



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Goran Štrbac

Karakterizacija termoindukovanih procesa i strukturne jedinice u nekim halkogenidnim staklima

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2013.

PREDGOVOR

Pre samog rada, ovde, u uvodnom delu, želeo bih da kažem da je pitanje gde bih se zamorio i gde bih odustao na ovom putu da nisam imao silnu podršku svih ljudi koji me okružuju. Koristim ovu priliku da svima kažem jedno

VELIKO HVĀLA,

a posebno:

Prof. dr Svetlani Lukić-Petrović, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i mentoru ovog rada, pre svega što mi je odškrinula vrata i uvela me u svet fizike kondenzovane materije i fizike materijala. Hvala joj što je imala snage da me pored diplomskog i magistarskog rada vodi i kroz ovu tezu. Hvala joj na velikoj pomoći u svim fazama izrade rada. Svojom stručnošću, savetima i primedbama i kontrolom pružala mi je veru i sigurnost u ono što radim.

Prof. dr Imre Gutu, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pre svega na merenjima Ramanovog rasejanja na odabranim uzorcima, ali i na stručnim savetima i stalnoj spremnosti da pomogne u objašnjenu raznih dilema pred kojima sam se nalazio.

Prof. dr Ani Kozmidis-Petrović, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka, na pomoći u pronalaženju odgovarajuće literature i analizi rezultata diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.

dr Fedoru Skubanu, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na velikoj pomoći kada je reč o DSC metodi i kinetici kristalizacionih procesa.

Radenku Kisiću, Mirjani Šiljegović, Banetu Šešumu, Ljubici Đačanin, Kristini Čajko i Mirjani Dimitrijevskoj, kolegama i prijateljima sa Katedre za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na stručnoj i svakodnevnoj drugarskoj i moralnoj podršci. Mirjani Dimitrijevskoj dugujem posebnu zahvalnost na pomoći oko dekonvolucije Ramanovih spektara.

dr Dragani Štrbac, docentu Fakulteta tehničkih nauka, na direktnoj pomoći oko interpretacije i analize dobijenih rezultata, ali i na brizi i razumevanju za sva stanja kroz koja sam prolazio u toku izrade ove teze. Veliko joj hvala na poverenju u mene i moj rad, što mi je uvek pružalo snage da držim jedra u pravom pravcu bez obzira na promenljive vetrove koji su me pratili.



*chestofbooks.com

Proročica Deborah:

„...Planine su tekle pred Gospodom...”

*Tari, Jugu i Dragani koji predstavljaju
inspiraciju u svemu što radim*

Novi Sad, 28.02.2013.

Goran Štrbac

SADRŽAJ

1. Priroda stakla	5
2. Opšte termičke karakteristike stakala	9
2.1. Staklo prelaz	9
2.1.1. Kinetika staklo-prelaza	14
2.1.1.1. Proces strukturnog oporavka	15
2.1.1.2. Tool-Narayanaswamy-Moynihan i Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (TNM-KAHR) opis strukturnog oporavka	17
2.1.2. Modeli koji opisuju staklo-prelaz	19
2.1.2.1. Model slobodne zapremine	20
2.1.2.2. Model konfiguracione entropije	24
2.1.2.3. Tečnosti koje formiraju stakla i pojam krhkosti	27
2.2. Nukleacija	33
2.3. Kristalni rast	38
2.3.1. Opšte kinetičko razmatranje formiranja stakla	38
2.4. Kinetika kristalizacionih procesa	42
2.4.1. Johnson-Mehl-Avrami relacija	42
2.4.1.1. Johnson-Mehl relacija	42
2.4.1.2. Johnson-Mehl-Avrami relacija	44
2.4.1.3. Modeli analiza kristalizacionih procesa zasnovani na temperaturi pika kristalizacije	46

2.4.1.4. Modeli analiza kristalizacionih procesa zasnovani na obliku pika kristalizacije	48
2.5. Sposobnost ka ostakljavanju i termička stabilnost	54
2.5.1. Sposobnost formiranja stakla	54
2.5.2. Parametri termičke stabilnosti	57
3. Struktura stakala	60
3.1. Kriterijum validnosti strukturnih modela	61
3.2. Elementi strukturnih modela stakala	61
3.3. Struktura halkogenidnih stakala	65
3.4. Modeliranje nanostrukture na primeru amorfognog silicijuma	67
3.4.1. Pojava šupljina u strukturi silicijuma i njen uticaj na uređenje srednjeg dometa u amorfnoj strukturi	73
3.4.2. Samouređivanje u halkogenidnim staklima	74
3.4.2.1. Boolchandova faza i njen značaj za samouređivanja	74
3.4.2.2. Struktura sa šupljinama As-Ch stakala i uređenje srednjeg dometa	76
4. DSC i Ramanova spektroskopija kao eksperimentalne tehnike za karakterizacije stakala	78
4.1. DSC metoda za termičku analizu	78
4.2. Ramanova spektroskopija kao metoda analize kratkodometnog uređenja u staklima	82
5. Uticaj zamene arsena antimonomom u amorfnoj matrici $(As, Sb)_{37}S_{48}I_{15}$ na strukturu i termičke karakteristike	89
5.1. DSC analiza stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	91
5.1.1. Razmekšavanje	94
5.1.2. Kristalizacija	96

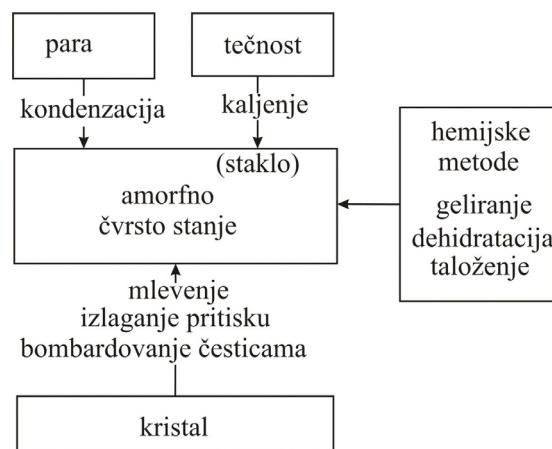
5.1.3. Termička stabilnost	103
5.2. Ramanovi spektri stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	104
6. Uticaj uvođenja bakra u amorfnu matricu As_2Se_3 na strukturu i termičke karakteristike	112
6.1. DSC analza stakala iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	114
6.1.1. Razmekšavanje	119
6.1.2. Kristalizacija	123
6.1.3. Termička stabilnost	137
6.2. Ramanovi spektri stakala iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	140
7. Uticaj uvođenja gvožđa u kvazibinarno staklo $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ na strukturu i termičke karakteristike	143
7.1. DSC analza stakala iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$	145
7.1.1. Razmekšavanje	153
7.1.2. Kristalizacija	156
7.1.3. Termička stabilnost	168
7.1.4. Osetljivost parametara termičke stabilnosti	169
7.2. Ramanovi spektri stakala iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$	175
8. Zaključak	178
9. Literatura	183

1. PRIRODA STAKALA

Prisustvo *stakla* u svakodnevnom okruženju je toliko često da se retko obraća pažnja na njegovo postojanje. Prirodno dobijeno staklo korišćeno je još u kameno doba. Pećinski ljudi koristili su okrnjene komade obsidiana, prirodnog vulkanskog stakla za izradu alata i oružja. Ljudi se bave proizvodnjom stakala, topljenjem sirovina, hiljadama godina u nazad. Egipatska stakla datiraju barem od pre 7000 godina stare ere. Prvo dokumentovano pravljenje stakla vezano je za Egipt oko 1500 godina pre nove ere. U prvom veku pre nove ere je razvijena tehnika duvanja stakla. Za vreme Rimskog Carstva razvijene su mnoge nove tehnologije za proizvodnju ovog materijala i kako se Carstvo širilo tako se širila i njegova popularnost. Kroz osvajanja i trgovinu upotreba stakla i tehnike za njegovu proizvodnju su se širile sve do Skandinavije i Britanije na severu i Kine na istoku. Ono što se nekada smatralo ekstremno retkim i vrednim predmetom postalo je uobičajeno. Staklo je postalo nezamenjiv produkt civilizacije.

Razvoj hemije uslovio je potrebu za masovnom proizvodnjom hemijski otpornih borosilikatnih stakala. Moderna elektronika postala je stvarnost sa pronalaskom vakuumskih staklenih cevi iz kojih su kasnije proistekli monitori za računare i televizori. Razvoj staklenih optičkih vlakana doveo je do revolucije u telekomunikacionoj industriji. Zamenom bakarnih žica radikalno su proširene mogućnosti za prenos podataka širom sveta.

Još jedna veoma značajna odlika stakala je i činjenica da se, za razliku od mnogih drugih materijala, radi o estetski vrlo prihvatljivom materijalu, što je dovelo

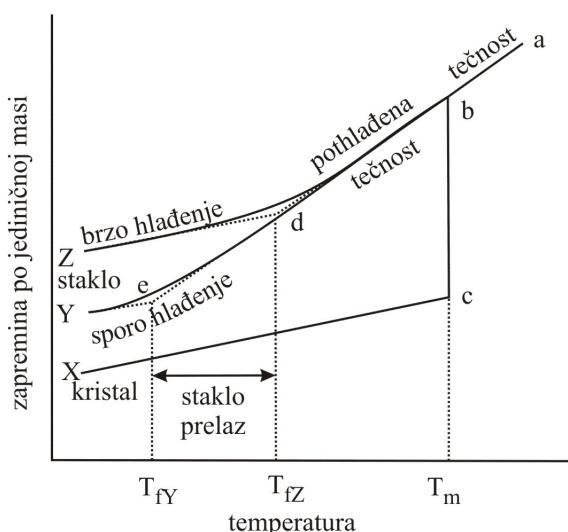


Slika 1.1. Različite metode dobijanja stakala

da njihova primena daleko prevaziđe njihovu upotrebu kao prozora, flaša za hranu i piće i drugih predmeta za svakodnevno korišćenje.

Ostaje pitanje definisanja stakla, koja je to karakteristika koja ga čini posebnom grupom materijala. Iako se staklo tradicionalno dobija hlađenjem rastopa, postoje i druge metode za njegovo dobijanje, što je šematski prikazano na slici 1.1. Način dobijanja ne može biti korišćen za definisanje stakla. Za to se ne može koristiti ni hemijski sastav. Kroz najveći deo ljudske istorije korišćena su stakla bazirana na silicijumu. Danas se koriste mnoga neorganska stakla bez silicijuma, organska i metalna stakla.

Ali, sva stakla imaju dve značajne zajedničke karakteristike. Prvo je da ih mikroskopski karakteriše ***kratkodometno uređenje strukture***, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Osnovne jedinice karakteristične za čvrsto stanje, elementarne celije, kod amorfног stanja su dezorientisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih, iako bliski vrednostima odgovarajućih kristala, odstupaju od konstantnih vrednosti. Zbog tog odstupanja u uređenju dugog dometa dolazi do značajnih poremećaja koji se ne mogu aproksimirati, te se može govoriti samo o uređenosti u prvoj kordinacionoj sferi. Druga važna karakteristika je da sva stakla ispoljavaju vremenski zavisno ponašanje poznato kao ***staklo-prelaz***. Dakle, ***stakla su amorfni materijali koji ispoljavaju karakteristično ponašanje poznato kao staklo-prelaz (glass transition, eng.), odnosno razmekšavanje, koje je okarakterisano manjim ili većim promenama izvoda termodinamičkih veličina sa porastom temperature*** [1].



Slika 1.2. Dobijanje stakala kaljenjem rastopa

Tako se dolazi do osnovnog dijagrama kada je reč o nauci o staklima, slika 1.2. [2], koji ujedno reprezentuje i osnovni način dobijanja stakala, a to je kaljenje rastopa koji su skloni formiranju stakla sa temperature topljenja T_m . Pri tome, hlađenje treba da je veoma brzo kako konstituenti ne bi imali dovoljno vremena da se pregrupišu i formiraju uređenu mrežu, odnosno kako bi se izbegao proces kristalizacije. Ukoliko se tečnost hlađi suviše brzo, kristalizacija može biti izbegнута, jer tada nema dovoljno vremena za molekularna pregrupisavanja i dobija se staklo,

zaleđeno tečno stanje. Prilikom sporijeg hlađenja molekuli imaju više vremena na raspolaganju za pregrupisavanja, stanje je bliže kristalnom, a linija ravnoteže koja odgovara tečnosti se kasnije narušta. Kao posledica ovoga brzina hlađenja utiče na temperaturu skalo prelaza (slika 1.2.).

Uspostavljanje barem delimično neuređenog rasporeda konstituenata u nekom kondenzovanom stanju, dovodi do sistema koji neće biti u minimumu energije. On će tako biti u svojevrsnom metastabilnom stanju, sa, po pravilu, izraženom tendencijom ka **spontanom preuređenju** u dužem vremenskom periodu i sa teško ostvarljivom punom reproducibilnošću svih relevantnih parametara. *Zamrznuto* stanje koje karakteriše strukturu amorfnih materijala i koje je bilo ravnotežno za neku višu temperaturu (u blizini temperature ostakljavanja) uslovljava da ovi materijali, na sobnoj temperaturi budu u **neravnotežnom stanju**, te se nikad ne nalaze u minimumu potencijalne energije. Iz tog razloga su amorfni materijali podložni naknadnim prostorno-strukturnim promenama koje vode daljoj stabilizaciji materijala, mada većina ovih materijala ispoljava visok stepen vremenske stabilnosti i neosetljivosti u odnosu na spoljašnje uticaje.

No, ovaj problem pruža amorfnim materijalima i niz prednosti u perspektivama njihove primene. One proističu pre svega iz mogućnosti variranja bitnih fizičkih i fizičko-hemijskih parametara u okviru istog opšteg sastava, variranjem odnosa komponenti, ili podešavanjem samog tehnološkog postupka sinteze. To se po pravilu može činiti u relativno širokim intervalima i gotovo u potpunosti programirano u skladu sa unapred definisanim zahtevima.

Najveću sposobnost za formiranje stakala, u hemijskom smislu, imaju elementi i legure kod kojih se veza ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova – **kovalentna veza** [3]. Suštinska odlika ove veze koja se ostvaruje preko zajedničkih lokalizovanih elektronskih parova jeste njena usmerenost. Jonska hemijska veza, kao i metalizacija hemijskih veza otežavaju formiranje stakla. Metalizacija se ogleda u delokalizaciji veza u prostoru usled čega se olakšava pregrupisavanje komponenata u staklu u kritičnoj oblasti temperatura i uvećava se sposobnost rastopa ka kristalizaciji [3].

Sama vrsta polaznih elemenata nije dovoljan uslov da se od njih može sintetisati amorfni materijal. U praksi se pokazalo da je oblast formiranja stakala mahom vezana za određene oblasti međusobnih koncentracija polaznih elemenata u kojima egzistira amorfno stanje, dok se van te oblasti deo materijala javlja u obliku sitnodispergovanih kristalnih centara. Takođe se pokazalo da višekomponentna jedinjenja više odstupaju od idealnih struktura zbog raznovrsnosti strukturnih jedinica i tako lakše formiraju amorfne materijale.

Halkogenidi staklasti poluprovodnici su posebno interesantna klasa materijala prvenstveno zbog širokih mogućnosti relativno jednostavne sinteze sa osobinama na koje se može uticati na različite načine.

Termin halkogenidi odnosi se na elemente VI_A kolone Periodnog sistema elemenata, odnosno na O, S, Se, Te i Po. Budući da su izotopi polonijuma radioaktivni, nisu urađena nikakva značajna istraživanja o korišćenju polonijuma u staklima. Ako se posmatraju ostala četiri elementa može se primetiti da se kiseonik razlikuje od ostalih kako po tome da je on gas na sobnoj temperaturi tako i po tome da on postoji kao individualni molekul O₂, dok rastopi sumpora i selena sadrže prstenove i lance koji mogu interagovati tako da daju strukturu stakla. Rastop telura, koji mnogo teže formira staklo, takođe sadrži lance sa strukturom sličnom strukturi rastopa selena. Iz svega toga sledi da je termin halkogenidna stakla ograničen na sastave koji sadrže S, Se i/ili Te. Iako mnogi drugi elementi mogu biti dodati staklima, primarna halkogenidna stakla sadrže jedan ili više od ova tri elementa, zajedno sa elementima iz IV_A (Si, Ge, Sn) i V_A (P, As, Sb, Bi). Ukoliko stakla sadrže i halide, onda je uobičajen termin halkohalidna stakla.

2. OPŠTE TERMIČKE OSOBINE STAKALA

2.1. Staklo-prelaz

Kao što je rečeno, jedna od osnovnih karakteristika stakala je fazni prelaz koji se naziva staklo-prelaz. Naime, pri zagrevanju stakla ispoljavaju karakteristično ponašanje koje se ogleda u postepenom prolazu od čvrstog, preko viskozno-plastičnog u kapljично-tečno stanje. Ovaj fazni prelaz predstavlja veoma bitan fenomen koji određuje mogućnost primene ovih materijala na različitim temperaturama i pri različitim temperaturnim programima.

Pre razmatranja procesa razmekšavanja bilo bi praktično vratiti se na neke osnovne definicije termodinamičkih prelaza. Prema Ehrenfestu [4], prelazi prvog reda su definisani za funkciju slobodne energije koja nema prekide ni u jednoj varijabli stanja (pritisak, temperatura, zapremina), ali ima prekide u prvim izvodima koji se odnose na relevantne varijable stanja. Tako da, ako govorimo o Gibbsovoj slobodnoj energiji G , prelaz G je kontinualan, dok izvodi $[\partial G / \partial T]_P$ i $[\partial G / \partial P]_T$ imaju prekid. Za tipičan prelaz prvog reda, kao što je isparavanje, karakterističan je diskontinuitet [5] u entropiji S , zapremini V i entalpiji H :

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P &= -S \\ \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T &= V \\ \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P &= H \end{aligned} \tag{2.1.}$$

Na sličan način mogu se definisati prelazi drugog reda [5, 6, 7] kao prelazi za koje je karakterističan diskontinuitet funkcije slobodne energije koji se odnosi na relevantne varijable stanja. Takvi prelazi nemaju diskontinuitet u S , V ili H , ali ih karakterišu skokovite promene npr. toplotnog kapaciteta, koeficijenta termičkog širenja, ...

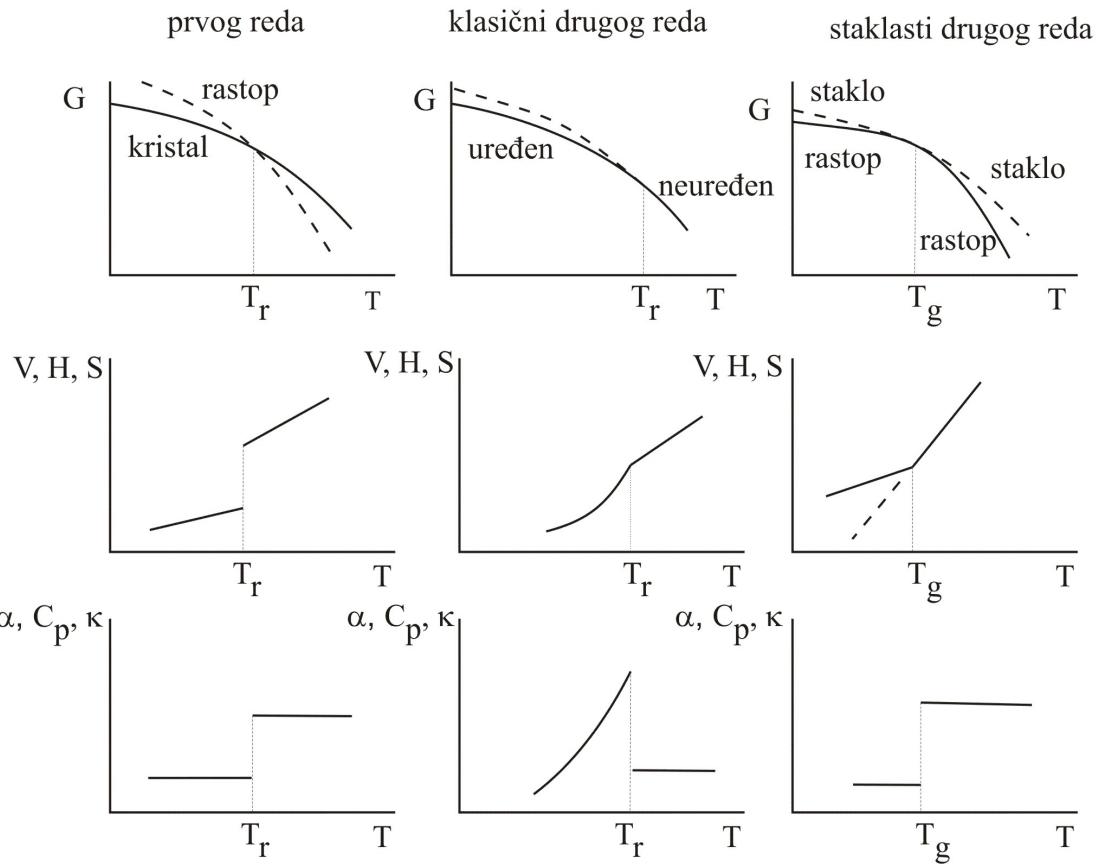
$$\begin{aligned}
 -\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right]_P &= \left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]_P = \frac{C_p}{T} \\
 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right]_T &= \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T = -\kappa_T V \\
 \frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P &= \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \\
 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P &= \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V
 \end{aligned} \tag{2.2.}$$

Kada je reč o staklo-prelazu, može se reći da se radi o specifičnom faznom prelazu okarakterisanom prelomima na funkcionalnim krivama mnogih fizičkih osobina, kao što su entalpija H , linearne dimenzije l (ili zapremine), električna provodljivost σ , konfiguraciona entropija S_c ili viskoznost η , dok se skokovite izmene zapažaju kod veličina koje su proporcionalne II izvodu termodinamičkih osobina, tj. Gibbsove energije G : termički koeficijent linearog širenja α , specifična toplota c_p (toplinski kapacitet), izotermska stišljivost κ_T [8, 9].

Uobičajeno da se staklo-prelaz smatra prelazom drugog reda, mada on to nije u punom smislu te reči jer je za takve prelaze neophodno ravnotežno postojanje obe faze na svakoj temperaturi prilikom prelaza [10]. Stakla su zamrznuti neravnotežni sistemi nastali očvršćavanjem termodinamički stabilnog pothlađenog rastopa. Takođe, još uvek ostaje otvoreno pitanje da li je to čisto kinetički efekat ili kinetička manifestacija odgovarajućeg termodinamičkog procesa. Na slici 2.1. su šematski prikazane razlike u termodinamičkim parametrima kao funkcije temperature za prelaze prvog i drugog reda kao i za razmekšavanje [11].

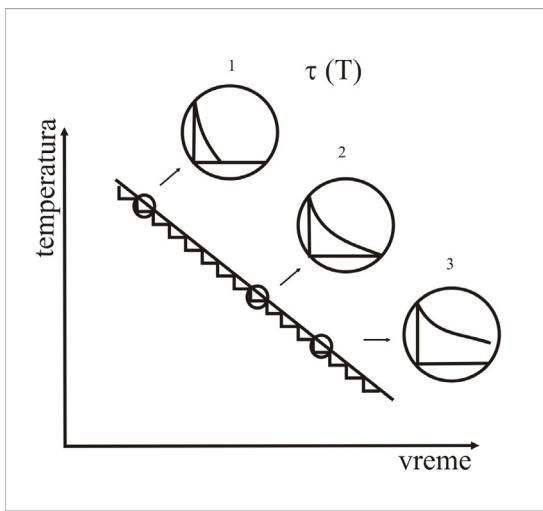
Razmekšavanje je fenomen koji se u principu opaža kod svih nekristalnih materijala. Potreban je dovoljno velik stepen molekularne neuređenosti u najmanje jednom pravcu. Da bi se objasnili procesi koji se dešavaju u toku razmekšavanja stakla, uobičajeno je da se zbog jednostavnosti posmatra homogena tečnost.

Kod tečnosti, pored molekularnih vibracija i rotacija (atoma ili grupa atoma) koji se zapažaju, postoji i **kooperativna kretanja** ili pregrupisavanja u kojima učestvuju nekoliko molekula ili segmenata molekularnih lanaca. Veličina tih kooperativnih jedinica je tipično nekoliko nanometara. Karakteristična dužina opada sa porastom temperature. Još jedan parametar je i vreme potrebno za kooperativna pregrupisavanja i ono se opisuje sa unutrašnjim relaksacionim vremenom τ .



Slika 2.1. Šematski prikaz termodinamičkih odgovora koji se odnose na prelaze prvog i drugog reda prema Ehrenfestu i staklo-prelaz

Pri hlađenju, uzorka koji formira staklo, karakteristično relaksaciono vreme τ raste sa opadanjem temperature. To znači da kooperativno pregrupisavanje postaje sporije. Kao što se može videti na slici 2.2. [12] jedan kontinuiran proces hlađenja podeljen je na seriju malih koraka. Na višim temperaturama (tačka označena sa 1 na slici 2.2.) relaksaciono vreme $\tau(T)$ je toliko kratko da se uzorak može u potpunosti relaksirati u ravnotežno stanje u toku tog koraka. Tada je uzorak u ravnotežnom stanju (tečnost). U tački 2, relaksaciono vreme je već znatno veće. Molekularna prestrukturiranja su i dalje dovoljno brza da uzorak dostiže ravnotežno stanje u toku koraka. U tački 3, kooperativna prestrukturiranja su toliko spora, tako da nema dovoljno vremena za uzorak da se relaksira u ravnotežno stanje. Molekularna prestrukturiranja se zamrzavaju. Toplotni kapacitet se na taj način smanjuje za iznos koji odgovara tim prestrukturiranjima (c_p korak). Samo su kretanja specifična za čvrsto stanje



Slika 2.2. Ilustracija termičke relaksacije sa hlađenjem u seriji koraka u oblasti razmekšavanja

predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturalna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu [13]. Zato je logična veza ovog parametra sa jačinom kohezionih sila između gradivnih elemenata stakla. Kao posledica ove činjenice u stručnoj literaturi se može pronaći niz pokušaja da se poveže veličina T_g sa nekim parametrima koji strogo zavise od jačine povezanosti strukturne mreže, kao što su srednji koordinacioni broj [14], ukupna srednja energija veze [15] ili procep pokretljivosti ili širina optički zabranjene zone [15].

Za niz kovalentnih stakala, uključujući organske i neorganske polimere, Tanaka [16] je, predložio empirijsku vezu između T_g i srednjeg koordinacionog broja Z oblika $\ln T_g \cong 1.6Z + 2.3$. Srednji koordinacioni broj se izračunava preko relacije $Z = \sum_{i=1}^n x_i Z_i / \sum_i x_i$ u kojoj je x_i – atomski procenat pojedinačnog elementa u sastavu stakla, Z_i njegova valenca ili koordinacioni broj.

Različit broj metoda se koristi za određivanje temperature razmekšavanja. Obično svaka metoda daje u neku ruku, različite rezultate. Za temperaturu razmekšavanja najčešće se uzimaju vrednosti temperature koje odgovaraju sledećim tačkama:

1. *Onset tačka* se definiše kao tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangete povučene na merenu krivu u tački prevoja.
2. *Bisektor tačka* koja se definiše kao tačka preseka merene krive i simetrale ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja (na slici 2.3. označeno sa STAR)
3. *Tačka prevoja*

preostala. Sa ove tačke gledišta stakla se ponašaju kao čvrsti materijali, dok njihova struktura odgovara tečnosti.

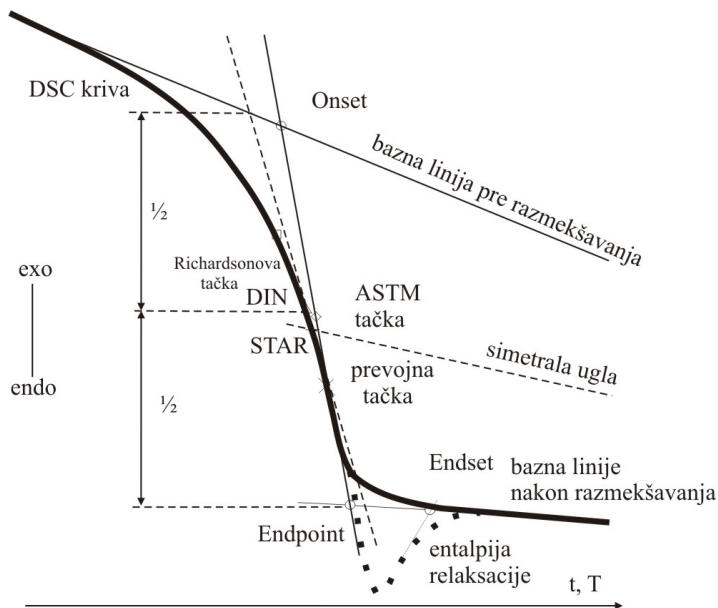
Razmekšavanje stakala je veoma osetljivo na promene u molekularnim interakcijama. Istraživanja procesa razmekšavanja mogu se koristiti za određivanje i karakterizaciju strukturalnih razlika između uzoraka ili izmena u jednom uzorku.

Temperatura staklo-prelaza, ili temperatura razmekšavanja T_g (glass transition temperature, eng.) je osnovni parametar faznog prelaza ostakljavanja rastopa, odnosno omekšavanja stakla. Ona

4. Richardsonova tačka koja se definiše kao tačka koja odgovara preseku merne krive i normale postavljene tako da važi jednakost površina $A + C = B$ (slika 2.4.) [12]

5. tačka u kojoj DSC kriva deli promenu Δc_p na dve jednake polovine.

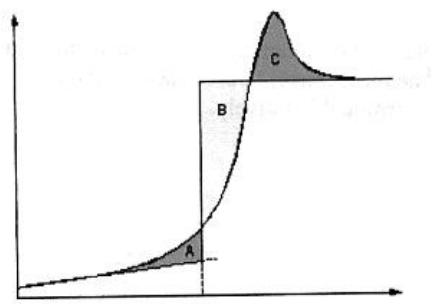
Ovi različiti pristupi pri determinaciji temperature razmekšavanja prikazani su na slici 2.3.



Slika 2.3. Šema različitih pristupa pri određivanju temperature razmekšavanja

Oznake prikazane na slici (DIN, ASTM, STAR) odgovaraju različitim standardima koji se primenjuju u definisanju temperature razmekšavanja.

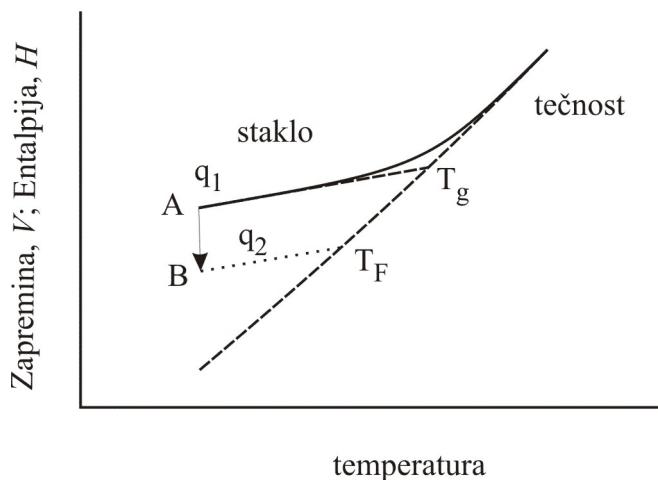
Svakako treba voditi računa da vrednost temperature staklo-prelaza T_g nije samo svojstvo materijala, već zavisi od mnogih parametara. Kao prvo, izbor eksperimentalne metode utiče na izmerenu vrednost. Kalorimetrijska, mehanička ili električna i dielektrična merenja na istim uzorcima daju različite rezultate. Zatim, brzina grejanja stakla u eksperimentima [17, 18, 19], brzina hlađenja rastopa [19, 20], fizičko starenje materijala praćeno opadanjem entalpijskog sadržaja [21, 22] takođe opredeljuju T_g . Veće brzine grejanja ili hlađenja, kao i duži periodi starenja znače i više vrednosti temperature staklo-prelaza. Osim pomenutog, i izlaganje materijala različitim spoljašnjim fizičkim uticajima (odgrevanje, osvetljavanje [23, 24], ...), može uticati na kinetiku starenja, pa tako i na temperaturu T_g . Kada se uzme u obzir i termička predistorija materijala, broj činilaca koji opredeljuju T_g je još veći i jasno je zašto se u literaturi često nailazi na različite rezultate.



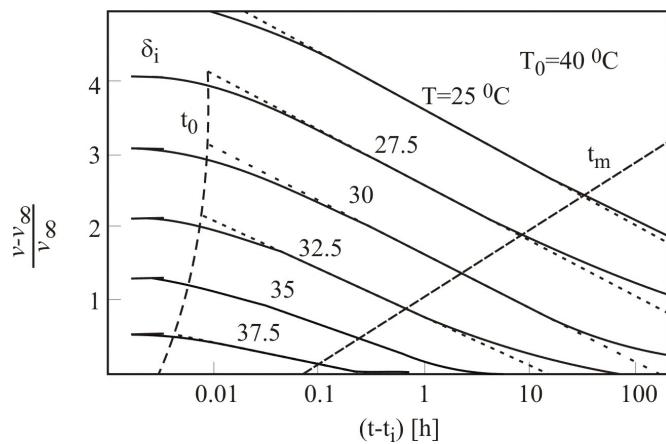
Slika 2.4. Šematski prikaz određivanja Richardsonove tačke

2.1.1. Kinetika staklo-prelaza

Proces staklo prelaza može se opisati kao proces pri kojem neke makroskopske karakteristike materijala (zepremina, entalpija, indeks prelamanja,...) ne dostižu ravnotežno stanje prilikom hlađenja pothlađene tečnosti. Prilikom hlađenja ispod T_g molekularna kretanja su spora da bi sistem u vremenu koje mu stoji na raspolažanju dostigao ravnotežno stanje. Neravnotežno stanje koje karakteriše staklo dovodi do **strukturne relaksacije (oporavka)** i ovde će se termin kinetika odnositi na **strukturni oporavak** [6, 25, 26, 27, 28]. Kada se sistem ohladi iz tečnog u staklasto stanje (ispod T_g) dolazi do spontanog prelaza u ravnotežno stanje, a što je označeno strelicom na slici 2.5. Ovaj proces naziva se **fizičko starenje** i on je stroga funkcija temperature tako da vreme postizanja ravnotežnog stanja raste sa opadanjem temperature. Vremenska evolucija strukture stakla nakon promene temperature od temperature bliske T_g , ali nešto višoj od nje, do ispod



Slika 2.5. Šema zavisnosti entalpije ili zapremine od temperaturu za materijale koji obrazuju stakla



Slika 2.6. Izoterme za poly(acetate) u down-jump eksperimentima od $T_0=40^{\circ}\text{C}$ do temperatura prikazanih na slici [25]

nje pri naglom hlađenju, tzv. **down-jumpu** prikazana je na slici 2.6. iz eksperimentalnih podataka za zapreminske oporavak [25]. Na slici 2.6. je zapremsko odstupanje od ravnoteže definisano kao $\delta = \frac{v - v_\infty}{v_\infty}$, gde je v specifična zapremina, a v_∞ njena vrednost u ravnotežnom stanju (beskonačno vreme). Familija krivih dobijenih u takvim *down-jump* eksperimentima za različite temperature predstavlja familiju izotermi. Kao što se može uočiti na

slici 2.6. brzina oporavka je stroga funkcija temperature, odnosno vreme postizanja ravnotežnog stanja ($\delta=0$) raste kako temperatura opada.

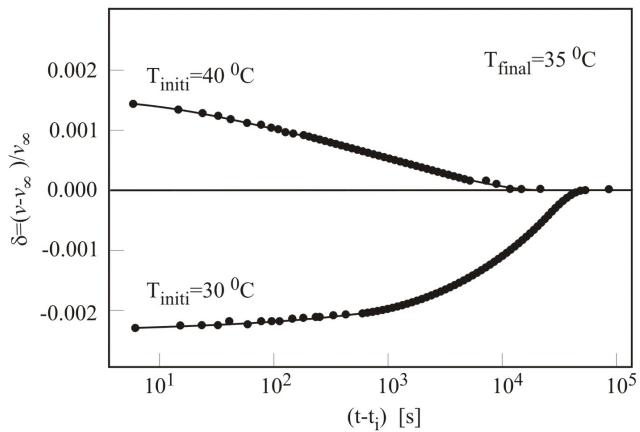
Promena zapremine i entalpije stakala u okviru fizičkog starenja su značajni s praktičnog gledišta pošto promene termodinamičkog neravnotežnog stanja stakla utiče na promene mehaničkih karakteristika [29, 30]. Tako je, na primer pokazano da se kod *down-jumpa* od temperature iznad T_g do temperature ispod nje, mehaničke karakteristike menjaju na taj način da dolazi do promene lomljivosti, relaksacionog modula itd. U osnovi, termičke karakteristike uslovljene strukturnim oporavkom i nelinearnošću istog mogu imati uticaj na način interpretacije termičkih merenja [31, 32].

Treba spomenuti još jedan parametar od značaja pri izučavanju stakala, koji je razvijen od strane Toola [33, 34] i koji se često koristi u opisivanju kinetike. U pitanju je **fiktivna temperatura T_F** . Ona se definiše kao tačka preseka linije ekstrapolirane iz tačke B, paralelno sa linijom koja odgovara staklastom stanju i ekstrapolirane linije ravnotežnog stanja (tečnost) (slika 2.5.), odnosno to je temperatura na kojoj staklo dostiže ravnotežno stanje ukoliko se zagreva duž linije stakla. T_F i δ određuju stanje ili strukturu stakla i oni su povezani preko razlika u nagibu krivih tečnosti i stakla. Međutim, oni imaju suptilno različita značenja kada se misli na strukturno stanje stakla.

2.1.1.1. Proces strukturnog oporavka

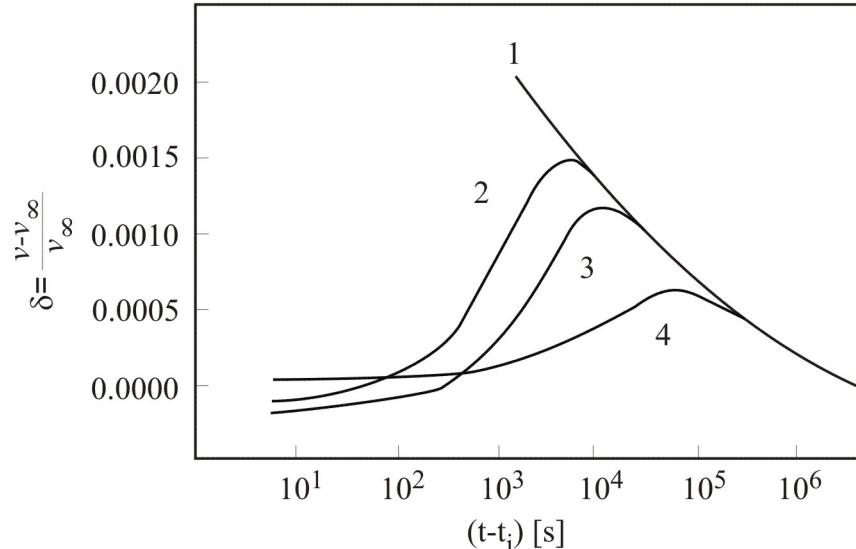
Merene karakteristike materijala koji obrazuju staklo značajno zavise od termičke istorije. Kompleksnost u ponašanju stakala može se opisati i sa dva vida eksperimenata, tzv. **eksperimenti asimetričnog pristupa (asymmetry of approach, eng.)** i **memorijski, odnosno eksperimenti prelaza (memory, (cross-over) experiments, eng.)**, a iz njihovih rezultat proizašle su osnove za opisivanje fenomenologije kinetike stakala i mnogobrojne jednačine za opisivanje ovog procesa.

Prvi tip eksperimenata demonstrira visoku nelinearnu prirodu strukturnog oporavka kod materijala koji obrazuju staklo. Eksperiment uključuje posmatranje dostizanja ravnotežnog stanja sa početnih temperatura do konačne temperature merenja. U slučaju da je temperaturni skok isti u oba slučaja, kada bi strukturalni oporavak bio linearan, dobila bi se ogledalski ista slika, a što nije slučaj (slika 2.7.).



Slika 2.7. Rezultati eksperimenta asimetričnog pristupa za poli(vinil acetat) za konačnu temperaturu od $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25]

Jedno objašnjenje za ovakvo ponašanje dao je Tool [33, 34]. Osnovni argument je taj da molekularna pokretljivost zavisi kako od temperature tako i od termodinamičkog stanja ili strukture stakla. Pri *down-jump* eksperimentu struktura pokazuje pozitivno udaljenje od ravnoteže koje opada sa vremenom dovodeći do progresivnog usporavanja procesa. S druge strane pri naglom zagrevanju, (*up-jump, eng.*) eksperiment počinje sa velikim negativnim udaljavanjem od ravnoteže i mobilnost raste sa porastom vremena.



Slika 2.8. Rezultati memorijskih eksperimenata na poli(vinil acetat)nim staklima. Eksperimenti su izvedeni tako da su uzorci tretirani kroz dva temperaturna koraka. Krive na slici odgovaraju različitim tretmanima: 1) $T_a=30\text{ }^{\circ}\text{C}; t_a=0$, 2) $T_a=10\text{ }^{\circ}\text{C}; t_a=160\text{ h}$, 3) $T_a=15\text{ }^{\circ}\text{C}; t_a=140\text{ h}$, 4) $T_a=25\text{ }^{\circ}\text{C}; t_a=90\text{ h}$ [25]

Drugi tip eksperimenata koji su pružili značajne informacije o prirodi strukturnog oporavka su **memorijski** eksperimenti. Eksperiment obuhvata dva koraka termičke istorije. Prvi

je da se uzorak dovede do neke temperature ispod razmekšavanja i dozvoli se delimični strukturni oporavak prema ravnotežnom stanju. Nakon delimičnog kaljenja, temperatura se povisi do T_0 i meri se relaksacija zapremine. U eksperimentu koji je izveo Kovacs [25] uslovi kaljenja odabrani su tako da na primjenom skoku temperature do krajnje temperature na kojoj je merena relaksacija (oporavak), odstupanje zapremine od ravnotežnog stanja bude blisko nuli. Prvo je staklo kaljeno od 40°C do temperature kaljenja T_a i materijalu je omogućen strukturni oporavak za neko vreme starenje t_a pre nego što se dovede do krajnje temperature $T=30^{\circ}\text{C}$ (slika 2.8.).

Kao što je prikazano na slici 2.8. vrednost δ na početku bila je bliska nuli (ili nešto niža), a zatim je porasla, prešla preko nule (*crosses over zero, eng.*) i dostizala je maksimum pre početka stapanja sa strukturnim oporavkom, dobijenim za jedno hlađenje do T_0 (*jedan korak termičke istorije*). Iako eksperimenti asimetričnog pristupa mogu biti tretirani kvalitativno preko jednog relaksacionog vremena koje se menja zbog promene strukture materijala, memorijski eksperimenti pouzdano pokazuju da je potrebno više (najmanje dva) relaksaciona vremena da se opiše strukturni oporavak.

2.1.1.2. Tool-Narayanaswamy-Moynihan i Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (TNM-KAHR) opis strukturnog oporavka.

Za opisivanje procesa strukturnog oporavka razvijena su dva matematička modela: Tool [28, 33]-Narayanaswamy [35]-Moynihan (TNM model) i Kovacs [36]-Aklonis-Hutchinson-Ramos KAHR model. TNM i KAHR modeli daju ovo postuliranjem da se ponašanje može opisati korišćenjem konstitutivnih jednačina koje se odnose na viskoznoelastičnost. Prvi model koristi pojan fiktivne temperature i preko njega opisuje promene strukture stakla, dok KAHR model opisuje strukturu preko njene udaljenosti od ravnotežnog stanja (preko δ). Jednačine koje daju ova dva modela konceptualno se malo razlikuju, ali su matematički ekvivalentne. Ovde će biti praćen razvoj KAHR modela uz isticanje sličnosti i razlika sa TNM modelom. Često korišćena forma TNM i KAHR modela podrazumeva da viskoznoelastični odgovor prati termo-reološku jednostavnost i u temperaturi i strukturi, npr. molekularna pokretljivost zavisi jednostavno od temperature i strukture pomeranjem na vremenskoj skali. Oblik viskozno-elastične funkcije ostaje nepromenjen.

Osnova KAHR modela je jednačina [37]:

$$\delta(z) = -\Delta\alpha \int_0^t R(z-z') \frac{dT}{dz'} dz' \quad (2.3.)$$

gde je, za eksperimente zapreminske relaksacije, $\Delta\alpha$ promena koeficijenta termičkog širenja pri razmekšavanju (razlika između koeficijenata u tečnom i staklastom stanju), T je

temperatura, $\delta(z)$ je odstupanje od ravnotežnog stanja, $R(z)$ je viskozno-elastična funkcija (retardaciona funkcija, ali se često koristi termin relaksacija da bi se opisao struktturni oporavak ili termin relaksacioni odgovor) i z je redukovano vreme:

$$z = \int_0^t \frac{d\xi}{a_T a_\delta} \quad (2.4.)$$

a_T i a_δ su faktori pomeraja koji opisuju koliko temperaturno i zapreminske odstupanja od ravnotežnog stanja utiču na relaksaciona vremena.

Viskozno-elastična funkcija je oblika:

$$R(z) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-z/\tau_i} \quad (2.5.)$$

gde su g_i težinski faktori, a τ_i retardaciona vremena.

Strukturalna relaksacija je i nelinearni i neeksponencijalni proces. Nelinearnost ponašanja materijala u KAHR modelu sadržana je u činjenici da redukovano vreme zavisi od δ preko $a_\delta(\delta)$ (jed. 2.4.), a s druge strane δ se definiše preko redukovanih vremena (jed. 2.3.). Kada ne bi bilo strukturne zavisnosti od z ($a_\delta = 1$) jednačine bi bile ekvivalentne onima koje odgovaraju linearnoj termo-viskoznosti.

Kod modela TNM viskozno-elektročna funkcija je data kao eksponencijalna ili Kohlrausch [38]-Williams-Watts [39] funkcija:

$$R(z) = e^{-(z/\tau_0)^\beta} \quad (2.6.)$$

gde je τ_0 karakteristično relaksaciono vreme, a β parametar sa vrednošću između 0 i 1. U ovom modelu redukovano vreme je definisano preko faktora temperaturnog pomeraja a_T i faktora struktturnog pomeraja a_{T_F} koji zavise od fiktivne temperature T_F :

$$z = \int_0^t \frac{d\xi}{a_T a_{T_F}} \quad (2.7.)$$

U KAHR modelu parametri a_T i a_δ su originalno smatrani funkcijama od T i δ .

$$\frac{\tau_i(T, \delta)}{\tau_{i,r}} = a_T a_\delta = e^{-\theta(T-T_r)} e^{-\frac{(1-x)\theta\delta}{\Delta\alpha}} \quad (2.8.)$$

gde je a_T prvi, a a_δ drugi eksponencijalni član. $\tau_i(T, \delta)$ je relaksaciono vreme za relevantne vrednosti temperature i strukture, a $\tau_{i,r}$ je relaksaciono vreme referentnog stanja. U opštem slučaju se uzima da je za $T_r = T_g$ i $\delta = 0$. Parametar x je parametar podele koji određuje značaj temperature, odnosno strukture na relaksaciono vreme i uzima vrednosti u intervalu $0 < x < 1$. Parametar Θ je konstanta materijala koja karakteriše temperaturnu

zavisnost relaksacionog vremena u ravnotežnom stanju i KAHR model koristi relaciju $\theta \approx E_a/RT$ gde je E_a aktivaciona energija.

U slučaju TNM modela parametri pomeraja dati su kao odgovarajuće funkcije od T i T_F :

$$\frac{\tau_0(T, T_F)}{\tau_{0,r}} = a_T a_{T_F} = e^{\frac{x\Delta h}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r})} e^{\frac{(1-x)\Delta h}{R}(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_r})} \quad (2.9.)$$

gde je τ_0 karakteristično vreme u KWW jednačini (2.6.). $\tau_{0,r}$ se odnosi na relaksaciono vreme u referentnom stanju i u opštem slučaju je $T_r = T_F = T_g$. Δh je aktivaciona energija, a R univerzalna gasna konstanta.

Ovi modeli mogu biti primenjeni i na eksperimente koji prate zapreminske i entalpijske oporavak. Za entalpiju $\Delta\alpha$ se zamjenjuje sa ΔC_p u jednačinama (2.3.) i (2.8.). Važno je napomenuti da su razmatrana oba slučaja kada je funkcija $R(z)$ ista i različita za entalpijski i zapreminske oporavak [40, 41, 42, 43]. Takođe, rešenje jednačine u diferencijalnoj formi može biti mnogo jednostavnije za mnoge termičke istorije. Tako se u smislu fiktivne temperature bazirano na TNM modelu može napisati:

$$\frac{dT_F}{dT} = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t \frac{dt}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad (2.10.)$$

i za bilo koju proizvoljnu termičku istoriju koja počinje u ravnotežnom stanju na $T=T_r$ ove poslednje dve jednačine mogu se simultano rešiti korišćenjem numeričke procedure [37]:

$$T_{F,n} = T_r + \sum_{i=1}^n \Delta T_i \left[1 - \exp \left(- \sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta t_j}{\tau_{0j}} \right)^\beta \right) \right] \quad (2.11.)$$

gde je $T_{F,n}$ fiktivna temperatura nakon n -tog temperaturnog koraka, Δt_i je vreme koraka, ΔT_i je temperaturni korak pridružen n -tom vremenskom koraku i τ_{0j} se izračunava iz jednačine (2.9.) korišćenjem poznatih parametara materijala.

