коме се јављају прве пукотине око отиска.

**Вискозност** је механичка величина која у великој мери одређује да ли ће се из растопа формирати кристална или аморфна структура. Наиме, познато је да из растопа лако кристалишу материјали који у течном стању имају малу вискозност, која са хлађењем растопа расте релативно споро све до момента кристализације. Растопи са високом вредношћу вискозности при хлађењу у строго контролисаним условима формирају аморфну структуру. За ове материјале вискозност је сложена функција температуре. При потхлађивању растопа, стакло се добија само из оних течности чија вискозност брзо и непрекидно расте за неколико редова величине. Велике вредности коефицијента вискозности у интервалу температуре кристализације су основни, иако не и једини фактор који

---

<sup>2</sup>Код аморфних материјала се најчешће мери микротврдоћа преко величине микроотиска који индентор оставља у материјалу. Датаљније о методама испитивања механичких особина материјала може се наћи у делу 12.4.

утиче на тенденцију растопа да формира аморфну структуру. У табели 4.1. дате су вредности коефицијената вискозности, при температури топљења, типичних растопа који кристалишу (прве четири колоне), као и растопа који лако формирају аморфну фазу (задње три колоне).

Табела 4.1. Коефицијент вискозности при температури топљења.

супстанца	Na	Fe	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
$T (^{\circ}C)$	98	1535	0	2050	310	370	381
$\eta (\text{Pa} \cdot \text{s})$	0.1	0.7	0.2	6	$\approx 5 \cdot 10^4$	$\approx 5 \cdot 10^3$	$\approx 10^3$

Коефицијент вискозности  $\eta$  се дефинише Максвеловом једначином, преко тренутног модула смицања  $G$  и времена релаксације  $\tau$  :

$$\eta = G \tau \quad (4.1)$$

Температурна зависност вискозности дата је Аренијусовом једначином (S.A. Arrhenius):

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_{\eta}}{RT}} \quad (4.2)$$

где је:  $E_{\eta}$  - енергија активације вискозног тока,  $\eta_0$  - константа, а  $R$  - универзалана гасна константа. За високовискозне течности претходна једначина важи само у врло уском температурном интервалу. Како се структура реалних растопа мења са температуром, неопходно је дефинисати другачије облике функције зависности вискозности од температуре.

У ширем температурном интервалу вискозност течности које формирају аморфну структуру дата је Корнелисеновом једначином (J. Cornelissen):

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{T^n}} \quad (4.3)$$

где је  $n > 2$ , а константе  $\eta_0$ ,  $B$  и  $n$  се одређују експериментално за дати растоп.

Висока вредност вискозности течности које формирају стакла у вези је са природом међуатомских интеракција. Величина енергије активације вискозног тока одређена је радом који треба извршити да би атом прешао из једног положаја у други, што значи да уколико су слабије силе међусобне интеракције, вискозност материјала је мања. Код течности са

изразито усмереним међуатомским интеракцијама прелазак атома из једног положаја у други је знатно отежан што условљава високе вредности вискозности. Из тог разлога овакве течности прилоким потхлађивања показују тенденцију ка формирању аморфне структуре.

#### 4.4.2. Топлотне особине аморфних материјала

Аморфни материјали као системи у чврстом агрегатном стању са краткодметном уређеношћу описују се следећим топлотним карактеристикама и величинама: запремински коефицијент топлотног ширења  $\beta$ , моларни топлотни капацитет  $c$ , коефицијент топлотне проводности  $K$ , област стакласте фазе, температурни интервал омекшавања (остакљивања), температура омекшавања  $T_g$  (остакљивања), тенденција ка кристализацији и механизам топлотне декомпозиције.

Како је једна од основних карактеристика аморфних материјала изотропност физичких особина, то се на основу линеарног коефицијента топлотног ширења  $\alpha$ , може дефинисати запремински коефицијент топлотног ширења  $\beta$ :

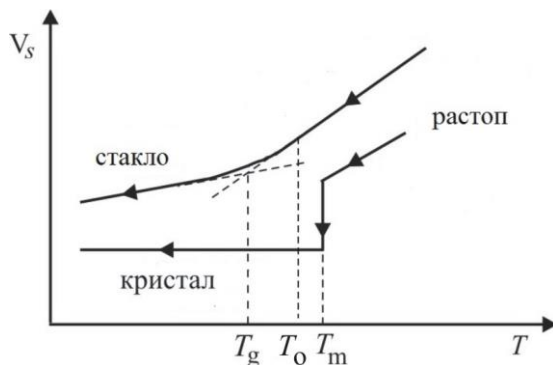
$$\beta = 3\alpha \quad (4.4)$$

Експериментално се може показати да се вредности коефицијената топлотног ширења стакла и њему одговарајућег кристалног материјала у највећем броју случајева незнатно разликују све до температуре омекшавања стакла, односно топљења кристала.

Са порастом температуре повећавају се амплитуде анхармонијског осциловања атома кристала, као и атома стакла. Када кристална фаза достигне одговарајућу температуру, која представља тачку топљења кристала  $T_m$ , долази до истовременог кидања хемијских веза и наглог повећања запремине. Међутим, код неуређене аморфне фазе, где постоји разлика у дужинама веза и угловима између њих, долази до постепеног омекшавања у одређеном температурном интервалу и постепеног повећања запремине. Слична функционална зависност јавља се и при снижавању температуре, када долази до прелаза из вискозно-пластичне фазе у чврсту, али се температура остакљивања  $T_g$  разликује од температуре омекшавања  $T_o$ , као последица кашњења процеса структурне релаксације (слика 4.3.).