2.1.2. Modeli koji opisuju staklo-prelaz

Kinetika sistema koji formiraju stakla je od velikog značaja za razumevanje procesa razmekšavanja i njegovog merenja. Ipak, i dalje ostaje otvoreno pitanje egzaktne prirode procesa razmekšavanja. Na pojednostavljen način pitanje razmekšavanja se svodi na dilemu: s jedne strane razmekšavanje se posmatra kao čisto kinetički efekat, dok je sa druge strane on kinetička manifestacija, u osnovi termodinamičkog prelaza. Postoje dva glavna tipa modela koja su korišćena za opisivanje T_g i koja se i dalje koriste barem za prikazivanje zavisnosti

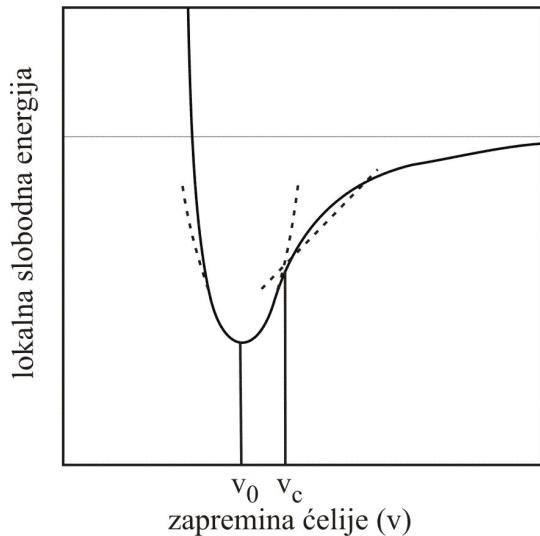
promena T_g sa sastavom, pritiskom i molekulskom masom. To su **model slobodne zapremine** i **model konfiguracione entropije**.

2.1.2.1. Model slobodne zapremine

Kinetički model staklo-prelaza povezan je sa činjenicom da temperaturna zavisnost viskoznosti ima glavnu ulogu u određivanju lakoće da neki rastop formira staklo. Stakla se lako formiraju ako je viskoznost visoka na temperaturi topljenja kristalne faze ili ako vrednost viskoznosti raste veoma brzo sa snižavanjem temperature. U oba slučaja kristalizacija je otežana kinetičkom barijerom za atomska prestrukture, a što proizilazi iz visoke viskoznosti.

Takođe, viskoznost je veoma važna u određivanju uslova topljenja neophodnih da se dobije homogen rastop, temperature kaljenja da bi se uklonila unutrašnja naprezanja, kao i temperaturnog opsega korišćenog za dobijanje finalnog proizvoda. Viskoznost, takođe, određuje i gornju granicu temperature svakog stakla i uslove pri kojima može doći do devitrifikacije (kristalizacije). Vrlo visoke vrednosti u oblasti staklo-prelaza dovode do viskozno-elastičnog ponašanja i do vremenske zavisnosti mnogih karakteristika rastopa.

Postoje mnogi pristupi kroz koje je fenomen staklo-prelaza analiziran. Za njihovo



Slika 2.9. Opšti oblik za lokalnu slobodnu energiju kao funkciju zapremine celije i aproksimativni oblik (isprekidana linija) korišćen od strane Cohen i Gresta za razlikovanje celija koje odgovaraju čvrstom stanju i tečnosti [52]

razumevanje najpre treba obratiti pažnju na činjenicu da u oblasti pothlađenja viskoznost raste do vrednost $10^{13.6}$ Poaza [44]. U tom stanju pothlađena tečnost se brzo transformiše u staklo, iako sama viskoznost ne trpi diskontinuitet na T_g . Još ne postoji kompletна teorija viskoznosti koja bi opisala staklo-prelaz i odgovarajuće karakteristike. Prvi značajan napredak u tom pravcu bio je formulacija teorije slobodne zapremine viskoznosti tečnosti.

U vreme razvoja teorije slobodne zapremine, dve važne empirijske jednačine viskoznosti su bile poznate. To su jednačina Doolittlea, relacija (2.12) [45] i jednačina Vogela, Tammana i Fulchera (VTF), relacija (2.13) [46, 47, 48]:

$$\eta = A \exp \left[\frac{B v_{occ}}{v_f} \right] \quad (2.12.)$$

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{C}{T - T_0} \right] \quad (2.13.)$$

U jednačini (2.12.) A i B su empirijske konstante, a v_{occ} je zapremina zauzeta česticama (konstituentima) i v_f je slobodna zapremina. U jednačini (2.13.) η_0 , C i T_0 su konstante. VTF jednačina podrazumeva da je viskoznost pothlađenih tečnosti sklonih formiranju stakla ne Arrheniusova i T_0 temperatura koja linearizuje podatke ne Arrheniusovog grafika. Choen i Turnbull [49, 50, 51] su pokušali da nađu osnovu zavisnosti između slobodne zapremine i viskoznosti.

Model slobodne zapremine bazira na četiri jednostavne pretpostavke:

1. Svakom molekulu može se pridružiti lokalna zapremina v .
2. Kada v dostigne neku kritičnu vrednost v_c , višak zapremine se može posmatrati kao slobodna zapremina.
3. Molekularni transport se opaža kada praznine imaju zapreminu veću nego neka kritična vrednost v^* koja se formira redistribucijom slobodne zapremine.
4. Nikakva lokalna slobodna energija nije potrebna za redistribuciju slobodne zapremine.

Prva pretpostavka je ispunjena ukoliko je svaki molekul ograničen na kretanja unutar ćelije odnosno *kaveza* definisanog najbližim susedima. Kirkwood [52] je prepostavio postojanje takvih ćelija u tečnosti, ali je radi jednostavnosti smatrao da su ćelije identične.

Ukoliko je v veće od v_c onda takve ćelije se nazivaju ćelije koje odgovaraju tečnosti, inače se radi o ćelijama koje odgovaraju čvrstom stanju.

Čestice u tečnosti se mogu posmatrati unutar njihovih *kaveza*, a to su Voronoi poliedri. Kretanje čestica unutar tih poliedra određeno je funkcijom potencijalne energije. Profil potencijalne energije čestica unutar Voronoi poliedra dat je na slici 2.9 [52].

Varijacija potencijalne energije čestica malo iznad dna je približno linearna, dok je na dnu potencijal harmonijski. Na visokim temperaturama, karakterističnim za tečni region, zapremine kaveza su visoke i oblast promena potencijala je linearna. Lako je zamisliti da se dva susedna poliedra mogu skupljati i širiti do izvesne mere na taj način da totalna zapremina ostaje konstantna. Takođe, ne postoje ni promene ukupne energije sistema u toku takve razmene zapremine između Voronoi poliedra. Ta zapremina, koja se može razmeniti između poliedara bez utroška bilo kakve energije može se definisati kao **slobodna zapremina**. Kada zapremina poliedra raste, slobodna zapremina raspoloživa za čestice takođe raste. Fizički to odgovara otvaranju okoline date čestice, što omogućava česticu da izade iz sopstvenog kaveza

i time uslovljava difuzno kretanje. Ovaj tip kretanja se smatra odgovornim za transport u tečnostima sklonim obrazovanju stakla. Minimum slobodne zapremine je neophodan da bi se transport opazio. Ako se v_f posmatra kao dostupna slobodna zapremina, a v^* kao minimum slobodne zapremine neophodan da dođe do transporta, sve što je potrebno jeste da se pronađe broj ćelija sa zapreminom većom od v^* [44]. Ovo se može dobiti iz veličine distribucione funkcije slobodne zapremine, a koja je data relacijom:

$$P(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v}{v_f}\right) \quad (2.14.)$$

gde je γ korekciona konstanta prekrivanja slobodne zapremine i ima numeričku vrednost između $\frac{1}{2}$ i 1. Značajna veličina za ovu teoriju je i difuzioni koeficijent D :

$$D = gu \int_{v^*}^{\infty} a(v) P(v) dv \quad (2.15.)$$

pri čemu je g geometrijski faktor, u je kinetička brzina gasa u pravcu skoka, $a(v)$ je dužina karakterističnog skoka i v^* je minimalna veličina praznine (raspodeljene slobodne zapremine, koja dozvoljava difuzno kretanje). D je povezano sa η preko Stokes-Einsteinove relacije:

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (2.16.)$$

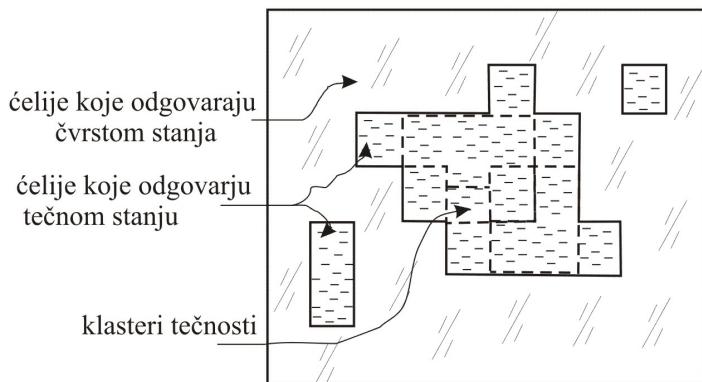
gde je a_0 dijmetar molekula. Kombinacijom prethodne tri relacije dobija se:

$$\eta = \left(\frac{kT}{3\pi a_0 a^* gu} \right) \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (2.17.)$$

Jednačina (2.17) pokazuje da ako v_f opada, η raste eksponencijalno i transport je ozbiljno umanjen. Shodno tome kretanje čestica ostaje ograničeno na Voronoi poliedar i kao što je očekivano postaje sve više i više oscilatorno. Empirijska jednačina VTF može se dobiti iz prethodne relacije odgovarajućom zamenom v_f . Jedna prepostavka je da je:

$$v_f \cong v_i - v_g \cong \Delta\alpha(T - T_g) \quad (2.18.)$$

gde je v_i je zapremina Voronoi poliedra u rastopu na temperaturi T i v_g je njegova zapremina u staklastom stanju na T_g . Suštinska jednostavnost prilaza daje teoriji slobodne zapremine veliki značaj. Važne odlike staklo-prelaza mogu se lako interpretirati u okviru ove teorije ukoliko ne postoji insistiranje na kompletном i kvantitativnom slaganju.

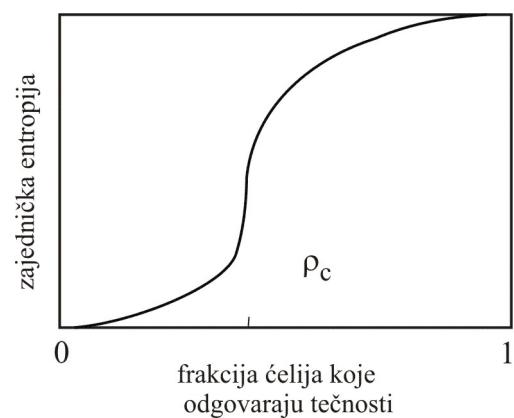


Slika 2.10. Perkolacija klastera koji odgovaraju čvrstom stanju i onih koji odgovaraju tečnosti

kretanje. Choen i Grest [52] su proširili teoriju slobodne zapremine i uveli element zajedničkog pojavljivanja tih ćelija kako bi došlo do difuznog kretanja. Oni su razvili teoriju slobodne zapremine u termodinamičku teoriju koja direktno povezuje problem staklo-prelaza tako da ispituje zagonetnu prirodu hipotetičkog prelaza na T_K (Kauzmannove temperature [53]).

Ukratko rečeno, minimalna zapremina ćelije, iznad koje je deljenje slobodne zapremine moguće, korišćena je za razlikovanje ćelija koje odgovaraju čvrstom stanju ($v < v_c$) i ćelija koje odgovaraju tečnom stanju. Kritična vrednost v_c je prikazana na slici 2.9. Kada se ćelije koje odgovaraju tečnosti pojave zajedno one formiraju ostrva regionalnih sličnih tečnosti ili u oblasti pothladne tečnosti ćelije koje odgovaraju čvrstom stanju počinju da formiraju ostrva, slika 2.10. [44]. Rast ovih ostrva postaje intenzivan i međusobno povezan kako se približava T_g . To odgovara perkolacijama regionalnih sličnih čvrstom stanju sa $v < v_c$. Klasteri koji odgovaraju tečnom stanju i između kojih je slobodna zapremina podeljena poseduju povišenu entropiju kao posledicu difuznog učešća u fluktuacijama gustine. To je razlika između entropije datog sistema čestica i referentnog sistema u kojem su čestice

Iako je distribucija slobodne zapremine uzeta u obzir u okviru Choen-Turbullovog pristupa i postavljena je određena donja kritična granica za v_f koja, dostupna za individualne ćelije, omogućava difuziju, takva dostupnost v_f za pojedinačne ćelije ne može omogućiti kretanje. To zahteva da se određen njihov minimalan broj pojavi zajedno i učestvuje u redistribuciji njihovih slobodnih zapremina kako bi se omogućilo



Slika 2.11. Skica zajedničke entropije kao funkcije frakcije ćelija koje odgovaraju tečnosti u Choen-Grestovoj perkolacionoj formulaciji razmekšavanja

vezane za svoje ćelije. Ova entropija proistiće iz zajedničkog fizičkog prostora dostupnog ćelijama i poznata je kao **zajednička entropija**. To je osnova staklo-tečnost prelaza u Cohen-Grestovoj teoriji. Kada ova zajednička entropija pothlađene tečnosti teži nuli dolazi do staklo-prelaza. Kako ćelije nalik tečnosti i čvrstom stanju ispoljavaju perkolacije karakteristika kao funkcije temperature, očekuje se da će zajednička entropija ispoljavati karakteristično ponašanje šematski prikazano na slici 2.11. Kada frakcija ćelija koje odgovaraju tečnosti opada prema perkolacionom limitu, u toku hlađenja, javlja se nagli pad zajedničke entropije, što ukazuje da to odgovara termodinamičkom prelazu u stanje stakla i da se radi o karakteristici prvog reda. Međutim, ovo ne podržavaju rezultati nijednog eksperimenta. Zbog toga ova teorija zahteva neke dalje prepostavke da bi mogla da opiše eksperimentalne opservacije staklo-prelaza [44].

2.1.2.2. Model konfiguracione entropije

Jedna važna odlika rastopa je velika entropija u poređenju sa matičnim kristalnim stanjem. Veliki deo ove entropije je stečen diskontinualno na tački topljenja. Verovatno je da će ova stečena entropija uglavnom biti konfiguraciona. U teoriji entropije, transport je zamišljen kao posledica lokalnih pregrupisavanja čestica u različite konfiguracije, što vodi poreklo od konfiguracione entropije (Gibbs i DiMarzio) [54, 55, 56]. U toku hlađenja rastopa konfiguraciona entropija se smanjuje i konfiguracione promene zahtevaju učešće sve više i više čestica kako bi došlo do reorganizovanja strukture odnosno prestrukturiranja postaju sve više i više kooperativna. Na suviše niskoj temperaturi konfiguraciona entropija može ići u nulu i u tom slučaju može se očekivati prelaz drugog reda. To rezultira u pojavi *idealnog stakla*. U realnim situacijama, postoji *intervencija* kinetike očvršćavanja kao rezultat dugog vremena relaksacije. Rezultat je taj da se prelaz u staklo opaža i pre nego što konfiguraciona entropija postane nula i staklo zadržava zamrznutu entropiju. Kooperativne promene strukture male grupe od z čestica čine osnovu teorije entropije. Konfiguraciono preuređivanje ili verovatnoća prelaza grupe dati su relacijom [56]:

$$W(T) = A \exp \left[-\frac{z\Delta\mu}{kT} \right] \quad (2.19.)$$

gde je $\Delta\mu$ je potencijalna energija koja ometa preuređivanje i k je Boltzmannova konstanta. Da bi došlo do barem jednog preuređivanja, mora postojati neka minimalna jedinica preuređivanja koja se može označiti sa z . Uzimajući u obzir sve takve klastere koji imaju verovatnoću prelaza različitu od nule, srednja verovatnoća prelaza može se izraziti kao:

$$\bar{W}(\bar{T}) = \bar{A} \exp\left[-\frac{z^* \Delta \mu}{kT}\right] \quad (2.20.)$$

u teoriji, z^* je povezan sa totalnom konfiguracionom entropijom S_c jer je:

$$\frac{S_c^*}{S_c} = \frac{z^*}{N_a} \quad (2.21.)$$

gde je s_c^* entropija minimalne jedinice ili kritične veličine, z^* , N_a je Avogadrov broj. Dalje, relaksaciono vreme je povezano sa η i sa $\bar{W}(T)$ kao:

$$\tau = 1/\bar{W}(T) \quad (2.22.)$$

Adam i Gibbs (AG) [56] su dobili jednačinu za η :

$$\eta = A' \exp\left(\frac{B}{TS_c}\right) \quad (2.23.)$$

gde je $B = N_a s_c^* \Delta \mu / k$. Tako η divergira kada S_c teži nuli i za visoke vrednosti η ($\geq 10^{13}$). Poaz) pothlađena tečnost je kinetički zamrznuta u staklo. Relacija (2.23.) vodi ka definiciji stakla sa nultom konfiguracionom entropijom, idealnog stakla, što predstavlja jedinstveno osnovno stanje strukture. Na $T=T_0$ gde je $S_c=0$, opazio bi se prelaz drugog reda, prema Ehrenfestu, ukoliko se ne uzima u obzir učešće kinetike okarakterisano vrednošću viskoznosti, što dovodi do eksperimentalno detektovanog prelaza na T_g . Dobijeno staklo na T_g zadržava deo konfiguracione entropije kao **zamrznutu entropiju**, što se ogleda u postojanju dugog vremena relaksacije. VTF se može dobiti iz AG relacije na sledeći način:

$$S_c = \int_{T_0}^T \Delta C_p d \ln T \quad (2.24.)$$

gde je $\Delta C_p = C_p(\text{tečnost}) - C_p(\text{idealno staklo}) \approx C_p(\text{tečnost}) - C_p(\text{kristalno stanje})$. Budući da je kod više sistema koji obrazuju stakla pokazano da ΔC_p ispoljava hiperboličnu zavisnost od T , može se uzeti da je $\Delta C_p \sim 1/T$ [44].

$$S_c = \int_{T_0}^T \frac{a}{T} d \ln T = \int_{T_0}^T \frac{a}{T^2} dT = a \frac{(T - T_0)}{TT_0} \quad (2.25.)$$

Nakon zamene ove jednačine u AG jednačinu dobija se :

$$\eta = A' \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right] \quad (2.26.)$$

što je poznata VTF relacija. U gornjoj jednačini D je konstanta:

$$D = \frac{B}{a} = \frac{Ns_c^* \Delta\mu}{ka} \quad (2.27.)$$

I teorija slobodne zapremine i teorija entropije i dalje predstavljaju prvi izbor kada su u pitanju analiziranja bilo kakvih eksperimentalnih istraživanja u nauci o staklu. Ali u obe teorije eksperimentalno detektovani staklo-prelaz se objašnjava kroz uticaj ograničavajućeg faktora - visoke viskoznosti. Zbog toga se podrazumeva da minimum slobodne zapremine ili minimum konfiguracione entropije ostaje zamrznut u staklu na T_g . Bilo je pokušaja da se nađe da li jedna ili obe ove minimalne vrednosti mogu biti smatrane za univerzalne karakteristike staklo-prelaza ili da li su one ekvivalentne.

Entropija rastopa je u potpunosti konfiguraciona u AG teoriji. Na temperaturi topljenja važi $\Delta S_m = \Delta H_m/T_m$. Može se posmatrati da je tendencija opadanja ove veličine determinisana razlikom između toplotnog kapaciteta rastopa i kristalne faze u oblasti pothlađenja. Na T_g zamrznuta entropija, S_c^m je izračunata kao [44]:

$$S_c^m = \Delta S_m - \int_{T_g}^{T_m} \Delta C_p d\ln T \quad (2.28.)$$

Na T_g , $\Delta C_p = C_p(rastopa) - C_p(kristala)$. S_c^m se očekuje da će ostati konstantna do 0 K. Eksperimenti pokazuju da $S_c^m(0)$ zaista značajno niža od S_c^m . Ovo opadanje S_c^m jasno pokazuje da se tu javlja nestanak dela S_c^m koji odgovara vibracionim doprinosima prisutnim u merenoj entropiji. Johari i Goldstein [57, 58] su pokazali da S_c^m , kao i S_c sastoje od doprinosa iz vibracionog spektra koji proizilazi iz strukturnih razlika između kristalnog i neuređenog stanja. Vibracije u neuređenom stanju su više anharmonijske nego u kristalu. Zbog toga je u proračunu konfiguracione entropije potrebno oduzeti vibracione doprinose. Merenja su pokazala da se vibracioni ideo u promenama toplotnih kapaciteta nalazi u intervalu od 15 % do 80%. U staklu su prisutna još druga dva doprinosa entropiji, onaj koji proizilazi iz β relaksacije i onaj koji proizilazi iz visokofrekventnih delova repa α relaksacije.

Dakle, čini se da glavni problem sa raznim zaključcima izvučenim iz AG teorije potiče iz činjenice da je procena konfiguracione entropije na bazi vrednosti ΔC_p pogrešna. Ovo ograničenje se može prikazati i na drugi način. Na primer, u AG relaciji s_c^* se može uzeti kao temperaturno nezavisna kritična entropija, $k\ln 2$ [44]. Na molarnoj osnovi to je jednako $N_A s_c^* = 5.764 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ za sve tečnosti. Tada se može odrediti z^* kao:

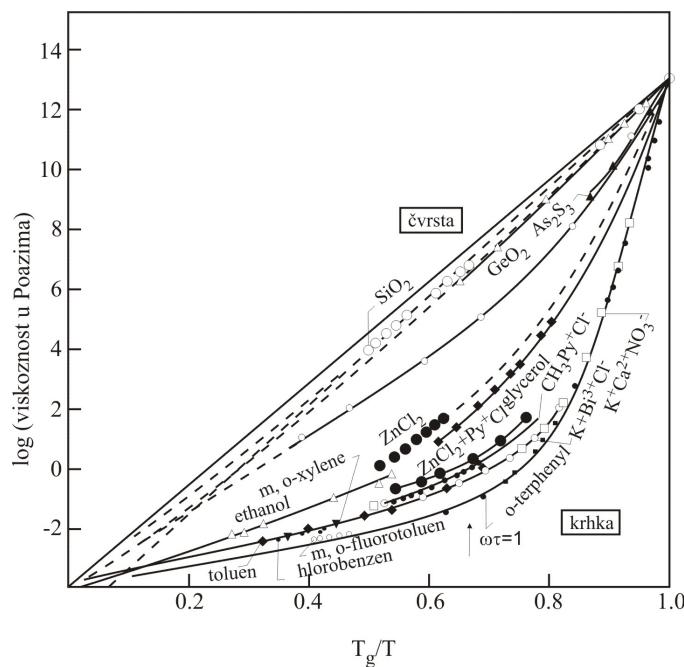
$$\frac{N_A s_c^*}{S_c} = \frac{5.764}{S_c} \quad (2.29.)$$

Ukoliko $s_c^* \Delta \mu / k$ u AG relaciji treba da bude konstantno, tada tečnost koja ispoljava Arrheniusovo ponašanje na visokim temperaturama poseduje konstantnu vrednost S_c – temperaturno nezavisna konfiguraciona entropija, a što nije tačno.

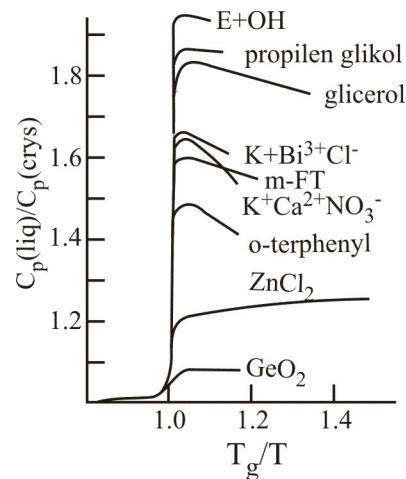
Vrednost zamrznute konfiguracione entropije na T_g je striktno jednaka samo sa $S_c^m(0)$. U vezi sa tim z^* na T_g treba da je jednak $5.764/S_c^m(0)$, a ne $5.764/S_c^m$. Takođe, da bi imalo smisla, trebalo bi da postoji barem jedan molekularni entitet za konfiguraciona preuređivanja, a to bi značilo ograničenu vrednost zamrznute konfiguracione entropije, koja je 5.764 jedinica entropije. Činjenica da je značajan vibracioni doprinos prisutan u ΔS_m , koja ide u nulu samo za 0 K, ima uticaj na definisanje Kauzmannove temperature. Naime, pothlađena tečnost gubi celokupnu konfiguracionu entropiju u hipotetički beskonačno sporo ohlađenom staklu. Entropija stakla bi u tom slučaju bila viša od njene vrednosti kod kristala zbog vibracionih doprinosa. Iznenadne promene nagiba za S trebalo bi i dalje da daju karakteristične odlike Ehrenfestovog prelaza drugog reda u idealnoj situaciji.

2.1.2.3. Tečnosti koje formiraju stakla i pojam krhkosti

Broj radova vezanih za koncept krhkosti danas naglo raste. Sve dinamičke promene koje određuju strukturu rezultujućeg stakla opažaju se u oblasti pothlađenja u blizini T_g . Zbog toga, istraživanje viskoznosti u oblasti pothlađenja, značajno doprinosi razumevanju staklo-prelaza. Takav pristup doveo je do formulisanja novih ideja. Pažljiva analiza $\log \eta$ u funkciji inverzne temperature dovela je do **koncepta krhkosti**. Krhkost predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Zavisnost $\log \eta$ od I/T kod tečnosti može odgovarati linearnoj zavisnosti (Arrheniusovo ponašanje, takva su stakla SiO_2 i GeO_2 i nazivaju se čvrsta stakla) ili ta zavisnost može biti zakrivljena (ne Arrheniusovo ponašanje, takva je većina stakala i nazivaju se krhka stakla) Istorijски, funkcionalna zavisnost $\ln \eta$ od T_g/T je razmatrana od strane Oldekopa [59], a zatim i od Laughlina i Uhlmann [60]. Odstupanje od Arrheniusovog ponašanja je primećeno u oba slučaja. Angell [61, 62] je analizirao ova ponašanja i zaključio je da su ona ista kao i VTF zavisnost sa različitim vrednostima za D , kada se na x-osi uzme T_g/T umesto $I/(T-T_0)$. Angell je predložio klasifikaciju tečnosti bazirano na stepenu odstupanja od linearnosti. Angellov grafik krhkosti je prikazan na slici 2.12.a.



Slika 2.12.a Arrheniusov grafik viskoznosti u funkciji temperature računate u odnosu na T_g [62]



Slika 2.12.b. Odnos toplotnog kapaciteta rastopa u odnosu na kristal u funkciji redukovane temperature [62]

Velika zakriviljenost neposredno iznad staklo-prelaza, u veoma uskom temperaturnom intervalu, ukazuje da viskoznost brzo opada kao i da se struktura stakla, njegova krhkost, naglo kvari. Na slici 2.12. b se vidi da VTF tečnosti ispoljavaju velike promene u toplotnom kapacitetu na temperaturi staklo-prelaza. Zbog toga kod ovih tečnosti se mogu očekivati velike konfiguracione promene tik iznad T_g , što je karakteristika koja se ne primećuje u slučaju tetraedarskih stakala GeO_2 i SiO_2 . Povećana krhkost reprezentuje povećanje zakriviljenosti, a samim tim i niske vrednosti za D . Angell je podelio tečnosti na čvrste, kojima odgovara Arrheniusova zavisnost viskoznosti od temperature i krhke, kojima odgovara VTF (ne Arrheniusova) zavisnost viskoznosti od temperature. Termini *čvrsta* i *krhka* nemaju nikakve veze sa mehaničkom čvrstinom.

Ito i koautori [63] su analizirali različite pristupe napravljene u cilju kvantifikacije krhkosti. Svi ti pristupi su u skladu sa idejom da je krhkost mera brzine strukturnih promena. Jedna kvantifikacija je bazirana na vrednosti T_g/T_K , gde je T_K Kauzmannova temperatura, što je prilično slično kao i T_g/T_0 gde je T_0 VTF temperatura. Nejasnoće u takvim prilazima mogu se ukloniti ukoliko se krhkost redefiniše preko parametara kao što je $m_{1/2}$:

$$m_{1/2} = 2 \left(\frac{T_g}{T_{1/2}} \right) - 1 \quad (2.30.)$$

gde je $T_{1/2}$ temperatura na kojoj je relaksaciono vreme u *log* skali na polovini između svoje vrednosti na T_g ($\sim 10^2$ s) i vrednosti na beskonačnoj temperaturi ($\sim 10^{-14}$ s). $m_{1/2}^c$ iz kalorimetrijskih merenja je definisana kao:

$$m_{1/2}^c = \frac{T_{1/2}}{T_m} \quad (2.31.)$$

gde je $T_{1/2}$ temperatura na kojoj je polovina fuzione entropije, ΔS_m , izgubljena kod pothlađene tečnosti.

Drugi pristup je baziran na činjenici da oblast staklo-prelaza ima različitu širinu za različite tečnosti, kod čvrstih tečnosti je šira, dok je kod krhkih uža. Ova oblast odgovara promenama u relaksacionom vremenu oko 1.5-2.5 redova veličine. Veza između širine ove oblasti $\Delta T_g = T_g' - T_g$ i $m_{1/2}$ data je na slici 2.13.

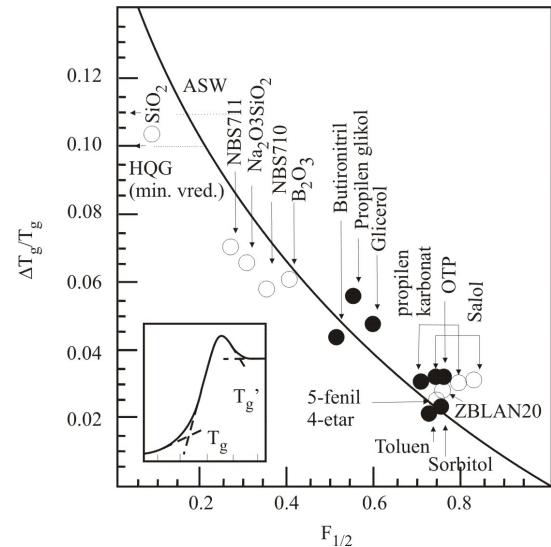
Čvrste tečnosti generalno trpe male ili nemerljive promene C_p prilikom staklo-prelaza za razliku od krhkih tečnosti. Pokazano je da ΔC_p može imati visoku vrednost i može oštro da raste ukoliko su pobuđena stanja povezana sa promenama u ΔS . Krhke tečnosti imaju veliki porast broja konfiguracionih stanja neposredno iznad razmekšavanja.

Prema Angellu rastopi skloni formiranju krhkih stakala mogu imati visoku gustinu minimuma energije neposredno iznad razmekšavanja.

Krhke tečnosti generalno ispoljavaju Vogel-Fulcher-Tamman ili pak Williams-Landel-Ferry [64] ponašanje. Indeks dinamičke krhkosti karakteriše brzinu kojom se dinamičke karakteristike menjaju kako se približava temperaturi razmekšavanja i okarakterisan je relacijom [65]:

$$m = \left[\frac{d \log x}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right]_{T=T_g} \quad (2.32.)$$

gde x može biti viskoznost, relaksaciono vreme ili neki drugi dinamički parametar.



Slika 2.13. Korelacija između $\Delta T_g/T_g$ i $m_{1/2}$ [63]

Termodinamička krhkost uobičajeno se izražava kao odnos ili promena topotnih kapaciteta na temperaturi razmekšavanja ($\frac{C_{p,l}}{C_{p,g}}$ ili $\Delta C_p = C_{p,l} - C_{p,g}$, gde su $C_{p,l}$ i $C_{p,g}$ topotni kapaciteti tečnosti i stakla na temperaturi razmekšavanja, respektivno) ili kao brzina promene viška entropije na T_g skali:

$$m^T = \left. \frac{d(\Delta S(T_g)/\Delta S(T))}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (2.33.)$$

gde $\Delta S(T)$ predstavlja razliku entropije između tečnosti i kristala na temperaturi T . Iako dinamička krhkost pokazuje pozitivnu korelaciju sa termodinamičkom krhkošću za neke organske i neorganske materijale koji obrazuju stakla [66, 67], generalna korelacija između te dve veličine je dosta kontraverzna [68, 69, 70, 71], naročito za polimerne materijale. Iz tog razloga postoji veliki interes da se ispitaju drugi parametri za klasifikaciju temperaturne zavisnosti dinamike stakloformirajućih tečnosti. U tom smislu, aktivaciona energija na T_g može biti odgovarajuća veličina koncepta sadržanog u dinamičkom parametru krhkosti m .

U svetu VFT teorije relaksaciono vreme može se napisati u obliku [72]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.34.)$$

gde je τ_0 relaksaciono vreme na beskonačno visokoj temperaturi. T_0 se naziva VFT divergenciona temperatura, dok je B parametar karakterističan za materijal.

VFT parametri su povezani sa dinamičkim parametrom krhkosti m i energijom aktivacije na T_g sledećim relacijama:

$$m = \frac{B/T_g}{\ln 10 (1 - T_0/T_g)^2} \quad (2.35.)$$

$$E_g = \frac{RB}{(1 - T_0/T_g)^2} \quad (2.36.)$$

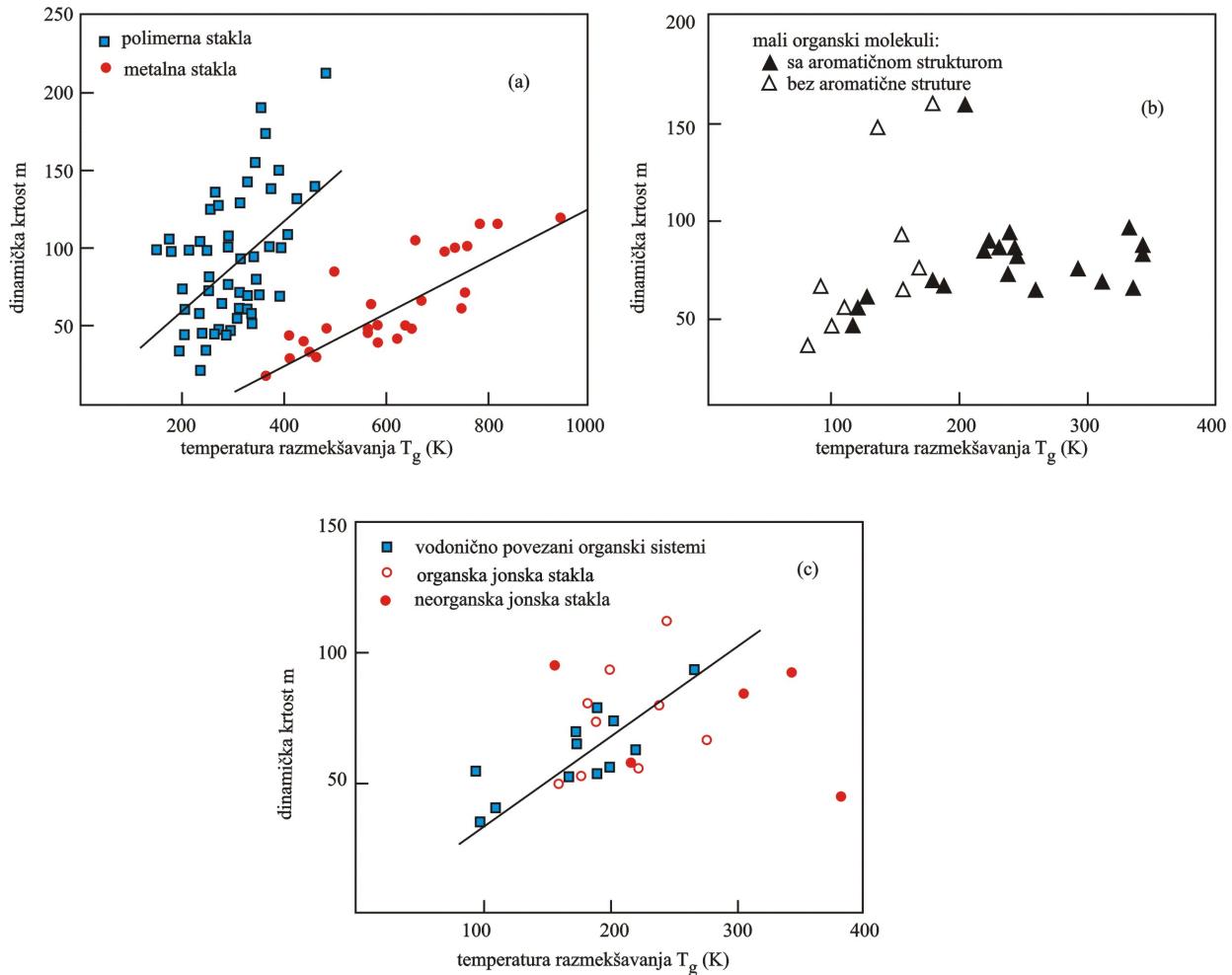
Bez obzira što VTF i WLF teorije daju različite forme za m i E_g , ipak je između njih moguće uspostaviti vezu.

Slike 2.14. i 2.15. [72] prikazuju dinamičku krhkost m u funkciji temperature razmekšavanja za šest klasa materijala koja formiraju staklo: polimeri (1), mali organski molekuli (2), organska jedinjenja sa vodoničnom vezom (3), neorganska stakla (4), jonska stakla (5) i metalna stakla (6). Dinamička krhkost m određena je iz dielektričnih merenja, merenja kvazielastičnog rasejanja svetlosti ili merenja viskoznoelastičnog modula. T_g je

definisana ili kao temperatura na kojoj je $\tau = 100 \text{ s}$ ili $\eta = 10^{12} \text{ Pa s}$. Aktivaciona energija E_g na temperaturi razmekšavanja je računata ili iz svoje veze sa m ili iz VFT parametara prema jednačinama (2.37.) i (2.38.) respektivno:

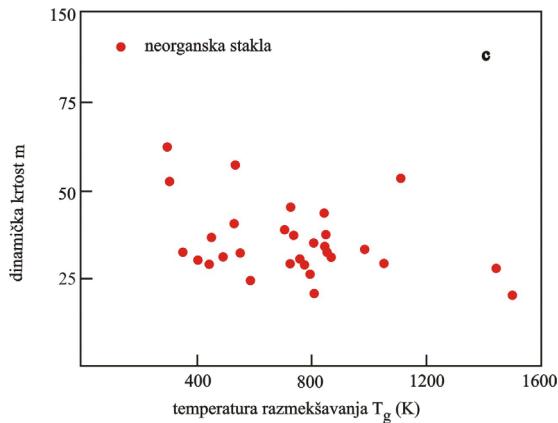
$$E_g = \ln 10 = RT_g m \quad (2.37.)$$

$$E_g = \frac{RBT_g^2}{(T_g - T_\infty)^2} \quad (2.38.)$$



Slika 2.14. Grafik zavisnosti dinamičke krhkosti od temperature razmekšavanja za različite vrste rastopa: a) polimerne i metalne sisteme koji obrazuju stakla, b) male organske molekule, c) vodonično povezane organske i jonske sisteme koji obrazuju stakla

Zavisnost između dinamičke krhkosti m i temperature razmekšavanja T_g za neorganske tečnosti prikazana je na slici 2.15. Uočava se da ne postoji značajna zavisnost između ovih parametara i neorganske tečnosti imaju dinamičku krhkost koja upada u oblast aproksimativno od 16 do 55 u prilično širokom intervalu T_g od sobne temperature do 1500 K.



Slika 2.15. Dinamička krhkost u funkciji temperature razmekšavanja za neorganska stakla

Njihovo ponašanje može biti povezano sa njihovom karakterističnom strukturom i karakteristikama prisutnih veza. Neke njihove strukturne jedinice su simetrične i regularne (tetraedarske mreže) [73], a druge su povezane sa određenim uglovima veza između slojeva i energijama veza koje mogu da dovedu do malog broja različitih minimuma potencijalne energije na hiper površima [73, 74]. Takva struktura i šema prisutnih veza doprinosi njihovom strogom ponašanju u okviru Angellove klasifikacije.

Korelacija između m i T_g podrazumeva da svi sistemi koji obrazuju stakla teže da poseduju aktivacione energije koje rastu sa povećanjem T_g . Pri tome polimeri, metali, organska jedinjenja sa vodoničnim vezama i jonska stakla prate zavisnost $E_g \propto T_g^2$, dok neorganska stakla i mali organski molekuli prate zavisnost $E_g \propto T_g$. Za neorganska stakla utvrđena je zavisnost $E_g(kJ/mol) \approx 0.47T_g(K) + 133$ [72]. Linearna zavisnost E_g i T_g čini da T_g -normalizovana energija aktivacije, sada povezana sa m bude logičan izbor u opisivanju temperaturne zavisnosti dinamike ovih materijala.

U cilju razumevanja krhkosti osnovno je ispitati njenu vezu sa prirodom veza u materijalu. Kako je već pomenuto, krhkost predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Ovi lomovi izazivaju razvoj konfiguracionih prestrukturiranja konstitutivnih entiteta. Ta reorganizovanja postaju laka kada je koheziona interakcija između konstitutivnih entiteta neusmerena. Kohezivna energija kod krhkih tečnosti zahteva veliko učešće neusmerenih komponenti. Strukturalna reorganizovanja i sa njima povezana molekularna kretanja javljaju se kao posledica termičke ekscitacije veza. Prisustvo velike gustine niskoenergetskih pobuđenih stanja (visoka entropija pridružena tim eksitovanim stanjima) dostupnih za termičku ekscitaciju je još jedan faktor koji doprinosi lakin konfiguracionim promenama. Niskoenergetska konfiguraciona stanja mogu se očekivati kao rezultat velikih dužina veza između konstituenata atoma/jona i velika gustina tih stanja proizilazi kada

atomi/joni imaju veliki koordinacioni broj (mnogo više načina da realizuju ekvi-energetska stanja).

Dakle, iz svega izloženog može se zaključiti da dva faktora određuju krhkost. Prvi je neusmerenost komponenti kohezije energije. Kod polarnih kovalentnih tečnosti u pitanju je jonski ideo energije, dok kod Van der Waalsovskih molekularnih tečnosti to je celokupna energija. Drugi faktor je dužina najslabijih veza u materijalu. Rao i koautori [75] su definisali krhkost kao:

$$m = \frac{0.22 - x}{0.22 + x} \quad (2.39.)$$

gde je x dato sa:

$$x = 0.04[(10 - \Delta\chi^2)/d] \quad (2.40.)$$

$\Delta\chi$ je razlika u elektronegativnosti povezanih atoma, a d je dužina veze.

Danas, pored gore navedenih, postoji još čitav niz teorija koje objašnjavaju ovu fundamentalnu karakteristiku stakala, staklo-prelaz: model hemijska veza-rešetka, teorija potencijalne energije površine, model klastera, polimorfizam,...

2.2. Nukleacija

Kada se rastop, zbog jednostavnosti neka je reč o jednokomponentnom materijalu koji obrazuje staklo, sporo haldi ispod temperature topljenja on kristališe. Kristalizacija se sastoji od dva procesa - nukleacije i rasta kristala. Nukleacija je korak u kojem se usled termičkih fluktuacija konstituenti spontano uređuju u male jedinice koji se nazivaju jezgra. Ta jezgra se ponovo spontano rastvaraju dok ne dostignu kritičnu veličinu, a jezgra kritične veličine nazivaju se nukleusi (centri nukleacije). Nukleusi veličine veće ili jednake kritičnoj r_c spontano rastu jer slobodna energija opada za $r > r_c$.

Postoje dve klase nukleacije poznate kao **homogena** i **heterogena nukleacija**. Homogena nukleacija podrazumeva spontano formiranje i postepen rast malih čestica nove faze. Kod heterogene nukleacije polazi se od stranih materijala kao što su čestice nečistoće ili površinski slojevi. Jednostavno rečeno, homogena nukleacija se dešava kada ne dolazi do heterogene nukleacije. Heterogena nukleacija zahteva nižu barijeru za početno formiranje nove faze. Većina nukleacionih procesa u realnosti su heterogene. Homogene nukleacije podrazumevaju prisustvo jednog materijala i predstavljaju suštinsku karakteristiku tog materijala.

Ukoliko ne postoje centri nukleacije, ne može doći ni do rasta kristala i dati materijal može formirati staklo. Čak i kad postoje neki centri nukleacije, ali ne dolazi do rasta kristala,

tako da ekstremno male veličine i male zapremine nove frakcije onemogućavaju njihovu detekciju, onda je u tom slučaju, sa praktične tačke gledišta, opet reč o staklu.

Klasična teorija nukleacije odnosi se na proces homogene nukleacije gde se centri nukleacije formiraju sa jednakom verovatnoćom tokom formiranja čvrstog stanja iz rastopa. Ti centri su ekstremno mali i, barem za slučaj homogene nukleacije, uglavnom se ne mogu direktno detektovati. Koncentracija im se određuje preko kompleksnih eksperimenata koji podrazumevaju izotermalni topotni tretman na temperaturi nukleacije, kaljenje uzorka sa zamrznutim centrima i na kraju ponovno zagrevanje do temperature na kojoj oni mogu da rastu do veličine pogodne za analizu. S obzirom da je pretpostavka da ne dolazi do promene u koncentraciji centara u toku kaljenja ili u toku rasta kristala dosta diskutabilna, ove eksperimentalne rezultate treba prihvatići sa odgovarajućom greškom. Brzina nukleacije I (broj centara nukleacije u jedinici zapremine u jedinici vremena) se tada određuje tako što se koncentracija centara podeli ukupnim vremenom izotermalnog tretmana na temperaturi nukleacije. U osnovi mnogobrojnih pristupa problemu nukleacije jeste da svi polaze od formiranja sfernih centara. Dve barijere se javljaju prilikom formiranja centara [76]. Prva je termodinamička barijera koja podrazumeva promene slobodne energije kada se formiraju centri nukleacije. Druga je kinetička barijera koja je rezultat zahteva da masa bude pomerena ili preuređena u prostoru, kako bi se omogućio rast uređene strukture (kristala) iz neuredene tečnosti. Proces se može opisati relacijom:

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D)/kT] \quad (2.41.)$$

gde je A konstanta, W^* i ΔG_D su termodinamička i kinetička barijera slobodne energije za nukleaciju, k je Boltzmannova konstanta, a T je apsolutna temperatura. U ovom slučaju W^* je rad potreban da se formira nukleus kritične veličine, odnosno, ono koje će rasti umesto ponovnog rastvaranja u rastop. Predeksponencijalni koeficijent je dat sa:

$$A = 2n_v V^{1/3} (kT/h)(\gamma/kT)^{1/2} \quad (2.42.)$$

gde je n_v je broj jedinica kristalizacione komponente po jediničnoj zapremini rastopa, V je zapremina po iskristalisanoj jedinici, γ je kristal-rastop međupovršinska slobodna energija po jedinici površine i h je Planckova konstanta. Prema Jamesu [77] A je u osnovi konstanta u oblasti temperatura u kojem se meri nukleacija i u dobroj aproksimaciji može se izraziti kao:

$$A = n_v (kT/h) \quad (2.43.)$$

Formiranje nukleusa ustvari uključuje dve promene u energiji sistema, što čini termodinamičku barijeru. Prvo, formiranje kristalnog uređenja snižava slobodnu energiju, s

obzirom da kristal ima nižu slobodnu energiju od rastopa. To opadanje slobodne energije se suprostavlja porastu površinske energije u toku formiranja nove dodirne površine između različitih struktura. Promena energije, W , za sferu radiusa r je data sa [76]:

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.44.)$$

pri čemu prvi član reprezentuje veličina promene slobodne energije (ΔG_v je veličina promene slobodne energije po jedinici zapremine), a drugi član reprezentuje promene površinske energije. Kako je ΔG_v negativno za temperature ispod temperature topljenja kristala, članovi imaju suprotne znake. Budući da su nukleusi mali, član površinske energije će dominirati za veoma male vrednosti r , W će rasti sa porastom r i nukleusi će postati nestabilni. Ukoliko nukleusi prežive da porastu do dovoljno velike veličine, prvi član će postati veći od drugog, W će početi da opada sa porastom veličine nukleusa i centar kristalizacije će postati stabilan. Ukoliko se uradi izvod W u odnosu na r i izjednači se sa nulom, može se odrediti vrednost r pri kojoj nukleus postaje stabilan:

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0 \quad (2.45.)$$

Ova vrednost r , koja je poznata kao **kritična vrednost radijusa**, r^* , je data sa:

$$r^* = -2\gamma/\Delta G_v \quad (2.46.)$$

Tada se za kritičnu vrednost W^* dobija:

$$W^* = 16\pi\gamma^3/3\Delta G_v^2 \quad (2.47.)$$

Ukoliko se promena slobodna energija izrazi po molu, ΔG , a ne po jediničnoj zapremini, tada se može uvesti zamena:

$$\Delta G = V_m \Delta G_v \quad (2.48.)$$

i gornja relacija postaje:

$$W^* = 16\pi\gamma^3 V_m^2 / 3\Delta G^2 \quad (2.49.)$$

gde je V_m molarna zapremina kristalne faze i ΔG je slobodna energija po molu kristalizacije.

Vrednost ΔG , može se odrediti preko relacije [76]

$$\Delta G = -\Delta H_f(T_m - T)/T_m \quad (2.50.)$$

gde je ΔH_f toplota topljenja. Može se pisati i:

$$\Delta G_v = -\Delta H_f(T_m - T)/V_m T_m \quad (2.51.)$$

Takođe ΔG se može napisati i u obliku:

$$\Delta G = -\Delta H_f(T_m - T)T/T_m^2 \quad (2.52.)$$

Budući da su ove jednačine primenjuju samo za mala pothlađenja, to jest kada je $T_m - T$ malo, koji će oblik ovih relacija biti korišćen nije od bitnog značaja. Greške nastale njihovom primenom rastu kako raste i stepen pothlađenja.

Kada je reč o kinetičkoj barijeri za nukleaciju, ΔG_D , ona se može analizirati u odnosu na efektivni difuzioni koeficijent D koji je dat kao [76]:

$$D = (kT\lambda^2/h)\exp(-G_D/kT) \quad (2.53.)$$

gde je λ rastojanje atomskih skokova. U mnogim slučajevima, može se uzeti da je D povezano sa viskoznošću η , preko Stokes-Einsteinove relacije (analogno relaciji (2.17.)):

$$D = kT/3\pi\lambda\eta \quad (2.54.)$$

Zamenom prethodne dve relacije (2.53.) i (2.54.) u relaciju (2.41.) dobija se :

$$I = (Ah/3\pi\lambda^3\eta)\exp(-W^*/kT) \quad (2.55.)$$

Ako se još zameni i uprošćeni izraz za A , relacija se može napisati u obliku:

$$I = (n_v kT/3\pi\lambda^3\eta)\exp(-W^*/kT) \quad (2.56.)$$

James [77] je ukazao da jednačina slična jednačini (2.41.) može biti korišćena i u slučaju heterogene nukleacije na ravnom supstratu. U tom slučaju:

$$I_{het} = A_{het}[-(W_{het}^* + \Delta G_d)/kT] \quad (2.57.)$$

gde je W_{het}^* funkcija ugla kontakta između kristalnog nukleusa i substrata. A_{het} je dato kao:

$$A_{het} = n_s(kT/h) \quad (2.58.)$$

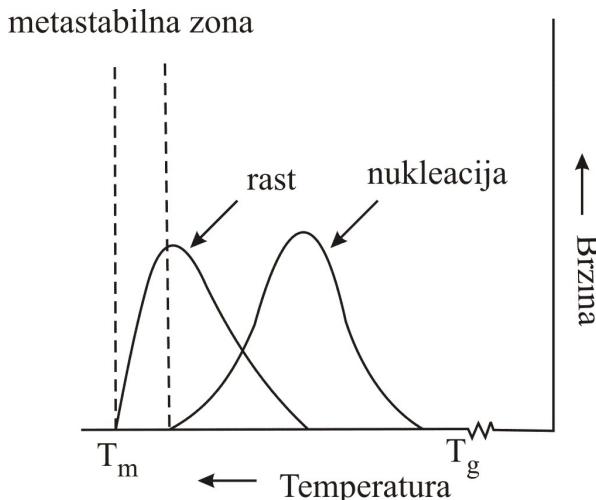
pri čemu n_s označava broj jedinica rastopa koji su u kontaktu sa supstratom po jediničnoj površini. Tako da se brzina heterogene nukleacije može napisati u obliku:

$$I_{het} = n_s(kT/h)[-(W_{het}^* + \Delta G_d)/kT] \quad (2.59.)$$

Iz ove relacije moguće je predvideti oblik krive brzine nukleacije I u funkciji temperature. S obzirom da se stakla uobičajeno formiraju u toku hlađenja rastopa inicijalno održavanog na temperaturi iznad T_m , diskusija uticaja temperature na nukleaciju tradicionalno prati isti smer od više ka nižoj temperaturi. Ovaj proces prikazan je na slici 2.16.

Dokle god se rastop drži na temperaturi iznad T_m neće se javiti nikakva tendencija ka formiranju centara nukleacije. Ukoliko se temperatura spušta ispod T_m promene slobodne energije sistema su takve da nukleusi mogu postati stabilni. Ako je temperatura bliska T_m vrednost ΔG_v je veoma mala. Tome odgovara da je kritični radijus za stabilne nukleuse velik. Budući da je verovatnoća za formiranje stabilnih nukleusa velikih dimenzija veoma mala, rastop će ostati bez nukleusa iako je temperatura ispod T_m . Ukoliko temperatura i dalje opada ΔG_v će rasti i smanjivaće se vrednost kritičnog radijusa. Eventualni kritični radijusi postaće

toliko mali (uobičajeno je nekoliko desetina nanometara) tako da je verovatnoća formiranja nukleusa dovoljno velika i nukleusi će se formirati u takvoj kvantitativnoj meri da ih je moguće detektovati. Budući da se određen stepen pothlađenja (koji može biti mali, svega neki mali deo stepena, ili veliki, nekoliko stotina stepeni) mora dostići pre nego što kritični radijus opadne do tačke kada se u rastopu formiraju količine nukleusa dovoljne za detekciju, postoji metastabilna zona pothlađenja (slika 2.16.).



Slika 2.16. Uticaj temperature na brzinu nukleacije i kristalni rast za rastope koji formiraju stakla

termodinamička barijera će opadati sa opadanjem temperature, dozvoljavajući nukleusima da se formiraju u sve većoj meri. Ukoliko je viskoznost rastopa mala, postojaće mala kinetička opstrukcija formiranju nukleusa i brzina nukleacije će rasti brzo sa opadanjem temperature i porastom ΔG_v . Ne sme se zaboraviti da je i viskoznost veoma zavisna od temperature, tako da će kinetička barijera takođe naglo rasti sa opadanjem temperature. Kako raste kinetička barijera, ona će na kraju izazvati da brzina nukleacije počne da se smanjuje sve dok na kraju praktično ne padne na nulu. Promene brzine nukleacije izazvane kroz promene termodinamičke i kinetičke barijere, rezultiraće maksimumom na grafiku temperaturne zavisnosti brzine nukleacije.

Kad temperatura hlađenja padne ispod donje granice metastabilne zone,

2.3. Kristalni rast

U stručnoj literaturi se može naći veliki broj jednačina koje opisuju rast kristala. Mnoge od ovih jednačina odgovaraju specifičnim modelima za različite mehanizme rasta kristala. Ipak, jednostavan univerzalan model se može dobiti analizom sličnih argumenata onima koji su korišćeni za diskusiju o brzini nukleacije. U tom slučaju, opšta jednačina za brzinu rasta kristala, U , data je izrazom [76]:

$$U = a_0 v \exp(-\Delta E/kT) [1 - \exp(\Delta G/kT)] \quad (2.60.)$$

gde je a_0 međuatomsko rastojanje, v je vibraciona frekvencija, a ΔE i ΔG su kinetička i termodinamička barijera za rast kristala. Ako se u obzir uzmu ista razmatranja kao za brzinu nukleacije i uvrste jednačine (2.53.) i (2.54.) za opisivanje difuzije, dobija se izraz:

$$U = \left(\frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta} \right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \right] \quad (2.61.)$$

Dalje smene u jednačinama (2.50.) ili (2.52.) dovode do zamene ΔG sa ΔH_f u jednačini (2.61.).

Temperaturska zavisnost brzine rasta kristala, koja je izražena jednačinom (2.61.), vrlo je slična onoj za brzinu nukleacije, kako je i prikazano na slici 2.16. Osnovna razlika leži u odsustvu metastabilne zone kod rasta kristala. Budući da se rast može dešavati na bilo kojoj temperaturi ispod T_m , dokle god postoji raspoloživi centar nukleacije i da se taj centar ne mora formirati za vreme hlađenja, brzina rasta kristala, koja se može detektovati, može se javiti na bilo kojoj temperaturi ispod T_m . Kristalizacioni centri koji su uključeni u proces čak ne moraju da imaju isti sastav kao i kristal koji raste, što je često slučaj kod heterogene nukleacije, posebno na površinama. Ako je viskoznost niska, brzina rasta će biti određena termodinamičkim veličinama i težiće da bude visoka. Kako temperatura opada, viskoznost će rapidno rasti, usporavajući i eventualno zaustavljajući rast kristala. Rezultujuća kriva zavisnosti U od temperature će imati maksimum i eventualno opadati do nule na nižim temperaturama [76].

2.3.1. Opšte kinetičko razmatranje formiranja stakla

Formiranje stakla podrazumeva hlađenje rastopa na taj način da se predupredi značajno formiranje kristala. Modeli nukleacije i rasta kristala koji su prethodno razmatrani posmatraju nukleaciju i rast kristala kao odvojene procese. Realno, nukleacija i rast kristala se dešavaju

simultano za vreme hlađenja rastopa, sa brzinama koje se kontinualno menjaju sa opadanjem temperature. Stoga, pragmatično razmatranje procesa formiranja stakla mora uzimati u obzir i interakciju između ovih procesa. U tom slučaju može se deafinisati zapreminski ideo kristala u uzorku X_c/V , gde je X_c zapremina kristala, a V zapremina uzorka, sledećim izrazom [76]:

$$\frac{X_c}{V} = 1 - \exp \left[- \int_0^t I_v \left(\int_{t'}^t U d\tau \right)^3 dt' \right] \quad (2.62.)$$

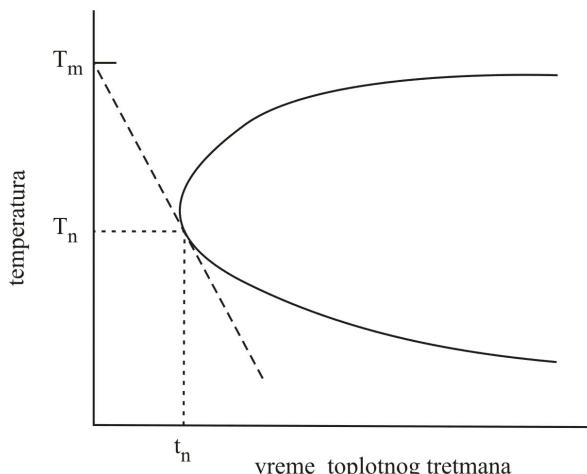
Gde je I_v brzina nukleacije po jedinici zapremine, a U je brzina linearog rasta kristala. Za vreme rasta kristala i I_v i U će biti vremenski promenljivi usled svoje temperaturske zavisnosti.

Pod izotermalnim uslovima, jednačina (2.62.) se može uprostiti u oblik [76]:

$$\frac{X_c}{V} = 1 - \exp \left(- \frac{\pi}{3} I_v U^3 t^4 \right) \quad (2.63.)$$

gde je t vreme u kojem je uzorak držan na eksperimentalnoj temperaturi. Ako su I_v i U poznati na datoј temperaturi, može se izračunati vreme potrebno za formiranje određenog zapreminskog udela kristala. Dalje, ako su ove veličine poznate u funkciji od temperature, mogu se proračunati krive u temperatura/vreme prostoru koje odgovaraju specifičnim

vrednostima X_c/V . Ova kriva je poznata pod imenom vremensko-temperaturska-transformacija („*Time-Temperature-Transformation*“ eng.) ili TTT kriva. Kao rezultat međuuticaja između termodinamičkih i kinetičkih faktora i za nukleaciju i za rast kristala, ova kriva će imati opšti oblik koji je prikazan na slici 2.17 [78, 79]. Kako se I_v i U približavaju nuli i kako se temperatura približava T_m , vreme potrebno da se formira određeni zapreminski ideo kristala će težiti u beskonačno. Na veoma niskim temperaturama I_v i U će takođe težiti nuli zbog veoma visoke viskoznosti rastopa;



Slika 2.17. Vremensko-temperatursko-transformacijska kriva formiranja stakla iz rastopa

takođe u ovoj oblasti vreme potrebno da se formira određeni zapreminski ideo kristala će težiti u beskonačno. Najnepovoljniji uslovi za formiranje stakla odgovaraju temperaturi T_n , na špicu (nosu) krive, gde je vreme t_n minimalno na celoj krivoj.

Sve kombinacije vremena i temperature termičkih režima koje se nalaze levo od prikazane krive vodiće formiranju uzoraka sa manjim zapreminskim udelom kristala od specificiranog, dok će bilo koja kombinacija vreme-temperatura sa desne strane krive dovesti do formiranja uzorka sa većim zapreminskim udelom kristala [76]. Ako se definiše klasa uzoraka koji sadrže manje od neke granične vrednosti zapreinskog udela kristala u staklu (obično 1 ppm, ili 10^{-6}), na osnovu prethodnih razmatranja, poznati su i eksperimentalni uslovi koji moraju biti zadovoljeni za formiranje stakla određenog materijala. Kritična brzina hlađenja, odnosno minimalna brzina hlađenja potrebna za formiranje stakla, može se dobiti iz nagiba tangente na krivu, uz definisanje početnih uslova kao temperature T_m u trenutku vremena $t=0$. (Budući da se kristalizacija ne može dešavati na temperaturama iznad T_m , trenutak kada rastop koji se hlađi dostigne temperaturu T_m je zapravo trenutak kada eksperiment efektivno počinje). Ova kritična brzina hlađenja ($dT/dt)_c$, data je izrazom [76]:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{(T_m - T_n)}{t_n} \quad (2.64.)$$

Iz veličine t_n može se izračunati i takozvana maksimalna, ili kritična debљina stakla L_c , koja se može dobiti:

$$L_c \approx \sqrt{(D_T t_n)} \quad (2.65.)$$

gde je D_T termička difuzivnost i definiše se kao količnik termičke provodljivosti i zapreinskog toplotnog kapaciteta i predstavlja meru termičke inertnosti sistema [80].

Ako se primeni kriterijum da uzorak treba da bude staklo, potrebna kritična brzina hlađenja će se očigledno promeniti. Budući da će TTT krive za veće vrednosti X_c/X biti desno od krive prikazane na slici 2.17, kritična brzina hlađenja će opadati sa povećanjem dozvoljenog zapreinskog udela kristala u uzorku. Ovaj zapreinski ideo je često vrlo proizvoljan, budući da je malo uzoraka ispitano u smislu nivoa potrebnog da bi se detektovale razlike između uzorka koji ima 1 ppm zapreinskog udela kristala i onog koji, primera radi, ima 100 ppm zapreinskog udela kristala. Udeo kristala koji je prihvativ za prozorska stakla je različit od onog koji je prihvativ za optička vlakna, sočiva ili pokrovno staklo displeja. Jasno je i da lokacija kristala u uzorku, kao i njihova raspodela po veličini, utiču na mogućnost njihove detekcije. Jedan veliki kristal na površini uzorka predstavlja potpuno drugu situaciju od one u kojoj postoji isti zapreinski ideo veoma malih ravnomerno raspoređenih kristala po čitavoj zapremini uzorka. Kao posledica, TTT dijagram se pre treba smatrati modelom koji pomaže razumevanju procesa formiranja stakla, nego pravim eksperimentalnim alatom. U ovom trenutku, TTT dijagrami se mogu naći za veoma mali broj materijala.

Iako TTT dijagrami nisu u širokoj upotrebi, opšti kinetički pristup obezbeđuje značajne informacije o kriterijumima za formiranje stakla. Kao prvo, ovaj pristup preusmerava

razmatranja o tome zašto neki rastopi lako formiraju stakla a neki ne, na razmatranja uslova koji su potrebni da budu ispunjeni da bi rastop formirao staklo u procesu hlađenja. Ovaj koncept kritične brzine hlađenja dovodi da jednostavnog pitanja: *Koliko brzo se uzorak mora hladiti da bi formirao staklo?*. Sada se može uoptrebiti ovaj pristup za razmatranje koji faktori će dovoditi do malih kritičnih brzina hlađenja i kako su ti faktori povezani sa konceptom koji je prvobitno izведен na osnovu strukture i veza u rastopu.

Viskoznost rastopa je značajan faktor u procesu formiranja stakla. Kinetička barijera kristalizaciji će biti vrlo velika ako je viskoznost rastopa velika na T_n . Visoka viskoznost na T_n može biti rezultat ili visoke viskoznosti na temperaturi topljenja, kao što je recimo slučaj sa silicijumskim, boro-oksidnim i mnogim drugim oksidnim staklima [76], ili posledica veoma skokovite viskozno-temperaturske krive, takve da viskoznost dostiže visku vrednosti u T_n iako ima nisku vrednost u T_m . U potonju kategoriju spadaju organske supstance koje se mogu dobiti u formi stakla, kao i mnoge novije vrste stakla iz neoksidnih sistema, kao što su na primer fluoridna stakla i halidna stakla uopšte [76]. Generalno, kompleksni rastopi koji sadrže veliki broj strukturnih jedinica, koji su tipični za rastope kristala sa mrežnim strukturama, imaju visoku viskoznost na temperaturi topljenja. Budući da su mrežne strukture uobičajne za silikate, borate, germanate i druge okside sa niskim koordinacionim brojem za glavni katjon, strukturni model Zachariasena [81] daje dobru procenu da su ovi materijali pogodni za dobijanje u formi stakla. U mnogim slučajevima niska temperatura T_m uzrokuje kombinaciju visoke viskoznosti na T_m i skokovite promene viskoznosti sa temperaturom čime se, u nekim slučajevima, može objasniti pojava da se formiranje stakla dominantno dešava u oblastima eutektičkih tačaka kod binarnih i ternarnih sistema.

Rastopi koji imaju visoku barijeru za nukleaciju takođe ispoljavaju dobru tendenciju ka formiranju stakla. Ovi materijali tipično imaju visoku kristal-rastop površinsku energiju i veliku energiju topljenja. Usporavanje rasta kristala usled drugih faktora osim visoke viskoznosti, takođe poboljšava sposobnost formiranja stakla. Kompleksne strukture u rastopu očigledno sprečavaju prestrukturiranje rastopa u uređenu kristalnu strukturu. Dovoljan stepen kompleksnosti se u nekim rastopima javlja prirodno, dok se kod drugih može dostići tzv. *kitchen sink* metodom [76], odnosno korišćenjem mnogo različitih elemenata u sastavu, tako da se otežava raspoređivanje jona na mesta pogodna za rast kristala. Ovaj princip se uobičajeno koristi kod mnogih komercijalnih tehnologija za dobijanje stakla i delom objašnjava kompleksne sastave mnogih stakala u širokoj upotrebi.

Spoljašnji uslovi takođe mogu uticati na proces formiranja stakla. S obzirom da rast kristala na heterogenim kristalnim centrima ne zahteva formiranje homogenih centara, rastop koji ne sadrži potencijane heterogene centre može se lakše hladiti radi formiranja stakla, nego rastop koji ima visoku koncentraciju ovakvih centara. Eliminacija heterogenih kristalizacionih

centara sprečava rast kristala u oblasti metastabilne nukleacije, budući da neće postojati kristalizacioni centri u toj oblasti. Uklanjanje ovih kristalizacionih centara u većoj meri može se postići obezbeđivanjem visokih vrednosti topotnih flukseva u punjenjima, pregrevanjem rastopa, eliminacijom nečistoća visoko otpornih na temperaturu i minimiziranjem kontakta sa zidovima suda. Iako se prva tri uslova mogu jednostavno ispuniti promenama u sastavu ili procesu, dobijanje stakla topljenjem bez postojanja suda je uslov koji je teško ispuniti. Tehnike otapanja bez suda idu od ispitivanja u uslovima mikrogravitacije u spejs šatlovima i za vreme trajanja slobodnog pada, do različitih uslova levitacije rastopa, i upotrebe brzih metoda hlađenja kao što je plazmeno raspršivanje u kojima rastop praktično nikada nije u kontaktu sa sudom [76].

2.4. Kinetika kristalizacionih procesa

2.4.1. Johnson-Mehl-Avrami relacija

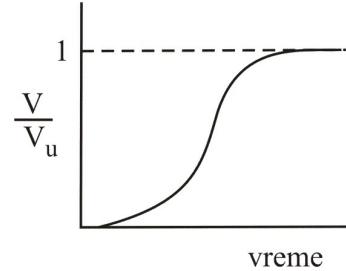
Za mnoge transformacije čvrstog stanja, uključujući kristalizaciju stakala, brzina transformacije je suviše mala da se može pratiti u toku vremena. Razvoj ovih transformacija može se opisati preko Johnson-Mehl-Avrami jednačine.

2.4.1.1. Johnson-Mehl relacija

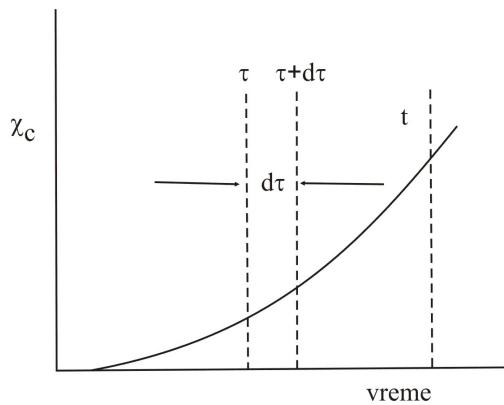
Za mnoge transformacije kada se transformisana zapremina (novoformirana faza) predstavlja kao funkcija vremena dobija se grafik kao na slici 2.18. [82]

Stepen transformisane zapremina može se odrediti merenjem latentne topline kalorimetrom ili korišćenjem diferencijalne termičke analize, ili merenjem promena zapremine pomoću dilatometra, kao i praćenjem formiranja nove faze upotrebom difrakcije X-zraka. Proces uključuje nukleaciju nove faze praćenu njenim rastom. Rast se nastavlja sve dok se celokupan uzorak ne transformiše. Procesi nukleacije i rasta moraju biti veoma spori kako bi se njihov progres mogao pratiti u vremenu.

Johnson-Mehlova [83] jednačina opisuje oblik krive sa slike 2.18., za slučaj kada je brzina nukleacije konstantna u vremenu i kada je brzina radijalnog rasta transformisanih čestica konstantna.



Slika 2.18. Vremenska zavisnost transformisane zapremine



Slika 2.19. Transformacija koja se odvija preko nukleacije praćena rastom nukleusa

formiranih za vreme između τ i $\tau+dt$, a τ proizvoljno odabrani trenutak vremena tako da se unutar intervala vremena između τ i $\tau+dt$ posmatra broj formiranih kristalnih centara.

Uzimajući da je brzina nukleacije I konstantna i da radijus čestica raste linearno sa vremenom sa konstantnom brzinom v , tako da je radijus $R = (t - \tau)v$, tada je [82]:

$$d\chi_c = \frac{4}{3}\pi[v(t - \tau)]^3 I d\tau \quad (2.66.)$$

Odatle sledi:

$$\chi_c = \frac{4}{3}\pi v^3 I \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \quad (2.67.)$$

Nakon integraljenja dolazi se do relacije:

$$\chi_c = \frac{\pi}{3} v^3 I t^4 \quad (2.68.)$$

Na slici 2.19. prikazana je transformacija koja se odvija preko nukleacije praćena rastom nukleusa.

U formuli (2.68.), zapremina iskristalisane frakcije postaje beskonačna sa vremenom. Rast nove faze može se odvijati samo na osnovu netransformisane zapremine. U cilju normiranja transformisane zapremine, množi se član $d\chi_c$ sa zapreminom neiskristalisane frakcije:

$$d\chi = (1 - \chi)d\chi_c \quad (2.69.)$$

Tako da je:

$$\chi = 1 - \exp(-\chi_c) \quad (2.70.)$$

Zamenjujući vrednost za χ_c (relacija (2.68.)), dobija se zapremina transformisane frakcije kao funkcija vremena:

$$\chi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}v^3It^4\right) \quad (2.71.)$$

Zapremina transformisane frakcije raste sa t^4 za mala vremena i saturira kao $\chi=1$ za dugačko vreme, kako je to ilustrovano na slici 2.18.

2.4.1.2. Johnson-Mehl-Avrami relacija

Avrami [84] je modifikovao jednačinu Johnson-Mehl, za slučaj kada u početnom trenutku postoji fiksni broj N_0 centara nukleacije po jediničnoj zapremini. On se tokom vremena smanjuje, tako da brzina nukleacije opada sa vremenom:

$$N = N_0 \exp(-vt) \quad (2.72.)$$

gde je v vremenska konstanta. Brzina nukleacije I je:

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 v \exp(-vt) = Nv \quad (2.73.)$$

Kada se izraz za brzinu nukleacije za vreme τ uvrsti u izraz za brzinu transformacije, dobija se:

$$-d(1 - \chi) = \frac{4}{3}\pi v^3 \int_0^t I(\tau)(t - \tau)^3 d\tau \quad (2.74.)$$

Nakon integraljenja dolazi se do relacije:

$$\chi = 1 - \exp\left[-\frac{8\pi N_0 v^3}{v^3} \left\{ \exp(-vt) - 1 + vt - \frac{v^2 t^2}{2} + \frac{v^3 t^3}{6} \right\}\right] \quad (2.75.)$$

Za male vrednosti v , broj događaja nukleacije može se aproksimativno napisati u obliku:

$$N \approx N_0(1 - vt) \quad (2.76.)$$

Tako da je brzina nukleacije:

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 v \quad (2.77.)$$

i ona je konstantna kako su Johnson i Mehl prepostavili. Za malo v , eksponent u jednačini (2.75.) može se napisati kao:

$$\exp(-vt) = 1 - vt + \frac{v^2 t^2}{2} - \frac{v^3 t^3}{6} + \frac{v^4 t^4}{24} - \dots \quad (2.78.)$$

Ukoliko se ovaj razvoj uvrsti u izraz (2.75.), lako se može zapaziti da je preostali član u zagradi proporcionalan sa t^4 , te koristeći i izraz (2.77.) sledi:

$$\chi = 1 - \exp\left[-\frac{8\pi N_0 v^3}{v^3}\left(\frac{v^4 t^4}{24}\right)\right] = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I v^3 t^4\right) \quad (2.79.)$$

što je ustvari rezultat Johnson-Mehla (relacija (2.71.)).

Za velike vrednosti v , broj centara nukleacije opada brzo, tako da član t^3 u zagradi izraza (2.75.) dominira [82]:

$$\chi = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_0 v^3 t^3\right) \quad (2.80.)$$

Za neku među vrednost veličine v , eksponent će biti između 3 i 4.

Uopšteno, jednačina napisana u obliku (JMA relacija):

$$\chi = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2.81.)$$

može se primeniti na eksperimentalne podatke. Parametar n je poznat kao Avrami eksponent. Vremenska konstanta k zavisi i od brzine nukleacije i od brzine rasta.

Urađene su analize za polimorfne fazne transformacije koje se odigravaju pri različitim brzinama nukleacije, geometrijama i brzinama rasta [82]. Odgovarajući Avrami eksponenti su dati u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Vrednosti Avrami eksponenata i procesi koji im odgovaraju

Proces	Avrami eksponent
Konstantna brzina nukleacije	4
Opadajuća brzina nukleacije	3-4
Nukleacija na granicama zrna	1
Nukleacija na dislokacijama	2/3
Konstantna brzina nukleacije sa difuzno kontrolisanim rastom	2.5

Podaci o tome kakva se nukleacija odigrava u uzorcima mogu se dobiti fitovanjem eksperimentalnih podataka i određivanjem vrednosti Avrami eksponenta iz tih fitova. U nekim slučajevima, kada se uzorci pogodni za posmatranje pod mikroskopom, bolja informacija o tome kakva se nukleacija odigrava može se dobiti posmatranjem uzorka pod mikroskopom nakon odgovarajućih termičkih tretmana.

2.4.1.3. Modeli analiza kristalizacionih procesa zasnovani na temperaturi pika kristalizacije

JMA relacija, iako izvedena pod izotermnim uslovima, uobičajeno se koristi u analizi procesa kristalizacije ostvarenih i pod neizotermnim uslovima.

Kod neizoternskih metoda temperatura T je funkcija vremena i ona se kontroliše od strane eksperimentatora, pomoću različitih temperaturnih programa. Prepostavlja se da je brzina grejanja konstantna u toku merenja. Relacija između temperature uzorka i brzine grejanja β data je sa:

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.82.)$$

gde je T_0 početna temperatura.

Izraz za brzinu kristalizacije dobija se kada se relacija (2.81.) diferencira po vremenu, uz uslov da je brzina reakcije konstantna:

$$\chi = n(kt)^{n-1} (k + k t)(1 - \chi) \quad (2.83.)$$

Izvod od k dat je izrazom:

$$k = \left(\frac{dk}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = (\beta E / RT^2) k \quad (2.84.)$$

tako da relacija (2.83.) dobija oblik:

$$\chi = nk^n t^{n-1} (1 + at)(1 - \chi) \quad (2.85.)$$

$$\text{gde je } a = (\beta E / RT^2)$$

Polazeći od prepostavke da je $E / RT^2 \ll 1$ dobija se:

$$\chi = Ank(1 - \chi) \quad (2.86.)$$

$$\text{gde je } A = [-\ln(1 - \chi)]^{n-1/n}$$

Kissinger je pokazao da se za reakcije prvog reda, $n = 1$, dobija linearna zavisnost između $\ln \beta / T_p^2$ i $1/T_p$, pri čemu je T_p temperatura pika kristalizacije [85].

Diferenciranjem jednačine (2.86.) po vremenu i izjednačavanjem drugog izvoda sa nulom, uz pretpostavku da je A konstantno u blizini pika kristalizacije [86] dobija se:

$$\ddot{\chi} = Ank(1 - \chi) \left(\frac{\beta E}{RT^2} - Ank \right) = 0 \quad (2.87.)$$

Odnosno:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = C \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad (2.88.)$$

gde je $C = (ARnk_0 / E)$.

Logaritmovanjem jednačine (2.88.) konačno se dobija:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = Const. - \frac{E}{RT_p} \quad (2.89.)$$

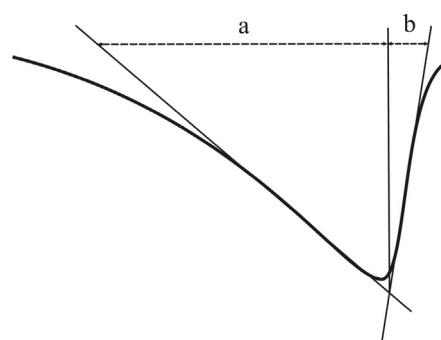
Kasnije je isti autor razmatrao i slučajeve kada je $n \neq 1$ [87] i uz izvesne aproksimacije je dobio isti izraz kao i u slučaju reakcija prvog reda.

Kissinger je definisao i postupak za određivanje reda reakcije iz asimetrije pika što je šematski prikazano na slici 2.20. Zavisnost između asimetrije pika $B = a/b$ i reda reakcije data je izrazom [87]:

$$n = 1.26B^{1/2} \quad (2.90.)$$

Ova metoda uzima samo jednu tačku na krivoj za analizu podataka, međutim za red reakcije različit od jedan i uz činjenicu da se χ_m , količina iskristalisane supstance za T_p menja sa promenom brzine zagrevanja, Kissingerova metoda dovodi do odstupanja, odnosno do greške u računu.

U literaturi [86, 88, 89, 90,] se nalaze i razmatranja sa još jednom aproksimacijom, a to je da se veličina $\ln T_c^2$ znatno sporije menja u poređenju sa $\ln \beta$ i zato je moguće pisati:



Slika 2.20. Metod merenja asimetrije pika

$$\ln \beta = -\frac{E}{RT_p} + const. \quad (2.91.)$$

Ovaj pristup se često naziva metodom Moynihana.

Aktivaciona energija za proces kristalizacije takođe može biti određena preko modela koji su razvili Augis i Bennett [91]. Na osnovu sličnih aproksimacija, došli su do sledećeg izraza:

$$\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p} \quad (2.92.)$$

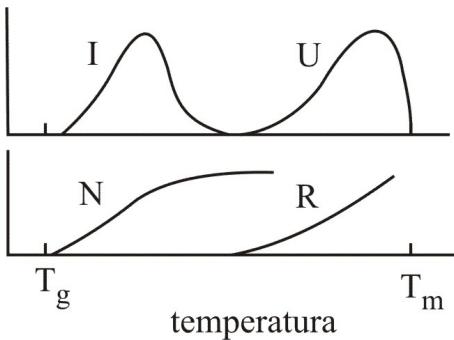
gde je T_0 početna temperatura u DSC eksperimentu. Funkcija $\ln(T_p - T_0 / \beta) = f(1/T_p)$ je prava linija, čiji nagib daje vrednost E/R . Kako je $T_p \gg T_0$ (termički tretman počinje na temperaturama gde su nukleacija i rast kristala zanemarljivi [86]), prethodna relacija može biti aproksimirana sa:

$$\ln\left(\frac{T_p}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E}{RT_p} \quad (2.93.)$$

Kasnije je pokazano da se Augis-Bennett metod može koristiti već kad je ispunjeno $T_p > T_0$, kao i da je opravdanost upotrebe bolja ukoliko procesu kristalizacije odgovaraju veće vrednosti Avrami koeficijenta n [92].

2.4.1.4. Modeli analiza kristalizacionih procesa zasnovani na obliku pika kristalizacije

Modeli analize procesa kristalizacije koji uzimaju u obzir mehanizam procesa kristalizacije, odnosno oblik pika kristalizacije polaze od Matusita-Sakka relacije.



Slika 2.21. Šematski prikaz promene brzine nukleacije I , kristalnog rasta U , broja kristalnih nukleusa N formiranih po jediničnoj zapremini pri zagrevanju konstantnom brzinom i radijusa R kristalnih čestica pri konstantnoj brzini zagrevanja

Termička analiza koristi se za istraživanja kinetike hemijskih reakcija i kristalizacije stakala. Mnoge metode su predložene i uspešno primenjene za analizu hemijskih reakcija n -tog reda [85, 87, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]. Te metode ne mogu biti direktno primenjene na procese kristalizacije jer kristalizacija u principu nije reakcija n -tog reda već je uslovljena procesima nukleacije i rasta [104]. Iako je aktivaciona energija kristalizacije određena u mnogim radovima preko aproksimacije da je reč o reakciji prvog reda,

fizičko značenje ostaje nejasno. Ovde će biti izložen model za analizu kinetike kristalizacije na bazi nukleacije i kristalnog rasta koji se opaža kao kristalizacija u balku ili površinska kristalizacija.

Kao što je poznato, brzina nukleacije dostiže svoj maksimum na temperaturama nešto iznad temperature razmekšavanja i zatim naglo opada sa porastom temperature, dok brzina kristalnog rasta dostiže maksimum na temperaturama mnogo višim od temperature koja odgovara maksimum brzine nukleacije [105]. Promene brzine nukleacije, kristalnog rasta, broja centara kristalizacije po jedinici zapremine i radiusa kristalnih čestica sa temperaturom prikazani su šematski na slici 2.21.

U slučaju kaljenih stakala, koji ne sadrže centre nukleacije, broj nukleusa, centara nukleacije N formiranih po jedinici zapremine prilikom zagrevanja od sobne temperature T_r , do temperature T dat je jednačinom [106, 107, 108, 109]:

$$N = \int_0^t I(T)dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_r}^T I(T)dT = \frac{N_0}{\beta} \quad (2.94.)$$

gde je β brzina zagrevanja, a $I(T)$ je brzina nukleacije. N_0 ne zavisi od temperature ukoliko je T mnogo više od temperature gde je brzina nukleacije maksimalna.

Brzina kristalnog rasta U može se izraziti na sledeći način ukoliko je u pitanju temperaturni interval mnogo niži od temperature koja odgovara maksimalnoj brzini kristalnog rasta [105, 106].

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.95.)$$

gde je E aktivaciona energija kristalnog rasta. Radijus kristalnih čestica dat je relacijom [106, 107, 108, 109]:

$$r = \int_0^t U(T)dt = \frac{U_0}{\beta} \int_{T_r}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.96.)$$

Ovaj integral se ne može izraziti preko elementarnih funkcija. Numerički se može aproksimirati sa [110, 111]:

$$r = \frac{r_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.97.)$$

Kada se staklo zagreva konstantnom brzinom, zapremina kristalne frakcije raste sa vremenom (temperaturom). Brzina porasta zapremine zavisi od mehanizma kristalizacije čak iako je linearna brzina ista.

U slučaju kristalizacije u balku u kojoj svaka čestica kristala raste trodimenzionalno, promena kristalne frakcije data je relacijom [106]:

$$\frac{d\chi}{dt} = 4\pi N r^2 (1 - \chi) \frac{dr}{dt} \quad (2.98.)$$

U ovoj jednačini $(1-\chi)$ je korekcioni faktor za međusobno sudaranje kristalnih čestica i opadanje faze stakla [112]. Zamenom jednačina (2.94.), (2.95.) i (2.97.) u (2.98.) dobija se:

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{A}{\beta^3} (1 - \chi) \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) \quad (2.99.)$$

Ova relacija se može napisati u obliku:

$$\frac{d\chi}{(1 - \chi)} = \frac{A}{\beta^4} (1 - \chi) \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) dT \quad (2.100.)$$

A nakon integraljenja dobija se:

$$-ln(1 - \chi) = \frac{B}{\beta^4} \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) \quad (2.101.)$$

U slučaju površinske kristalizacije, nukleusi se formiraju samo na površini i kristal raste od površine ka unutrašnjosti stakla jednodimenzionalno. Posmatrajući staklo kao sferu radijusa R_0 u kojoj je površinski sloj debljine r kristalisao kako je prikazano na slici 2.22., zapremina kristalne frakcije je data relacijom:

$$1 - (1 - \chi)^{1/3} = \frac{r}{R_0} \quad (2.102.)$$

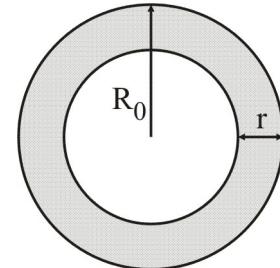
Korišćenjem relacije (2.95.) i diferenciranjem relacije (2.102.) postaje:

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{3U_0}{R_0} (1 - \chi)^{2/3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.103.)$$

Izuvez u oblasti gde je χ blisko jedinici, može se koristiti aproksimacija [113]:

$$1 - (1 - \chi)^{1/3} = -\frac{1}{3} ln(1 - \chi) \quad (2.104.)$$

Tada relacija postaje:



Slika 2.22. Sfera stakla poluprečnika R_0

Kombinovanjem relacija (2.99.), (2.101.), (2.103.) i (2.105.) dobijaju se sledeći pojednostavljeni izrazi:

$$\frac{d\chi}{dt} = C_1 \beta^{-(n-1)} (1 - \chi)^k \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (2.106.)$$

$$-\ln(1 - \chi) = C_2 \beta^{-n} \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (2.107.)$$

C_1 i C_2 su konstante, a n , m i k su numerički faktori koji zavise od mehanizma kristalizacije.

Integral se može još približnije rešiti korišćenjem Doyleove p -funkcije [110]:

$$p(y) = \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (2.108.)$$

koja se za y veće od 20 može napisati u obliku [110]:

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567y \quad (2.109.)$$

Za r se tada dobija:

$$r = \frac{C}{\beta} \exp\left(-1.052 \frac{E}{RT}\right) \quad (2.110.)$$

Za kaljena stakla koja ne sadrže centre nukleacije dobija se relacija [114]:

$$-\ln(1 - \chi) = C_0 N_0 \beta^{-4} \exp\left(-1.052 \times 3 \frac{E}{RT}\right) \quad (2.111.)$$

Ili u najopštijem slučaju [114]:

$$-\ln(1 - \chi) = K_1 \beta^{-n} \exp\left(-1.052 m \frac{E}{RT}\right) \quad (2.112.)$$

Pri čemu je $n=m+1$ za kaljena stakla koja ne sadrže centre kristalizacije, a $n=m$ za stakla koja sadrže značajno veliki broj ovih centara. Poslednja relacija se koristi za određivanje kinetičkih parametara s tim da se umesto energije kristalnog rasta E uzima energija aktivacije kristalizacije E_c , a relacija se prikazuje u obliku [109]:

$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = -n \ln \beta - \frac{1.052 m E_c}{RT} + const. \quad (2.113.)$$

Vrednosti parametara n , m i k za različite kristalizacione mehanizme dati su u tabeli 2.2.

Polazeći od izraza (2.113.), red reakcije n može se odrediti preko nagiba linearne zavisnosti $\ln[-\ln(1 - \chi)] = f(\ln \beta)$. Ova zavisnost se određuje za neke unapred odabrane fiksne temperature na kojim dolazi do kristalizacije pri svim odabranim brzinama zagrevanja.

Prethodna relacija (2.113.) se može iskoristiti i za nalaženje veličine $m E_c$, odnosno $m E_c/n$. Naime, ako se za odabranu brzinu grejanja predstavi funkcija $\ln[-\ln(1 - \chi)] = f(1/T)$, nagib ove linearne zavisnosti daje $1.052(m E_c/R)$. Sa druge strane, iz nagiba funkcionalne

zavisnosti $\ln \beta = f(1/T)$ pri odabranoj vrednosti kristalne frakcije može se odrediti veličina mE_c/n .

Tabela 2.2. Vrednosti koeficijenata n, m i k i mehanizmi kristalizacije koji im odgovaraju

Mehanizam kristalizacije	n	m	k
Zapreminska nukleacija sa promenljivim brojem nukleusa ¹			
Trodimenzionalni rast	4	3	1
Dvodimenzionalni rast	3	2	1
Jednodimenzionalni rast	2	1	1
Zapreminska nukleacija sa konstantnim brojem nukleusa ²			
Trodimenzionalni rast	3	3	1
Dvodimenzionalni rast	2	2	1
Jednodimenzionalni rast	1	1	1
Površinska nukleacija	1	1	2/3

¹ broj nukleusa je inverzno proporcionalan brzini zagrevanja

² broj nukleusa se ne menja sa brzinom zagrevanja

Kada je reč o Matusita-Sakka relaciji treba obratiti pažnju na još jednu činjenicu. Kada se staklo zagreva konstantnom brzinom, brzina rasta kristalne frakcije je data jednačinom:

$$\frac{d\chi}{dt} = K_1 \beta^{-(n-1)} (1 - \chi)^k e^{\left(-\frac{mE}{RT}\right)} \quad (2.114.)$$

Brzina porasta χ dostiže maksimum na temperaturi T_p . Rešavanjem jednačine za

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\chi}{dt} \right) = 0 \quad (2.115.)$$

dobija se jednačina [115]:

$$\frac{\beta^n}{T_p^2} = \frac{K_1 k R}{m E} (1 - \chi_p)^{k-1} \exp \left(-\frac{m E}{R T_p} \right) \quad (2.116.)$$

gde je χ_p zapremina frakcije na T_p . Prema tabeli 2.2. član $(1 - \chi_p)^{k-1}$ je uvek jednak jedinici osim za površinsku kristalizaciju. Za površinsku kristalizaciju ovaj član se može napisati kao konstanta u poređenju sa promenama eksponencijalnog člana, tako da se jednačina može napisati u obliku [113]:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + \text{const.} \quad (2.117.)$$

Ako je kristalizacioni mehanizam poznat i ne menja se sa brzinom zagrevanja, zavisnost $\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right)$ od $1/T_p$ daje vrednost mE_c . Treba napomenuti samo kada je u pitanju dominantno površinska kristalizacija ($n=m=1$) za sve brzine zagrevanja, jednačina je identična sa takozvanom Kissingerovom jednačinom dobijenom za hemijsku reakciju n -tog reda.

Za određivanje veličine E_c Ozawa i Chen [101, 102, 116] su predložili modifikaciju i Kissingerove relacije (jednačina (2.89.)), slično modifikaciji Matusita-Sakka relacije, tako što umesto temperature T_p koja odgovara maksimumu procesa kristalizacije uzimaju temperature za proizvoljne i unapred odabrane vrednosti kristalisane frakcije χ :

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \text{const.} + \frac{E_c}{RT} \quad (2.118.)$$

Sledeći model je analiza koju su razvili Gao i Wang [117, 118] i zasniva se na nalaženju brzine kristalizacije kao prvog izvoda veličine χ po vremenu i njene maksimalne vrednosti, tj. izjednačavanjem kristalisane frakcije sa nulom ($\dot{\chi} = 0$). U ovoj metodi se koriste veličine vezane za vrh egzoternog maksimuma kristalizacije i uz uslov da je $E \gg RT$, Gao i Wang su definisali sledeće relacije:

$$\frac{\beta E}{K_c RT_p^2} = 1 \quad (2.119.)$$

$$\dot{\chi}_p = 0.37nK_c \quad (2.120.)$$

$$\ln \dot{\chi}_p = \ln(0.37nK_0) - \frac{E}{RT_p} \quad (2.121.)$$

Konačno, relacije (2.119.) i (2.120.) omogućavaju određivanje reda reakcije kristalizacije n (Avramijev indeks) za svaku brzinu grejanja:

$$n = \frac{\dot{\chi}_p RT_p^2}{0.37 \beta E} \quad (2.122.)$$

2.5. Sposobnost ka ostakljavanju i termička stabilnost

2.5.1. Sposobnost formiranja stakla

Danas postoji saglasnost relevantnih istraživačkih centara da svaki materijal može da ostakljava ukoliko se hlađe iz rastopa do temperature staklo-prelaza T_g , brzinom dovoljno velikom da može da predupredi kristalizaciju [119]. Ukoliko se materijal može hladiti manjom brzinom, a da ne dođe do kristalizacije kaže se da on lakše formira staklo i ova osobina određuje njegovu sposobnost formiranja stakla GFA (*glass forming ability, eng.*). Uobičajeno je da se neki materijal smatra stakлом ukoliko je udeo kristalne frakcije X_c između 0.1 % i 0.0001 %. Može se definisati kritična brzina hlađenja q_{cr} koja uslovljava da udeo kristalne frakcije bude veći od X_c prilikom hlađenja tečnosti. Prema tome, q_{cr} određuje GFA. Prilično je teško precizno meriti q_{cr} i kompleksnost se povećava za sisteme koji za obrazovanje stakala zahtevaju veoma visoku brzinu hlađenja. Ukoliko bi se osmislio indirektni način za određivanje GFA, time bi se izbegla iscrpna laboratorijska istraživanja i stoga je to ključni korak za efikasan razvoj novih stakala i staklo keramika.

S druge strane, kada se jednom formira staklo, na primer kaljenjem rastopa, njegova stabilnost u odnosu na kristalizaciju se lako ispituje. Otpornost stakla na kristalizaciju pri ponovnom zagrevanju definiše stabilnost stakala GS (*glass stability, eng.*). GS se relativno lako određuje iz karakterističnih temperatura determinisanih na osnovu ne-izotemskih analiza kao što su diferencijalno skenirajuća kalorimetrija DSC ili diferencijalna termička analiza DTA. Iz tih razloga važno je pitanja određivanja GFA iz GS merenja. Međutim definisanje GS parametara je donekle proizvoljno, a takođe ostaje otvoreno pitanje postojanja bilo kakve jasne povezanosti između GFA i GS.

Predložene su različite teorije koje bi objasnile zašto neki sistemi lako formiraju stakla, a drugi ne [120, 121]. Visoka GFA je povezana sa slabom brzinom kristalizacije. Uhlmann [122] je jedan od prvih istraživača koji je koristio koncept kristalizacione kinetike koja kontroliše formiranje stakla. Njegov metod se odnosi na TTT dijagrame. „Nos” nastaje na TTT dijagramu na temperaturi T_n i u vremenu t_n gde je brzina transformacije najveća. Prema *metodi nosa* kritična brzina hlađenja za formiranje stakla q_{cr}^n data je:

$$q_{cr}^n = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (2.123.)$$

Kritična brzina hlađenja računata ovom metodom uobičajeno je za jedan red veličine veća od eksperimentalno determinisane vrednosti [123]. Iz tog razloga ovaj metod se može koristiti samo za određivanje relativne kritične brzine i za poređenje GFA za različite materijale.

Prilično je teško doći do TTT krivih i još uvek je nemoguće teorijski ih izračunati zbog nedostatka tačnog izraza za brzinu nukleacije. Takođe je prilično teško da se meri kritična brzina hlađenja. Da bi zaobišli ovaj problem Colmenero i Barandiaran [124] su predložili eksperimentalni metod (CB metod) za laku procenu q_{cr} određivanjem kristalizacione temperature kada se rastop hlađi pomoću DSC ili DTA pri različitim brzinama q . Ovi autori su predložili da je pri hlađenju tečnosti q povezano sa ΔT_p^c preko relacije:

$$\ln q = A - \frac{B}{(\Delta T_p^c)^2} \quad (2.124.)$$

gde je $\Delta T_p^c = T_m - T_p^c$, a T_p^c temperatura pika kristalizacije pri hlađenju, A i B su empirijske konstante. Ukoliko se ΔT_p^c ekstrapolira u beskonačnost (nema kristalizacije) q_{cr} se može odrediti iz preseka linearne zavisnosti $\ln q = f((\Delta T_p^c)^2)$ sa $\ln q$ osom. Fizičko značenje gornje relacije može se izvesti ukoliko se koristi Turnbullova formula za termodinamičku pokretačku silu [125]:

$$\Delta G(T_p^c) = \Delta S_m \Delta T_p^c \quad (2.125.)$$

Tada jednačina (2.124.) postaje:

$$\ln q = \ln q_0 - \frac{B \Delta S_m^2}{\Delta G(T_p^c)^2} \quad (2.126.)$$

gde je q_0 konstanta. Sastav koji ima nisku $\Delta G(T_p^c)$ i visoku entropiju topljenja ΔS_m , treba da pokaže nisku kritičnu brzinu hlađenja i da zbog toga lako obrazuje staklo.

Svega nekoliko istraživača je testiralo gore navedeni metod. Na primer, Whichard i Day (WD metod) [126] su determinisali kritičnu brzinu hlađenja za pet sastava iz Ga_2O_3 -CaO sistema i CB metodom i alternativnom WD metodom. WD metoda se sastoji od zagrevanja u više navrata tankog sloja stakla postavljenog na podlogu koja u sebi sadrži sistem Pt-10%Rh termoparova, njihovog hlađenja različitim brzinama i beleženja eventualnih temperatura egzotermnog pika na grafiku zavisnosti teperature od vremena. Pik kristalizacije je odsutan kada je brzina hlađenja veća od q_{cr} . Kritična brzina hlađenja se tada dobija iz grafika zavisnosti $\Delta(T_p^c)$ od $\log q$ kada $\Delta(T_p^c)$ teži beskonačnosti. Kritične brzine hlađenja određene metodom Coleneroa i Barandiarana (pri čemu su uzorci stavljeni u platinske posude prilikom merenja) i eksperimentalne vrednosti pokazale su slaganje.

Kasnije su Cabral i koautori [127] primetili da $\Delta(T_p^c)$ u jednačini može varirati između nule i T_m , i zbog toga je u praksi $\Delta(T_p^c)$ limitirano sa $(T_m - T_g)$ i ne može da bude beskonačno. Oni su predložili realističniju relaciju za određivanje q_{cr} i označena je sa CB^* :

$$\ln q_{cr} = A^* - \frac{B^*}{T_m^2} \quad (2.127.)$$

gde su A^* i B^* konstante. Rezultati dobijeni CB i CB^* metodom ne pokazuju značajne razlike. Njihova istraživanja su pokazala da je parametar termičke stabilnosti definisan od strane Hruba povezan sa q_{cr} .

Ray i koautori [128] predložili su DTA metodu za merenje q_{cr} koja uzima visinu ili oblast kristalizacionog pika prilikom zagrevanja, a ne hlađenja. Pre zagrevanja konstantnom brzinom, uzorci se zagrevaju iznad temperature topljenja i kasnije se hладe različitim brzinama, što dovodi do različitih kristalnih frakcija. Visina ili oblast pika kristalizacije na DTA snimcima proporcionalna je količini kristala i preostalog stakla, tako da povećanje brzine hlađenja u prvobitnom tretmanu povećava udio frakcije stakla koja se kasnije može transformisati prilikom zagrevanja. q_{cr} je brzina prethodno urađenog eksperimenta hlađenja koji prvi daje maksimalnu visinu ili oblast pika kristalizacije prilikom zagrevanja koje sledi, ukazujući da će se staklo uvek formirati pri naknadnom povećanju brzine hlađenja. Ovaj metod je takođe predložen kao pogodan za tečnosti koje pokazuju mali pik kristalizacije prilikom hlađenja usled suviše male toplice kristalizacije ili brzine kristalizacije. Tehnika je testirana na staklu $38\text{Na}_2\text{O}\cdot62\text{SiO}_2$ sa poznatom kritičnom brzinom hlađenja. Rezultati su pokazali odlično slaganje.