У температурном интервалу остакљивања (омекшавања) долази до скоковитог раста моларног топлотног капацитета  $c_p$ , дефинисаног при константном притиску, што се експериментално релативно једноставно

детектује методама топлотне анализе. Ова појава објашњава се настајањем ваканција при прелазу из аморфне фазе у стање потхлађеног растопа.



Слика 4.3. Температурна зависност специфичне запремине кристала и стакла.

Што се тиче осталих особина, аморфни материјали показују посебна и веома разноврсна електрична својства. Нека од њих ће бити поменути касније када буде било речи о различитим класама материјала, посебно полупроводничким материјалима.

Када се ради о оптичким особинама, посебно су значајна халкогенидна стакла као оптички елементи. Добијени су експериментални резултати који указују на високу транспаренцију у видљивој и инфрацрвеној области електромагнетног спектра зрачења, као и на могућност добијања оптичких средина са унапред задатим вредностима индекса преламања. Одговарајућим избором врсте и односа елементарних компоненти у сложеним вишеккомпонентним халкогенидним стаклима, као и оптималним поступком добијања стакла, могу се произвести материјали са веома високим индексом преламања ( $n \geq 3.5$ ), што је од значаја за функцију неког оптичког елемента. Неуређена аморфна структура допушта могућност избора вредности оптичких константи, што је значајно приликом израде специјалних сочива и призми у оптичким инструментима.

#### 4.4.3. Полиаморфизам

Полиморфизам је појава да неки кристални материјал може у истом хемијском саставу постојати у више кристалних форми/фаза у зависности од температуре или од примењеног притиска. Таква појава у аморфним структурама уочена је тек пре неколико година, а да би је разликовали у односу на кристалне материјале, појава је названа полиаморфизам (polyamorphism). Дакле, полиаморфизам би требало да означава

способност аморфног материјала да постоји у различитим аморфним облицима/фазама уз непромењен хемијски састав.

С обзиром да се код аморфних материјала полиаморфизам појављује једино под екстремно високим притисцима, то би било значајно када би се аморфне фазе високог притиска могле задржати и на стандардном притиску, јер се очекује, да би такве фазе могле имати различита оптичка, механичка, електрична и друга својства, што би отворило нове перспективе у науци о материјалима.

Приликом примене високих притисака уочава се да се густина повећава више него што би требало, а то се тумачи променом структуре од аморфне фазе ниске густине LDA (low density amorphous phase) у аморфну фазу високе густине HDA (high density amorphous phase). На пример, применом притиска 3GPa на LDA фазу германијум диоксида  $\text{GeO}_2$ , координационог броја 4, појављује се HDA фаза  $\text{GeO}_2$ , координационог броја 6. Након спуштања притиска на стандардне вредности, поново се појављује LDA фаза.

#### 4.5. ПРИМЕНА АМОРФНИХ МАТЕРИЈАЛА

Такозвано "замрзнуто" стање које карактерише структуру аморфних материјала и које би било равнотежно за неку вишу температуру (у близини температуре остакљивања) условљава да ови материјали, на собној температури буду у неравнотежном стању, и не налазе се на минимуму потенцијалне енергије. Из тог разлога су аморфни материјали подложни накнадним просторно-структурним променама које воде даљој стабилизацији материјала, мада већина ових материјала испољава висок степен временске стабилности и неосетљиви су у односу на спољашње утицаје.

Ова карактеристика аморфних материјала пружа и низ предности у перспективама њихове примене. Оне проистичу из могућности варирања битних физичких и физичко-хемијских параметара у оквиру истог општег састава, варирањем односа компоненти, или подешавањем самог технолошког поступка синтезе. То се може чинити у релативно широким интервалима и потпуно програмирано у складу са унапред дефинисаним захтевима. Ово су битни разлози који су довели до огромног пораста интересовања, па и резултата везаних за разне облике неуређених система и великог броја различитих класа материјала овог типа.

Полупроводничка халкогенидна стакла су посебно интересантна класа материјала првенствено због широких могућности релативно

једноставне синтезе, која одређује специфичну структуру, а самим тим и особине ових материјала. Аморфне фазе су важни делови танких филмова, који представљају чврсте слојеве дебљине неколико нанометара до неколико десетина микрометара, који су нанесени на супстрат. Појављивање аморфних фаза је такође важно и у проучавању раста танких филмова. Раст поликристалних филмова често почиње аморфним слојем, чија дебљина може бити само неколико nm. На пример, танки поликристални силицијумски филм расте из аморфног слоја након што аморфни слој достигне одређену дебљину, чија прецизна вредност зависи од температуре издвајања, притиска и разних других параметара. Ова појава је интерпретирана у оквиру Оствладових правила о стањима која предвиђају формирање мање стабилних фаза, које током времена прелазе у стабилније облике.

Значајна је примена аморфних електротехничких материјала: полимера, неких врста керамике, полупроводних једињења на бази Ge-As-Se-Te и др., који се обично добијају наглим хлађењем растопа или пара. Оптички покривачи, који се праве од  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  итд. и њихове комбинације већином се састоје од аморфних фаза ових компонената. Танки аморфни филмови се примењују и за раздвајање гаса код слојева мембрана. Такође, хидрогенизовани аморфни силицијум тј. a-Si:H, код кога се недостатак уређености између атома силицијума јавља због присуства водоника у виду неколико процената, има примену у соларним ћелијама на бази танких филмова.