Nascimento i koautori [119] su u određivanju kritične brzine hlađenja, potrebne da bi se izbegla pojava određene površinske iskristalisane frakcije χ_c prilikom hlađenja, pošli od teorije koju su dali Johnson-Mehl, Avrami i Kolmogorov (JMAK teorija). Za male površinske iskristalisane frakcije ($\chi < 0.1$) pri izotermnom procesu važi:

$$\chi \sim gN_b u(T)^2 t^2 \quad (2.128.)$$

Za neizoternski proces sa konstantnom brzinom hlađenja od tačke topljenja do T_g , kritična brzina hlađenja data je relacijom:

$$q_{cr} = \sqrt{\frac{gN_b}{\chi_c}} \left| \int_{T_m}^{T_g} u(T) dT \right| \quad (2.129.)$$

gde je g faktor koji zavisi od oblika kristala i iznosi 4 za kristale u obliku kvadrata, 2π za elipsoidne kristale i π za kružne kristale na površini stakla, $u(T)$ je brzina rasta kristala, a N_s je konstantan broj gustine kristala po jediničnoj površini. Obično se uzima da ta vrednost iznosi 10^4 kristala m^{-2} [129].

Još neki autori su formulisali određen broj GFA kriterijuma i izračunavali su q_{cr} rastop ili parametre kristalizacije [120, 130].

2.5.2. Parametri termičke stabilnosti

Postoji više parametara koji određuju stabilnost stakala prilikom zagrevanja. Turnbull [131] je predložio parametar baziran na pretpostavci da je frekvencija nukleacije kod pothlađenog rastopa obrnuto proporcionalna njegovoj viskoznosti η . Odnos :

$$K_T = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.130.)$$

naziva se redukovana temperatura razmekšavanja, a T_m je temperatura topljenja kristalne frakcije. Turnbull je prilagodio klasičnu teoriju nukleacije i koristio je K_T kao kriterijum za obrazovanje stakla kao izbegavanje jednog dogadaja nukleacije. Ranije, na značaj ovog odnosa ukazao je i Kauzmann [132].

Kao kriterijum za određivanje termičke stabilnosti Dietzel [133] je predložio relaciju:

$$\Delta T = T_{onset} - T_g \quad (2.131.)$$

Weinberg [134] je jedan od prvih koji je koristio drugi parametar, a čiji je autor nepoznat, te će biti označen kao Weinbergov parametar:

$$K_W = \frac{T_{onset} - T_g}{T_m} \quad (2.132.)$$

Zapravo, Weinberg je koristio T_c temperatu umesto T_{onset} .

Hrubý [135] je uveo modifikovan parametar kako bi okarakterisao otpornost stakla prema kristalizaciji:

$$K_H = \frac{T_{onset} - T_g}{T_m - T_{onset}} \quad (2.133.)$$

Prema Hrubýu veće vrednosti ovog parametra za određeno staklo ukazuju na njegovu veću stabilnost u odnosu na kristalizaciju.

Lu i Liu [136, 137] predložili su novi parametar :

$$K_{LL} = \frac{T_{onset}}{T_g + T_m} \quad (2.134.)$$

koji je analiziran za 49 metalnih i 23 oksidna stakla, pokazujući prihvatljivu, ali ne i odličnu korelaciju u odnosu na kritičnu brzinu hlađenja dobijenu različitim metodama.

Saad i Poulain su, za određivanje termičke stabilnosti, predložili parametar [138]:

$$K_{SP} = \frac{(T_{onset} - T_g)(T_p - T_{onset})}{T_g} \quad (2.135.)$$

Za procenu termičke stabilnosti, danas se u radovima sreću još neki kriterijumi. Pošto nije lako precizno utvrditi poreklo ovih parametara zbog jednostavnosti su označeni kao K_1 , K_2 , K_3 . Wakasugi i koautori predložili su parametar K_2 [139], dok je Weinberg [134] predložio K_3 za procenu termičke stabilnosti.

$$K_1 = T_m - T_g \quad (2.136.)$$

$$K_2 = \frac{T_{onset}}{T_m} \quad (2.137.)$$

$$K_3 = \frac{(T_{onset} - T_g)(T_p - T_{onset})}{T_m} \quad (2.138.)$$

Postoje i drugi kompleksniji parametri za procenu termičke stabilnosti. Tako je Duan [140] definisao parametar koji povezuje kinetiku i termodinamiku:

$$K_D(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_c D}{RT}\right) \quad (2.139.)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta, E_c je aktivaciona energija za kristalizaciju, K_0 je frekventni faktor, a D je dato relacijom:

$$D = \frac{T_{onset}(T_p - T_{onset})}{[T_m(T_m - T_g)]} \quad (2.140.)$$

Surinach i koautori [141] i Hu i koautori [142] uveli su kriterijume za određivanje termičke stabilnosti stakala koji su zasnovani na vrednosti konstante brzine reakcije kristalizacije na temperaturi ostakljavanja i na temperaturi maksimuma egzoternog efekta kristalizacije:

$$K(T_g) = K_0 \exp\left(-\frac{E_g}{RT_g}\right) \quad (2.141.)$$

$$K(T_p) = K_0 \exp\left(-\frac{E_c}{RT_p}\right) \quad (2.142.)$$

Ove veličine su zavisne od brzine zagrevanja i nisu uvek u saglasnosti sa drugim kriterijuma, te je izvršena modifikacija ovih relacija uvođenjem Hrubjëvog parametra [143]:

$$K_r(T) = K_0 \exp\left(-\frac{H_r E}{RT}\right) \quad (2.143.)$$

Manje vrednosti ovog parametra znače i veću termičku stabilnost. Velika prednost ovog parametra jeste i mogućnost određivanja stabilnosti materijala u nekom odabranom temperaturnom opsegu umesto na određenoj temperaturi.

Analize su pokazale da osjetljivost, odnosno relativne promene vrednosti ovih parametara, nije ista kod svih vrsta stakala [144].

Danas, pored pokušaja da se nađe koji od pokazatelja termičke stabilnosti najjasnije određuje ovu osobinu, postoji veoma izražena težnja da se nađe što bolja korelacija između GFA i GS parametara.

Mnogi autori su ispitivali zavisnost pojedinih GS i GFA parametara. Cabral i koautori [145] su koristili *nos* metod za izračunavanje kritične brzine hlađenja i rezultate su poredili sa Hrubbyjevim parametrom stabilnosti i pokazali su da između njih postoji korelacija. Takođe su pokazali da korišćenje temperature maksimuma kristalizacije umesto onset temperature u izrazu za K_H ne dovodi do značajnih razlika.

Kasnije su Cabral i koautori [127] proširili svoja istraživanja i pokazali su da postoji korelacija između q_{cr} i Hrubbyjevog parametra termičke stabilnosti. Treba naglasiti da su oni pokazali da postoji veliki uticaj penova u DSC merenjima na položaj kristalizacionih pikova prilikom hlađenja rastopa. Platinski i alumina penovi imaju snažan katalizatorski uticaj na nukleaciju, dok su grafitni penovi pogodni za dobijanje kristalizacionih parametara nezavisnih u odnosu na ove efekte.

Avramov i koautori [121] su teorijski ispitivali moguću korelaciju između GFA i GS parametara i za homogenu i za heterogenu nukleaciju uzimajući da se aktivaciona energija za viskozni tok menja nezavisno od predeksponencijalnog člana u izrazu za viskoznost. Pokazali su da su u tom slučaju GFA i GS parametri zapravo međusobno povezani.

Nascimento i koautori [119] su takođe pokazali da u slučaju predominantne heterogene nukleacije postoji korelacija između q_{cr} i GS parametara (K_W , K_H , K_{LL}) kod oksidnih stakloobrazujućih sistema.

Stepen korelacije GFA i pojedinih GS parametara zavisi od vrste stakala [146].

3. STRUKTURA STAKALA

Na prvi pogled termin *struktura stakla* čini se diskutabilan. Pitanje je kako materijal definisan odsustvom uređenja dugog dometa može imati strukturu koja je karakteristika specifičnog sastava. Međutim, činjenica je da će stakla istog nominalnog sastava, proizvedena nezavisno, kaljena na isti način, biti ista u granicama greške [76]. Na bazi toga, osnove čvrstog stanja materije ukazuju da ta stakla imaju barem veoma sličnu strukturu. Odatle sledi da odsustvo dugog dometa, samo po sebi, ne isključuje odsustvo strukture na nivou koji će determinisati karakteristike materijala.

Danas najčešće korišćeni modeli za strukturu stakala su zasnovani na originalnim idejama Zachariasena [81] i obuhvaćeni su terminom *random network theory*, eng. Njegov rad, u kojem nikad nije upotrebljen termin *random network*, nije osmišljen kao diskusija o strukturnim modelima, već kao objašnjenje za tendencije formiranja stakala. Zachariassenova pravila za formiranje stakala su proširena kroz široku primenu u pravila za formulisanje modela strukture stakala.

Strukturni model ponuđen od strane Zachariasena pruža mogućnost za opisivanje strukturne mreže, bez obzira da li se radi o staklima. Da bi objasnio formiranje stakala on je dodao uslov da ta mreža bude izobličena na taj način da izobličenje dugodometnog uredenja dovede do formiranja stakla. To izobličenje ogleda se u dužini hemijskih veza, uglovima između njih kao i u rotacijama strukturnih jedinica oko njihovih osa.

Mnogi strukturni modeli zapravo samo opisuju formiranje mreže. Samo nekoliko direktno govori o problem distribucije uglova između veza, rotacijama, kao i o varijacijama dužine veza koje su povezane sa modelom mreže. Mnogi modeli pretstavljaju samo pokušaj da se objasni jedna karakteristika materijala, a da se pri tome ignoriše more drugih karakteristika koje se pri tome ne mogu objasniti datim modelom. Kao rezultat toga treba biti veoma obazriv u prihvatanju bilo kog strukturnog modela bez temeljnog razumevanja njegovih ograničenja i, nažalost, moguće pristrasnosti od strane predлагаča modela.

3.1. Kriterijum validnosti strukturalnih modela

Istorijski, modeli za strukturu stakala bazirani su na želji da se opišu karakteristike stakala. Originalni *random network* model baziran je isključivo na podacima o osobinama kao što je obrazovanje stakla. U stvari, gotovo svi osnovni modeli strukture oksidnih stakala su prvo bitno predloženi kao sredstva za opravdavanje trendova opaženih pri proučavanju osobina serije stakala. Mada moderne spektroskopske metode (Ramanska i infracrvena spektroskopija, nuklearna magnetna rezonanca, neutronska difrakcija, elektronska spinska rezonanca, EXAFS, XPS, i druge) dozvoljavaju istraživačima da prepostavite modele za nova stakla isključivo na bazi spektroskopskih podataka, ti modeli ipak moraju proći tradicionalni test objašnjavanja svih trendova u opaženim osobinama ovih stakala, pre nego što budu prihvati kao reprezentativni za strukturu materijala. Takođe treba obratiti pažnju da su spektroskopske metode najpogodnije za ispitivanje lokalne strukture oko nekog jona, sa nekim proširenjima na opseg srednjih vrednosti i da su, generalno, sasvim neupotrebljive za primenu na materijale kod kojih su osobine kontrolisane mikrostrukturom umesto srednjim opsegom atomskih rastojanja.

Kao vodič za testiranje bilo kog modela, Shelby [76] je predložio kriterijum validnosti strukturalnih modela:

Ni jedan model se ne može uzeti kao validan ukoliko ne može da objasni sve dostupne podatke.

Bilo koji model koji ne razmatra i ne nudi objašnjenje za sve dostupne podatke (ne samo za rezultate jedne određene studije) mora se smatrati diskutabilnim i nepotpunim. Iz tog sledi da se može definisati inverzna izjava:

Bilo koji strukturalni model koji može da objasni samo neke od dostupnih podataka dok ostale ne može, mora se smatrati da je potencijalno pogrešan.

3.2. Elementi strukturalnih modela stakala

Kompletan strukturalni model za bilo koje staklo mora sadržati brojne elemente, a to su [76]:

1. Koordinacioni broj
2. Distribucija uglova između veza i rotacija
3. Povezanost svih strukturalnih jedinica mreže
4. Dimenzionalnost mreže
5. Priroda uređenja srednjeg dometa

6. Morfologija
7. Jačina polja, jačina veze, karakteristika lokalnih veza
8. Priroda intersticija i slobodne zapremine
9. Uloga primesa, nečistoća, defekata i slično

Kordinacioni brojevi svih katjona koji zauzimaju mesta u staklastoj mreži, to jest **gradivnih blokova** koji čine mrežu, čine osnovni element bilo kojeg strukturnog modela. Budući da ti gradivni blokovi uopšte dobro opisuju strukture kao što su tetraedri i trouglovi, oni ispoljavaju red na nivou nekoliko povezanih atoma ili jona. S obzirom da se ovo uređenje proteže duž veoma malih rastojanja, ono se naziva **uređenje kratkog dometa**. Iz toga sledi da polazna tačka za bilo koji strukturni model mora biti određivanje koordinacionog broja. Tradicionalno se koordinacioni broj bilo kog katjona procenjuje korišćenjem odnosa radiusa ili uzimanjem u obzir koordinacionog stanja koje se uobičajeno sreće za taj katjon kod drugih materijala. Na taj način može se reći da je silicijum gotovo uvek tetraedarski koordinisan u silikatnim staklima, da je koordinacioni broj kod bora potencijalno 3 ili 4, kod aluminijuma i germanijuma može se očekivati koordinacioni broj 4 ili 6,...Potencijalno, koordinacioni broj svakog jona može se odrediti na sličan način.

Srećom, danas se ne mora isključivo oslanjati na geometrijske elemente i analogije sa kristalnim materijalima kao izvorima za modele za kordinaciona stanja mreže katjona u staklima. Pojava MAS-NMR (masena atomska spektroskopija-nuklearna magnetna rezonanca) je praktično uklonila element spekulacije iz modela za kordinaciona stanja Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} i drugih jona u staklima. Mada i druge metode mogu odrediti koordinaciono stanje ipak se MAS-NMR pokazao kao najkorisniji, što posebno ilustruje i primer aluminijuma, jer je pokazano da aluminijum može imati i koordinacioni broj 5, a ne samo 4 i 6 [147].

Distribucija uglova veze. Nakon određivanja gradivnih blokova, sledi određivanje kako su ti blokovi povezani, uključujući distribuciju uglova između veza i rotaciju koji unose slučajni karakter u strukturu. Nažalost, eksperimentalna determinacija ove distribucije je veoma teška. Kao rezultat, iako je koncept distribucije uglova veoma značajan za strukturne modele, dobija se samo malo kvantitativnih informacija.

Povezanost mreže. Opis strukture stakla takođe, uvek podrazumeva i broj i strukturu vezujućih i razvezujućih veza koje povezuju svaki gradivni blok sa njegovim susedima, to jest povezanost mreže.

Kordinacija katjona mreže je takođe važan faktor u određivanju povezanosti mreže. Na primer, veruje se da kod alkalnih bornih stakala dodavanje male koncentracije alkalnih oksida dovodi do konverzije jona bora iz kordinacije 3 u kordinaciju 4. Poliedri mreže prelaze iz trouglova u tetraedre, što prati porast broja veza koje povezuju date poliedre u mreži [148].

Nažalost, iako je lako prepoznati važnost povezanosti mreže stakla u okviru strukturalnih modela, veoma je teško definisati ovaj termin u kvantitativnom smislu. Prema nekim autorima, srednji broj veza po jedinici mreže se naziva **broj povezanosti** i koristi se kao mera povezanosti mreže [76].

Dimenzionalnost. Budući da mreže mogu postojati kako u dve tako i u tri dimenzije, mora se definisati i dimenzionalnost mreže, koja dramatično utiče na lakoću kojom mreža može biti prostorno deformisana. Dimenzionalnost mreže je u korelaciji sa povezanošću. Dok broj povezanosti samo razmatra srednji broj veza povezanih jona po jedinici mreže, on ne uzima u obzir kako su one organizovane.

Dimenzionalnost je posebno značajna kod polimernih stakala koja prelaze u vlakna, gde struktura može postati orijentisana, a ne slučajna.

Dimenzionalnost je takođe teško kvantitativno odrediti. Očigledno je da broj povezanosti ne opisuje precizno dimenzionalnost. Problem se dalje komplikuje zbog potrebe da se predstave mogući efekti orijentacije, posebno kod polimernih stakala, kao i mogućih slojevitih struktura. Budući da ne postoji nijedan kvantitativni metod za opisivanje dimenzionalnosti, razvoj takvog metoda treba smatrati kao izazov u nauci o staklu.

Uređenje srednjeg dometa. Koncept dimenzionalnosti vodi do mogućnosti postojanja nekakvog daljeg uređenja nego što je ono koje postoji u osnovnim gradivnim blokovima. Ti blokovi mogu biti povezani u nešto veće jedinice, koje mogu imati više uređenu strukturu nego što je to predviđeno čisto slučajnim povezivanjem. Tako se mogu sresti lanci ili prstenovi gradivnih blokova povezani na način koji podseća na kristal, ali se takva povezanost ne prostire na značajnim oblastima unutar strukture. Za takve jedinice se kaže da određuju veličinu srednjeg dometa strukture [149].

Iako je srednji domet dobro određen u nekim sistemima, njegovo postojanje u drugim sistemima je spekulativno. U poslednjih nekoliko godina razvio se trend da se nađu dokazi za postojanje rastojanja srednjeg dometa. U mnogim (verovatno u većini) slučajeva dokazi za postojanje uređenja srednjeg dometa prevazilaze mogućnosti korišćenih tehnika.

Morfologija koja proizilazi iz fazne separacije se često zanemaruje u prepostavljenim modelima strukture stakala. Nije iznenadujuće da se efekti morfologije rutinski zanemaruju u spektroskopskim istraživanjima, gde dobijeni podaci nisu osetljivi na morfologiju, to jest, spektri koji se dobijaju u osnovi predstavljaju zbir spektara trenutno prisutnih faza. Međutim veoma je iznenadujuće da se morfologija često zanemaruje u ispitivanjima osobina koje su jako zavisne od sastava i povezanosti prisutnih faza, na primer: temperature razmekšavanja, električne provodljivosti, opseg transformacije viskoznosti, hemijske stabilnosti i slično [76].

Osobine specifičnih jona. Još neki elementi strukture stakala moraju biti uključeni u raspravu o suptilnim varijacijama osobina. U objašnjenje promene osobina sa varijacijom

sastava stakla mora se uzeti u obzir i uticaj katjona koji formiraju mrežu kao i onih koji je modifikuju. Mnoga nova istraživanja pokazuju da je veoma važno uzeti u obzir varijacije identiteta prisutnih anjona koji povezuju strukturu, njihovog uticaja i jonskih radijusa. Atomski radijusi pokretnih katjona, anjona i atoma i molekula moraju se uzeti u obzir u strukturnim modelima koji žele da objasne transportne karakteristike [76].

Intersticijalna/slobodna zapremina. Činjenica je da raspoređivanje strukturnih jedinica u prostoru dovodi do formiranja praznina što se gotovo uvek zanemaruje u strukturnim modelima. Poznavanje intersticijalne ili slobodne zapremine u staklima je od vitalnog značaja za razumevanje bilo kog procesa baziranog na difuziji, kao i za detaljno objašnjenje zavisnosti između zapremine i neke zavisne veličine kao što su gustina, indeks prelamanja i koeficijent termičkog širenja [76]. Nažalost veoma je teško ispitivati slobodnu zapreminu. Spektroskopska istraživanja počinju sa rešavanjem ovog pitanja preko razmatranja moguće prstenaste strukture u mreži.

Možda najbolji pristup ovom problemu leži u istraživanju rastvorljivosti inertnih gasova i difuziji u staklu. Za ispitivanje intersticijalnih regona u stakala mogu se koristiti atomi inertnih gasova. Takođe je moguće da će kompjuterska simulacija strukture stakala doprineti razumevanju praznog prostora koji moraju postojati u strukturnoj mrežni. U svakom slučaju, potpuno razumevanje strukture stakla je nemoguće ukoliko se ne mogu sa sigurnošću predvideti takve osnovne osobine kao što je gustina.

Konstituenti sa minimalnim udelom. Na kraju, uloga konstituenata sa minimalnim udelom, nečistoća i defekata mora se uzeti u obzir pri karakterizaciji strukture stakala. U mnogim slučajevima lokalna struktura oko tih elemenata igra važnu ulogu u determinaciji osobina stakala. Ako je tako, struktura tih delova mora biti uključena u kompletну strukturu stakala.

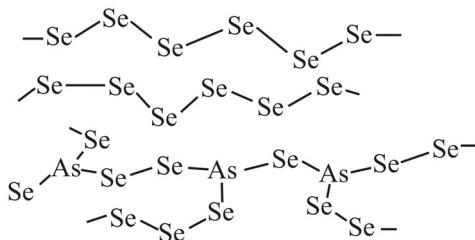
Konkretno, uvidom u literaturu može se videti da većina istraživanja ignoriše moguće efekte minornih komponenata i nečistoća. Ovaj problem je posebno evidentan kod neuobičajenih sistema koji formiraju stakla, gde se mogu opaziti neočekivane reakcije sa tiglovima koji se koriste za dobijanje stakla. Postojanje staklastog stanja u takvim sistemima može zavisiti od rastvaranja nekih sastavnih materijala tiglova u rastopu. Generalno, pogotovo kada su u pitanju tiglovi od silike (silicijum dioksida) ili porcelana, treba voditi računa da ovi faktori nisu uticali na formiranje stakla. Budući da strukturni modeli predloženi za ova stakla podrazumevaju da ne postoji značajno prisustvo nečistoća u staklu, oni mogu u potpunosti dovesti do zablude.

Za razliku od kristalnih materijala, ne postoji jedinstvena struktura za bilo koji sastav stakla. Umesto toga mora se analizirati idealizovana struktura za koju se zna da varira u određenim granicama širom uzorka. Svaki ponuđeni model za strukturu stakala morao bi uzeti

u obzir sve raspoložive podatke, a ne samo sopstvene. Sve dok ovaj pristup ne bude uobičajena praksa u literaturi će se nastaviti da se pojavljuju suprotstavljeni modeli i suštinsko razumevanje strukture stakala ostaće nemoguće.

3.3. Struktura halkogenidnih stakla

Strukturni modeli halkogenidnih stakala su bazirani na visokom stepenu kovalentnosti veza između halkogenidnih atoma. Rastop sumpora sadrži osmočlane prstenove na niskim temperaturama, sa kovalentnom vezom između povezanih atoma sumpora. Ovi prsteni mogu se konvertovati u ekstremno dugačke lance S na temperaturama iznad 160°C sa 10^6 atoma [76]. Rastop Se sadrži nešto kraće lance, dok rastop Te sadrži još kraće lance. Ovi lanci formiraju polimernu strukturu sličnu onoj kod nekih fosfatnih sistema i veoma čestu kod organskih stakala. Dodavanje elemenata iz IV_A i V_A grupe dovodi do prekidanja ovih lanaca (slika 3.1.) i formiranja jače povezanih struktura. Koordinacioni broj elemenata kod ovih stakala je dat preko 8-N pravila. Na bazi toga se očekuje da je koordinacioni broj elemenata iz V_A grupe 3, a za elemente iz IV_A grupe se očekuje koordinacioni broj 4. Srednji koordinacioni broj se određuje kao otežan koordinacioni broj sastavnih atoma, tako da je za As_2Se_3 staklo srednji koordinacioni broj 2.4. Iz toga sledi da je broj povezanosti stroga funkcija sastava,



Slika 3.1. Šematski prikaz strukture amorfognog selena i arsen-selenidnog stakla

raste od 2 za stakleni S i Se kako se dodaju drugi elementi u sastav. Dodavanje halida sa druge strane dovodi do formiranja nevezujućih mesta, što prekida lance i smanjuje broj povezanosti stakla [76].

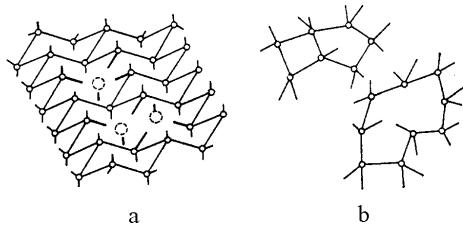
Postoje dva modela koja predviđaju broj veza između različitih elemenata. Ukoliko staklo sadrži dva elementa, A i B, mogu se naći veze

između dva A atoma, između dva B atoma ili između A i B atoma. Ukoliko je verovatnoća za svaki tip veze data statističkom verovatnoćom baziranom na udelu svake komponente u sastavu tada je reč o **covalent random network strukturi, CRN**. S druge strane, ako se prepostavi da je A-B veza uvek favorizovana i da homeopolarna veza između dva A ili dva B atoma opažaju samo kada postoji odstupanje od stehiometrije za ekvimolarne koncentracije A i B i tada je reč o **chemical ordered covalent network strukturi ili COCN** [76].

Pored modela koji traže analogiju sa odgovarajućim kristalom, u nekim slučajevima se za dobijanje zadovoljavajućih slaganja sa eksperimentalnim difrakcionim podacima, interpretacija bazira na različitim **klasternim modelima**.

Model neprekidne neuredene trodimenzionalne rešetke je uveo Polk [150] polazeći od principa da unutar prostorno razgranatog modela nema slobodnih veza, da dužine veza variraju do 1%, da je odstupanje od tetraedarskog ugla +/- 20° i da postoji minimum

naprezanja u datom modelu. Kako bi bio ispunjen uslov kontinuma, elementarna jedinica sadrži minimum 440 atoma, što predstavlja problem kod grafičkog prikaza modela. U ovoj strukturi postoje četvoro- i petočlani prstenovi u odnosu 4:1. Gustina takvog tela dostiže 97 % gustine odgovarajuće kristalne kubne modifikacije. Proračunata kriva radikalne raspodele amorfognog Si se dobro slaže po



Slika 3.2. Model vakantnog kristala (a) i model neuređene mreže (b).

položaju maksimuma sa krivom dobijenom po modelu Polka.

Međuatomska rastojanja treće koordinacione sfere u modelu se jako smanjuju u odnosu na kristalnu modifikaciju zbog učešća ravnih petočlanih prstenova. Bolji rezultati se postižu kada se model proširi na 519 atoma i utiči putem optimizacije u pravcu najpriлагodnijih površina.

Nejednoznačnosti funkcije raspodele u oblasti velikih rastojanja omogućuje i različite pristupe pri interpretaciji.

Modeli kristala sa dovoljno velikom elementarnom celijom su takođe primenjivi za ograničen opis amorfnih tela. Model kubnog kristala sa tetraedarskim okruženjem od 64 atoma u elementarnoj celiji s nekim devijacijama od pravilne strukture uspešno interpretira difrakcione krive. Tako na primer, poznat je model amorfognog Ge zasnovan na strukturi dijamanta sa visokom koncentracijom mono- i divakancija (10^{14} vakancija cm^{-3}). Kriva radikalne raspodele za ovu strukturu se dobro slaže sa eksperimentalnom krivom. Jedna monovakancija u rešetki (slika 3.2.a) odgovara četvorostrukou raskidanju veza sa istovremenim formiranjem relativno velikih prstenova. Model neuređene mreže (slika 3.2.b) prepostavlja postojanje i prstenova manjih dimenzija i dozvoljava izolovanje prekinutih veza, veliku raznolikost strukturnih konfiguracija i mogućih izolovanih centara koji poseduju nesparene elektrone.

Amorfni, staklasti i, uopšte, neuređeni sistemi podležu zakonitostima koje nisu u potpunosti objašnjene. Metastabilna konfiguracija atoma pruža mogućnost materijalu da izabere jedan od mnoštva mogućih puteva da promeni svoju slobodnu energiju, kada je, uz

dodatnu energiju, sistem praktično gurnut da promeni kvazistacionarno stanje u jedno od mnoštva stanja sa višom/nižom energijom. Ovaj proces odigrava se u malim koracima koji obezbeđuju adijabatsku promenu faze. U toku energetskih procesa može biti dostignuto samouređeno stanje. Fenomen samouređivanja osigurava reverzibilnost atomskog stanja u toku izmene energije medijumom koji ga okružuje.

Samouređivanje vodi novoj strukturi nekristalnih materijala, takozvanoj nanostrukturi. Sve više i više argumenata ide u prilog nanostrukturne konfiguracije amorfnih filmova ili stakala i osnovnih ideja i koncepata koji se koriste za razumevanje razvoja njihovih električnih karakteristika [151].

3.4. Modeliranje nanostrukture na primeru amorfног silicijuma

Jedan od materijala koji imaju primenu je i amorfni hidrogenizovani silicijum (a-Si:H). Pitanje da li strukturno stanje amorfног silicijuma postoji između amorfног kratkodometskog uređenja i mikrokristalnog dugodometnog uređenja predstavlja novi interes [152]. Stanje intermedijarnog uređenja mora biti dovoljno neuređeno da odbaci kristalna selekciona pravila za optičku provodnost, dovodeći do snažne optičke apsorpcije koja je poželjna u fotonaponskim uređajima (npr. solarne čelije). Sa druge strane ona mora biti dovoljno uređena da inhibira bilo kakvu strukturnu promenu i fotoindukovane defekte koji smanjuju vreme života fotonosilaca. To smanjenje sigurno vodi do smanjenja efikasnosti tih fotonaponskih uređaja u toku dugog izlaganja svetlosti. Smanjenje ili eliminacija ovih degradacija, koje se nazivaju Steabler-Wronsky degradacije, nakon njihovog otkrića [153] je jedan od glavnih problema u istraživanju a-Si:H i sličnih materijala.

Razumevanje stabilnosti uređaja je fokusirano na prirodu heterogenosti datih amorfnih silicijumskih materijala [154]. Detaljana istraživanja vezana za datu problematiku su izvedena i dobijeni su odgovarajući rezultati. Intermedijarno uređena faza silicijuma pokazivala je osobine i amorfног i mikrokristalnog a-Si:H [155] i pokazano je da u a-Si:H [156] postoje specijalni oblici u formi lanaca (*chain-like objects*, CLO, eng.), veličine nanometra. Ovi CLO su kvazi-jednodimenzionalni, imaju širinu od 2-3 nm, a dužinu od 30 nm i više. Značajno je da oni pokazuju visok stepen uređenosti po dužini, uz pojavu veoma malih odstupanja, uglavnom između veza. Značajno je istaći da a-Si:H ima veliku primenu kao visoko kvalitetan materijal sa fotoelektronskim osobinama, te se koristi u proizvodnji solarnih čelija. Dodatni kvalitet CLO-a se postiže zahvaljujući Steabler-Wronsky degradacionom efektu.

U ovoj heterogenoj formi a-Si:H film može postići stanje sa nižom energijom nego što bi bilo stanje koje bi bilo sastavljeno od homogene amorfne matrice.

Neuređeno, amorfno stanje silicijuma i germanijuma je prvo posmatrano preko modela kontinualne neuređene mreže atoma (*continuous random network, CRN, eng.*). Prvi CRN model razvijo je Polk [150] za amorfni germanijum. Kasnije su Steinhardt [157] i Popesku [158] dali realniji model, do kojeg su došli korišćenjem Monte Karlo metode za minimizaciju slobodne energije u ovom modelu. Keatingova aproksimacija za kovalentnu vezu [159] i konstante sile koje je izveo Martin [160] su korišćene u ovim proračunima. Vrednosti podataka o strukturi (radijalna funkcija raspodele, gustina) koji se dobijaju iz CRN modela odlično se slažu sa eksperimentalnim podacima dobijenim za Ge, te je stoga ovaj model generalno dobar. Ipak, izračunata slobodna energija preko CRN modela pokazuje značajna odstupanja od energije kristalizacije za Ge, koja je poznata iz literature [161].

U cilju ispitivanja strukture amorfног silicijuma i toga kako energijski faktori utiču na strukturne detalje, razvijeno je nekoliko modela neuređene mreže sa različitim brojem atoma [162].

Modeli su postavljeni konstantom sile izduživanja veze α i konstantom sile savijanja veze β , u okviru Keatingove aproksimacije [159] i vrednosti koje je dao Martin [160]. U Tabeli 3.1. dati su zajedno podaci o strukturi i energiji za prvi CRN model silicijuma sa 155 atoma, za najveći model a-Si sa simuliranih 2052 atoma i za CRN model prstenova sa parnim brojem članova (većinom šestočlani i osmočlani prstenovi) sa 156 atoma [162]. Podaci dobijeni modeliranjem su upoređeni sa eksperimentalnim podacima za amorfni silicijum [163].

Najveća slobodna energija je karakteristika modela prstenova sa parnim brojem atoma, CRN (156). CRN model za najveći broj atoma (sa 2052 atoma i dijametrom od ≈ 4 nm) pokazuje najveću slobodnu energiju, ako se uporedi sa CRN modelom mešavine prstenova sa parnim i neparnim brojem atoma. Uglovno savijanje veze (*bond angle distortion, BAD, eng.*) raste sa smanjenjem udela petočlanih prstenova.

Proračuni su pokazali da dihedralni uglovi nisu ravnomerno raspoređeni. CRN (155) i CRN (156) modeli favorizuju veću uniformnost i distribuciju uglova, dok CRN (2052) model pokazuje dihedralnu distribuciju sa velikim maksimumom oko dihedralnih uglova od 60^0 i 180^0 , gde ove vrednosti odgovaraju preferiranoj, međusobno razmetnutoj, konfiguraciji atoma. Ovaj efekat nije povezan sa udelom početnih prstenova u modelu sa parnim i neparnim brojem atoma [162].

CRN su idealne mreže i mogu se dobiti veoma retko. One moraju imati visoku vrednost slobodne energije, usled porasta odstupanja od kompaktne strukture atoma, koji se javlja sa porastom CRN zapremine. Ova odstupanja se javljaju npr. kad se tetraedarske jedinice u Ge i Si zamene dodekaedarsko-pentagonalnim konfiguracijama (amorfni ili modifikovani Vornoievi poliedri) [164], koji su nekompatibilni sa uređenjem dugog dometa,

koje je karakteristično za kristal. Imajući ovo u vidu, pokušano je [165] da se izrezonuje šta bi se dešavalo kada bi se model amorfног silicijuma podelio na dva amorfna domena, koja bi odvojeno trpela relaksaciju. Iz tog razloga razvijen je model amorfног Si, sa 405 atoma (dijametar ≈ 2.5 nm) sa dva domena (tzv. amorfite) [162]. Tabela 3.2. pokazuje podatke o slobodnoj energiji posle kompjuterski proračunatog smanjenja naprezanja modela kao celine (M) i dva odvojena domena (domen sa 200 atoma označen sa M1 i domen sa 205 atoma označen sa M2).

Tabela 3.1. Strukturni i energetski podaci za model kontinualne neuređene mreže (CRN model) amorfног silicijuma sa različitim brojem atoma

a-Si modeli	CRN (155)	CRN (2052)	CRN (156)	a-Si (eksp.)[163]
5/6-očlani prstenovi	0.60	0.48	0	-
7/6-očlani prstenovi	0.84	1.09	0	-
rms devijacija dužine veze (Å)	0.036	0.067	0.095	0.089
rms devijacija dužine drugog reda	0.198	0.259	0.304	0.249
rms tetraedarski ugao savijanja ($^{\circ}$)	6.684	9.977	13.601	9.6 10 [156]
srednja energija istezanja veze po vezi (10^{-10} N Å)	0.1653	0.5854	0.8513	-
srednja energija savijanja veze po vezi (10^{-10} N Å)	0.3394	0.7617	1.4238	-
ukupna slobodna energija po vezi (10^{-10} N Å)	0.5047	1.3471	2.2751	-

Tabela 3.2. Slobodna energija i strukturne karakteristike CRN (405) relaksiranog modela amorfног silicijuma pre i posle separacije u dva domena

model	energija izduživanja veze (10^{-7} N Å)	energija savijanja veze (10^{-7} N Å)	ukupna slobodna energija (10^{-7} N Å)	uglovno savijanje veze ($^{\circ}$)	rms savijanje veze (Å)	rms 2-og reda rastojanje (Å)
M(405)	0.5378	1.620	2.157	10.200	0.072	0.266
M(200)	0.1256	0.5593	0.6849	9.100	0.053	0.246
M(205)	0.1299	0.5253	0.6552	8.841	0.053	0.245
M1+M2	0.2555	1.0846	1.3401	8.971	0.053	0.2455

U tabelama je sa rms devijacija (*root mean square deviation*, eng.) označen koren iz kvadrata odstupanja.

Kao što se može zapaziti u Tabeli 3.2. cepanje CRN (405) modela amorfognog silicijuma dovodi do značajnog smanjenja slobodne energije modela.

Ovi rezultati su doveli do ideje da realan model sa tetraedarskim vezama u amorfnom poluprovodniku mora prepostavljati mrežastu strukturu, u kojoj CRN domeni, ograničenih dimenzija, formiraju fine međudomenske granice koje se prostiru kroz čitav materijal. Ova nova slika o amorfnim poluprovodnicima bi otvorila nove puteve ka razumevanju specifičnih fenomena koji su eksperimentalno detektovani, kao što su centri defekata koji se razlikuju. Zapravo, narušavanje simetrije nameće se kao prirodni koncept koji se široko primenjuje u objašnjavanju niza pojava od nuklearne do astrofizike.

Ako se simetrija naruši i formira se nekoliko domena, da li je moguće dobiti stanje sa nižom energijom, kao posledicu samouređivanja? Objasnjenje modela u nekoliko domena uvodi i postojanje granica, koje se moraju uporediti sa eksperimentalno utvrđenim CLO-ima [156].

Za vreme formiranja nanostrukture sa formiranjem međudomenskih granica, vodonik difunduje na površinu amorfnih domena. Površina se stabilizuje sa malim savijanjem veza i uređivanjem koje je nalik kristalu.

Energija koja se dovodi nekom nanostruktturnom sistemu može poremetiti stanje ravnoteže u mreži atoma. Amorfni domeni se mogu „re-amorfizovati” i može se dobiti nova tečna ili čvrsta faza, sa različitim karakteristikama. Ozračivanje visokim energijama dovodi do povećanja metastabilnog minimuma amorfne faze, dok ozračivanje niskim energijama može dovesti do formiranja modifikacije koja ima niži metastabilni minimum.

Simulacija izvedena za a-Si ukazuje na prirodnu tendenciju a-Si materijala ka uređenju u male domene odvojene granicama koji tako postaje nanostruktturni. Granični atomi imaju struktturnu konfiguraciju sa malim savijanjem veza i uređenje kao kod kristala (dijamant i/ili vurcit). Simulacija takvog uređenja na granici između dva CRN domena pokazana je na CRN modelu sa 499 atoma, Mixt499.

Uvedena su [162] dva silicijumova sloja (sa po 47 atoma), jedan sloj je povezan sa amorfitem M1, a drugi sa amorfitem M2 CRN (405) modela (44 veze). Dve amorfite su povezane pomoću intermedijarnih veza na površini svake proširene amorfite. Tako je dobijen novi model, CRN model sa 499 atoma. U sledećem stadijumu menjana su topološki dva sloja kako bi se dobila konfiguracija nalik kristalu (šestočlani prstenovi), tako simulirajući kristalizaciju tankih regiona smeštenih između amorfita. To je dovelo do novog smanjenja naprezanja. U sledećem stadijumu kristalizovani regioni sa debjinom od ~0.5 nm i dijametrom od ~2.5 nm su odvajani, korak po korak, od tela amorfita presecanjem dela veza sa

amorfitama, polazeći od najsavijenijih veza (ovo je u prvoj koloni tabele 3.3. označeno sa odvajanjem od 1 do 5). Posle relaksacije (smanjenja naprezanja), strukturni i energetski parametri su računati za svaki korak simulacije, i za kristalastu konfiguraciju nalik dijamantu i za ostatak amorfita. Rezultati su prikazani u Tabeli 3.3. [162]

Tabela 3.3. Strukturni i energetski parametri CRN(499) modela za amorfni silicijum sa kristalizacijom sa spoljašnje strane amorfnih domena (R-rasparivanje)

model	prekinute veze (%)	rms (r_1) (Å)	rms(r_2) (Å)	BAD(0) kristal	BAD(0) amorfite	energija izduženja (10^{-7}N Å)	energija savijanja (10^{-7}N Å)	ukupna energija (10^{-7}N Å)
Mixt499	0	0.070	0.265	10.735	9.748	0.5587	1.8400	2.3986
Crystal 499	0	0.068	0.256	6.020	9.715	0.5378	1.6197	2.1575
odvajanje 1	21	0.065	0.255	5.144	9.523	0.4628	1.4578	1.9207
odvajanje 2	38	0.065	0.252	4.457	9.397	0.4281	1.3631	1.7910
odvajanje 3	54	0.062	0.249	4.043	9.340	0.4071	1.3105	1.7176
odvajanje 4	69	0.060	0.246	3.261	9.233	0.3593	1.2371	1.5963
odvajanje 5	75	0.055	0.246	2.629	9.111	0.3080	1.1780	1.4860

Značajno je uočiti da uglavno savijanje u kristalnim slojevima nestaje korak po korak, kada opada sparivanje sa amorfitama. To znači da tanki slojevi kristalita postaju sve uređeniji. Na kraju za 75% redukcije ograničenja veza sa amorfitama, BAD dostiže vrednost od 2.629^0 . Ovo odgovara vrednosti 11 veza između kristala i amorfita od ukupno 44 veza koje učestvuju u početnoj topološkoj konfiguraciji. Niska vrednost BAD-a se može uporediti sa eksperimentalnim vrednostima, koje se mogu dobiti za CLO-e koji su mereni u TEM-u i okarakterisani Ramanovim rasejanjem: $\text{BAD} \sim 0$. Slaganje je prilično dobro. Kao što je i pokazano u ovim simulacionim eksperimentima, glavni aspekt formiranja kristalita, sa malim uvrtanjem veza jeste rasparivanje najvećeg dela njegovih veza sa amorfnom mrežom. Ova pojava je bez sumnje uzrokovana prisustvom vodonika, koji difunduje i zasićuje lutajuće veze, koje se pojavljuju u toku formiranja tankog kristalnog sloja. Samo u amorfnom

hidrogenizovanom silicijumu sa dovoljno visokom koncentracijom vodonika, moguće je imati ovakav difuzioni proces sa zasićenjem lutajuće veze i izdvajanje kristalične konfiguracije u međuprostoru amorfnih domena materijala [162].

Nasuprot mikrokristalnom ili nanokristalnom Si, koji se sastoji od kristalnih domena okruženih graničnim slojevima amorfog materijala, kvalitetan Si koji bi se koristio u određenim uređajima, može se posmatrati kao skup amorfih nano-domena, okruženih graničnim kristaličnim oblastima. Kristalno uređenje može biti tipa dijamanta ili mešavina tipa dijamanta i tipa vurcita. Visokokvalitetni amorfni silicijum, je zapravo novi tip samouredene strukture, koju karakteriše kristalična forma nalik na meandre, koja formira uglavnom homogene amorfne domene [162].

Vezivanje preko d -orbitala, kako u amorfim tetraedarskim poluprovodnicima, tako i u halkogenidnim staklima, je od velikog značaja [162].

U amorfnom Si doprinos vezivanja d -orbitala ima dominantan efekat na smanjenje naprezanja u oblasti između amorfih domena. Tako granice postaju tanke, nisko-dimenzionate, nenapregnute oblasti koje prodiru dublje u materijal, što se može videti na TEM snimcima. Kao što je pokazano ranije [166], odstupanje od konstantnih vrednosti uglova kod homogenog tetraedarskog uređenja u poluprovodnicima kao što je silicijum uvek dovodi do takvih promena u karakteru veza, što opet dovodi do eliminisanja elastičnih naprezanja. Ovo se može postići u metastabilnoj fazi Si, dodavanjem malog doprinosa d -orbitala uobičajenim sp^3 orbitalama. Na bazi usko povezanih proračuna gustine stanja u valentnoj zoni pokazano je da se atomske spd orbitale uklapaju u ovaj pristup kada se on primeni na stanja u CRN(155) i CRN(2052) modelu [162].

Stabilnost nanostruktturnih amorfih materijala zavisi od načina pomeranja „zrnastih” granica. Sila koja uzrokuje ovakva pomeranja predstavlja prosto smanjenje ukupne površine granica zrna. Ovo se dešava zbog toga što granice imaju višu slobodnu energiju, kao što je pokazano u CRN modelu. Kada bi specifična energija granica mogla da se spusti na 0 ili da postane negativna, tada bi sila koja uzrokuje rast zrna nestala. Struktura unutar domena je stabilna. John Weissmuller [167] je razradio ovu ideju u kvantitativnom smislu. Osnovni mehanizam je izdvajanje minornog konstituenta rastvora. Ako je, u ovom slučaju, vodonik minorni konstituent rastvora u amorfnom silicijumu, prilikom rasta CRN zrna, potrebno je manje izdvajanje vodonika, jer se smanjuje oblast granice po jedinici zapremine, te se stoga izdvojeni vodonik vraća u zrna. Vraćanje vodonika u amorfite povećava njihovu slobodnu energiju, tako da je ukupna promena slobodne energije pozitivna. Ako se ovo dogodi, onda nestaje sila koja je odgovorna za rast amorfita. U razmatranom slučaju postoji zrnasta struktura, stabilizovana pomoću izdvajanja. Ako stepen rastvaranja vodonika u silanu (silicijum-hidridu) raste, na temperaturi od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ počinje pomeranje granica preko difuzije

vodonika u unutrašnje delove amorfita. Kao posledica toga oblast unutar domena postaje labilna i trpi proces uređivanja, preko formiranja CLO konfiguracije, tj. dvodimenzione kristalaste zone. Ove kristalaste zone stabilizuju strukturu sa malim amorfni domenima. Molekulski vodonik je najvažniji sastojak rastvora za migraciju u amorfite zbog toga što su ostali fragmenti koji se dobijaju u toku procesa dekompozicije silana teži i njihova difuzija je znatno slabija. Kada se razmatra proces difuzije mora se imati u vidu da visoko elektronegativni vodonik i ili fluor kidaju gotovo savršenu mrežu silicijuma. Halogeni elementi se mogu smatrati modifikatorima mreže. Dodavanje elektropozitivnih modifikatora dovodi do depolimerizacije strukture amorfног silicijuma. Pretpostavlja se da je depolimerizacija Si mreže faktor koji kontrolиše razdvajanje kristalaste konfiguracije [162].

3.4.1. Pojava šupljina u strukturi silicijuma i njen uticaj na uređenje srednjeg dometa u amorfnoj strukturi

Devedesetih godina prošlog veka povećano je interesovanje za problem intersticijalnih šupljina u neuređenim materijalima sa ciljem da se objasne neke osobine stakala. Tako je Elliott [168] objasnio strukturno poreklo prvog, oštrog difrakcionog maksimuma u difrakcionom spektru nekoliko stakala, pomoću modela šupljina, dok su Jensen i drugi autori [169] ukazivali da su šupljine značajne za interpretaciju podataka o vremenu života pozitrona do anihilacije u amorfnim halkogenidima.

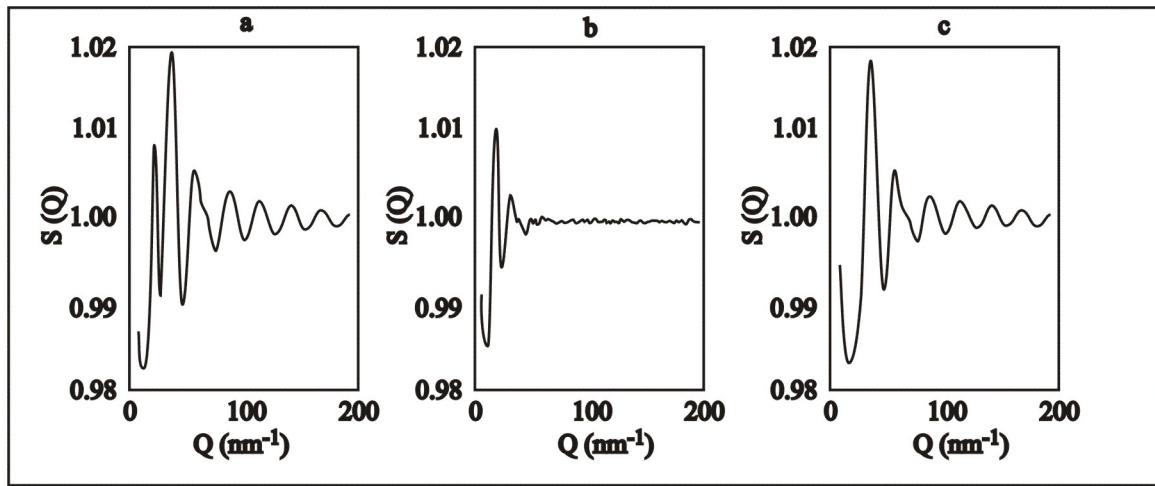
Prisustvo i uloga koju igraju šupljine u različitim metalno-poluprovodničkim legurama, kao što su Ge-Mo ili Ge-Au, još uvek su predmet rasprava i postavljeno je nekoliko modela koji se baziraju na Monte-Carlo-Metropolis i Monte-Carlo metodu [170, 171]. Gaskell [172] je 2001. godine razmatrao strukturnu mrežu u staklima i pokazao da i uređen (mikrokristalni) i model neuređene mreže imaju prednosti i mane. Halm i autori [173] su pokazali da u mnogim legurama postoje fluktuacije u gustini na atomskom nivou, što se može pripisati specifičnoj distribuciji šupljina.

Intersticijalna šupljina u rešetki ili mreži je definisana kao region smešten između atoma, što odgovara sferi maksimalnog dijametra, koja se može smestiti u slobodni prostor ograničen okolnim atomima [174]. Distribucija veličine šupljine reprezentuje distribuciju dijametara svih sfera koje se mogu uvesti u rešetku ili mrežu bez značajnog narušavanja strukture. Specijalan kompjuterski program u FORTRAN-u je razvijen u ovu svrhu.

Izračunata je distribucija veličine šupljine (dijametra) u kontinualnoj slučajnoj mreži modela silicijuma sa 2052 atoma, CRN(2052) [175]. Strukturni faktor za model je prikazan na slici 3.3.a. i slaže se odlično sa eksperimentalnim strukturnim faktorom. Takođe je računat strukturni faktor za hipotetičku mrežu formiranu od sistema šupljina u tom modelu. Kriva je

prikazana na slici 3.3.b. Prvo, šupljinama nedostaje kratkodometno uređenje i ova činjenica je otkrivena otsustvom oscilacija u strukturnom faktoru za visoke vrednosti vektora rasejanja Q ($Q=(4\pi/\lambda)\sin2\theta$). Drugo, šupljinama nedostaje dugodometno uređenje i to je otkriveno odsustvom uzanih pikova u strukturnom faktoru. Ipak nekoliko značajnih, ali ne mnogo intenzivnih pikova, koji se nalaze na niskim vrednostima Q pokazuju postojanje neke vrste uređenosti u modelu. Logično je prihvatići da je to uređenje srednjeg dometa.

U poslednjem koraku urađena je anihilacija šupljina u modelu uvođenjem hipotetičkih atoma u centre šupljina. Izračunati strukturni faktor nakon što šupljine budu uklonjene je prikazan na slici 3.3.c. Jasno se vidi da efekat uklanjanja šupljina dovodi do nestanka prvog pika u strukturnom faktoru amorfognog silicijuma, smeštenog na $Q=20 \text{ nm}^{-1}$. Može se zaključiti da postavljanje atoma na unutrašnji kavez, određen slučajnom tetraedarskom mrežom, sadrži minimalno uređenje (odnosi se na poziciju od trećeg do šestog susednog atoma), što se može smatrati začetkom uređenja srednjeg dometa (*middle range order, MRO, eng.*). Zbog toga, zaključuje se da je samouređivanje u amorfnoj tetraedarskoj mreži povezano sa atomskim uređenjem na granici intersticijalnih šupljina [162].



Slika 3.3. Strukturni faktor za CRN model sa 2052 atoma za amorfni silicijum; a) strukturni faktor za mrežu od 2052 atoma; b) strukturni faktor za sistem šupljina; c) strukturni faktor za model šupljinskih centara zauzetih atomima

3.4.2. Samouređivanje u halkogenidnim staklima

3.4.2.1. Boolchandova faza i njen značaj za samouređivanja

Ideju o tome da se osobine halkogenidnih materijala posmatraju kao posledica sastava formirana je ranih sedamdesetih godina dvadesetog veka [176]. Ipak, tek početkom

osamdesetih ova teorijska prepostavka je evoluirala u saznanje da interakcije između najbližih suseda u kovalentnim staklima određuju ograničenja u Lagrangianu. Reč je o postupku kojim se traži ekstrem zadate funkcionalne zavisnosti pri nekim dodatnim uslovima, konstruisanjem Lagrangianove funkcije. Ti dodatni uslovi se nazivaju ograničenja. Broj ograničenja Lagrangiana (zbog ograničenja u izduživanjima i savijanjima veza) kod krutih ali relaksiranih struktura iznosi tri ograničenja po atomu, što odgovara vrednosti od tri stepena slobode koju neki atom ima u trodimenzionalnoj strukturi. Ovo je dovelo do prepostavke o prelazu iz elastične u krutu (čvrstu) fazu u mreži stakala, kada broj ograničenja po atomu poraste na tri. Srednji koordinacioni broj koji uslovljava prelaz u krutu fazu, a koji su ustanovili J. C. Phillips i M. F. Thorpe [177, 178] iznosi 2.40. Boolchand i saradnici [179] su otkrili ne jedan, nego dva kruta prelaza u mreži stakala. Ova dva prelaza određuju granice intermedijarnе faze koja odvaja savitljivu od napregnute, krute faze. Ova intermedijarna faza se naziva Boolchand-ova faza i ima veliki značaj u mnogim drugim oblastima, npr. kod vezivanja proteina, faznih dijagrama i visokotemperaturskih superprovodnika,...

Nove informacije o prirodi staklo-prelaza i samouređivanju molekularne mreže proizašle su iz T-modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) [179, 180, 181, 182, 183]. Ovaj metod razdvaja endotermni tok topote u blizini T_g kao jasno definisan globalni minimum (u slučaju $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ za $0.20 < x < 0.23$ i u slučaju $\text{P}_x\text{Se}_{1-x}$ stakla za $0.28 < x < 0.40$) koji odgovara samoorganizovanju ili Boolchand-ovoј fazi. Pokazano je da postoje dve morfologije: faza koja sadrži uglavnom halkogeni element i faza koja sadrži germanijum ili fosfor koje su međusobno odvojene. Georgiev i saradnici [184] su pokazali da u As_2Se_3 i GeSe_2 postoje osnovna faza koja je bogata selenom i dopunska faza bogata germanijumom ili arsenom. Ove dve faze se ne mešaju i njihovo postojanje se može odrediti na osnovu termički reverzibilnog karaktera T_g i na osnovu postojanja oštrog termički reverzibilnog pika. Wang i saradnici [185] su pokazali da je mreža u Boolchand-ovoј fazi kruta, ali se formira sa manje regiona u kojima postoji naprezanje zbog samoorganizacije. Uz pomoć procesa samouređivanja neka ograničenja se premeštaju sa prenapregnutih oblasti na pojedine savitljive jedinice. Ovaj proces u globalu smanjuje ograničenja u oblastima sa prekomernim ograničenjima uz pomoć smanjivanja broja stepeni slobode u savitljivim oblastima lokalno.

Postojanje odvojenih faza nanometarskih veličina dokazano je na staklima $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ i $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, u blizini $y=1/3$ i $x=2/5$, respektivno [186].

Svi ovi eksperimentalni podaci idu u prilog postojanju samouređivanja stakala sa specijalnim osobinama u zavisnosti od njihovog sastava.

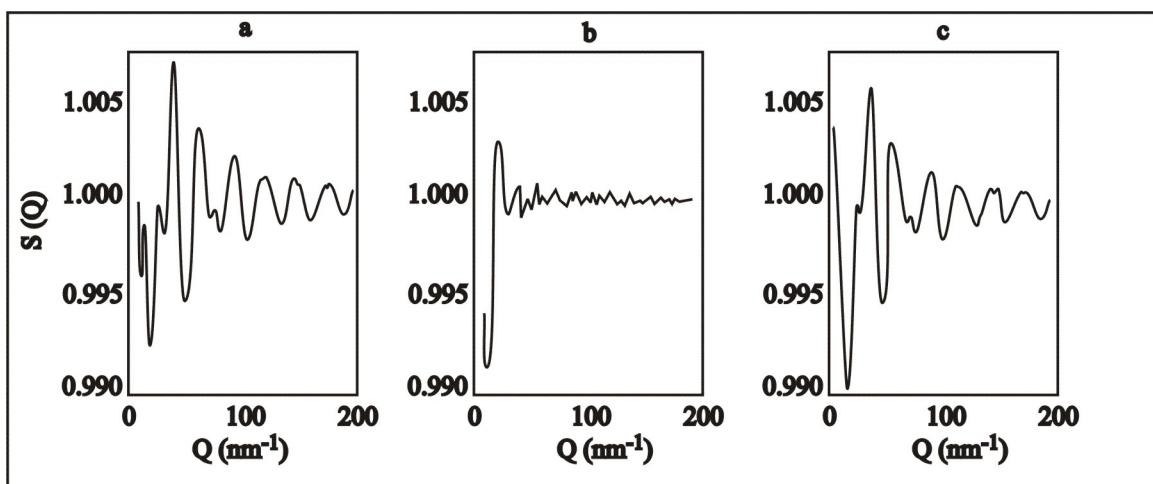
Najnoviji rezultati simulacija kompleksnog procesa polimerizacija-destrukcija pokazuju da se u amorfnim halkogenidima javlja stanje koje se bazira na pojavi klastera [187].

Model u kojem se kao konkurentni javljaju procesi kreacija, destrukcija i zamena uspevaju da objasne niz efekata koji se javljaju u nekristalnim halkogenidima pod uticajem svetlosti.

Principi samoorganizovanja (odvajanje faza, fraktalni rast,...) predstavljaju osnovu za objašnjavanje anizotropnih pojava koje se javljaju pod uticajem svetlosti samo u nekristalnim halkogenidima, a ne i u kristalastim. Lyubin i Klebanov [188] su tvrdili da je za svaku vrstu ekscitacije odgovoran različit mehanizam koji je odgovoran za fotoindukovanu anizotropiju, orijentaciju nekih strukturnih jedinica, rast uređenih domena, pa čak i pojavu nanokristalizacije [189].

3.4.2.2. Struktura sa šupljinama As-Ch stakala i uređenje srednjeg dometa

Struktura binarnih stakala je analizirana na osnovu modela mreže tipične za As_2S_3 stakla. Model obuhvata 802 atoma, napravljen je ručno od elementarnih plastičnih jedinica i nakon toga je kompjuterski izvršena analiza smanjenja naprezanja (relaksacija).



Slika 3.4. Strukturni faktor modela sa 802 atoma za As_2S_3 ; a) strukturni faktor za mrežu sa 802 atoma; b) strukturni faktor za sistem šupljina; c) strukturni faktor za model šupljina zauzetih atomima

Slika 3.4.a. pokazuje strukturni faktor modela [162]. Prvi oštri difrakcioni pik se javlja na $Q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$. Izračunata je distribucija veličine šupljine u modelu upotrebom iste procedure kao i u slučaju modela amorfognog silicijuma. Ponovo je proračunat strukturni faktor za sistem šupljina (slika 3.4.b.). Dva značajna maksimuma govore u prilog značajnog uređenja srednjeg dometa šupljina. Na kraju su šupljine uklonjene uvođenjem hipotetičkih atoma u centre šupljina. Novi strukturni faktor dobijen u hibridnom modelu predstavljen je na slići 3.4.c. Uočljivo je da prvi, oštri difrakcioni pik gotovo nestaje. Ovo je dokaz u prilog zavisnosti

između prvog oštrog difrakcionog pika (*first sharp diffraction peak, FSDP, eng.*) i šupljinske strukture.

Iako u modelu nije primećeno veliko razdvajanje nano-faza rezultati pokazuju da se dalje poboljšanje modela, u cilju tumačenja detalja u eksperimentalnim vrednostima strukturnog faktora, mora odnositi na delimično širenje slojeva čija je osnova As, zbog čega raste intenzitet FSDP, što je i pokazano eksperimentalno. Očekuje se da će faza Boolchand-ovog tipa halkogenidnih stakala biti najbolji model za ova stakla.

Na kraju mora se reći da u prilog samouređivanju u halkogenidima govori i polimorfni-kristaloidni model stakla koji je razvio Minaev [190] i parakristalni model primjenjen na halkogenide od strane Popescu-a i Bradaczek-a [191].

Modelovanje strukture amorfног silicijuma i halkogenidnih stakala pokazuje da je formiranje nanostruktura u nekristalnoj mreži prirodni proces koji se javlja za vreme formiranja mreže i on u osnovi predstavlja cepanje kontinualne neuređene mreže u homogene domene veličine nanometra. Granice između domena mogu biti manje ili više uređene tako da rms devijacija uglova između veza uzima minimalnu vrednost. Pojava nanostruktura u nekristalnim mrežama može se posmatrati kao novi fenomen u mrežama stakala, koji se može iskoristiti za dobijanje materijala sa tačno određenim osobinama, što bi bilo korisno u trodimenzionim optoelektronskim uređajima.

4. DSC I RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA KAO EKSPERIMENTALNE TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU STAKLA

4.1. DSC metoda za termičku analizu

Termička analiza obuhvata grupu metoda pomoću kojih se fizičke i hemijske karakteristike supstanci, njihova raznolikost i/ili raznolikost reakcija određuje kao funkcija temperature ili vremena, pri čemu se uzorak izlaže određenom temperaturnom programu. Taj program može biti hlađenje ili zagrevanje (dinamički), ili održavanje konstantne temperature (izoternski) ili pak bilo koja njihova kombinacija.

Nagli razvoj termičke analize šezdesetih godina XX veka ukazao je na potrebu za osnivanjem svetskog udruženja iz ove oblasti. Tako je 1965. godine došlo do sastanka grupe termoanalitičara pod vodstvom R. C. Mekenzie i J. P. Redferen, koji su organizovali prvu internacionalnu konferenciju o termičkoj analizi u Aberdinu u Škotskoj. Ova konferencija bila je osnov za osnivanje internacionalnog udruženja za termičku analizu – *International Confederation for Thermal Analysis – ICTA*, koje je zvanično osnovano 22. avgusta 1968. godine u Vorčesteru u SAD, kada je donešen statut ICTA.

Zbog široke primene metoda termičke analize u mnogim granama nauke, radovi iz ove oblasti su publikovani po mnogobrojnim časopisima tako da je sistematizacija postignutih rezultata bila dosta teška. Iz tog razloga učinjena je inicijativa pokretanja časopisa koji bi bili specijalizovani za oblast termičke analize. Kao rezultat ove inicijative 1969. godine počinje publikovanje časopisa *Journal of Thermal Analysis (od 1998 godine Journal of Thermal Analysis and Calorimetry)*, 1970. godine *Thermochimica Acta*, koji su i danas respektabilni za svakog istraživača, a 1972. godine *Thermal Analysis Abstract*.

Termička analiza je definisana od strane ICTA kao opšti pojam za tehnike koje omogućavaju praćenje različitih fizičko-hemijskih promena u materijalu kao funkcije temperature. Osnovni cilj primene metoda termičke analize je proučavanje fizičkih i hemijskih

promena u uzorku koji je izložen programiranom topotnom režimu, pa se i interpretacija termoanalitičkih podataka/krivih zasniva na povezivanju merenih svojstava sa odigravanjem fizičkih i/ili hemijskih transformacija u uzorku u određenom temperaturnom režimu.

Fizičke promene koje se prate termičkom analizom dele se u dve osnovne grupe: *promene prvog reda* karakterišu se naglom promenom entalpije sistema (topljenje, sublimacija, isparavanje, polimorfne transformacije); *promene drugog reda* se karakterišu naglom promenom specifičnog topotnog kapaciteta, c_p (staklasti prelaz, Curie-ova temperatura).

Hemijske reakcije: primenom metoda termičke analize moguće je odrediti temperature početka spontanog odigravanja reakcija, temperaturne intervale u kojima se one odvijaju, topotu reakcija, stehiometriju određenih reakcija, stepen reagovanja, kao i kinetičke podatke.

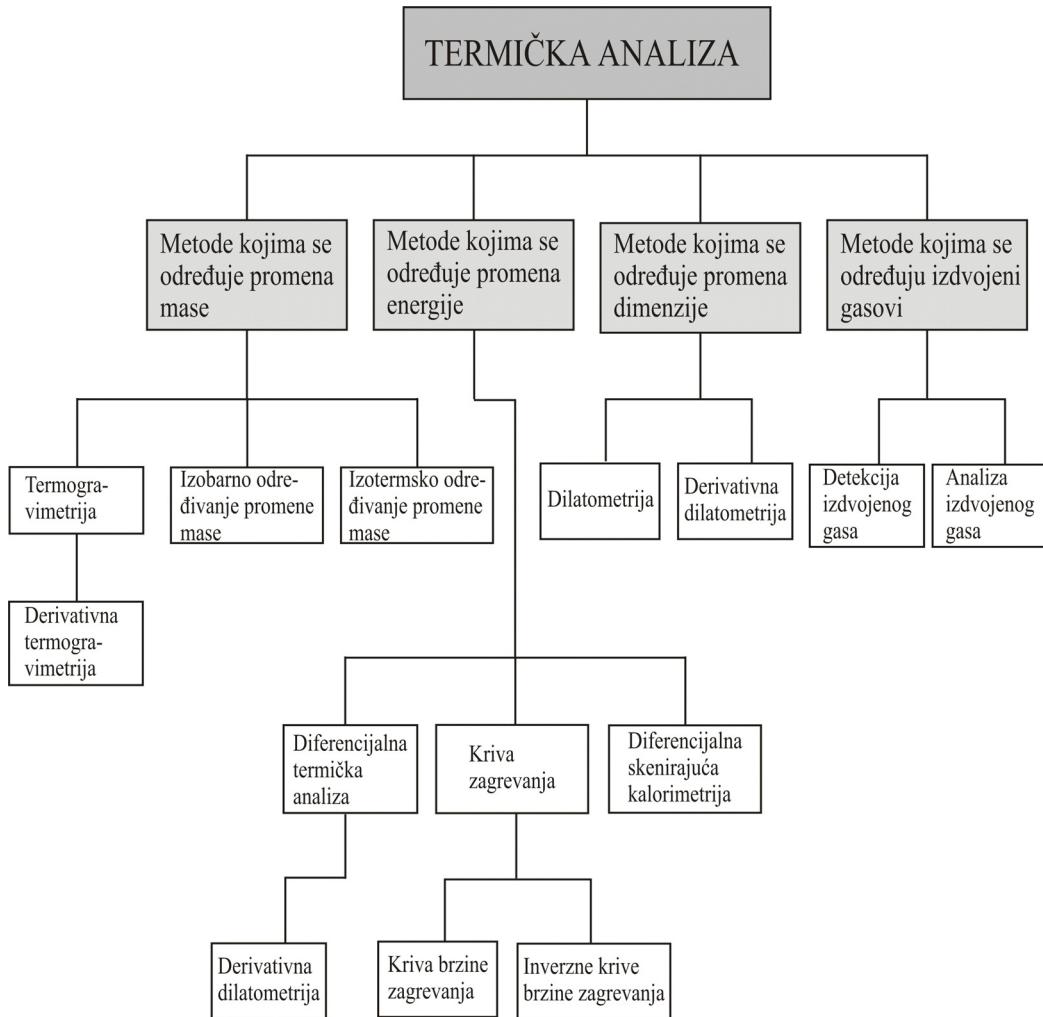
Termička analiza obuhvata različite tehnike za proučavanje termičkog ponašanja materijala. Kada se materijal zagreva ili hlađi njegova struktura i hemijski sastav se menjaju: topljenje, kristalizacija, oksidacija, termička razgradnja, promena dimenzija, razmekšavanje,... Ovaj pojam, u užem smislu, obuhvata nekoliko klasičnih tehnika kao što su: termogravimetrija (TG), diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), derivatografija, dilatometrijska analiza (TD), analiza izdvojenog gasa (EGA) kao i neke druge metode: termomehanička analiza (TMA), dinamička mehanička analiza (DMA), termomikroskopska analiza, visokotemperaturna rendgenska analiza,...

Pri tome treba reći da nijedna metoda, po pravilu ne daje konačno rešenje već je potrebna kombinacija različitih tehnika i to ne samo iz sfere termičkih metoda nego i iz drugih sfera karakterizacije materijala.

Neke individualne tehnike termičke analize, zajedno sa fizičkim veličinama čiju promenu prate (detektuju), prikazane su na slici 4.1. [192].

Rezultati termičkih metoda mogu da se koriste za ocenu stabilnosti supstance u određenom temperaturnom intervalu, kao i za kvantitativna i kvalitativna određivanja prisutnih faza u složenim sistemima. U kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi termičke metode se često kombinuju sa drugim fizičko-hemijskim i hemijskim metodama (spektroskopske metode, rendgenostrukturna analiza).

Metode termičke analize primenjuju se u mnogim oblastima nauke i industrije, a između ostalog su izuzetno važan izvor informacija unutar fizike materijala, te samim tim i fizike nuređenih poluprovodnika.



Slika 4.1. Šematski prikaz osnovnih metoda termičke analize

Razvoj jedne od najšire primenjivanih metoda termičke karakterizacije materijala – **diferencijalno skenirajuće kalorimetrije, DSC** započinje 1966. godine kada su Emmet S. Watson, Ridgefield i Michael J. O Neill patentirali diferencijalni mikrokalorimetar. Smatra se da je termin diferencijalna skenirajuća kalorimetrija prvi put upotrebljan od strane Watsona i koautora da bi se opisala instrumentalna tehnika razvijena od strane Perkin-Elmer korporacije 1963. godine [193].

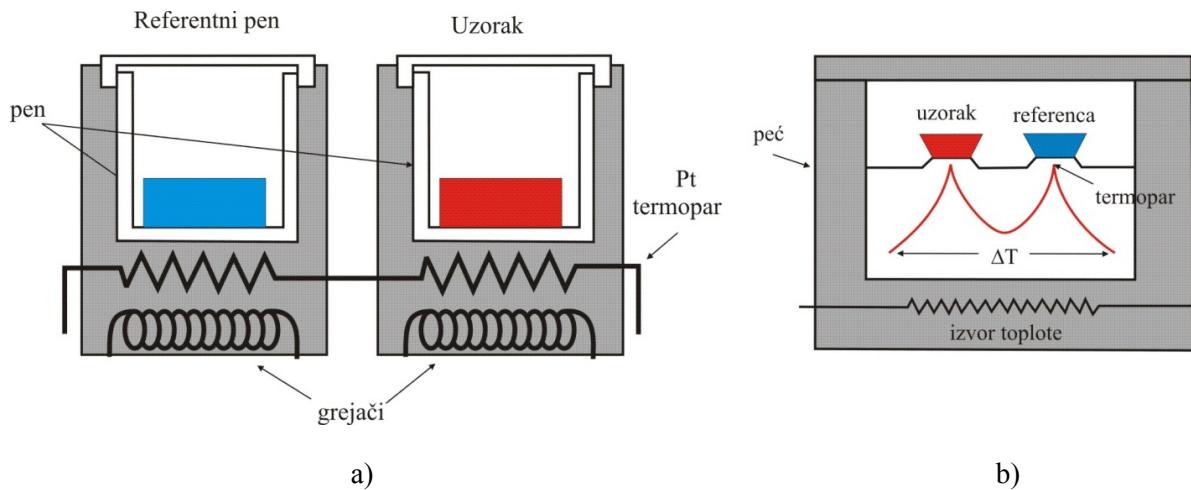
DSC metoda je najčešće korišćena metoda za termičku analizu stakala zbog svoje jednostavnosti, brzine i male potrebne količine uzorka [194]. Metoda meri toplotni fluks do uzorka kako se njegova temperatura menja u kontrolisanim uslovima. Postoje dva osnovna

tipa DSC uređaja: DSC sa topotnim fluksom i DSC sa kompenzacijom snage i njihove sheme su date na slici 4.2.

U oba slučaja mereni topotni kapacitet uzorka povezan je sa diferencijalnim topotnim fluksom preko relacije:

$$H_f = C_{app} \frac{dT}{dt} \quad (4.1.)$$

pri čemu se podrazumeva da su mase penova, uzorka i reference identične. Termin **mereni** topotni kapacitet je korišćen jer se sastoji od topotnih efekata povezanih sa stvarnim topotnim kapacitetom materijala, kao i topotnih efekata u toku procesa, kao što su kristalizacija, hemijske reakcije ili strukturalni oporavak.



Slika 4.2. Shema DSC uređaja: a) DSC sa kompenzacijom snage, b) DSC sa topotnim fluksom

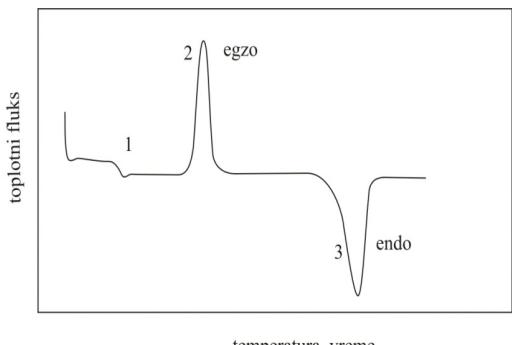
Prvi tip poseduje senzor koji meri i analizira topotni fluks do uzorka. Senzor poseduje pozicije za uzorak i referencu. Senzor je postavljen u peć čija se temperatura dinamički menja u skladu sa željenim temperaturnim programom. Kako se peć zagreva ili hlađi, temperaturna razlika između uzorka i reference se meri. Ova temperaturna razlika proporcionalna je topotnom fluksu uzorka. Kod savremenijih DSC senzora, nizovi od nekoliko desetina termoparova sa obe strane, i reference i uzorka, povezane su u seriju i radikalno su raspoređeni oko položaja penova što obezbeđuje relativno veliki signal i minimalni gubitak topotnog fluksa. Na ovom tipu DSC uređaja vršena su merenja na materijalima ispitivanim u okviru ove teze.

DSC uređaji sa kompenzacijom snage poseduju držače za uzorak i referencu postavljene u konstantno temperaturno okruženje. Svaki držač poseduje grejač i temperaturni senzor. Srednja vrednost temperature uzorka i reference se koristi za kontrolu temperature, a

koja prati željeni temperaturni program. U osnovi, razlika u snazi proporcionalna temperaturnoj razlici između držača se dodaje na srednju snagu držača uzorka i oduzima od srednje snage držača reference u cilju ostvarenja nulte razlike temperature između ova dva držača. Razlika u snazi proporcionalna je toplotnom fluksu uzorka i dobija se merenjem temperaturne razlike između držača. U komercijalnim DSC uređajima razlika u temperature generalno nije jednaka nuli.

Složen postupak dobijanja signala uslovjavao je stalno usavršavanje DSC uređaja.

Tipičan snimak halkogenidnih amorfnih materijala na nižim temperaturama prikazan je na slici 4.3. Mogu se uočiti tri karakteristična procesa: razmekšavanje (1), kristalizacija određenih strukturalnih jedinica (2) i topljenje pojedinih strukturalnih jedinica (3). Sa jednog ovakvog snimka može se dobiti veliki broj značajnih termičkih parametara koji karakterišu ispitivani materijal, a naročito ukoliko su snimanja vršena sa različitim brzinama zagrevanja: Karakteristične temperature (razmekšavanja, kristalizacije i topljenja), skokovita promena specifičnog toplotnog kapaciteta u procesu razmekšavanja, energije kristalizacije i topljenja, energije aktivacije razmekšavanja i kristalizacije, kinetika procesa kristalizacije, termička satbilnost materijala u odnosu na kristalizaciju,...



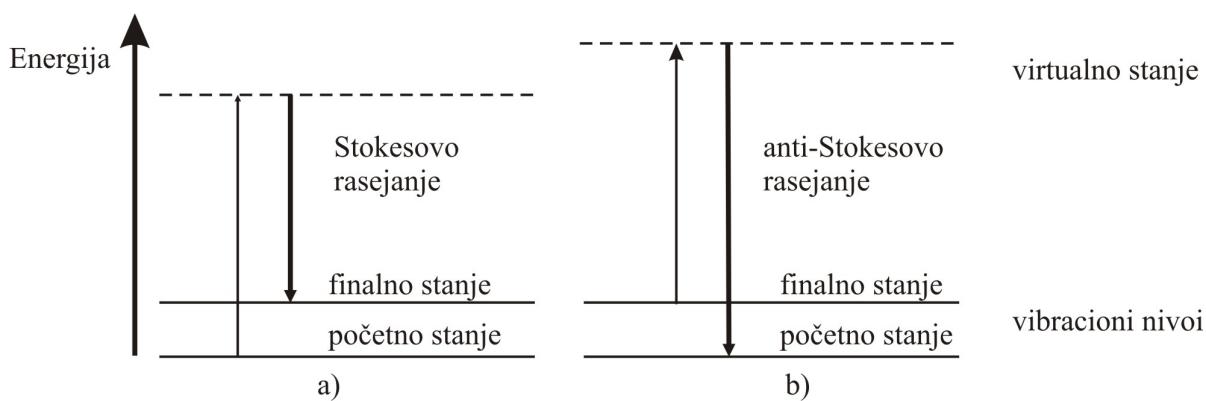
Slika 4.3. Tipičan DSC snimak amorfног materijala

4.2. Ramanova spektroskopija kao metoda analize kratkodometnog uređenja u staklima

Struktura stakala kao i drugih amorfnih materijala prilično je kompleksna. Odsustvo trodimenzionalne periodičnosti uskraćuje pogodnost opisivanja strukture u smislu određivanja nekoliko parametara kao što su međuatomska rastojanja, uglovi veza i simetrija koji opisuju elementarnu ćeliju. Zbog toga je opisivanje strukture stakala sa istom preciznošću sa kojom se to radi kod kristala nemoguće. Može se zamisliti da se svaki izabrani mali deo stakla u principu strukturno razlikuje od drugog. To je kao da je staklo sastavljeno od skupa beskonačno velikog broja poliamorfnih faza bez razlika u njihovim termodinamičkim karakteristikama. Dodatnu dimenziju problemu daje i činjenica da istorija preparacije može dovesti do razlika u strukturi.

Danas postoji veliki broj eksperimentalnih tehnika za analizu strukture stakala: difrakcija X-zračenja, neutronsko rasejanje, neelastično neutronsko rasejanje, elektronsko rasejanje, nuklearna magnetna rezonanca, IC i Ramanska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija itd.

Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika zasnovana na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti, uobičajeno iz laserskog izvora. Neelastično rasejanje podrazumeva da se frekvencije fotona u monohromatskoj svetlosti menjaju nakon interakcije sa uzorkom. Ova promena u frekvenciji pruža informaciju o vibracionim, rotacionim i drugim nisko frekventnim pomeranjima u molekulu. Ovaj efekat neelastičnog rasejanja nazvan je u čast indijskog naučnika Sir C. V. Rama, koji ga je uočio. Raman je 1930. godine dobio Nobelovu nagradu za Fiziku, za objašnjenje ovog efekta.



Slika 4.4. Šematski prikaz kvantnog modela Ramanovog rasejanja; a) Stokesovo pomeranje b) anti-Stokesovo pomeranje

IC i Ramanova spektroskopija predstavljaju tehnike koje se široko koriste za strukturalna istraživanja stakala. Ove tehnike veoma često obezbeđuju komplementarne rezultate. Obe tehnike koriste elektromagnetsko zračenje za istraživanje fundamentalnih ekscitacija kao što su fononi. Kod IC spektroskopije uključeno je direktno uparivanje elektromagnetskog zračenja sa dipolnim momentom pridruženim vibracionim ekscitacijama. Pri infracrvenoj spektroskopiji dolazi samo do apsorpcije kvanta energije od strane molekula i time do promene njegovog vibracionog nivoa sa $v=0$ na $v=1$. Prilikom Ramanovog efekta, dolazi do neelastičnog sudara fotona i molekula, pri čemu molekul prelazi u novo metastabilno energijsko stanje. Ovo energijsko stanje ima kratak period života oko 10^{-14} s, tako da molekul emitujući jedan foton, brzo prelazi u mnogo stabilnije energijsko stanje.

Ramanov efekat se javlja pri interakciji upadnog fotona i električnog dipola molekula. Ramanova spektroskopija je u tom smislu vrsta elektronske, ili preciznije, vibracione spektroskopije. U klasičnoj fizici, interakcije se mogu posmatrati kao perturbacije

molekulskog električnog polja. U kvantnoj mehanici, rasejanje se opisuje kao ekscitacija u virtualno stanje čija je energija niža od energije realnog elektronskog prelaza, uz gotovo istovremenu deeksitaciju, koju prati povećanje vibracione energije. Šematski prikaz kvantnog modela Ramanovog rasejanja dat je na slici 4.4. [195].

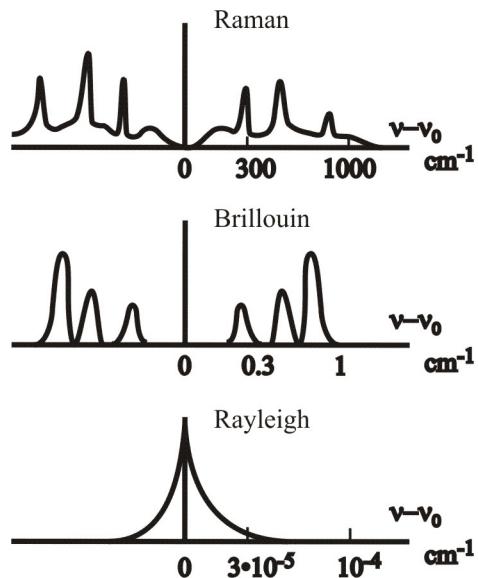
U slučaju Ramanovog rasejanja koristi se jedna frekvencija, obično vidljive svetlosti, čija neelastično rasejana komponenta sadrži informaciju o fononima sistema.

Vibraciona energija po pravilu ima disipaciju kao topotna energija, ali zbog malog intenziteta Ramanovog rasejanja, disipacija topote ne uzrokuje merljiv temperaturski skok u materijalu.

Kod Ramanovog rasejanja upadna frekvencija je pomerena i u pozitivnom i u negativnom smeru za veličinu koja odgovara vibracionoj frekvenciji.

Na sobnoj temperaturi termičko pobuđivanje vibracionih eksitovanih stanja je zanemarljivo. Iz tog razloga, početno stanje koje određuje energiju rasejanih fotona je osnovno stanje i rasejni foton će imati nižu energiju (tj. veću talasnu dužinu) nego foton koji odgovara eksitaciji. Mali deo molekula se nalazi u vibracionim eksitovanim stanjima. Ramanovo rasejanje na vibraciono eksitovanim molekulima, koje se takođe završava relaksacijom na osnovno stanje, dovodi do emisije fotona čija je energija veća od energije upadnih fotona. Negativno pomerena frekvencija predstavlja **Stokesovu liniju**, a pozitivno pomerena frekvencija je **anti-Stokesova linija**. Ovo je šematski prikazano na slici 4.4. Stokesova linija odgovara kreaciji, a anti-Stokesova anihilaciji fonona. Teoretska razmatranja su pokazala da anti-Stokesova linija ima mnogo manji intenzitet i zbog toga ispitivanja Ramanskog spektra se svodi na ispitivanja Stokesove linije. Poreklo Ramanskog spektra može se razumeti na bazi teorije rasejanja prvog reda. To isključuje nelinearne efekte koji se manifestuju na višim intenzitetima upadnog zračenja. Proces uključuje rasejanje sa fononima širokog opsega energija poreklom iz različitih vibracionih modova u datom sistemu. To mogu biti takođe i akustični modovi niskih frekvencija.

U eksperimentima glavni snop svetlosti malo se širi usled elastičnog rasejanja (nema razmene energije) i to je Rayleighovo rasejanje (slika 4.5.) [196]. Naime, ukoliko se smer



Slika 4.5. Šema Ramanovog, Brillouinovog i Rayleighovog spektra rasejanja ukazujući na karakteristične opsege frekvencija za svaki tip rasejanja

električnog polja koje indukuje dipolni momenat promeni, onda će se i smer vektora dipolnog momenta promeniti, a ako se molekul izloži promenljivom električnom polju frekvencije v_0 i indukovani dipolni momenat će se menjati sa istom frekvencijom. Usled toga, molekul će emitovati elektromagnetno zračenje frekvencije v_0 . Neelastično rasejanje na niskoenergetskim akustičnim fononima pojavljuje se blizu Rayleighovog pika i čini Brillouinov spektar [44]. Vibracioni modovi čije su energije više, generalno usled optičkih fonona ili akustičnih fonona više frekvencije, formiraju rasejanje poznato kao Ramanovo rasejanje. Široko korišćena konfiguracija za snimanje Ramanovih spektara je geometrija 90^0 kod koje je elastično rasejana komponenta odsutna. Iako ispituju iste vibracione frekvencije materijala, selekciona pravila za Ramanovu i IC spektroskopiju su različita, te zbog toga su strukturalni detalji mnogo bolje ispitani ako se koriste obe tehnike.

Konstruktivno bi bilo razmotriti poreklo fonona u amorfnim materijalima zato što su posmatrani karakteristični pikovi ponekad prilično široki i kod IC i kod Ramanovih spektara za mnoga stakla. Oni su povezani sa posebnim hemijskim i strukturalnim vrstama. Pitanje je kako se opravdava oština pikova. U najjednostavnijem slučaju izolovani molekul se može posmatrati kao atomi povezani međusobno silama, koje su okarakterisane nekim konstantama sile. Ako je u pitanju diatomni molekul sa jednom vezom koja se posmatra kao opruga okarakterisana konstantom opruge f , sa dva stoma koja međusobno vibriraju jedan u odnosu na drugi, može se pokazati uspostavljanjem jednačine kretanja da je to određeno relacijom:

$$\omega_0^2 = \frac{f}{\mu} \quad (4.2.)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.3.)$$

gde su m_1 i m_2 mase atoma u molekulu. Kod većih molekula koji se sastoje od nekoliko opruga sa nekoliko konstanti opruga, postoji nekoliko načina kako se atomi pomeraju i samim tim i nekoliko vibracija. Svaki takav set pomeranja određuje vibracioni mod i za molekul sastavljen od N atom postoji $(3N-6)$ takvih modova koji su međusobno nezavisni, u smislu da se nijedan mod ne može opisati bilo kakvom kombinacijom drugih modova. U linearnim molekulima ovaj broj je sveden na jedinicu zbog postojanja jedne ose rotacije koja deluje kao ograničenje. Ovo je takođe poznato kao normalni mod vibracija. Vibracioni spektar molekula, u principu treba da se sastoji od skupa različitih uskih maksimuma. Naravno, ne pojavljuju se svi maksimumi i u IC i u Ramanovom spektru. Neki pikovi pojavljuju se isključivo u jednom tipu spektara što je posledica selekcionih pravila. Da bi vibracioni mod bio IR aktiviran on zahteva da se elektromagnetsko zračenje uparuje direktno sa vibracionim modom preko uparivanja električnog vektora IC zračenja sa dipolnim momentom pridruženim vibracionom modu. U najjednostavnijem gore razmatranom diatomnom molekulu, ako je u pitanju

homopolarni diatomni molekul, jedini mod vibracija nema promene dipolnog momenta i taj mod nije IC aktivran. Matrični element za IC apsorpciju neće biti nula samo kada postoji promena dipolnog momenta mreže.

Teorija Ramanove spektroskopije predlaže da rasejanje zavisi od elektronske polarizabilnosti atoma i dipolni moment prati promene u polarizabilnosti.

Oscilovanjem molekula usled uticaja spoljašnjeg polja menja se rastojanje između elektrona i jezgra, tako da polarizacija molekula zavisi od frekvencije kojom molekul osciluje. Usled promene polarizacije molekula, menjaće se i indukovani dipolni momenat, kao i amplituda emitovanog polja. Molekul emituje signal koji nastaje amplitudnom modulacijom talasa kojim se molekul ozračava ν_0 sa signalom frekvencije ν_s . Spektralna analiza ovako emitovanog polja pokazuje centralnu liniju sa frekvencijom ν_0 , kao i linije na razdaljini $\mp\nu_s$ sa obe strane. Zbog Bolcmanove raspodele molekula po energetskim stanjima, linija sa nižom frekvencijom ima mnogo jači intenzitet od linije sa višom frekvencijom. Ramansko rasejanje je proces sastavljen od tri koraka, (1) promene polarizabilnosti izaziva prelaz iz osnovnog u pobuđeno virtualno stanje, (2) kreaciju (anihilaciju) fonona preko elektron-fonon interakcije i (3) povratak u elektronsko osnovno stanje. Tako polarizabilnost igra klučnu ulogu u Ramanovoj spektroskopiji. I polarizabilnost α (koja je tenzor) i sa njom povezan električni moment M (vektor) mogu biti razvijeni po članovima normalnog moda pomeraja (koji su vektori) Tako je :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \alpha^{(1)}x + \alpha^{(2)}x^2 + \dots \quad (4.4.)$$

gde je x normalni modovi pomeraja. Električni dipolni moment M se može napisati u obliku:

$$M = \alpha E = \alpha^{(0)}E_0e^{i\omega x} + \alpha^{(1)}xE_0e^{i(\omega \pm \omega_j)t} + \alpha^{(2)}x^2E_0e^{i(\omega \pm 2\omega_j)t} \quad (4.5.)$$

Gornja jednačina sadrži poreklo svih ispitivanih spektara. Prvi član je jednostavna eksitacija-deeksitacija koja dovodi do Rayleighovog rasejanja. Drugi član uključuje prvi izvod polarizabilnosti i odgovoran je za kreaciju i anihilaciju fonona frekvencije ω_j . Kada fononi odgovaraju niskofrekventnim akustičnim modovima onda je reč o Brillouinovom rasejanju sa energijama u opsegu $0.1\text{-}1 \text{ cm}^{-1}$. Kada ti fononi imaju energije u infracrvenoj oblasti, vrednosti oko $10^2\text{-}10^3 \text{ cm}^{-1}$ oni odgovaraju Ramanovom rasejanju. Oni mogu uključivati i visokoenergetske akustične i optičke fonone. Član koji sadrži $\alpha^{(2)}$ u gornjoj relaciji opisuje multifononske procese. Zbog toga je uslov za posmatranje Ramanskog spektra da je $\alpha^{(1)}$ različito od nule, što je selekciono pravilo. Intenzitet Ramanovog rasejanja zavisi od

mnogih faktora, koji uključuju frekvenciju rasejane svetlosti, gustinu vibracionih stanja, konstante prigušenja itd.

Za prelaz između dva vibraciona nivoa obeležena sa n i m , intezitet Stokesove spektralne linije u Ramanovom spektru jednak je:

$$I_S = C N_n A_{nm} h (\nu_0 - \nu_s) I_0 \quad (4.6.)$$

dok je intezitet Anti-Stokesove linije jednak:

$$I_{AS} = C N_m A_{mn} h (\nu_0 + \nu_s) I_0 \quad (4.7.)$$

pri čemu je I_0 intezitet zračenja kojim se ozračava supstanca, N_n i N_m broj molekula koji se nalaze na onom vibracionom nivou sa kojeg se prelaz vrši, dok A_{nm} i A_{mn} predstavljaju Ajnštajnove koeficijente koji karakterišu verovatnoću prelaza sa jednog nivoa na drugi i C konstanta koja zavisi od tipa i osobina molekula [197].

Broj molekula na određenom energetskom nivou izražen je Boltzmanovom raspodelom na sledeći način:

$$N_i = K N g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.8.)$$

gde je K konstanta normirana, N ukupni broj molekula, g_i stepen energetske degeneracije, E_i energija nivoa i T temperatura.

Verovatnoće prelaza se mogu izraziti kao:

$$\begin{aligned} A_{nm} &= \frac{8\pi h (\nu_0 - \nu_s)^3}{c^3} B_{nm} \\ A_{mn} &= \frac{8\pi h (\nu_0 + \nu_s)^3}{c^3} B_{mn} \end{aligned} \quad (4.9.)$$

pri čemu su koeficijenti B_{nm} i B_{mn} povezani preko stepena degeneracije relacijom:

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn} \quad (4.10.)$$

Ukoliko se relacije (4.7.), (4.8.) i (4.9.) zamene u izraze za intezitete linija dobija se:

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{8\pi}{c^3} C K N I_0 g_n B_{nm} h^2 (\nu_0 - \nu_s)^4 e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ I_{AS} &= \frac{8\pi}{c^3} C K N I_0 g_m B_{mn} h^2 (\nu_0 + \nu_s)^4 e^{-\frac{E_m}{kT}} \end{aligned} \quad (4.11.)$$

U slučaju stakala Shuker i Gammon [198] su dali relaciju za Ramanov intenzitet Stokesove linije:

$$I(\omega) \approx \frac{1+n(\omega)}{\omega} \sum_b c_b g_b(\omega) \quad (4.12.)$$

gde je b je indeks vibracionog maksimuma i $g_b(\omega)$ je gustina stanja za maksimum b i c_b je faktor koji zavisi od korelacione dužine pridružene modovima u maksimumu b . Na taj način, spektar se sastoji ponderisane sume gustine stanja različitih maksimuma. Eksplicitna temperaturna zavisnost se može ukloniti tako što se meri intenzitet $[1+n(\omega)]$, koji predstavlja Bose-Einsteinov faktor. Dobijeni spektar je poznat kao redukovani Ramanov spektar. U ramanovom spektru stakala, veličina poznata kao Ramanov depolarizacioni odnos se često navodi i veoma je koristan u interpretaciji spektara. Ovaj depolarizacioni odnos dat je relacijom:

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (4.13.)$$

gde su I_{\parallel} i I_{\perp} Ramanovi intenziteti mereni sa svojim ravnima polarizacije paralelnim i normalnim na upadni zrak, respektivno. Varijacija depolarizacionog odnosa za amorfne materijale je donekle slična sa onom kod molekula. Za kompletno izotropnu neuređenu strukturu ρ ima vrednost između 0 i $\frac{3}{4}$, i samo ne-simetrični modovi daju vredost za ρ od $\frac{3}{4}$. Zato depolarizacioni odnos može biti korišćen kao faktor u određivanju prisustva simetričnih modova vibracija. Generalno spektri stakala pokazuju prisustvo frekvencija pripisanih hemijskim entitetima i zajedno sa drugim podacima povezanim sa hemijom stakala, značajan broj strukturnih informacija može se dobiti, zbog čega su vibracioni spektri najpopularnije sredstvo u strukturnim istraživanjima stakala.

5. UTICAJ ZAMENE ARSENA ANTIMONOM U AMORFNOJ MATRICI $(\text{As}, \text{Sb})_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ NA STRUKTURU I TERMIČKE KARAKTERISTIKE

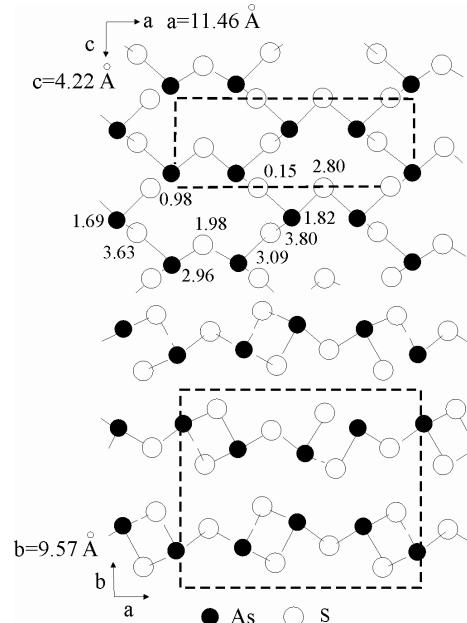
Udvoatomnim sistemima As-Ch, atomi arsena i halkogenida formiraju jaku kovalentnu vezu. Valentno stanje arsena je hibridno stanje sp^3 , između s i $3p$. Razlika elektronegativnosti između arsena i halkogenida odgovara maksimalnom udelu jonske veze od 6%, što znači da je As-Ch veza dominantno kovalentna. Usled razlike u hibridizaciji arsenovih elektrona, veze sa halkogenidima nisu ekvivalentne sa stanovišta jačine, te su iz tog razloga i dužine veza između atoma arsena i susednih atoma međusobno različite [199].

Slojevi As_2Ch_3 su međusobno povezani Van der Waalsovim silama uz minimalni udeo kovalentne veze.

Minimum rastojanja između slojeva ($4,785 \text{ \AA}$) vrlo je približno rastojanju između prvih suseda u jednom sloju [200]. Sile interakcije između slojeva su nekoliko stotina puta manje od jačine veza u okviru jednog sloja.

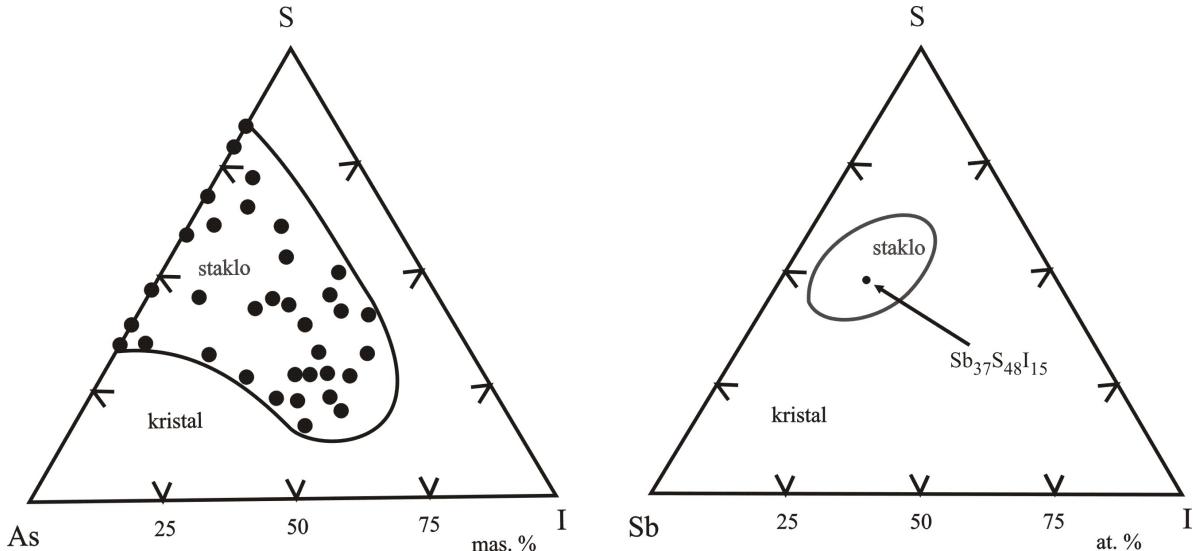
Struktura As_2S_3 formira se na sledeći način: šest piramida su međusobno povezane preko atoma sumpora i formiraju prsten. Atomi arsena nalaze se na vrhu piramide, dok atomi sumpora, koji povezuju parove susednih atoma arsena, formiraju bazu. Uglovi između veza u piramidi su 99° (slika 5.1.) [201].

Pokazalo se da se binarna jedinjenja antimona sa halkogenidnim elementima veoma teško mogu dobiti u neuređenom stanju. Uvođenjem nekih drugih elemenata u binarni sistem Sb-S mogu se dobiti trokomponentna stakla različitog sastava.



Slika 5.1. Struktura As_2S_3 u dve projekcije

Prva halo-halkogenidna stakla iz trokomponentnog sistema As-Ch-I sintetisana su početkom 60-tih godina prošlog veka. Oblast formiranja stakla u sistemu As-S-I (slika 5.2.) određena je od strane grupe istraživača pod rukovodstvom S. Flashena [202]. Utvrđeno je da je ona relativno velika i da se stakla zadovoljavajućeg kvaliteta mogu dobiti u procesu koji ima samo dve različite etape zagrevanja (prvo brzinom od 50 K h^{-1} do 523 K , a potom brzinom od 100 K h^{-1} do $837\text{-}857\text{ K}$, sa odgrevom u trajanju od 5-6 sati na prvom platou, odnosno 8-10 sati na maksimalnoj temperaturi) i hlađenjem na vazduhu [203].



Slika 5.2. Oblast formiranja stakla
u trojnom sistemu As-S-I

Slika 5.3. Oblast formiranja stakla
u trojnom sistemu Sb-S-I

Velika oblast formiranja stakla uslovljena je formiranjem ternarnih komponenti AsChI , koje formiraju matricu stakla. Smatra se da u As-S-I staklima postoje polimerni $-\text{S}-\text{S}-$ lanci, koje prekidaju atomi joda, a samu strukturu stakla formraju As_2S_3 piramide, povezane jednostrukim ili dvostrukim $-\text{S}-\text{S}-$ jedinicama. Ovakva mreža bi imala rastvorene molekulske vrste tipa S_8 , AsI_3 i slične, pa se u ovakvim sistemima može očekivati fazna separacija na molekulskom nivou [201]. U isto vreme postoje kontraverzni rezultati koji se tiču postojanja diskretnih molekula i intermedijalnih komponenata tipa $\text{AsS}_3\text{-I}_x$ u ovim sistemima [201].

Stakla tipa Sb-S-I mogu se dobiti u relativno uskoj oblasti međusobnih koncentracija metodom kaljenja, što se po pravilu čini iz rastopa elementarnih komponenti velike čistoće. Na taj način se mogu sintetizovati relativno veliki, kompaktni i homogeni uzorci pogodni za dalje termičke, mehaničke i druge analize, kao i za obradu u adekvatnu formu prilagođeno odgovarajućoj nameni.

Ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu Sb-S-I utvrdila su da se kompaktno staklo može dobiti u uskoj oblasti, ostrvskog karaktera (slika 5.3.), u okolini

sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ [204]. Dijagram stanja iz ovog sistema odredili su Туряница и Коперлес [205].

5.1. DSC analza stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$

U ovom delu rada izloženi su rezultati novih termičkih karakteristika stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ koja su imala za cilj da upotpune ranije dobijenu sliku o ponašanju ovih materijala sa porastom temperature [206]. Činjenica da se kod ovog sastava očekuje mogućnost termičke indukcije feroelektričnih centara antimonsulfjodida u amorfnoj matrici, sa svim prednostima tako dobijene strukture, staklo-keramičkog materijala, u potpunosti opravdava potrebu za poznavanjem njihovog ponašanja pri izlaganju različitim temperaturnim programima.

Stakla iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$, za $x=0, 7, 12, 22, 32$ i 37 at. % su sintetisana metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenja na vazduhu. Amorfni karakter sintetisanih uzoraka proveren je metodom difrakcije X- zraka i polarizacionom mikroskopijom [206].

Već je pokazano da ova stakla ispoljavaju porast temperature razmekšavanja sa povećanjem udela antimona u sastavu, kao i da se ta zavisnost može aproksimirati linearnom funkcijom [206]. Takođe je pokazano da termička stabilnost opada, dok efekti kristalizacije rastu sa porastom udela Sb [207].

Dopuna ovih istraživanja sastoji se u tome da su, što se tiče procesa razmekšavanja, određene energije aktivacije ovog procesa i da je analizirana zavisnost temperature razmekšavanja od brzine zagrevanja.

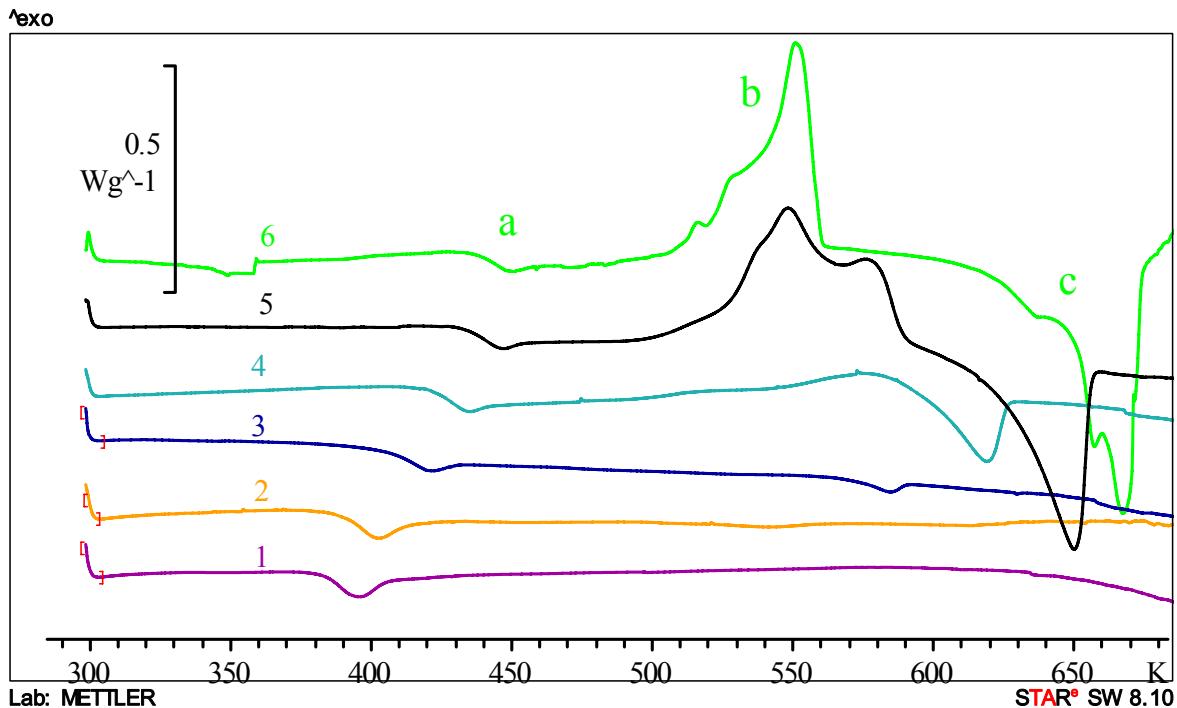


Slika 5.4. DSC Mettler Toledo 822

Proces kristalizacije je posmatran kao složen proces, sastavljen iz formiranja uređenih faza dve strukturne jedinice, za koje je određena energija aktivacije, vrednost Avramijevog koeficijenta n , samim tim i tip kristalizacije, i u skladu sa tim je analizirana i termička stabilnost.

Kalorimetrijska merenja vršena su na DSC urđaju Mettler Toledo 822 (slika 5.4.). Preciznost merenja temperature korišćene opreme iznosi 0.2 K. Uređaj radi u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 700 °C i pruža mogućnost odabira brzine zagrevanja u intervalu od 0 K min $^{-1}$ do 100 K min $^{-1}$ sa inkrementom od 0.01 K min $^{-1}$. Detekcija signala se vrši pomoću FRS5 senzora sa 56 Au-AuPd termoparova i sa rezolucijom većom od 0.4 µW.

Uzorci stakla mase ~ 5 mg stavljeni su u aluminijumske penove i snimani su sa četiri različite brzine zagrevanja od 10 K min^{-1} , 15 K min^{-1} , 20 K min^{-1} i 30 K min^{-1} . Pri snimanju protok azota iznosio je 50 ml min^{-1} . Kod uzorka kod kojih nisu uočeni efekti kristalizacije snimanja su vršena samo jednom brzinom zagrevanja od 10 K min^{-1} .



Slika 5.5. DSC snimci za stakla iz sistema $\text{Sb}_x\text{As}_{37-x}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ za 1) $x=0$, 2) $x=7$, 3) $x=12$, 4) $x=22$,
5) $x=32$ i 6) $x=37$ at. % pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1}

Slika 5.5. predstavlja originalni izgled termograma kojeg daje ugrađeni Star Software. Ovaj software je dalje korišćen i za analizu dobijenih termograma. On se sastoji od osnovnog dela koji upravlja DSC jedinicom, alata za analizu efekata na DSC snimcima, alata za određivanje specifičnog toplotnog kapaciteta, kao i alata za prateće matematičke operacije. Analiza DSC snimaka, unutar ovog softvera, omogućava određivanje temperature i entalpije odgovarajućih procesa, skokovite promene specifičnog toplotnog kapaciteta i određivanje udela iskristalisane frakcije. Matematički alat omogućava sabiranje, oduzimanje krivih, postavljanje odgovarajućih tangent, povlačenje očekivanih baznih linija, itd. Oznaka $^{\wedge}\text{exo}$ na termogramu označava da su egzotermni efekti usmereni naviše. Wg^{-1} označava da su energetski efekti normirani na masu korušćenih uzorka, odnosno da je vrednost ovih efekata u W, podeljena sa masom uzorka, dok dužina linije uz ovu oznaku odgovara razmeri na termogramu. U konkretnom slučaju (slika 5.5.) dužina linije odgovara efektu od 0.5 Wg^{-1} .

Na slici 5.5. prikazani su dobijeni DSC snimci za stakla iz sistema $\text{Sb}_x\text{As}_{37-x}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ za $x=0, 7, 12, 22, 32$ i 37 at. % pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} . Na dobijenim snimcima ističu

se dva endotermna efekta: razmekšavanje (proces označen sa *a* na slici 5.5.) i topljenja formiranih kristalnih frakcija (proces označen sa *c* na slici 5.5.) kao i složeni, egzotermni pik kristalizacije odgovarajućih struktunih jedinica (proces označen sa *b* na slici 5.5.).

Kada se posmatra proces razmekšavanja, može se uočiti da je položaj ovog procesa na temperaturnoj skali bitno određen sastavom stakla i to tako da temperatura razmekšavanja raste sa povećanjem udela antimona u sastavu. Temperature razmekšavanja određene su kao onset temperature.

Takođe, proces kristalizacije je bitno određen sastavom. Kristalizacija se smanjuje sa udelom antimona u sastavu, tako da se pikovi kristalizacije mogu uočiti samo kod uzoraka sa 22, 32 i 37 at. % antimona, dok je kod sastava sa 12 at. % antimona ovaj proces jedva uočljiv i nije moguća bilo kakva kvantitativna analiza. Iz tog razloga su, za ova tri sastava, merenja vršena različitim brzinama i za njih je bilo moguće vršiti analizu kinetike uočenih efekata kristalizacije i razmekšavanja.

Temperature određene na osnovu dobijenih termograma za ova tri sastava prikazane su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Vrednosti značajnih temperatura određenih sa DSC snimaka za stakla $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$: temperature razmekšavanja (T_g), temperature početka kristalizacije (T_{onset}), temperature pikova kristalizacije (T_p) i temperature topljenja (T_m) pri razlučitim brzinama zagrevanja β

x [at. %]	β [K/min]	T_g [K]	T_{onset} [K]	T_{p1} [K]	T_{p2} [K]	T_m [K]
22	10	420.6(5)	530.9(5)			618.80(20)
	15	423.1(5)	535.0(5)			619.20(20)
	20	425.1(5)				620.20(20)
	30	426.6(5)	549.6(5)			622.10(20)
32	10	432.8(5)	522.9(5)			649.90(20)
	15	433.6(5)	526.3(5)	597.30(20)		652.20(20)
	20	436.9(5)	528.4(5)	604.80(20)		654.00(20)
	30	439.5(5)	534.6(5)	606.10(20)		655.70(20)
37	10	437.1(5)	510.1(5)	530.1(5)	551.3(5)	657.00(20) 667.20(20)
	15	439.4(5)	514.6(5)	539.6(5)		670.50(20)
	20	440.7(5)	518.3(5)	544.1(5)	564.3(5)	670.60(20)
	30	443.0(5)	522.2(5)	549.9(5)	565.8(5)	675.60(20)

Energetske vrednosti procesa kristalizacije i topljenja za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ prikazane su u tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Energetske vrednosti procesa kristalizacije (H_c) i topljenja (H_m) za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

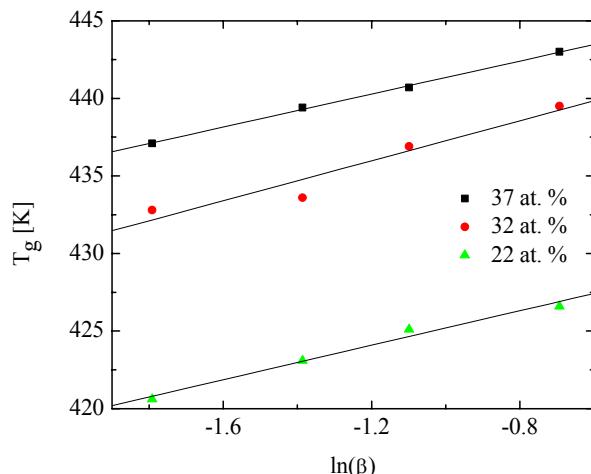
$\beta [\text{K min}^{-1}]$	$H_{c1} [\text{J g}^{-1}]$	$H_{c2} [\text{J g}^{-1}]$	$H_m [\text{J g}^{-1}]$
10	20.22	38.7	79.56
15	11.36	53.12	54.24
20	7.11	56.13	57.33
30	20.04	43.78	60.02

5.1.1. Razmekšavanje

Ranije analize procesa razmekšavanja ispitivanog sistema [206] bile su, najpre, usmerene na određivanja vrednosti temperatura razmekšavanja i pokazale su da sa povećanjem udela antimona dolazi do značajnog povišenja ovog parametra.

Na bazi poznatih temperatura razmekšavanja analizirana je njena zavisnost od brzine zagrevanja i rezultati su prikazani na slici 5.6. Eksperimentalni podaci odgovaraju empirijski linearnej funkcionalnoj zavisnosti predloženoj od strane Lasocke [208] sa faktorom korelacije u najlošijem slučaju, za sastav sa 32 at. % antimona, od $R^2=0.94$. Vrednosti parametara A , slobodnog člana i parametra B koji je određen nagibom linearne zavisnosti i predstavlja odgovor materijala na konfiguracione promene u oblasti razmekšavanja u zavisnosti od brzine zagrevanja, date su u tabeli 5.3. Budući da parametar A praktično predstavlja vrednost temperature razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K s^{-1} (60 K min^{-1}), može se reći da ova analiza pokazuje opadanje vrednosti T_g sa smanjenjem udela antimona pri datoj brzini zagrevanja, kao i da T_g raste sa porastom brzine zagrevanja β .

Za transformaciju stakla se vezuje i energija aktivacije ovog procesa. Energija aktivacije procesa omekšavanja E_g 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. Drugim rečima, ova energija je povezana sa molekularnim kretanjima i promenom položaja atoma u oblasti temperature

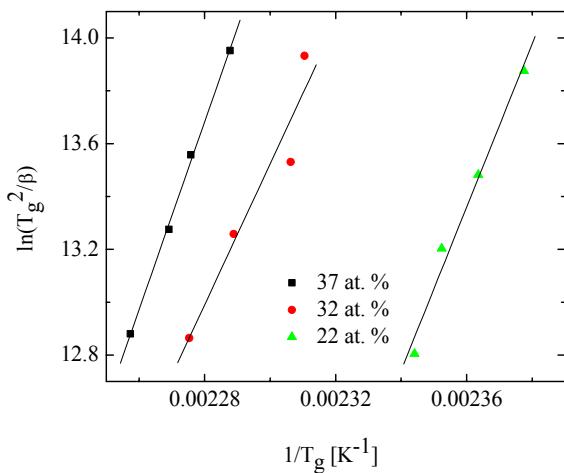


Slika 5.6. Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$

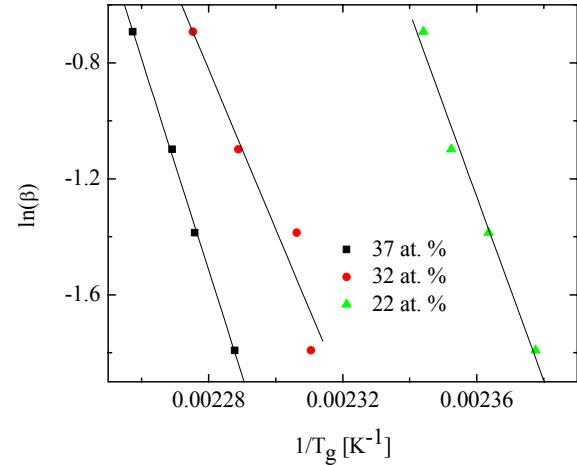
razmekšavanja. Kada se uzorak stakla zagreva, atomi trpe retke prelaze između lokalnih potencijalnih minimuma odvojenih različitim energijskim barijerama u konfiguracionom prostoru gde svaki lokalni minimum predstavlja različitu strukturu. Najstabilniji lokalni minimum u oblasti stakla ima najnižu energiju. Saglasno tome, atomi u staklima sa najnižom aktivacionom energijom imaju najveću verovatnoću preskoka u metastabilno stanje najniže unutrašnje energije i otuda su takva stakla najstabilnija u staklastom stanju [209, 210]. Na taj način je omogućeno da se proceni tendencija ka uspostavljanju termodinamički stabilnije konfiguracije pri transformaciji stakla. Jedna od široko primenjenih metoda određivanja ove veličine je korišćenje Kissingerove jednačine (jed. (2.89.)) uprkos činjenici da se ona odnosi na analizu kristalizacionih procesa, jer je pokazano da je njena valjanost znatno opštija [116, 211, 212, 213]:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\beta}\right) = \frac{E_g}{RT_g} + \text{const.} \quad (5.1.)$$

Modifikacija jednačine (2.89.) sastoji se u tome da je temperatura pika kristalizacije T_p , zamjenjena temperaturom T_g .



Slika 5.7. Zavisnost $\ln(T_g^2/\beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $SbxAs_{37-x}S_{48}I_{15}$



Slika 5.8. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $SbxAs_{37-x}S_{48}I_{15}$

Pošto je promena veličine $\ln T_g^2$ zanemarljivo mala u poređenju sa promenom $\ln \beta$ [214, 215], prethodna jednačina se može pojednostaviti:

$$\ln(\beta) = -\frac{E_g}{RT_g} + \text{const.} \quad (5.2.)$$

Energija aktivacije procesa razmekšavanja urađena je prema modifikovanim relacijama Kissingera (rel. (5.1.)) i Moynihana (rel. (5.2.)). Grafički prikaz ovih analiza dat je na slikama 5.7. i 5.8. Na ovaj način određene vrednosti za E_g prikazane su u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Parametri A i B linearne funkcije Lasockea i energije aktivacije E_g razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana

x [at. %]	Lasocka		E_g [kJ mol ⁻¹] rel. (5.1.)	E_g [kJ mol ⁻¹] rel. (5.2.)
	A [K]	B [K]		
22	430.8(7)	5.6(5)	257(25)	264(25)
32	443.7(16)	6.4(12)	222(40)	229(40)
37	446.65(19)	5.32(15)	295(8)	302(8)

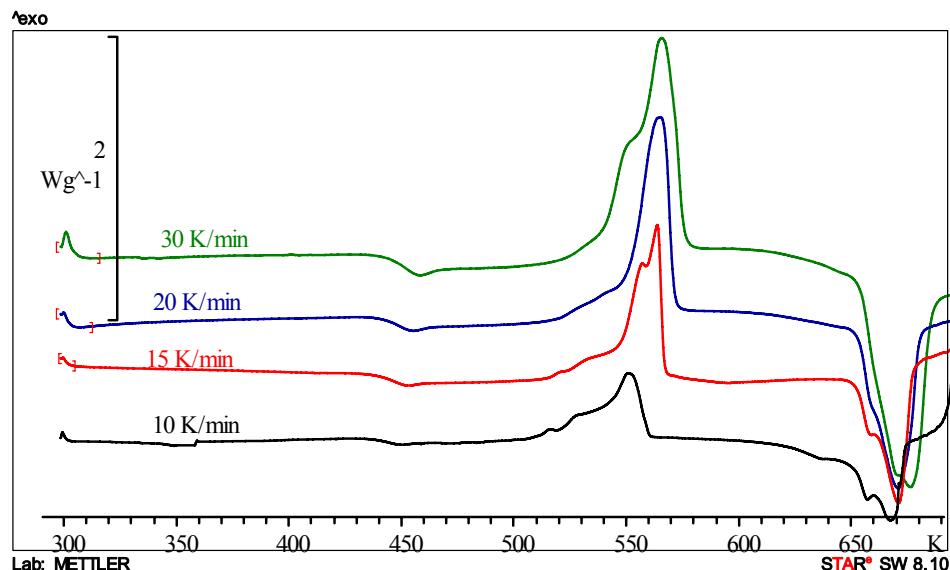
Može se konstatovati da, uzimajući u obzir veličinu greške kojom je određena energija aktivacije kod uzorka sa 32 at. % Sb u sastavu, sa povećanjem udela antimona vrednost ove veličine pokazuje tendenciju porasta. Sa slika 5.7. i 5.8. vidi se da tačka koja odgovara temperaturi razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 15 K min⁻¹ značajno odstupa od prepostavljene linearne zavisnosti, a što nije za očekivati za ispitivani sistem, i na taj način bitno određuje nagib fita, a samim tim i veličinu greške. Dakle, povećanjem udela antimona stakla iz ispitivanog sistema sve teže menjaju metastabilno stanje prelazeći u položaj nekog minimum potencijalne energije.

5.1.2. Kristalizacija

Sa slike 5.5. može se uočiti da sa smanjenjem udela antimona u sastavu stakala efekti kristalizacije naglo opadaju, tako da se kod stakala sa manje od 22 at. % Sb kristalizacioni procesi ne primećuju. To ukazuje da pri temperaturnom tretmanu dolazi do kristalizacije strukturnih jedinica sa antimonom. Na osnovu ispitivanja sličnog sistema [216] može se pretpostaviti da se radi o strukturnim jedinicama SbSI, i Sb₂S₃, pri čemu prvi pik odgovara formiranju uređene faze SbSI, a drugi Sb₂S₃. Nakon odmrzavanja matrice stakla, iznad temperatre razmekšavanja, atomi antimona uspevaju povećanim jonskim udelom veze u odnosu na veze arsena unutar analognih strukturnih jedinica da dovedu do njihove kristalizacije. Takođe, se uočava da se, sa smanjenjem udela antimona, pikovi koji odgovaraju topljenju pomeraju ka nižim temperaturama, od 657 K za x=37 at. % Sb do 618.8 K za x=22 at. % Sb, dok se procesi kristalizacije značajno pomeraju ka višim temperaturama, od 530.1 K za x=37 at. % Sb do iznad 600 K za x=22 at. % Sb. Ovo je uslovilo da već kod sastava Sb₃₂As₅S₄₈I₁₅, postoji veliko preklapanje procesa topljenja i kristalizacije, tako da je veoma

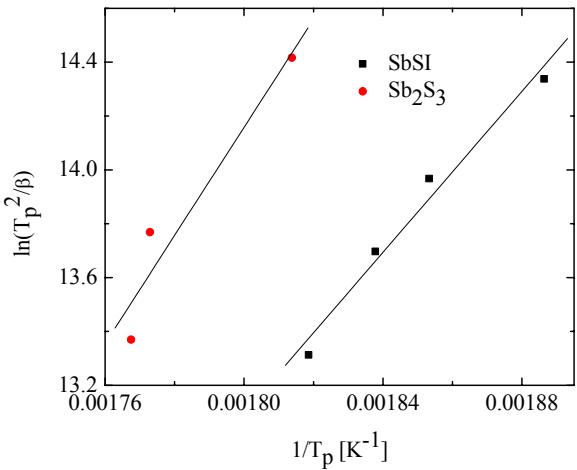
teško precizno analizirati kinetiku ovih procesa. Analiza kinetičkih procesa vršena je nakon dekonvolucije pikova kristalizacije i to samo kod uzorka bez arsena u sastavu. Dekonvolucija je urađena korišćenjem Star softvera, odnosno korišćenjem matematičkog alata sadržanog u tom softveru.

Iz gore pomenutog razloga na slici 5.9. prikazani su samo DSC termogrami za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ za četiri brzine zagrevanja. Vidi se da se sa povećanjem brzine zagrevanja temperature razmekšavanja, kao i temperature koje odgovaraju početku i samom piku procesa kristalizacije pomeraju ka višim vrednostima sa porastom brzine zagrevanja. Treba voditi računa da energetski efekti procesa kristalizacije nisu direktno uporedivi sa veličinom odgovarajućih pikova prikazanih na slici 5.9. s obzirom da su krive prikazane u funkciji temperature, umesto od vremena.

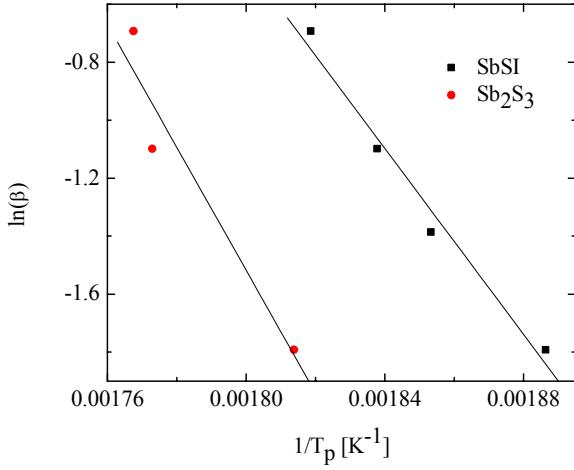


Slika 5.9. DSC termogrami za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ za četiri brzine zagrevanja

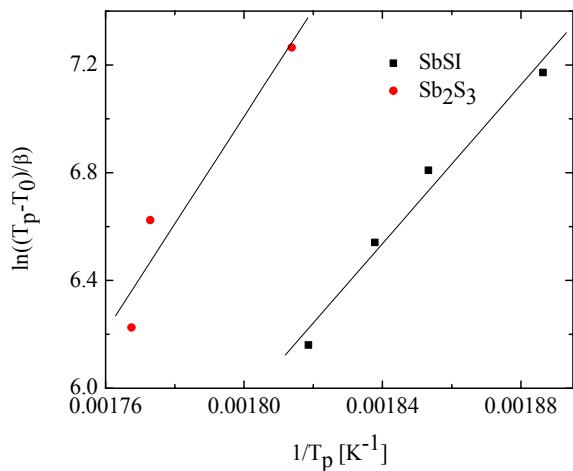
Određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije najpre je urađeno samo na osnovu položaja razdvojenih pikova procesa kristalizacije na temperaturskoj skali i to prema modelima Kissingera (rel. (2.89.)), Moynihana (rel. (2.91.)) i Augis-Bennetta (rel. (2.92.) i (2.93.)). Odgovarajući fitovi prikazani su na slikama 5.10.-5.13., dok su rezultati dati u tabeli 5.4.



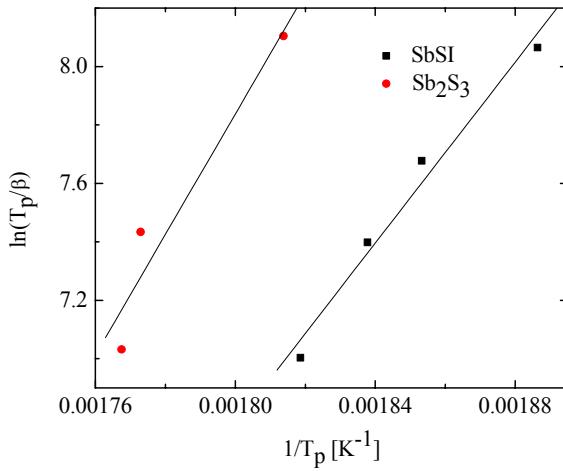
Slika 5.10. Zavisnost $\ln(T_p^2/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ (model Kissinger)



Slika 5.11. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ (model Moynihana)



Slika 5.12. Zavisnost $\ln((T_p-T_0)/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$



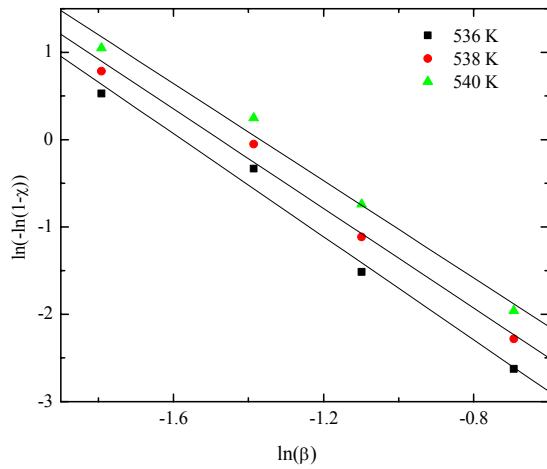
Slika 5.13. Zavisnost $\ln(T_p/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

Tabela 5.4. Vrednosti energije aktivacije izračunate pomoću modela Kissingera, Moynihana i Augis-Bennett-a

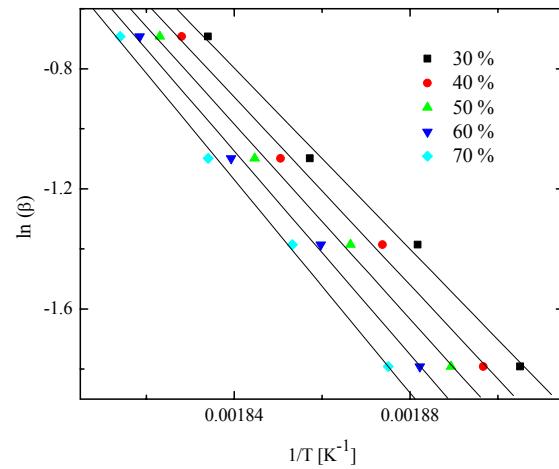
x [at. %]		Kissinger (rel. 2.89.)	Moynihan (rel. 2.91.)	Augiss-Bennett (rel. 2.92.)	Augiss-Bennett (rel. 2.93.)
		E_c [kJ mol ⁻¹]	E_c [kJ mol ⁻¹]	E_c [kJ mol ⁻¹]	E_c [kJ mol ⁻¹]
37	SbSI	124(14)	133(14)	122(14)	129(14)
	Sb ₂ S ₃	167(50)	176(50)	166(50)	172(50)

Vrednosti energije aktivacije, kao i vrednosti Avramijevog koeficijenta n određene su i na bazi pristupa koji u obzir uzimaju i oblik kristalizacionih pikova, odnosno mehanizam kristalizacije. Polazeći od relacije (2.113.), jedan od parametara (χ , T_p ili β) drži se konstantnim dok se iz linearne zavisnosti preostala dva mogu izračunati kinetički parametri. Grafički prikaz ovih analiza za proces kristalizacije strukturnih jedinica SbSI dat je na slikama 5.14.-5.17. Iz linearne zavisnosti $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln \beta$ pri nekoj odabranoj konstantnoj temperaturi može se odrediti vrednost za parametar n . Za ovu strukturu jedinicu odabrane su tri temperature pri kojima je urađena analiza: 536 K, 538 K i 540 K (slika 5.14.). Odabir temperatura uslovljen je širinom kristalizacionih pikova i njihovim pomerajem na temperaturnoj skali sa promenom brzine zagrevanja. Na slici 5.15. grafički su prikazane dobijene linearne zavisnosti između $\ln \beta$ i $1/T$ za odabrane konstantne vrednosti iskristalisane frakcije χ , a koje su u ovom slučaju iznosile 30, 40, 50, 60 i 70 %. Iz nagiba ove zavisnosti može se odrediti vrednost mE_c/n .

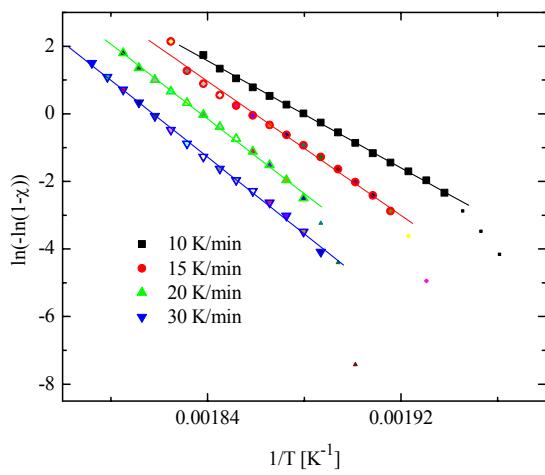
Linearna zavisnost između $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ (slika 5.17.) data je za svaku brzinu zagrevanja. Nagib datih krivi daje vrednost za mE_c . Polazeći od modifikovane relacije Kissingera (rel. (2.118.)) u kojoj figurišu temperature T za proizvoljne unapred odabrane vrednosti iskristalisane frakcije, u ovom slučaju 30, 40, 50, 60 i 70 %, umesto T_p Ozawa i Chen [101, 102, 116] su predložili izračunavanje energije aktivacije kristalizacije E_c . Grafički prikaz ove analize dat je na slici 5.17.



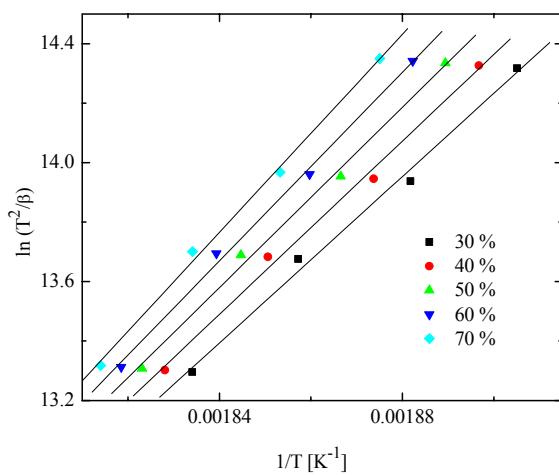
Slika 5.14. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za proces kristalizacije SbSI kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$



Slika 5.15. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za proces kristalizacije SbSI kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

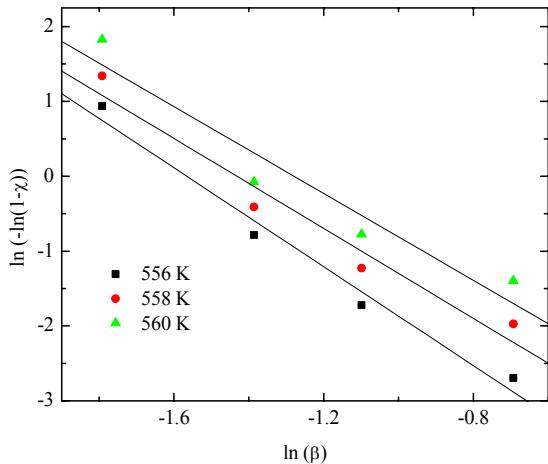


Slika 5.16. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za proces kristalizacije SbSI kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

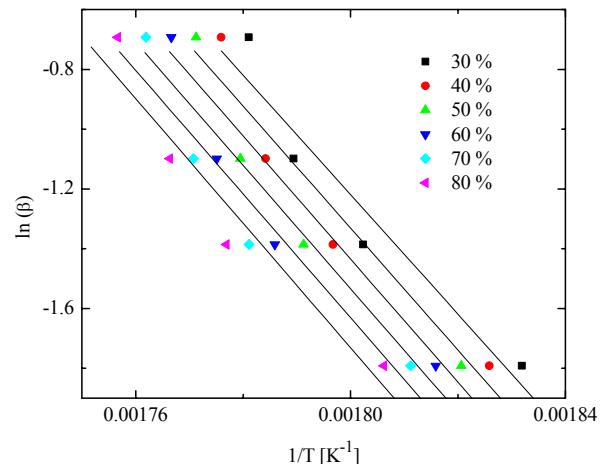


Slika 5.17. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za proces kristalizacije SbSI kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

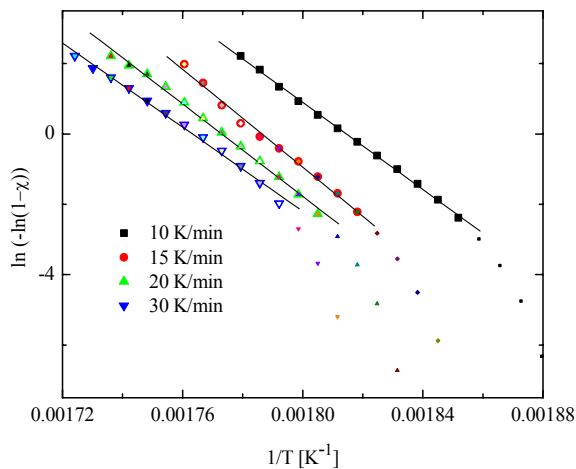
Analogna analiza sprovedena je i za strukturnu jedinicu Sb_2S_3 , a rezultati su prikazani na slikama 5.18.-5.21.



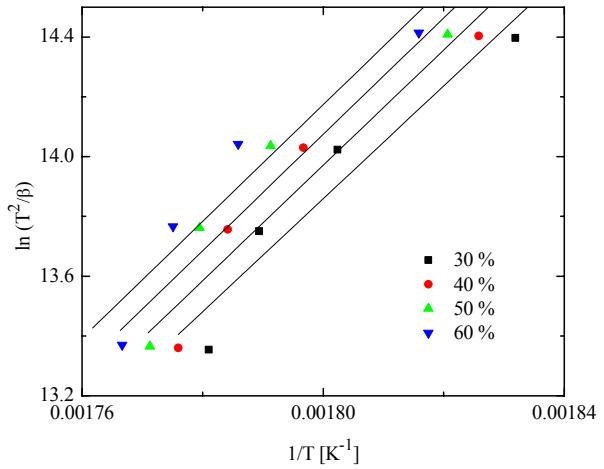
Slika 5.18. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za proces kristalizacije Sb_2S_3 kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$



Slika 5.19. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za proces kristalizacije Sb_2S_3 kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$



Slika 5.20. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za proces kristalizacije Sb_2S_3 kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$



Slika 5.21. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za proces kristalizacije Sb_2S_3 kod stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

Vrednosti dobijenih kinetičkih parametara izračunatih primenom različitih modela zasnovanih na obliku pikova kristalizacije prezentovane su u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Vrednosti kinetičkih parametara za dve strukturne jedinice: n i m su parametri koji određuju nukleaciju i kristalni rast, E_c je energija aktivacije procesa kristalizacije i n je parametar koji odgovra parametru n, a računa se kao količnik između mE_c i mE_c/n*

x [at. %]		n	mE _c [kJ mol ⁻¹]	mE _c /n [kJ mol ⁻¹]	n*	Ozawa-Chen E _c [kJ mol ⁻¹]
37	SbSI	2.86(13)	398(5)	129.0(25)	3.09(7)	126.6(27)
	Sb ₂ S ₃	3.07(26)	508(6)	162(15)	3.14(29)	160(18)

Na osnovu vrednosti parametara datih u tabelama 5.4. i 5.5. može se uočiti da su vrednosti energije aktivacije formiranja uređene faze SbSI niže u udnosu na odgovarajuće energije aktivacije kod strukturne jedinice Sb₂S₃. Sve metode daju istu vrednost energije aktivacije u granicama greške. Treba napomenuti da je greška određivanja energije aktivacije drugog procesa kristalizacije znatno veća u odnosu na prvi proces. Pri tome treba voditi računa da je oblik pikova omogućio da se temperature maksimuma procesa kristalizacije mogu odrediti za tri brzine grejanja.

Analize zasnovane na obliku pikova kristalizacije pokazale su da procesima kristalizacije i SbSI i Sb₂S₃ odgovara vrednost Avrami koeficijenta n=3, odakle se može zaključiti da je reč o zapreminskoj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu.

Vrednost parametra n* određena je kao količnik ranije determinisanih parametara mE_c i mE_c/n :

$$n^* = \frac{mE_c}{mE_c/n} \quad (5.3.)$$

Kako je već naglašeno, bliskost procesa formiranja uređenih faza na temperaturnim krivama i veličina ovih procesa i njihovo preklapanje sa procesom topljenja formiranih kristalnih centara pri većim brzinama zagrevanja su onemogućili dalju analizu procesa kristalizacije kod drugih sastava. Procena vrednosti Avramijevog koeficijenta urađena za sastav sa 32 at. % antimona dala je vrednost n=3,68 sa znatno većom greškom merenja od ±0.4 [217]. Stepen preklapanja pikova nije pružao mogućnost korišćenja Star softvera.

Treba naglasiti da ovako dobijena visoka vrednost parametra n opravdava upotrebu modela Augis-Bennetta za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije što je teorijski pokazano u referenci [217].

5.1.3. Termička stabilnost

Procena termičke stabilnosti vršena je na osnovu položaja karakterističnih procesa na temperaturskoj skali prema parametrima koji su predloženi od strane različitih autora [133, 134, 135, 136, 137, 138], a koji se često koriste u analizi termičke stabilnosti. Navedeno je više parametara s obzirom na činjenicu da postoji opšta tendencija da se kod različitih vrsta stakala nade što bolja korelacija između parametara termičke stabilnosti i parametara koji određuju sposobnosti formiranja stakala [119, 121]. Vrednosti izračunatih parametara date su u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Parametri termičke stabilnosti za stakla iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ prema: ΔT -Ditzelovom, K_W - Weinbergovom, K_{LL} - Lu i Liuovom, K_H - Hrubýjevom i K_{SP} - Saad i Poulainovom kriterijumu

x [at. %]	β [K min ⁻¹]	ΔT [K]	K_W	K_{LL}	K_H	K_{SP} [K]
22	10	110.3(7)	0.1782(11)	0.5108(5)	1.255(14)	
	15	111.9(7)	0.1807(11)	0.5133(5)	1.329(15)	
	20					
	30	123.0(7)	0.1977(11)	0.5241(5)	1.697(20)	
32	10	90.1(7)	0.1386(11)	0.4830(5)	0.709(8)	15.49(11)
	15	92.7(7)	0.1421(11)	0.48471(5)	0.736(8)	16.78(12)
	20	91.5(7)	0.1399(11)	0.4844(5)	0.729(8)	16.27(12)
	30	95.1(7)	0.1450(11)	0.4881(5)	0.785(9)	
37	10	73.0(7)	0.1094(11)	0.4619(5)	0.465(6)	6.88(7)
	15	75.2(7)	0.1122(11)	0.4636(5)	0.482(6)	
	20	77.6(7)	0.1157(11)	0.4664(5)	0.509(6)	8.10(8)
	30	79.2(7)	0.1172(10)	0.4668(5)	0.516(6)	7.79(8)

S obzirom na značajno veći efekat procesa kristalizacije Sb_2S_3 , uzimajući u obzir veličinu preklapanja pikova, kao i radi mogućnosti poređenja termičke stabilnosti za različite udele antimona, u proračunima termičke stabilnosti uzete su vrednosti temperature T_p koje odgovaraju maksimumu procesa kristalizacije ove strukturne jedinice.

Vrednosti svih parametara pokazuju naglo opadanje termičke stabilnosti ispitivanog sistema sa porastom udela antimona u sastavu. Pikovi topljenja se pomeraju ka višim temperaturama, dok se procesi kristalizacije značajno pomeraju ka nižim temperaturama sa porastom udela antimona. Ditzelov parametar jasno ukazuje na udaljavanje, na temeparturnoj skali, procesa kristalizacije i razmekšavanja, drugim rečima na sve veće *kašnjenje* početka kristalizacije sa smanjenjem Sb. Ovaj pad termičke stabilnosti praćen je porastom efekata

kristalizacije. Korelacija između ovih parametara uočena je još kod nekih halkogenidnih stakala, ali nije univerzalna zakonitost [210].

Vrednosti parametara termičke stabilnosti pokazuju tendenciju porasta sa porastom brzine zagrevanja. Ako se analiza zadrži na sastavu sa 37 at. % antimona, kod koga su pikovi kristalizacije najizraženiji, može se uočiti da vrednost parametra ΔT raste od 73.0(7) K do 79.2(7) K, K_W raste od 0.1094(11) do 0.1172(10) K, a K_{LL} od 0.4619(5) do 0.4668(5), dok kod K_H vrednosti rastu od 0.465(6) do 0.516(6). Jedino odstupanje u ovoj tendenciji primećeno je kod K_{SP} parametra gde je vrednost ovog parametra neznatno veća pri brzini zagrevanja od 20 K min⁻¹ u poređenju sa vrednošću pri brzini zagrevanja od 30 K min⁻¹.

Analiza veličine relativnih promena parametara termičke stabilnosti sa promenom sastava, odnosno njihova osjetljivost biće analizirana kasnije u okviru ovog rada (poglavlje 7.1.4.).

Ispitivanja uvođenja antimona na termičku stabilnost halkogenidnih stakala Sb_xGe_{25-x}Se₇₅ [218] i Se_{100-x}Sb_x [219] pokazala su da sa povećanjem udela antimona dolazi do pada termičke stabilnosti. Izuzetak je kod stakala iz sistema Se_{100-x}Sb_x gde za vrednosti između x=0 i x=2 at. % se javlja porast termičke stabilnosti, a dalje, za veće vrednosti x termička stabilnost opada.

Zamena arsena atomima antimona dovodi i do zamene kovalentne komponente As₂S₃ sa manje kovalentnom komponentom Sb₂S₃ što utiče na ponašanje ispitivanih parametara. Povećani metalni karakter veza, odnosno povećana sferna distribucija hemijske veze, tj. smanjena prostorna usmerenost karakteristična za kovalentnu vezu, dovodi do učvršćivanja matrice stakla, ali i smanjenja stabilnosti u odnosu na kristalizaciju. Ovo je ispoljilo uticaj i na povišenje temperature razmekšavanja [206], kao i hemijske stabilnosti ispitivanih stakala sa povećanjem udela antimona. Ista tendencija primećena je i na sličnom sistemu Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃ [220]. U datom sistemu [220] sastavi (As₂S₃)_x(Sb₂S₃)_{100-x}(Sb₂Te₃)₀ (x=10, 25, 50) ispoljili su pad termičke stabilnosti sa povećanjem udela Sb₂S₃ u sastavu. Tako se, na primer, vrednost Hrubýjevog parametra kreće od 0.710 za x=50 do 0.039 za x=10.

5.2. Ramanovi spektri stakala iz sistema Sb_xAs_{37-x}S₄₈I₁₅

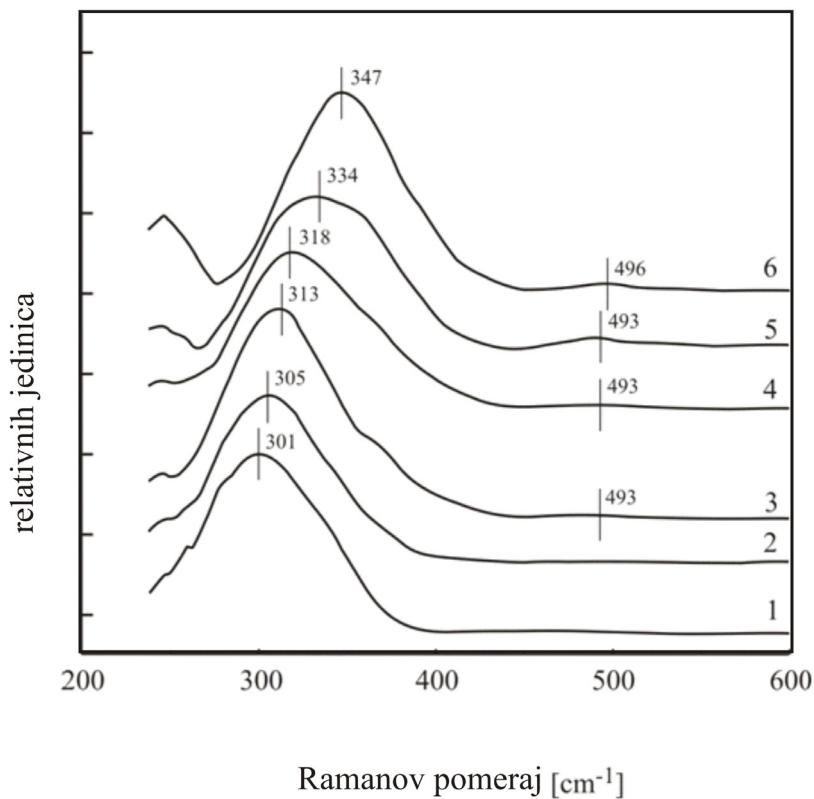
Spektri Ramanovog rasejanja snimljeni su pomoću spektrometra tipa MMS Raman. Na slici 5.22. je prikazan izgled konkretnog uređaja Centice MMS Raman Spectrometer koji je korišćen za ove eksperimente [221]. Kao izvor korišćen je laser talasne dužine 783.5 nm, snage 70 mW, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi u intervalu od 220 cm⁻¹ do 20000 cm⁻¹.



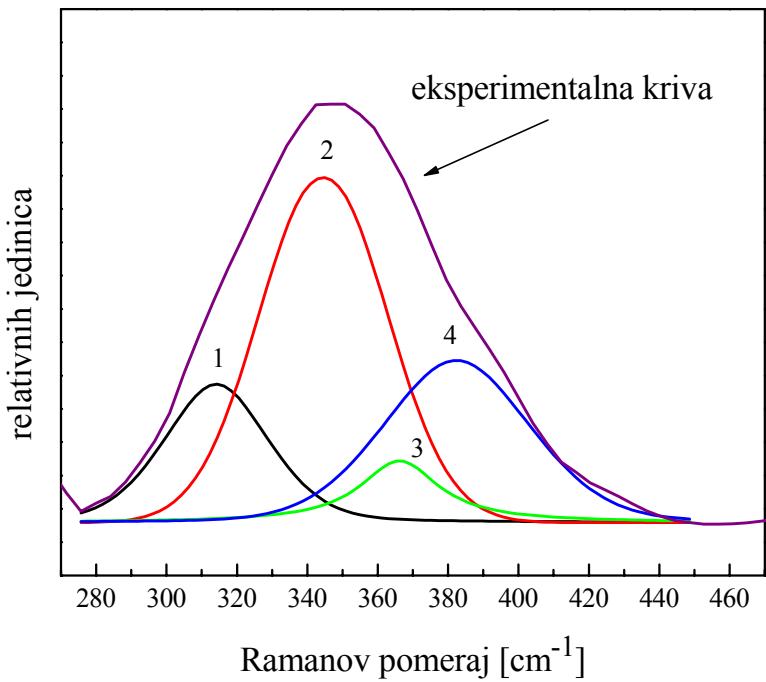
Slika 5.22. Izgled uređaja Centice MMS Raman Spectrometer

Ramanovog rasejanja za stakla iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$.

Sprašeni uzorci stakla pomešani su sa KBr i pripremani u formi tablete. Uloga KBr je da smanji termičku dekompoziciju uzorka zbog lokalnog zagrevanja, a u isto vreme smanjuje potrebnu količinu uzorka potrebnog za merenje. Pri tome KBr nema apsorpcionih maksimuma na čitavom intervalu od interesa. Na slici 5.23. prikazani su spektri



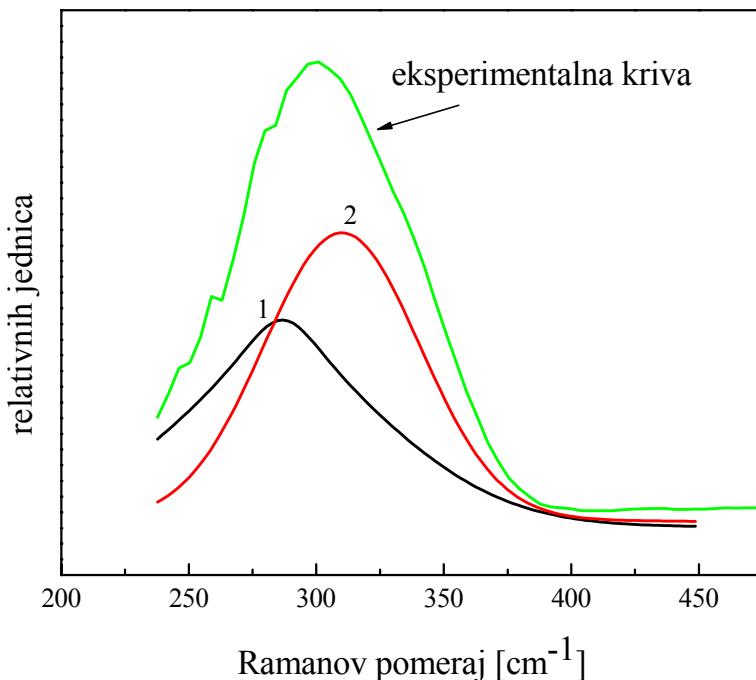
Slika 5.23. Spektri Ramanovog pomeraja za stakla iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$
za: 1) $x=37$ at. %, 2) $x=32$ at. %, 3) $x=22$ at. %, 4) $x=12$ at. %,
5) $x=7$ at. % 6) $x=0$ at. %

Slika 5.24. Dekonvolucija Ramanovog spektra stakla $\text{As}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Na Ramanovom spektru za $x=0$ at. % može se uočiti prisustvo širokog maksimuma na 347 cm^{-1} . U cilju detaljnije analize izvršena je dekonvolucija ovog spektra što je prikazano na slici 5.24. Dekonvolucija je rađena pomoću programa *Peak Fitting* u okviru programskega paketa *Origin*. Fitovanje je vršeno na krive oblika PsVoigt2 koje pored homogenog dela koji karakteriše širenje linije uslovljeno Heisenbergovim principom neodređenosti uključuju i nehomogeni deo usled Dopplerovog širenja kao posledica kretanja (temperature). Na osnovu poređenja sa podacima koji su dostupni u literaturi, može se oceniti da pik 2 (slika 5.24.) odgovara vibracijama As-S veza u $\text{AsS}_{3/2}$ piramidama (*corner shared pyramids*, eng.), odnosno da ove strukturne piramide dominiraju u matrici stakla [222, 223, 224]. Pažljivom analizom ovog spektra može se uočiti i postojanje dva ramena na vrednostima Ramanovog pomeraja od 314 cm^{-1} (pik 1. na slici 5.24.) i 382 cm^{-1} (pik 4. na slici 5.24.), koji se mogu pripisati modovima asimetričnog istezanja u piramidama $\text{AsS}_{3/2}$ (v_3) i As-S-As mostovima ($v_{\text{as}}(\text{As-S-As})$), respektivno [225]. Takođe se uočava i postojanje pika slabog intenziteta na 496 cm^{-1} (slika 5.23.), a koji se može pripisati postojanju homopolarnih S-S veza, odnosno simetričnim izduženjima S-S veza [226, 227]. Postojanje ovih veza može biti uslovljeno time da se u datom sastavu ipak formira i određen broj AsS_3 piramida povezanih S-S mostovima [228]. Postojanje ovih homopolarnih veza mora biti propraćeno i formiranjem homopolarnih

As-As veza kojima, u oblasti od interesa, odgovara Ramanov pomeraj od 364 cm^{-1} (pik 3. na slici 5.24.). Ove veze prisutne su u strukturnim jedinicama kao što je $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$ ili čak molekularim jedinicama As_4S_4 [229, 230, 231]. Uzimajući ove činjenice u obzir izvršena je dekonvolucija spektra Ramanovog rasejanja uzorka sa 0 at. % antimona u sastavu (slika 5.24.)

Kod uzorka bez arsena u sastavu dominantni maksimum se nalazi na 301 cm^{-1} . Ovaj pik se može pripisati vibracijama Sb-S veza u $\text{SbS}_{3/2}$ piramidama [232]. Budući da se na Ramanovom spektru kod kristalnog Sb_2S_3 uočava prisustvo dva pika na 280 i 308 cm^{-1} koji odgovaraju simetričnim i asimetričnim modovima izduženja Sb-S veze [233], izvršena je dekonvolucija spektra prikazanog na slici 5.23., kriva 1. Dekonvolucija je prikazana na slici 5.25. i na njoj se uočavaju dva pika na 285 (pik 1) i 309 cm^{-1} (pik 2).

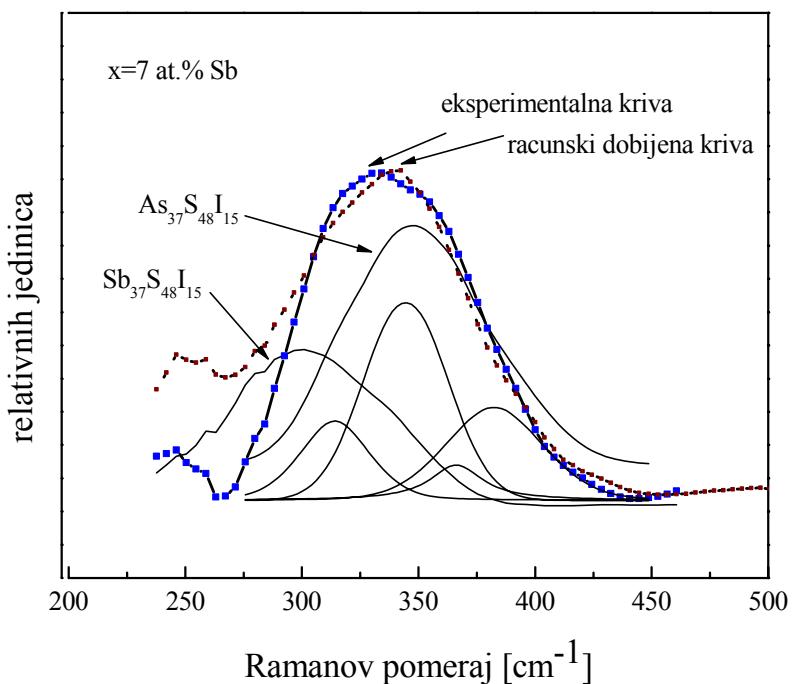


Slika 5.25. Dekonvolucija Ramanovog spektra stakla $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Kako se sa slike 5.23. može uočiti sa povećanjem udela antimona u sastavu maksimum pikova se pomera ka nižim vrednostima talasnog broja što je uslovljeno sve većim prisustvom $\text{SbS}_{3/2}$ piramida u strukturi uzorka, kao i deformacijom veza u postojećim piramidama [224, 234]. Ovi pikovi su složenog karaktera i nastali su preklapanjem pikova koji odgovaraju $\text{SbS}_{3/2}$ i $\text{AsS}_{3/2}$ piramidama. Da bi se ovo proverilo uradeno je matematičko sabiranje krivih koje odgovaraju sastavima sa 0 at. % antimona i 0 at. % arsena uračunavanjem procentualnog

udela ovih elemenata u svakom konkretnom sastavu. Računski dobijene krive poredene su sa eksperimentalno dobijenim spektrima. Ove analize prikazane su na slikama 5.26.-5.29.

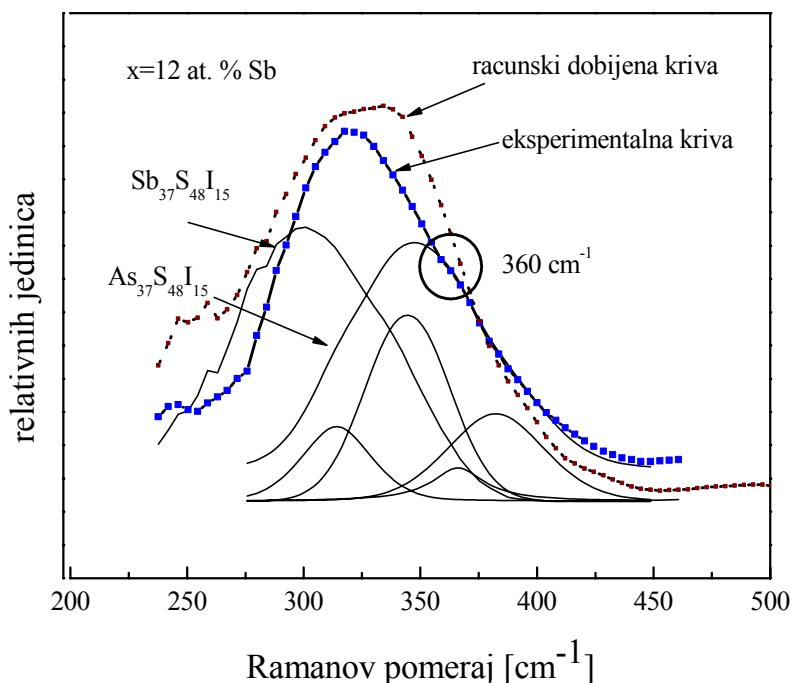
Može se uočiti zadovoljavajuće preklapanje računskih i eksperimentalnih krivih. Značajno odstupanje u toku krive uočava se kod sastava sa 12 i 22 at. % antimona na vrednosti Ramanovog pomeraja od 360 cm^{-1} . Ovakvo ponašanje bi se, na osnovu podataka koji su dostupni u literaturi iz ove oblasti, moglo tumačiti dvojako. S jedne strane to može biti posledica činjenice da se sa uvođenjem antimona u sastav smanjuje prisustvo homopolarnih veza S-S, što se može uočiti odsustvom pika na $\sim 495\text{ cm}^{-1}$ kod sastava sa velikim udelom antimona, a samim tim nije za očekivati ni postojanje As-As homopolarnih veza kojima odgovara vrednost Ramanovog pomeraja od 364 cm^{-1} (pik 3 na slici 5.24.). S druge strane, razlog za ovu promenu može biti pojava mešovitih Sb-S-As mostova. Računski je pokazano da bi ovim mostovima odgovarao pomeraj od 360 cm^{-1} [234]. Prema sastavu, prisustvo ovih mostova bi trebalo da je najveće baš na ovim udelima antimona. Ovo bi bila potvrda homogene strukture stakala ispitivanog sistema u kojem se ravnopravno ugrađuju i međusobno povezuju $\text{Sb}_{3/2}$ i $\text{As}_{3/2}$ piramide, odnosno odsustva postojanja odvojenih mikrofaza.



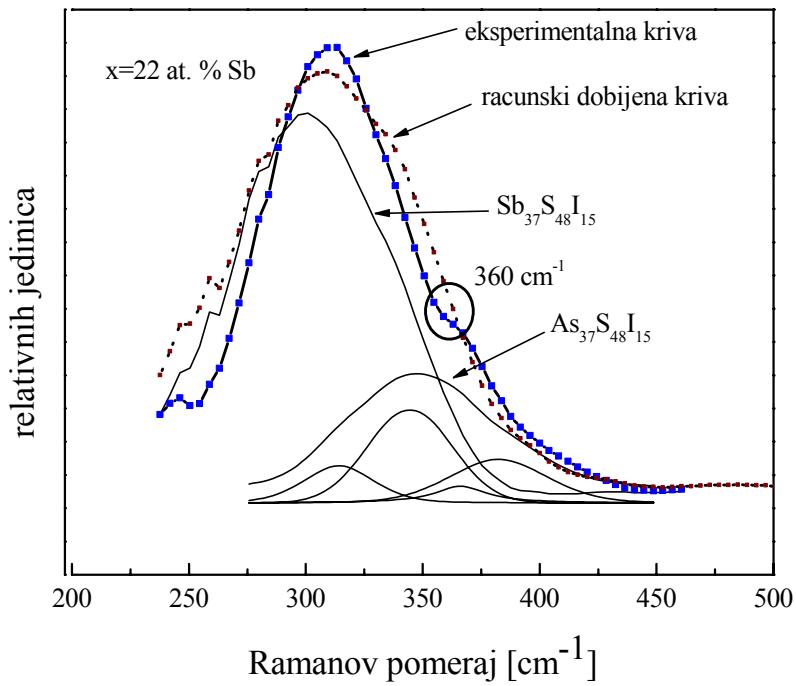
Slika 5.26. Eksperimentalna i računska kriva Ramanovog pomeraja sastava $\text{Sb}_7\text{As}_{30}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Uprkos generalnom slaganju oko strukture stakala As_2S_3 i Sb_2S_3 , struktura stakala u sistemu Sb-As-S je predmet stalne polemike. Kawamoto i Tsuchihashi [235] su rezultate difrakcije X-zraka i IC apsorpcione spektroskopije tumačili u smislu mikroheterogene strukture sastavljene od nezavisnih As_2S_3 i Sb_2S_3 regiona međusobno povezanih As-S-Sb vezama. S druge strane, u radu [236] je na bazi rezultata ispitivanja optički zabranjene zone pokazano da je struktura stakala ovog sistema skoro idealan rastvor neinteragujućih As_2S_3 i Sb_2S_3 mikrofaza. Ispitivanjem kristalizacione kinetike As-Sb-S stakala u radu [237] je pretpostavljen postojanje heterogene strukture As_2S_3 i Sb_2S_3 faza. Ispitivanja Ramanovih i IC spektara od strane grupe autora [238] nije pokazalo postojanje As-S-Sb mostova. Na kraju, ispitivanja stakala u sistemu As-Sb-S tehnikama ^{121}Sb Mossbauer i EXAFS [239, 240, 241] ukazalo je na homogenu strukturu umesto formiranja dve različite mikrofaze.

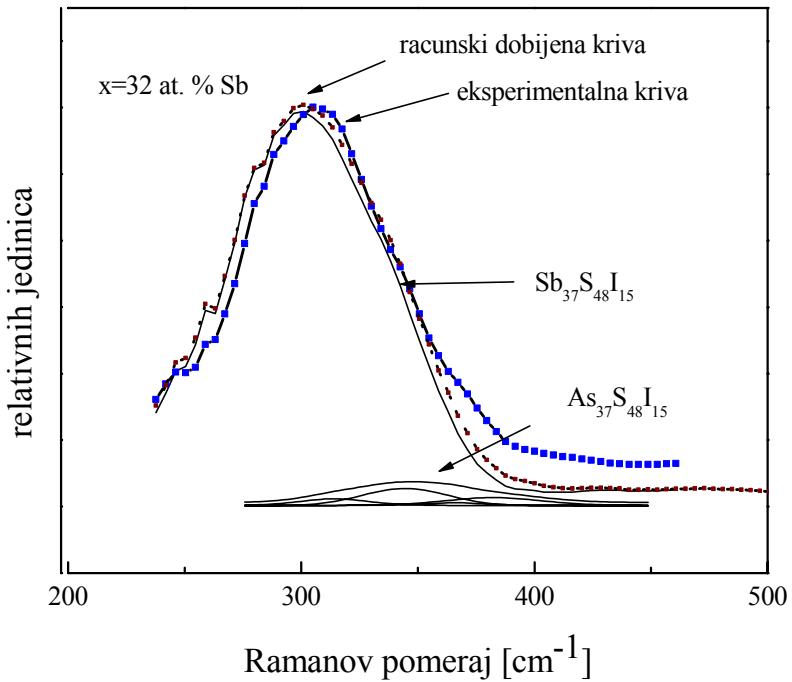
Informacije dobijene na osnovu snimanja Ramanovih spektara ispitivanih stakala podržavaju rezultate proistekle iz njihovog ponašanja pri termičkoj analizi, potvrđujući dominaciju strukturnih jedinica Sb_2S_3 (As_2S_3), kao i promenu njihovog međusobnog odnosa sa variranjem udela Sb, odnosno As u sastavu. Na taj način Ramanova spektroskopija pruža i potvrdu detektovanog pada termičke stabilnosti sa porastom udela antimona.



Slika 5.27. Eksperimentalna i računska kriva Ramanovog pomeraja sastava $\text{Sb}_{12}\text{As}_{25}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$



Slika 5.28. Eksperimentalna i računska kriva Ramanovog pomeraja sastava $\text{Sb}_{22}\text{As}_{15}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$



Slika 5.29. Eksperimentalna i računska kriva Ramanovog pomeraja sastava $\text{Sb}_{32}\text{As}_5\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Korišćena aparatura, s obzirom na opseg merenja, nije omogućila detekciju prisustva veza sa jodom. Ramanovi prelazi koji odgovaraju vezama I mogu se očekivati ispod 220 cm^{-1} [242, 243]. Kada je u pitanju strukturno uređenje stakala ispitivanog sistema, postoje dva modela za njegovo objašnjenje. U molekularnom modelu se podrazumeva da je mreža stakla izgrađena pretežno od piramidalnih $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ molekula u kojoj se nalaze pojedinačni molekuli $\text{As}(\text{Sb})\text{I}_3$ [232, 244]. Drugi model je baziran na pretpostavci da su stakla ovog sistema kao i kristalni $\text{As}(\text{Sb})\text{SI}$ izgradieni od lanaca atoma u kojima je svaki arsen (antimon) povezan sa dva atoma sumpora i jednim atomom joda, a atom sumpora je povezan sa dva atoma arsena (antimona) [232, 245, 246, 247].

6. UTICAJ UVODENJA BAKRA U AMORFNU MATRICU As_2Se_3 NA STRUKTURU I TERMIČKE KARAKTERISTIKE

Osnovu ispitivanog materijala čini binarni sistem As-Se u čiju se mrežu uvodi bakar. Pokazano je da uvođenje bakra u amorfni arsen-selenid dovodi do porasta gustine, mikrotvrdće, temperature razmekšavanja i temperature deformacije pod sopstvenom težinom i do snižavanja aktivacione energije elektroprovodnosti linearnih koeficijenata termičkog širenja u čvrstoj i viskozoplastičnoj fazi [248, 249, 250, 251].

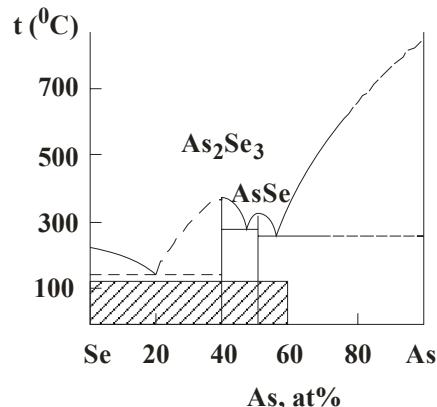
Najbolje proučena jedinjenja iz As-Ch grupe, su jedinjenja oblika As_2Ch_3 . U kristalnom stanju As_2S_3 i As_2Se_3 su izostrukturalni sa monokliničnom rešetkom. Elementarna celija sadrži četiri molekula, a struktura se sastoji od slojeva međusobno povezanih prstenova sa dvanaest atoma. Pokazano je da ovakva konfiguracija predstavlja najgušće moguće pakovanje halkogenidnih atoma povezanih arsenom. Svaki atom arsena ima pet valentnih elektrona. Tri elektrona učestvuju u formiranju valentne veze sa tri susedna halkogenidna, dok preostala dva formiraju nevezujuće orbitale. Halkogenidi imaju po šest valentnih elektrona: dva formiraju vezu sa arsenom, dok ostala četiri formiraju dve nevezujuće orbitale [252].

Kod As_2Se_3 postoje dve vrste piramide, sa različitim rastojanjima do prvih susednih atoma i različitim uglovima veze atoma arsena. Prosečna konstanta sile interakcije između atoma je kod As_2Se_3 za oko 25% niža nego kod As_2S_3 . Kristal As_2Se_3 je manje kovalentan od As_2S_3 što dovodi do pojave međusobno više pomerenih i gušće pakovanih slojeva [201].

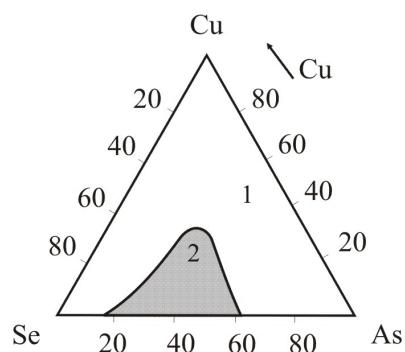
As_2S_3 i As_2Se_3 spadaju u grupu jedinjenja koja se vrlo teško dobijaju u kristalnom stanju i koja hlađenjem iz rastopa formiraju amorfno stanje. U procesu sinteze se prvo formiraju stabilni klasteri nekristalnog materijala, a zatim se u fazi očvršćavanja onemogućava kretanje atoma i formiranih klastera koje još postoji u tečnoj fazi i na taj način sprečava dobijanje strukture sa uređenjem dugog dometa. Tendencija ka formiranju staklastog stanja izražena je i u slučaju dobijanja ovih jedinjenja u formi tankih filmova, te se ovi amorfni materijali mogu dobiti kao tanki slojevi na čvrstim podlogama metodama spaterovanja ili naparavanja iz polaznih balk uzoraka.

U binarnom sistemu stakla se mogu dobiti u širokoj oblasti faznog dijagrama, sve do povećanja sadržaja arsena do blizu 60 at. %. U tačkama koje odgovaraju sastavima As_2Se_3 i $AsSe$ legure imaju eutektički karakter (slika 6.1.) [253].

U ove nekristalne halkogenidne sastave mogu se uvoditi neki metali. Mikrodopiranje metalima, odnosno dopiranje do koncentracija od 0,1 at. % se izvodi relativno lako i metali u tim koncentracijama ne utiču značajno na osobine stakla. Ova činjenica, koja nažalost ograničava primenu stakala u elektronici, objašnjava se saturacijom valentne veze dopirajućeg elementa, koji kao takav ne može biti ni donor ni akceptor elektrona [201].



Slika 6.1. Oblast formiranja stakla u sistemu $As-Se$



Slika 6.2. Oblast formiranja stakla u sistemu $Cu-As-Se$: 1-kristalno stanje, 2-amorfno stanje

ulogu u formiranju ovakvih stakala imaju nestabilne strukturne jedinice koje nastaju u procesu kaljenja rastopa, a koje se gube kada sistem prelazi u stanje minimuma energije, odnosno ravnotežno stanje [254, 255].

Oblast formiranja stakla za sistem Cu-As-Se proučavao je Zhenhua [256] (slika 6.2.), pokazujući da je maksimalni udio bakra u ovim staklima 35 at. %, mada su sa druge strane drugi autori operisali sa znatno nižom koncentracijom od 21.44 mas. % [257, 258]. Bakar obrazuje jedinjenja i sa arsenom i sa selenom. Poznata su četiri jedinjenja bakra sa selenom:

Uvođenje metala u višim koncentracijama (0,1 at. % - 5 at. %) u stakla značajnije utiče na njihova svojstva, dok se kod nekih stakala pojedine vrste metala mogu uvoditi i u izuzetno visokim koncentracijama čak i do 30 at. %. Takva stakla trpe jak uticaj uvedenih metala i kod njih se govori o metalnim komponentama u sastavu [201].

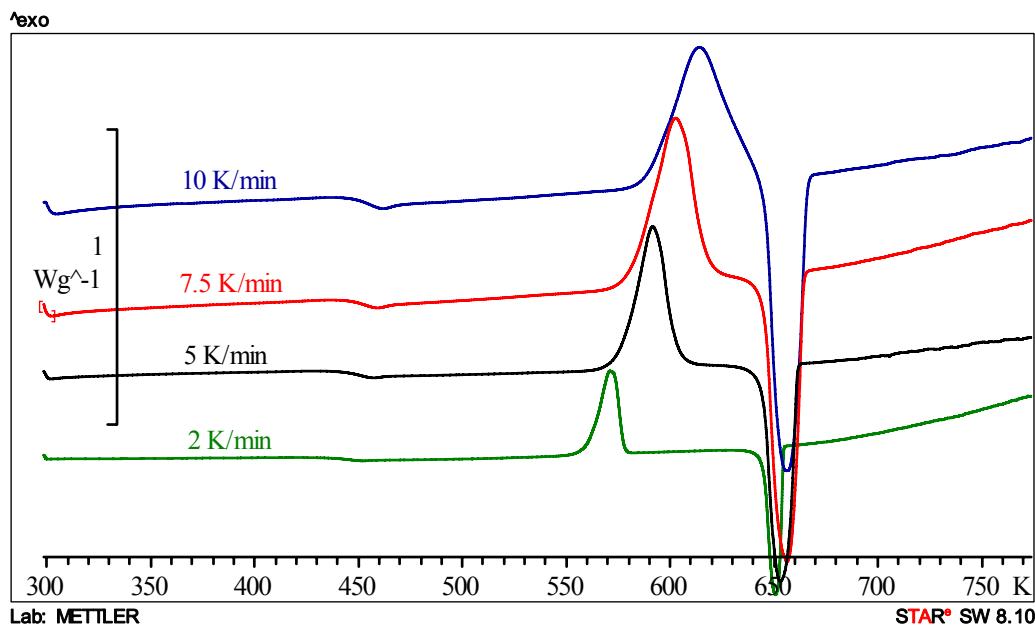
Za svaki metal postoji limitirajuća koncentracija iznad koje dolazi do formiranja hemijskih jedinjenja metala sa komponentama halkogenidnog stakla. Metali koji interaguju sa obe komponente binarnog stakla i na taj način formiraju ternarne komponente, mogu se uvesti u visokom procentu u matricu stakla. Glavnu

Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 , Cu_3Se_2 i pet sa arsenom: Cu_2As , Cu_3As , Cu_6As_2 , Cu_3As_2 i Cu_5As_2 [259]. Kristalizacijom u staklima sa do 3.8 at. % Cu, izdvaja se As_2Se_3 . Za veće koncentracije, ali ispod 16 at. % izdvajaju se jedinice Cu_3AsSe_4 i CuAsSe_2 [257 ,260].

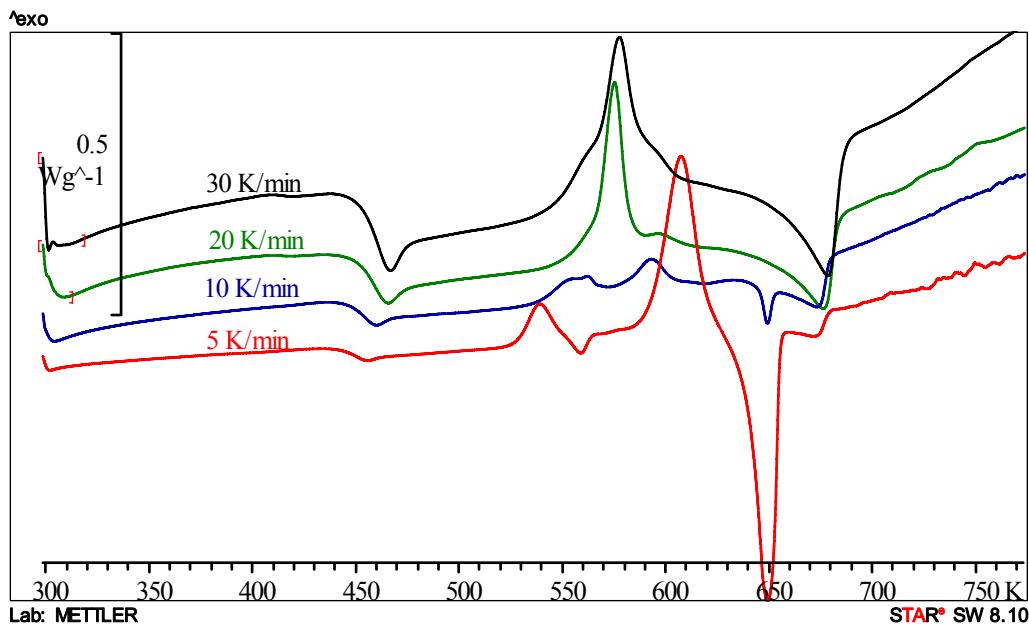
6.1. DSC analza stakala iz sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$

Stakla iz ispitivanog sistema sintetisana su metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenja na vazduhu. Unutar sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ termičke karakteristike su ispitivane za sastave sa $x=0, 1, 5, 10$ i 15 at. % bakra u sastavu.

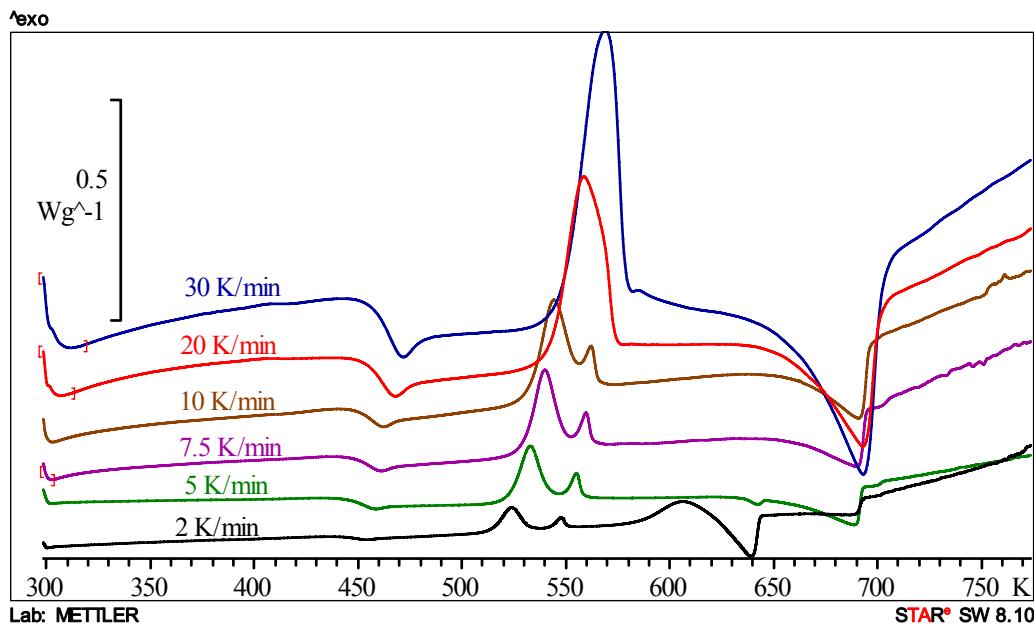
Kalorimetrijska merenja vršena su na DSC uređaju Mettler Toledo 822 u intervalu temperatura od 300 K do 773 K, pri protoku azota od 50 ml min^{-1} . Dobijeni DSC snimci prikazani su na slikama 6.3-6.6. Već u skladu sa činjenicom da brzine zagrevanja utiču na položaj pikova na temperaturnoj skali, kao i na veličinu samih efekata, odabirane su različite brzine zagrevanja od sastava do sastava. Vrednosti brzina zagrevanja i vrednosti fizičkih parametara proračunatih iz merenja prikazani su u tabeli 6.1. Energetske vrednosti koje odgovaraju uočenim efektima kristalizacije i topljenja prikazani su u tabeli 6.2.



Slika 6.3. DSC snimci uzorka $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$ pri različitim brzinama zagrevanja

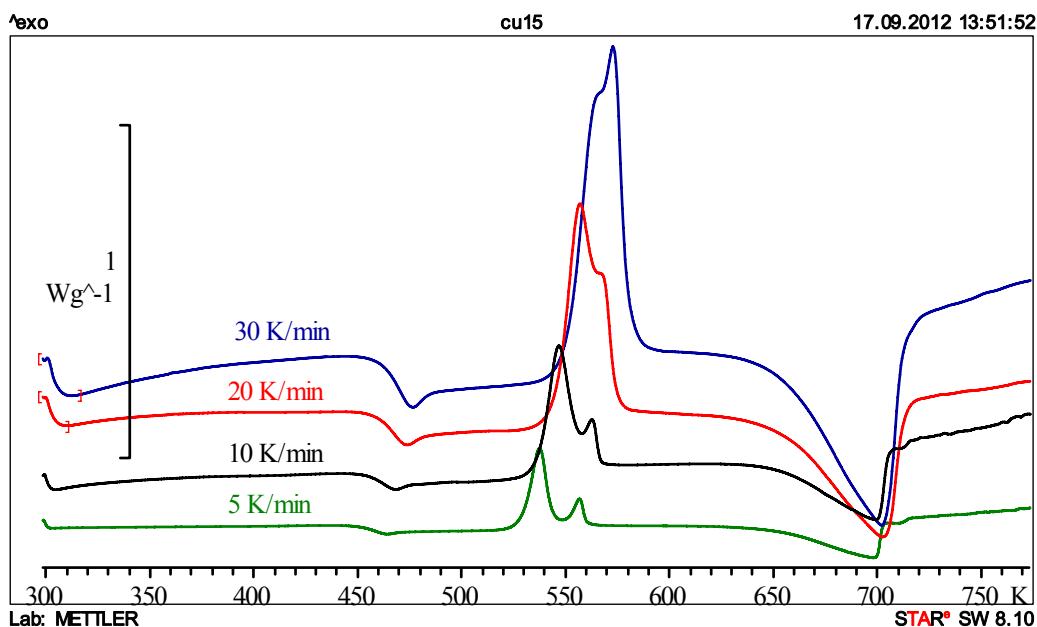


Slika 6.4. DSC snimci uzorka Cu₅(As₂Se₃)₉₅ pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 6.5. DSC snimci uzorka Cu₁₀(As₂Se₃)₉₀ pri različitim brzinama zagrevanja

DSC merenja uzorka bez bakra u sastavu vršena su sa samo jednom brzinom zagrevanja od 10 K min^{-1} , a termogram je prikazan na slici 6.7., zajedno sa svim ostalim staklima iz ispitivane serije registrovanim pod istim uslovima.

Slika 6.6. DSC snimci uzorka $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ pri različitim brzinama zagrevanja

Slike 6.3-6.6. ukazuju na pojavu tri efekta pri termičkom tretmanu stakala iz ispitivanog sistema, u posmatranom temperaturnom intervalu. Na temperaturama oko 450 K uočava se endotermni efekat koji odgovara procesu razmekšavanja. U intervalu temperatura od oko 520 K do oko 615 K uočavaju se egzotermni efekti kristalizacije pojedinih strukturnih jedinica u sastavu stakla. Sa daljim porastom temperature javljaju se endotermni efekti koji odgovaraju topljenju formiranih kristalnih centara. Za uzorak bez bakra može se uočiti postojanje procesa razmekšavanja i energetski veoma mali efekat topljenja (slika 6.7.). Sa uvođenjem bakra u matricu na termogramima se javljaju i drugi procesi. Pri udelu bakra od 1 at. % (slika 6.3.) može se uočiti pojava samo jednog egzoternog pika (kristalizacija strukturne jedinice As_2Se_3) i jednog endoternog efekta koji odgovara topljenju ove strukturne jedinice. Temperature koje odgovaraju procesu kristalizacije ove strukturne jedinice označene su u tabeli 6.1. sa T_{p3} , a procesu topeljenja sa T_{m1} . Kod sastava sa 5 at. % bakra uočava se pojava kristalizacije još dve strukturne jedinice na nešto nižim temperaturama. Na nižim temperaturama (T_{p1} , tabela 6.1.) odigrava se kristalizacija strukturne jedinice CuAsSe_2 , a na višim temperaturama (T_{p2} , tabela 6.1.) kristalizacija Cu_2Se . Sa daljim povećanjem udela bakra (slike 6.5. i 6.6.) može se uočiti odsustvo pika koji odgovara kristalizaciji strukturne jedinice As_2Se_3 . Oznaka T_{m2} odnosi se na temperature topeljenja strukturne jedinice CuAsSe_2 . Analogno ovim oznakama za pojedine procese uvedene su oznake i za odgovarajuće energetske efekte u tabeli 6.2.

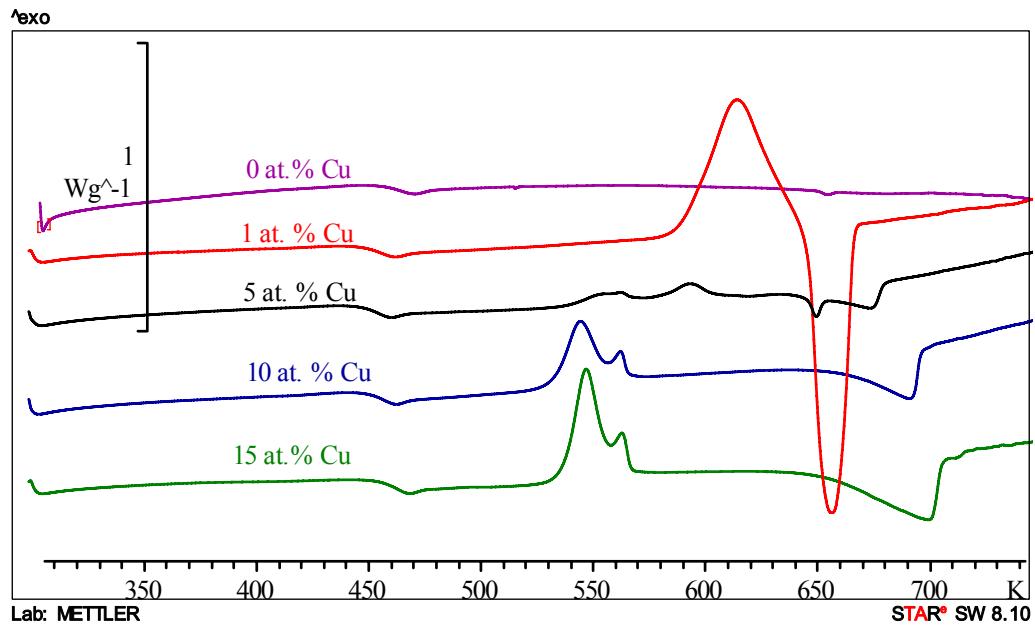
Tabela 6.1. Vrednosti karakterističnih temperatura i skokovita promena specifičnog toplotnog kapaciteta u toku procesa razmekšavanja (Δc_p) određene sa DSC krivih za stakla $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ pri različitim brzinama zagrevanja (β): temperatura razmekšavanja (T_g), temperature početka kristalizacije (T_{onset}), temperature pikova kristalizacije (T_p) i temperature topljenja (T_m)

x [at. %]	β [$K \text{ min}^{-1}$]	T_g [K]	Δc_p [$J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$]	T_{onset} [K]	T_{p1} [K]	T_{p2} [K]	T_{p3} [K]	T_{m1} [K]	T_{m2} [K]
0	10	456.8(5)	0.118					653.8	
1	2	437.9(5)	0.277	560.7(5)			572.12(20)	650.4	
	5	442.5(5)	0.237	576.1(5)			591.30(20)	652.7	
	7.5	445.2(5)	0.171	581.0(5)			602.53(20)	655.9	
	10	447.6(5)	0.156	589.5(5)			613.72(20)	655.9	
5	5	442.7(5)	0.201	527.8(5)	538.77(20)	607.25(20)	649.1	673.4	
	10	446.6(5)	0.160	537.7(5)		592.88(20)	648.6	672.8	
	20	450.3(5)	0.196	564.7(5)	574.05(20)	598.9(5)		676.0	
	30	451.9(5)	0.196	562.1(5)	577.44(20)			678.3	
10	2	443.5(5)	0.215	514.4(5)	523.40(20)	547.49(20)	~608	639.1	688.6
	5	445.2(5)	0.235	522.2(5)	532.57(20)	554.81(20)		642.1	689.0
	7.5	447.7(5)	0.213	529.2(5)	539.52(20)	559.44(20)			690.1
	10	449.7(5)	0.187	531.6(5)	543.9(20)	561.87(5)			691.0
	20	453.2(5)	0.191	542.6(5)	557.74(20)				693.0
	30	456.4	0.188	547.8(5)	568.86(20)				692.8
15	5	450.6(5)	0.249	528.3(5)	536.86(20)	556.26(20)			697.8
	10	454.2(5)	0.170	536.0(5)	546.0(5)	562.2(5)			698.9
	20	458.7(5)	0.170	544.9(5)	555.9(5)	567.3(5)			702.5
	30	460.9(5)	0.206	550.2(5)	572.46(20)				701.5

Greške za sve temperature koje su direktno očitavane sa termograma iznosile su ± 0.2 K, dok za temperature koje su posredno određivane kao onset temperature ili nakon razdvajanja pikova greške su procenjene na ± 0.5 K. Sve temperature topljenja direktno su očitavane i njihova greška iznosi ± 0.2 K. Greške u određivanju skokovite promene specifičnog toplotnog kapaciteta procenjene su na $\pm 0.01 J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tabela 6.2. Energetske vrednosti procesa kristalizacije (H_c) i topljenja (H_m) za stakla iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ u uslovima različitih brzina zagrevanja (β):

x [at. %]	β [K min $^{-1}$]	H_{c1} [J g $^{-1}$]	H_{c2} [J g $^{-1}$]	H_{c3} [J g $^{-1}$]	H_{m1} [J g $^{-1}$]	H_{m2} [J g $^{-1}$]
1	2			92.74	102.32	
	5			96.47	104.35	
	7.5			100.12	103.93	
	10			81.47	85.5	
5	5	12.33		61.10	71.98	4.13
	10		11.99			13.40
	20	13.17		1.41		13.15
	30		13.88			13.22
10	2	17.1	3.3		32.4	15.6
	5	18.96	4.32		0.70	20.64
	7.5	18.96	4			21.36
	10	19.5	4.2			24.96
	20					27.03
	30					28.24
15	5	28.92	6.6			37.68
	10	29.04	6			45.6
	20	25.29	11.61			47.37
	30	37.68				46.72



Slika 6.7. DSC krive za sve ispitivane sastave iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1}

Na slici 6.7. prikazane su DSC krive za sve ispitivane sastave iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} . Sa slike se vidi da povećanje udela bakra u sastavu dovodi do pojave novih procesa pri termičkom tretmanu, a što se ogleda u složenijem obliku dobijenih krivih.

6.1.1. Razmekšavanje

Kada je reč o procesu razmekšavanja osnovne veličine koje ga karakterišu su temperatura razmekšavanja, energija aktivacije i skokovita promena specifičnog toplotnog kapaciteta u toku razmekšavanja.

Određivanje temperature razmekšavanja nekog materijala, kako je već napred rečeno, ima veliki značaj, jer se na taj način dobija relevantan podatak koji ukazuje na temperaturni interval njihove primene kao i stepen povezanosti strukturne mreže.

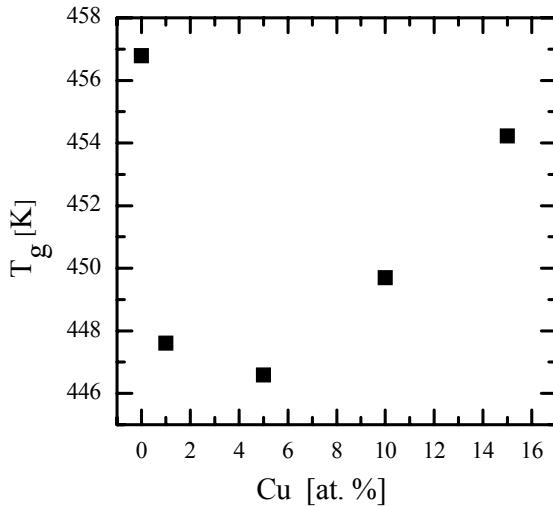
Temperature razmekšavanja određene su kao onset temperature (pojam onset tačke definisan je u poglavlju 2.1., slika 2.3.). Na slici 6.8. grafički je predstavljena zavisnost temperature razmekšavanja od udela bakra. Upadljivo je da temperatura razmekšavanja za uzorak bez bakra u sastavu, pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} , iznosi $456.8(5)\text{ K}$ (tabela 6.1.). Ranija ispitivanja stakla As_2Se_3 pokazala su da temperatura razmekšavanja iznosi oko 463 K pri brzini zagrevanja od 20 K min^{-1} [258]. Takođe je pokazano da temperatura razmekšavanja ovog sistema slabo zavisi od brzine zagrevanja i starosti uzorka [261, 201].

Uvođenje 1 at. % bakra dovodi do značajnog sniženja vrednosti T_g u poređenju sa sastavom As_2Se_3 . Gradeći veze sa Se i/ili As, bakar formira jedinice koje narušavaju koherentnost mreže stakla. Već pri ovoj koncentraciji, ideo strukturalnih jedinica sa bakrom je oko 5 %. Opadanje vrednosti T_g ne može biti povezano sa prisustvom novih strukturalnih jedinica koje se sastoje od As i Se, budući da se njihov odnos nije značajno pomerio od 2:3.

Pri udelu bakra od 10 i 15 at. % u sastavu stakla uočava se porast temperature razmekšavanja, što odgovara porastu strukturne povezanosti stakla. Pokazano je da ovaj trend prati porast udela bakra sve do 30 at. % i pri tome vrednost temperature razmekšavanja, za tako visok ideo bakra, je viša nego vrednost određena za čist As_2Se_3 [262].

Promena u trendu zavisnosti temperature razmekšavanja od udela bakra u sastavu može se objasniti dominantnim formiranjem strukturalnih jedinica u kojima je kordinacija bakara visoka. Situacija postaje još komplikovanija uzimajući u obzir činjenicu da bakar, formirajući jedinice sa As i Se, vezuje više Se, što pomera matricu stakla u oblast bogatu As, dovodeći do formiranja novih strukturalnih jedinica, najverovatnije As_4Se_4 . Pored toga što mogu egzistirati kao zasebni kavezni (*cage-like molecules, eng.*), As_4Se_4 molekularna jedinice mogu

egzistirati i kao polimerizovane jedinice nalik etilenu (*ethylene-like polymerized unit, eng.*) [263]. Takođe, može se očekivati i formiranje jedinica As_4Se_3 .

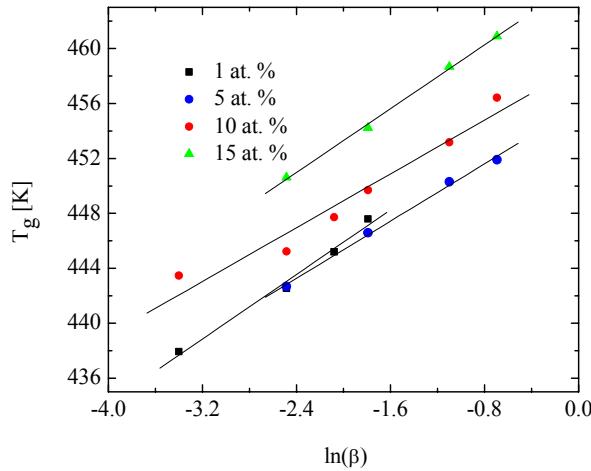


Slika 6.8. Zavisnost temperature razmekšavanja od udela bakra za stakla sastava $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$

preostaju tri prazne *sp* orbitale i da je okružen *lone-pair* elektronima susednih halkogenih atoma, halkogeni atomi će se približiti bakru formirajući sa njim do tri koordinativne veze. Zbog razlike u elektronegativnosti između bakra i halkogena bakar će biti pozitivno nanelektrisan. Veličina atomskog radijusa dozvoljava bakru da se smesti u strukturu halkogenidnih stakala pri čemu je četvorostruko koordinisan [264]. Uvođenje bakra u mrežu stakla praćeno je i povećanjem srednjeg kordinacionog broja.

Zavisnost temperature razmekšavanja od brzine zagrevanja prikazana je na slici 6.9. Fitovanje podataka izvršeno je prema relaciji Lasocke [208], a vrednosti konstanti *A*, slobodnog člana, i *B* koji određuje nagib linearne zavisnosti i predstavlja odgovor materijala na konfiguracione promene, date su u tabeli 6.3. Imajući u vidu da je fit kod sastava sa 10 at. % Cu urađen sa faktorom $R^2=0.96$, a da predstavlja najslabije fitovanje, može se reći da ova empirijska zavisnost dobro reprezentuje ponašanje T_g sa temperaturom. Budući da parameter *A* odgovara temperaturi razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K min^{-1} , rezultati pokazuju da, i na ovaj način dobijena projekcija temperature razmekšavanja, pokazuje minimalnu vrednost kod sastava sa 5 at. % bakra.

Uvođenje bakra u amorfnu matricu svakako doprinosi povećanju broja strukturnih jedinica [264] i povećava jonski karaktera veza. Ranija istraživanja osobina stakala iz sistema Cu-As-S, ali i Cu-As-Se su ukazala da strukturne jedinice sa bakrom imaju ključnu ulogu u povezivanju i učvršćivanju strukturnog skeleta neuređenih sistema. [265, 266]. Prema modelu minimalne energije veze, predstavljenom od strane Kastnera [267] očekuje se da će bakar formirati jednu normalnu kovalentnu vezu sa halkogenim atomom. S obzirom da mu

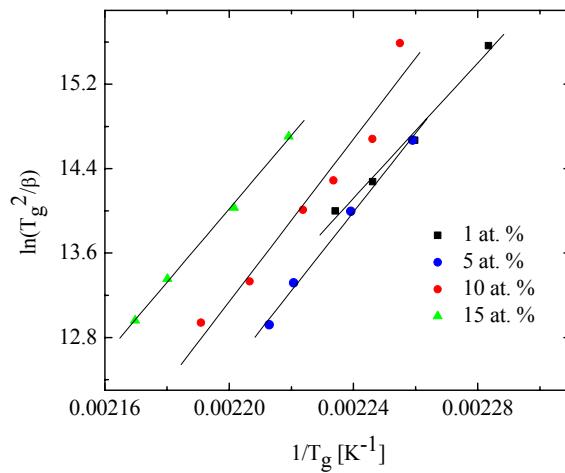


Slika 6.9. Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za stakala iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$

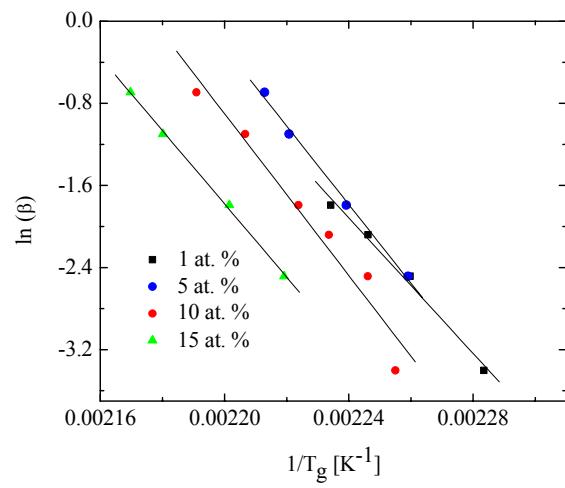
Za određivanje energije aktivacije procesa razmekšavanja, a samim tim i za procenu tendencije ka uspostavljanju termodinamički stabilnije konfiguracije pri transformaciji stakla iskorišćene su modifikovane relacije Kissingera (rel. 5.1.) i Moynihana (rel. 5.2.), a dobijeni rezultati su grafički prikazani na slikama 6.10. i 6.11., respektivno. Vrednosti parametara date su u tabeli 6.3. Energija aktivacije procesa razmekšavanja, E_g , raste sa porastom udela bakra sve do udela od 15 at. % kada se primećuje pad ove veličine. Međutim, uzimajući u obzir veličinu greške sa kojom je vrednost energije aktivacije procesa razmekšavanja određena, pre svega kod sastava sa 10 at. % bakra, ne može se govoriti o značajnoj promeni ovog parametra sa promenom udela Cu u strukturi stakla.

Tabela 6.3. Parametri A i B linearne funkcije Lasocka i energije aktivacije E_g razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana

x [at. %]	Lasocka		E_g [kJ mol ⁻¹] rel. (5.1.)	E_g [kJ mol ⁻¹] rel. (5.2.)
	A [K]	B [K]		
1	457.6(11)	5.9(5)	267(20)	274(20)
5	455.8(4)	5.21(22)	311(14)	318(14)
10	458.7(12)	4.9(6)	320(40)	328(40)
15	464.9(3)	5.81(18)	289(8)	297(8)



Slika 6.10. Zavisnost $\ln(T_g^2/\beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$



Slika 6.11. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$

Takođe, veoma značajan parametar pomenute fazne transformacije razmekšavanja je karakteristična skokovita promena specifične toplove. Ova skokovita promena, može se povezati sa pojmom vakancija što povećava toplotni sadržaj sistema. Osim toga, skok specifične toplove se može odnositi i na dodatne konfiguracione stepene slobode kretanja atoma. Vrednosti promene specifičnog toplotnog kapaciteta Δc_p u toku procesa razmekšavanja kreću se u intervalu od 0.156 do 0.277 J g⁻¹ K⁻¹ (tabela 6.1.), ali su svakako manje od 0.3 J g⁻¹ K⁻¹, što predstavlja granicu da se ova stakla mogu svrstati u termodinamički jake rastope [268]. Sa termodinamičke tačke gledišta Δc_p je onaj višak energije (ili entalpije) koji staklo mora izgubiti (kada se održava na $T < T_g$) da bi dostiglo odgovarajuće ravnotežno stanje za vreme relaksacije. Zato ove, relativno male zapažene vrednosti skoka specifične toplove u proučavanom sistemu navode na zaključak da su dati materijali blizu ravnoteže.

6.1.2. Kristalizacija

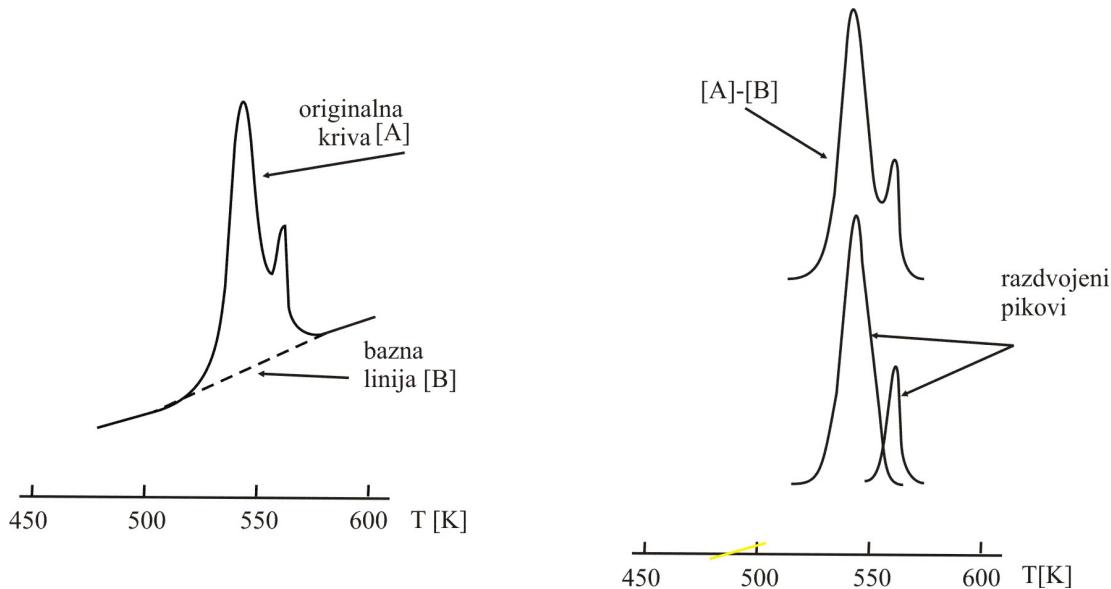
Kada se posmatraju procesi kristalizacije, prvo što se može uočiti na dobijenim DSC snimcima je da oni bitno zavise od sastava (slika 6.7.). Kod uzorka sa 1 at. % Cu postoji samo jedan pik kristalizacije i topljenja. Prvi se nalazi u intervalu od 572.12 K, pri brzini zagrevanja od 2 K min⁻¹, do 613.72 K pri brzini zagrevanja od 10 K min⁻¹. Na bazi njihovog položaja na temperaturnoj skali, kao i ranijih istraživanja [201, 257, 269] može se zaključiti da se radi o strukturnoj jedinici As₂Se₃. Kod sastava Cu₅(As₂Se₃)₉₅ i Cu₁₀(As₂Se₃)₉₀ takođe se javlja kristalizacija ove strukturne jedinice, ali sa znatno smanjenim udelima i taj ideo se rapidno smanjuje sa povećanjem brzine zagrevanja, tako da se njeno prisustvo kod sastava Cu₁₀(As₂Se₃)₉₀ može detektovati samo pri najnižim brzinama zagrevanja od 2 i 5 K min⁻¹.

Sa povećanjem udela bakra, prilikom zagrevanja dolazi do kristalizacije još dve strukturne jedinice. Radi se o strukturalnim jedinicama sa bakrom: CuAsSe₂ (*sfaleritna struktura*) i njoj odgovara prvi egzotermni pik [258] i Cu₂Se kojoj odgovara drugi egzotermni kristalizacioni pik [257, 270]. Strukturalna jedinica Cu₃AsSe₄, čija bi se pojava mogla očekivati umesto pojave strukturne jedinice CuAsSe₂ pri termičkom tretmanu stakala ispitivanog sastava takođe ima sfaleritnu strukturu, a razlika se ispoljava samo u stepenu distorzije i obe strukturne jedinice pokazuju visoku podudarnost u vrednostima kristalografskih ravnih, te je praktično nemoguće jednoznačno rešiti ovaj problem na bazi difraktogramskih snimaka. Ipak, na bazi položaja endoternog pika na oko 680 K na DSC snimcima, pretpostavlja se da je reč o CuAsSe₂ jedinicama budući da je temperatura topljenja ove jedinice 688 K [258]. Temperatura topljenja Cu₃AsSe₄ iznosi 733 K.

Problem tumačenja procesa koji se dešavaju u materijalima sa većim udelom bakra ispoljio se na DSC snimcima sastava sa 5, 10 i 15 at. % Cu. Kod sastava sa 10 i 15 at. % Cu

došlo je do preklapanja pikova kristalizacije, te je za potrebe analize ovih procesa urađena dekonvolucija ovih pikova, gde god je to bilo moguće. Kod sastava sa učešćem bakra od 5 at. % nije bilo moguće uraditi dekonvoluciju, te samim tim ni odrediti odgovarajuće kinetičke parametre. Primer dekonvolucije pika za uzorak sa 10 at. % Cu u sastavu prikazan je na slici 6.12. Naravno, osnovni problem kod ovog postupka je, kako je već ranije navedeno, činjenica da pikovi kristalizacije ne prate određenu teorijski, matematički definisanu funkcionalnu zavisnost, već je neophodan izvestan stepen razdvojenosti kako bi se mogao uočiti trend promene stepena iskristalisane frakcije sa temperaturom (vremenom). Ovo je uslovilo da se prilikom analize kinetike ne mogu uzeti u obzir pikovi pri svim brzinama zagrevanja za sve procese kristalizacije. Kako bi se postiglo što veće razdvajanje pikova primenjivane su različite brzine zagrevanja kod različitih sastava.

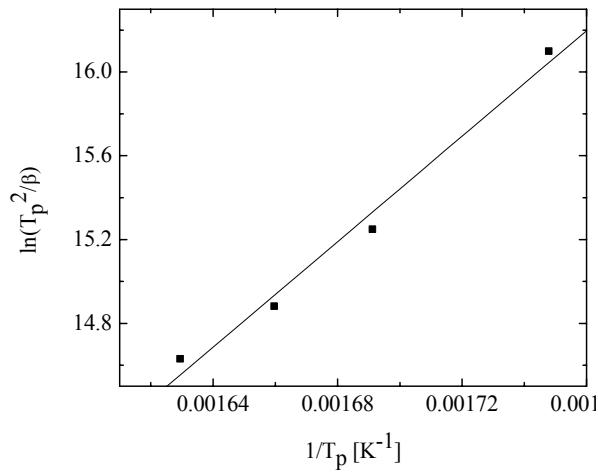
Analiza procesa kristalizacije najpre je urađena prema položaju maksimuma pikova koji odgovaraju kristalizaciji. Urađene su analize prema Kissingerovoj (rel. (2.89.)) i Moynihanovoj (rel. (2.91.)) ralaciji, kao i prema relacijama Augisa i Bennetta (rel. (2.92.) i (rel. (2.93.)).



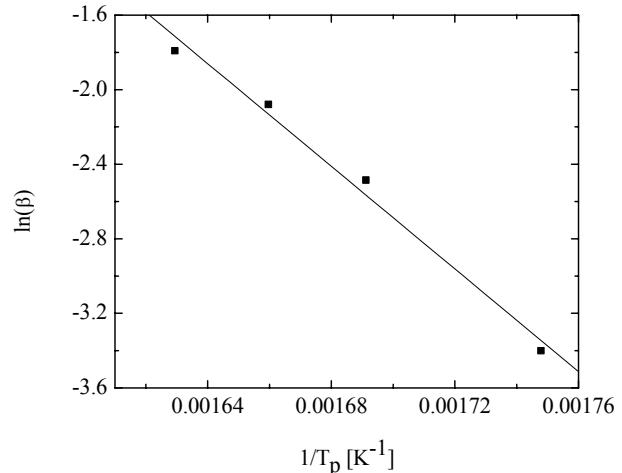
Slika 6.12. Dekonvolucija pika za uzorak $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$ pri brzini zagrevanja od $10 K \text{ min}^{-1}$

Grafički prikaz ovih analiza za sastav sa 1 at. % Cu dat je na slikama 6.13.-6.16.

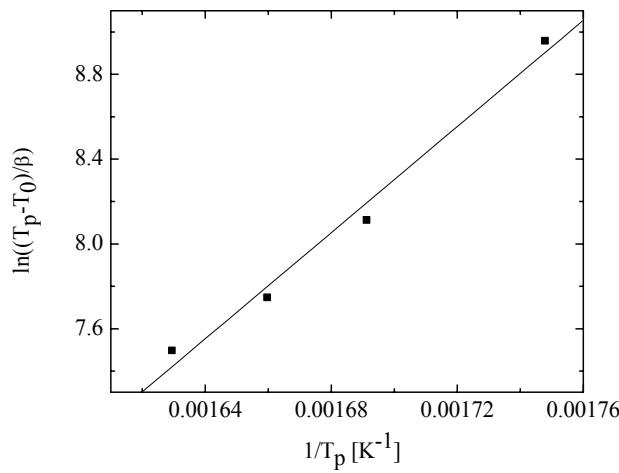
Pokazano je da vrednost temperature na kojoj se javlja maksimum pika kristalizacije As_2Se_3 bitno zavisi od brzine zagrevanja i starosti uzorka. Rezultati DSC analize pokazuju da je njegov položaj na temperaturnoj skali bitno određen i sastavom stakla u kojem se kristalizacija odigrava.



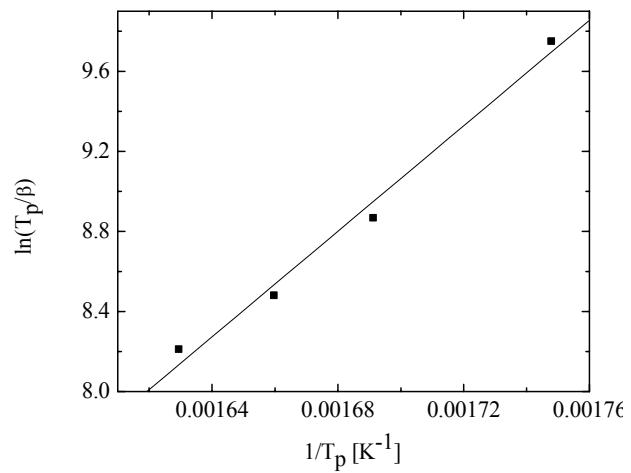
Slika 6.13. Zavisnost $\ln(T_p^2/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$



Slika 6.14. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$

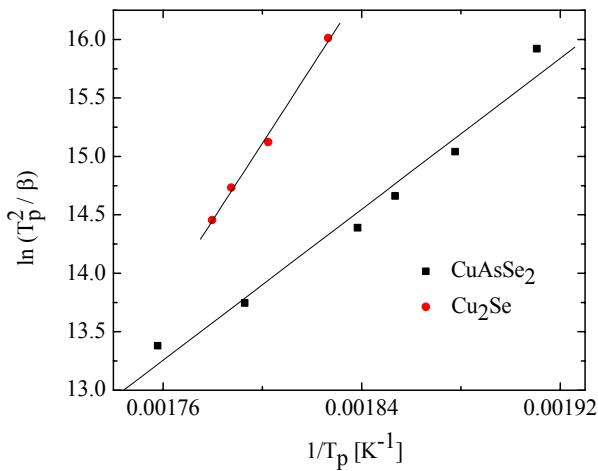


Slika 6.15. Zavisnost $\ln((T_p - T_0)/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$

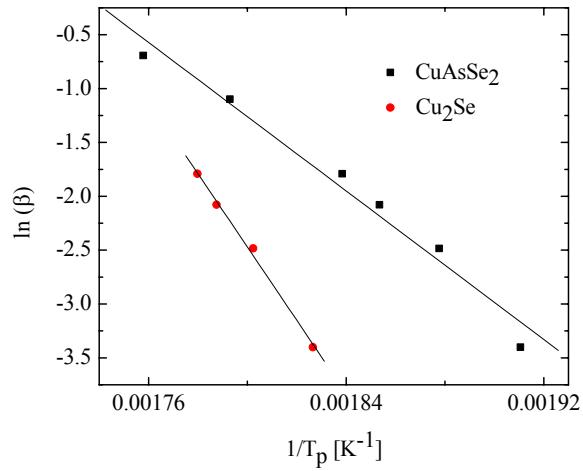


Slika 6.16. Zavisnost $\ln(T_p/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$

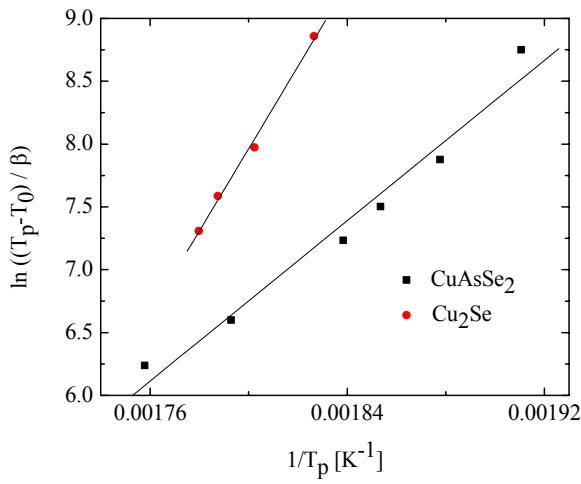
Analogni postupci određivanja energije aktivacije procesa kristalizacije na bazi karakteristične temperature koja odgovara piku kristalizacije T_p primjenjeni su i na uzorke sa 10 i 15 at. % bakra u sastavu. Grafičke ilustracije analiza za uzorak $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$ predstavljene su na slikama 6.17.-6.20., a za uzorak $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ na slikama 6.21.-6.24.



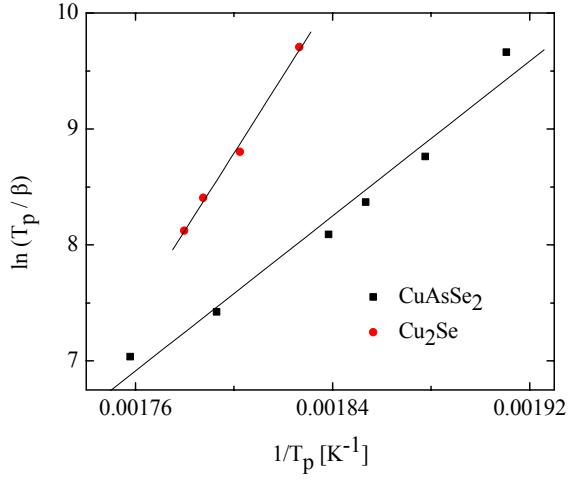
Slika 6.17. Zavisnost $\ln(T_p^2/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$ za oba procesa kristalizacije



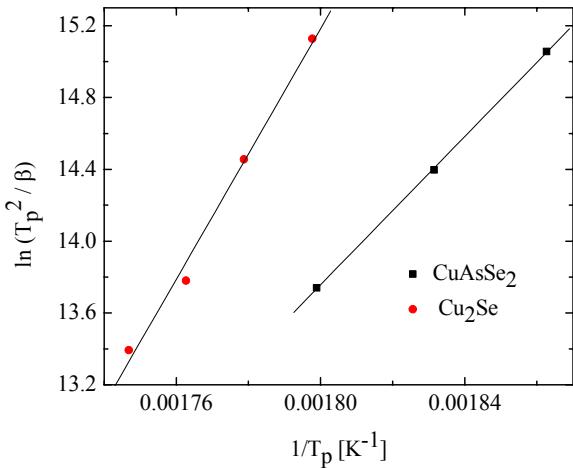
Slika 6.18. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$ za oba procesa kristalizacije



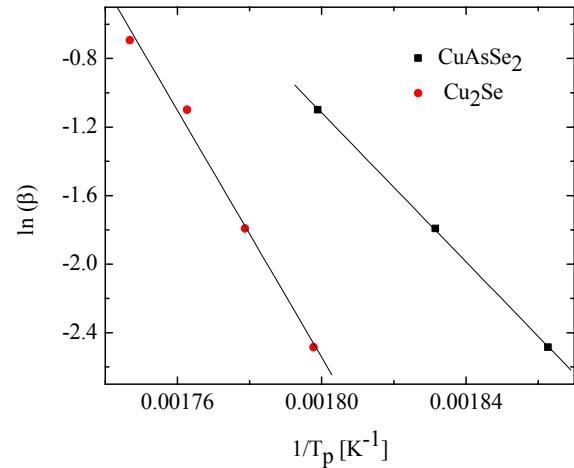
Slika 6.19. Zavisnost $\ln((T_p - T_0)/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$ za oba procesa kristalizacije



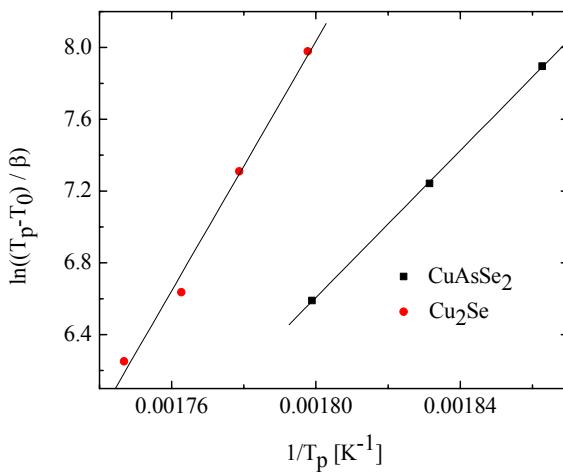
Slika 6.20. Zavisnost $\ln(T_p/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$ za oba procesa kristalizacije



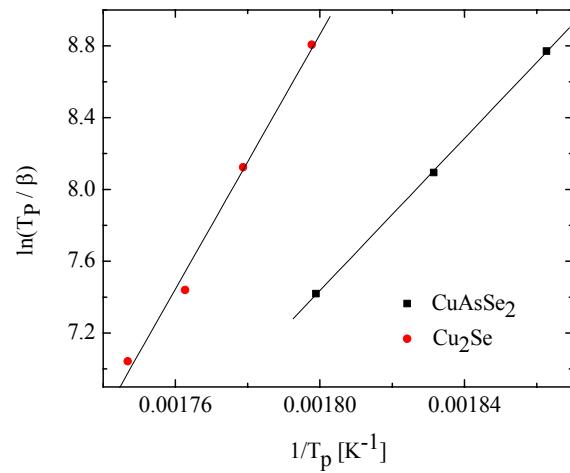
Slika 6.21. Zavisnost $\ln(T_p^2 / \beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ za oba procesa kristalizacije



Slika 6.22. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ za oba procesa kristalizacije



Slika 6.23. Zavisnost $\ln((T_p - T_0) / \beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ za oba procesa kristalizacije



Slika 6.24. Zavisnost $\ln(T_p / \beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ za oba procesa kristalizacije

Kissingerov metod, kao i drugi ovde korišćeni metodi za određivanje energije aktivacije primenjivi su samo pod neizotermalnim uslovima i baziraju se na pomeranju maksimuma pika kristalizacije sa promenom brzine zagrevanja. Sam Kissingerov metod baziran je na prepostavci da je stepen konverzije koji odgovara maksimumu brzine kristalizacije konstantan i nezavisran od eksperimentalnih uslova. Ovde se energija aktivacije

određuje na osnovu prave fizičke suštine procesa kristalizacije budući da je maksimum brzine energetske promene u potpunosti određen kristalizacionim mehanizmom.

Rezultati ovih analiza prikazani su u tabeli 6.4. i 6.5.

Tabela 6.4. Vrednosti energije aktivacije E_g i frekventnog faktora K_0 izračunate pomoću modela Kissingera i Moynihana

x [at. %]		Kissinger		Moynihan
		E_g [kJ mol ⁻¹]	K_0 [s ⁻¹]	E_g [kJ mol ⁻¹]
1	As ₂ Se ₃	103(9)	$5.06 \cdot 10^6$	114(9)
10	CuAsSe ₂	134(12)	$6.44 \cdot 10^{10}$	143(12)
	Cu ₂ Se	273(13)	$4.66 \cdot 10^{23}$	283(13)
15	CuAsSe ₂	171.6(22)	$3 \cdot 10^{14}$	180.7(22)
	Cu ₂ Se	290(19)	$2.45 \cdot 10^{25}$	299(19)

Tabela 6.5. Vrednosti energije aktivacije E_g i frekventnog faktora K_0 izračunate pomoću modela Augiss-Bennetta

x [at. %]		Augiss-Bennett rel (2.92)		Augiss-Bennett rel (2.93.)	
		E_g [kJ mol ⁻¹]	K_0 [s ⁻¹]	E_g [kJ mol ⁻¹]	K_0 [s ⁻¹]
1	As ₂ Se ₃	104(9)	$4.42 \cdot 10^5$	110(9)	$5.97 \cdot 10^5$
10	CuAsSe ₂	133(12)	$3.58 \cdot 10^9$	139(12)	$5.91 \cdot 10^9$
	Cu ₂ Se	272(13)	$1.41 \cdot 10^{22}$	278(13)	$2.10 \cdot 10^{22}$
15	CuAsSe ₂	170.1(22)	$1.31 \cdot 10^{13}$	176.2(22)	$2.15 \cdot 10^{13}$
	Cu ₂ Se	289(19)	$7.69 \cdot 10^{23}$	295(19)	$7.69 \cdot 10^{23}$

Rezultati ovih analiza pokazuju da strukturne jedinice As₂Se₃ imaju najnižu vrednost energije aktivacije. Energija aktivacije kristalizacije strukturne jedinice CuAsSe₂ je nešto viša, dok najviša vrednost energije aktivacije odgovara strukturnim jedinicama Cu₂Se.

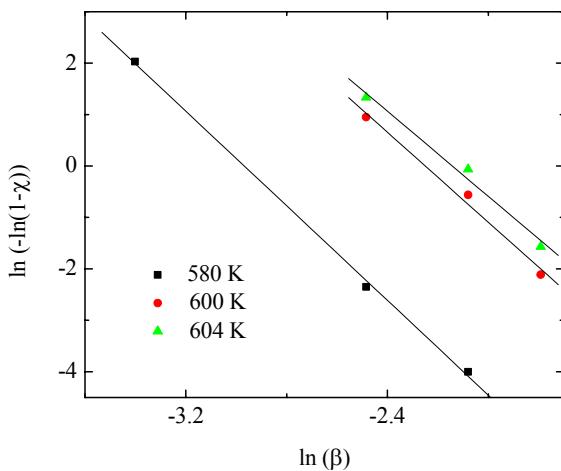
Takođe, može se uočiti da se vrednosti frekventnog faktora K_0 , koji ukazuje na broj pokušaja da se pređe energijska barijera i predstavlja predeksponencijalni množitelj u izrazu za konstantu brzine reakcije, razlikuju za više redova veličine u zavisnosti od strukturne jedinice, ali i za istu strukturu jedinicu u različitim sastavima.

Budući da je sama energija aktivacije mera jednostavnosti molekularnih preuređivanja koji se moraju odvijati u toku kristalnog rasta i koje je teško jasno slikovito prikazati, ali koje

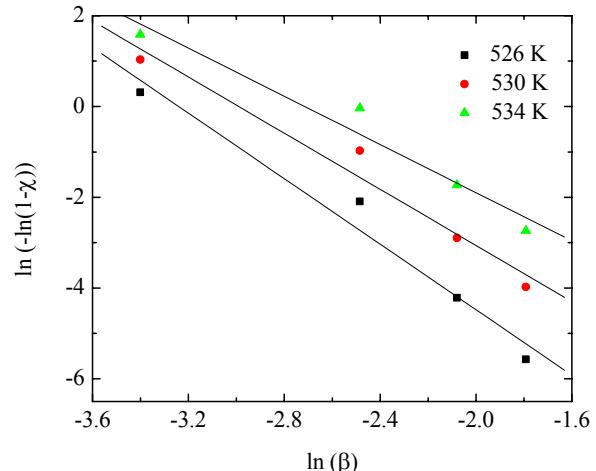
moraju uključivati rotacije kao i raskidanje i savijanje postojećih veza, može se reći da se ovi procesi najlakše odvijaju kada su u pitanju strukturne jedinice As_2Se_3 .

Prikupljeni eksperimentalni podaci omogućili su analizu kinetičkih parametara, to jest određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije, i parametara n i m koji određuju dimenzionalnost i mehanizam kristalizacije. Ova analiza je izvedena na bazi Matusita-Sakka relacije (rel. 2.113.)

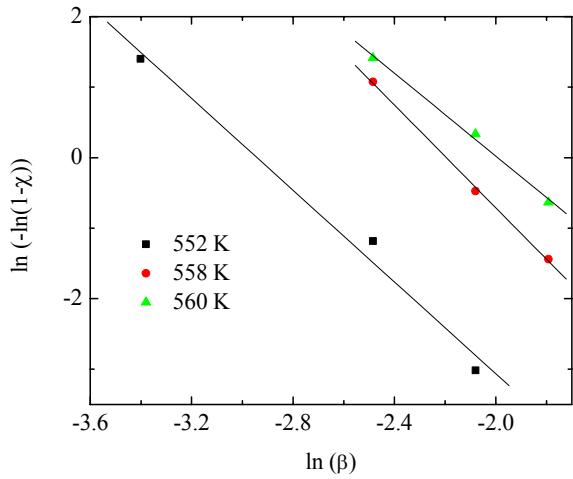
Ukoliko se u relaciji 2.113. za unapred odabrane, fiksne vrednosti temperature posmatra zavisnost između $\ln(-\ln(1-\chi))$ i $\ln\beta$, može se iz nagiba ove linearne zavisnosti odrediti vrednost Avramijevog eksponenta n . Karakteristične temperature za koje je rađena analiza birane su tako da procenat iskristalisane frakcije bude što dalje od repova pikova (veoma mali i veoma veliki procenti iskristalisane frakcije), koliko god su to rezultati dozvoljavali. Ovo je naročito došlo do izražaja kod uzorka sa 1 at. % bakra u sastavu, gde su pikovi dosta razmaknuti na temperaturnoj skali tako da je bilo neophodno da se posebno radi analiza za brzine zagrevanja od 2, 5 i 7.5 K min^{-1} , a posebno za brzine od 5, 7.5 i 10 K min^{-1} . Dobijene linearne zavisnosti kod uzorka sa 1, 10 i 15 at. % bakra prikazane su na slikama 6.25-6.29. Na njima su naznačene i vrednosti odabranih temperatura na kojima je posmatran stepen iskristalisane frakcije.



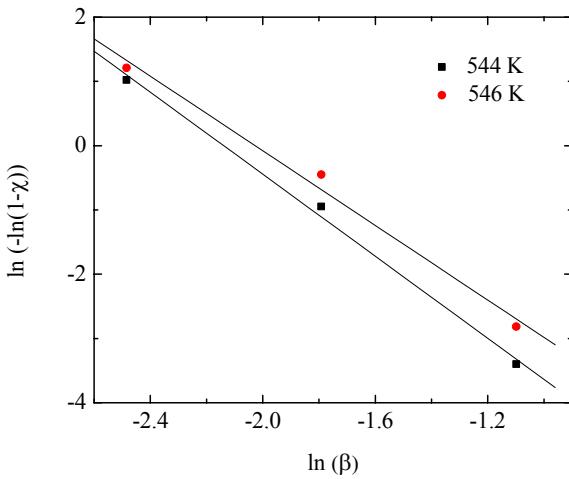
Slika 6.25. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$



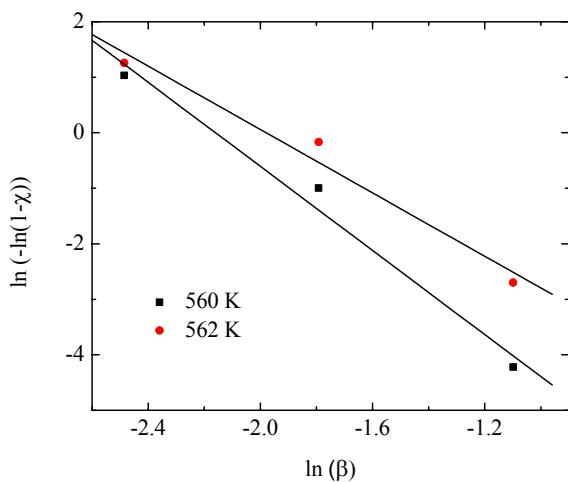
Slika 6.26. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za kristalizaciju strukturne jedinice CuAsSe_2 za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$



Slika 6.27. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$



Slika 6.28. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za kristalizaciju CuAsSe₂ strukturne jedinice za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$



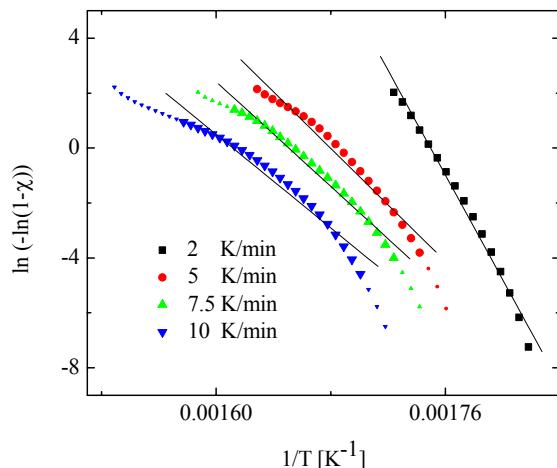
Slika 6.29. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$

Kod sastava sa 1 at. % Cu vrednosti koeficijenta n kretale su se u intervalu od 4.13 do 4.59, pri čemu linernim fitovima odgovara visoka vrednost R^2 faktora od najmanje 0.986.

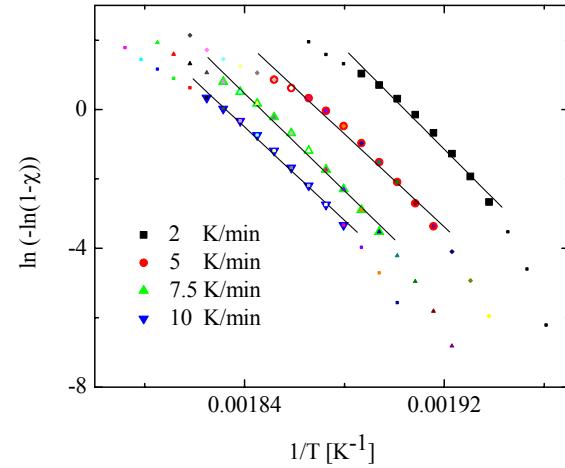
Sa prikazanih grafika može se uočiti da su nalošiji fitovi dobijeni za struktturnu jedinicu CuAsSe₂ kod sastava sa 10 at. % Cu, gde je vrednost parametra R^2 , u najlošijem slučaju 0.956 (slika 6.26.). Ovo je dovelo da se i vrednosti parametra n kreću u najširem opsegu od 2.65 do 3.6 u zavisnosti od odabrane temperature, a što se vizualno ogleda u najvećem odstupanju od pretpostavljene paralelnosti pravih.

U svim ostalim slučajevima vrednosti faktora R^2 su daleko veće i ne padaju ispod 0.975.

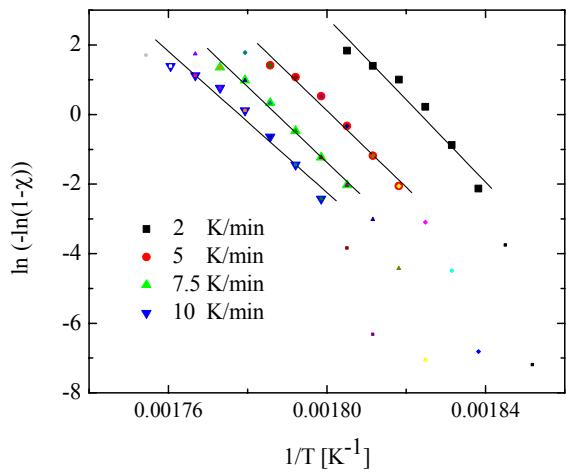
S druge strane, teorija (rel. 2.113.) predviđa da se pri datoj brzini zagrevanja, veličina $\ln(-\ln(1-\chi))$ linearno menja sa $1/T$. Grafici ovih zavisnosti za kristalizaciju strukturne jedinice As₂Se₃ kod sastava sa 1 at. % bakra, kao i za kristalizaciju struktunih jedinica CuAsSe₂ i Cu₂Se kod sastava sa 10 i 15 at. % bakra prikazani su na slikama 6.30.-6.34. Kao što se sa grafika može primetiti, teorijski pretpostavljena linearna zavisnost se ne održava za čitav temperaturni interval unutar procesa kristalizacije, te je pri analizi uzet nagib krive u najširoj oblasti gde je ta linearnost održana. Iz nagiba je bilo moguće odrediti vrednost mE_c .



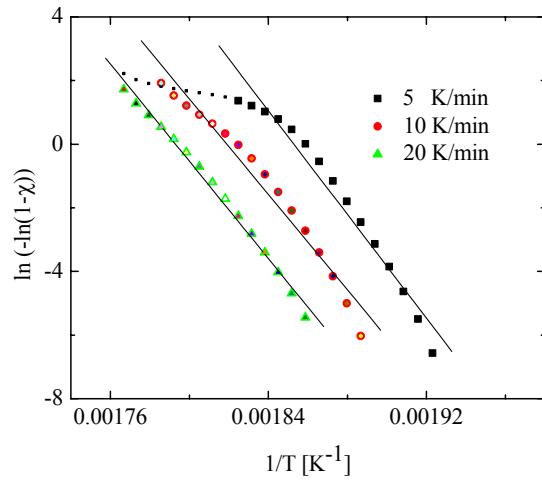
Slika 6.30. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice As_2Se_3 za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$



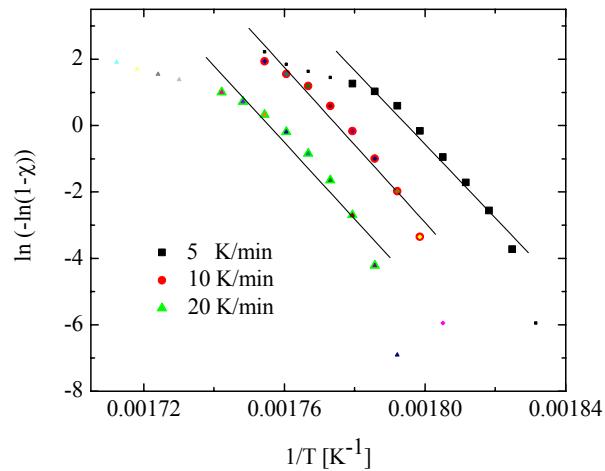
Slika 6.31. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice CuAsSe_2 za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$



Slika 6.32. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$



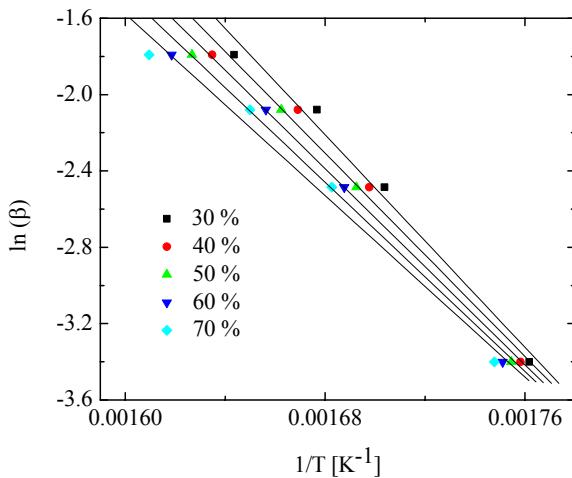
Slika 6.33. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice $CuAsSe_2$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$



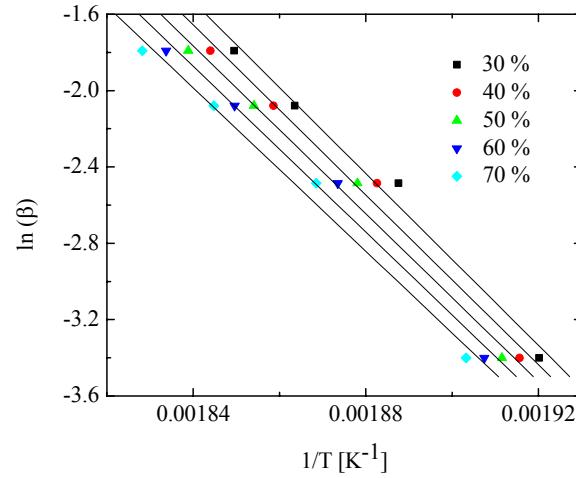
Slika 6.34. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$

Nadalje, ukoliko se fiksira vrednost procenta iskristalisane frakcije može se, iz nagiba linearne zavisnosti $\ln \beta$ od $1/T$ odrediti vrednost za mE/n . Vrednosti procenta iskristalisane frakcije posmatrane su u središnjoj oblasti detektovanih procesa kristalizacije i uzimane su u intervalu od 30 do 70 %. Grafici ovih zavisnosti, sa prikazanim procentima iskristalisane

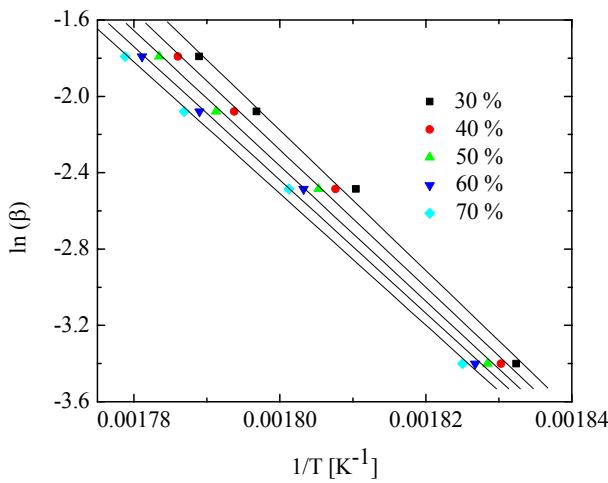
frakcije za koje je analiza urađena, za kristalizaciju strukturne jedinice As_2Se_3 kod sastava sa 1 at. % bakra, kao i za kristalizaciju strukturalnih jedinica CuAsSe_2 i Cu_2Se kod sastava sa 10 i 15 at. % bakra, prikazani su na slikama 6.35.-6.39.



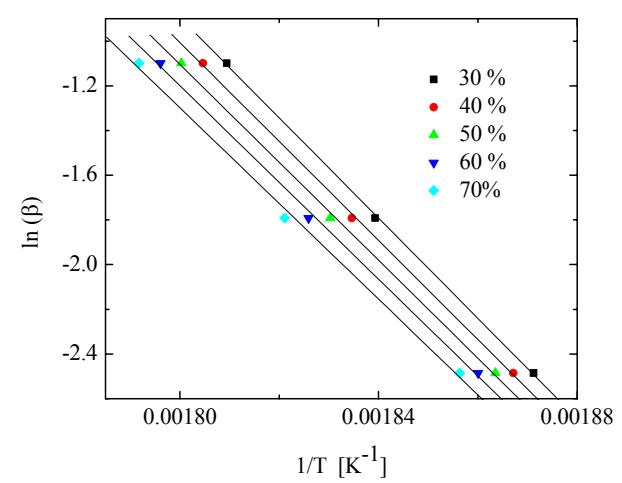
Slika 6.35. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice As_2Se_3 za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$



Slika 6.36. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice CuAsSe_2 za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$



Slika 6.37. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}$

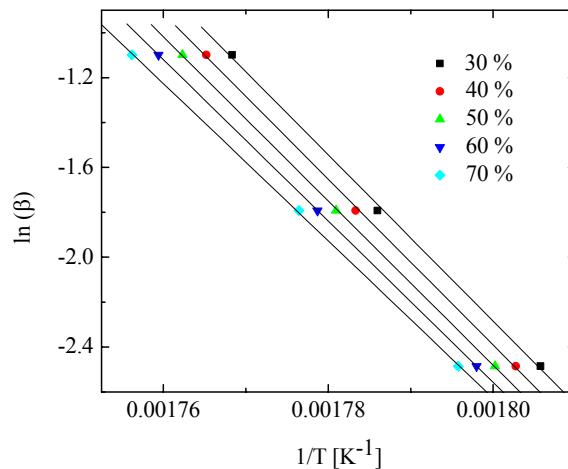


Slika 6.38. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice CuAsSe_2 za staklo sastava $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$

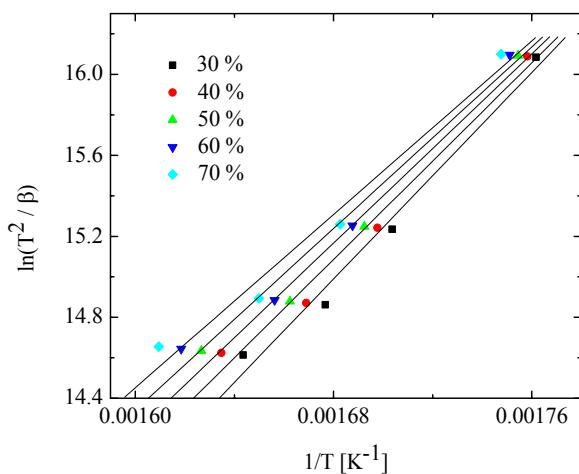
Sa ovih slika jasno se može uočiti da je najveće odstupanje od pretpostavljene linearne zavisnosti kod strukturne jedinice As_2Se_3 kod sastava sa 1 at. % Cu (slika 6.35.). Relativna odstupanja u nagibu krivih, odnosno u vrednosti parametra mE_c/n u ovom slučaju iznose oko 17 %, a najlošija vrednost faktora R^2 je 0.98. Kod ostalih sastava i kristalizacije drugih strukturnih jedinica ova odstupanja su znatno manja i kreću se u intervalu od 6.6 % za strukturnu jedinicu Cu_2Se kod sastava sa 10 at. % Cu (slika 6.37.) do 4.8 % za kristalizaciju strukturne jedinice CuAsSe_2 kod sastava sa 15 at. % Cu (slika 6.38.). Vrednost parametra R^2 kod svih fitova ne pada ispod 0.99.

Kao što je u poglavlju 2.4.1.4. već istaknuto, za određivanje veličine E_c , može se koristiti i relacija 2.118., predložena od strane Ozawe i Chena, a u kojoj se uzimaju temperature za proizvoljne i unapred odabране vrednosti kristalisane frakcije χ . Iz

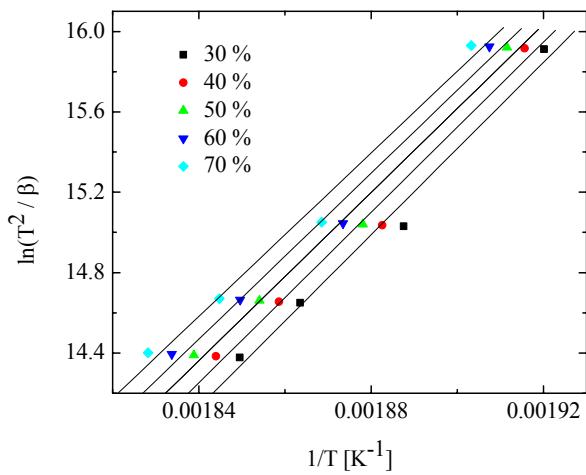
nagiba linearne zavisnosti $\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right)$ od $1/T$ dobija se vrednost energije aktivacije procesa kristalizacije. Grafički prikaz za ove analize dat je na slikama 6.40.-6.44., na kojima je ujedno i naznačeno za koje udele kristalne frakcije je vršena analiza.



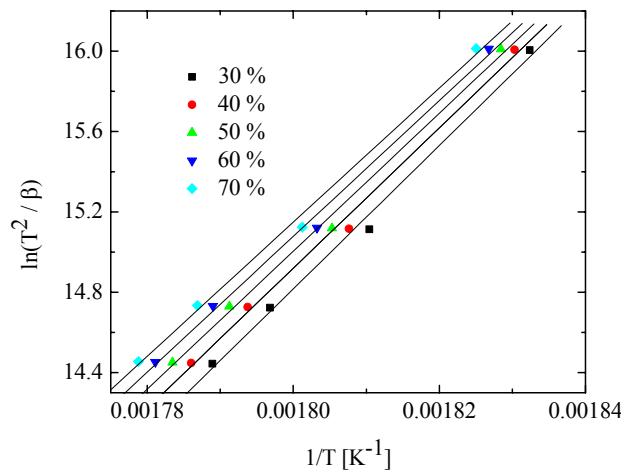
Slika 6.39. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$



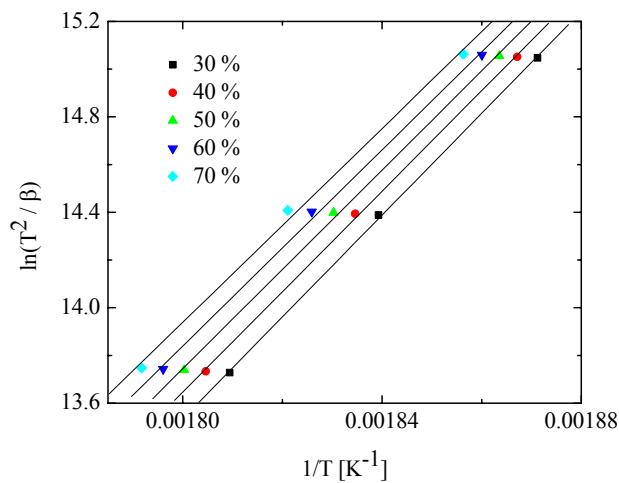
Slika 6.40. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice As_2Se_3 za staklo sastava $\text{Cu}_1(\text{As}_2\text{Se}_3)_{99}$



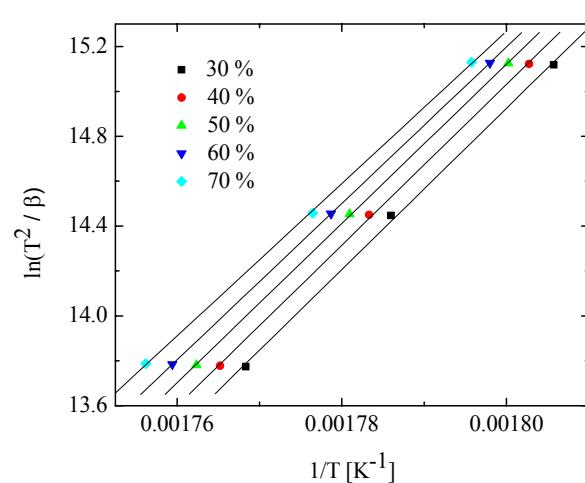
Slika 6.41. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice $CuAsSe_2$ za staklo sastava $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$



Slika 6.42. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$



Slika 6.43. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice $CuAsSe_2$ za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$



Slika 6.44. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za kristalizaciju strukturne jedinice Cu_2Se za staklo sastava $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$

Vrednosti izračunatih kinetičkih parametara date su u tabeli 6.6.

Tabela 6.6. Vrednosti kinetičkih parametara izračunatih primenom različitih modela zasnovanih na obliku pikova kristalizacije

x [at. %]		<i>n</i>	mE_c [kJ mol ⁻¹]	mE_c/n [kJ mol ⁻¹]	n^*	Ozawa-Chen
						E_c [kJ mol ⁻¹]
1	As ₂ Se ₃	4.37(24)	468(8)	102(4)	4.59(20)	110.8(12)
10	CuAsSe ₂	3.13(23)	546(11)	174(7)	3.14(14)	174(7)
	Cu ₂ Se	3.29(16)	860(40)	281(6)	3.06(16)	286(6)
15	CuAsSe ₂	3.05(18)	614(15)	173.0(27)	3.54(4)	173.0(27)
	Cu ₂ Se	3.4(4)	900(50)	286.5(25)	3.1(3)	292.9(25)

Izmerene vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije su pokazale da najniža energija aktivacije odgovara kristalizaciji As₂Se₃, 110.8 kJ mol⁻¹, dok najviše vrednosti ove energije odgovaraju jedinicama Cu₂Se, 292.9 kJ mol⁻¹. Dakle, kod strukturalnih jedinica As₂Se₃ s obzirom na visinu energetske barijere, treba očekivati da se molekularna pregrupisavanja najlakše odvijaju u toku procesa rasta kristala.

Može se uočiti, tabela 6.6., da se za vrednosti energije aktivacije kristalizacije strukturne jedinice Cu₂Se dobijaju nešto više vrednosti kod sastava sa 15 at. % Cu u poređenju sa sastavom sa 10 at. %. Ovakav rezultat pokazale su i metode bazirane samo na položaju pika procesa kristalizacije. Ako se uporede vrednosti energija aktivacije koja daju ova dva pristupa, može se uočiti dobro poklapanje, izuzev za strukturnu jedinicu CuAsSe₂ kod sastava sa 10 at. % Cu. Vrednost energije aktivacije za ovu strukturnu jedinicu metodom Kissinger je 134 kJ mol⁻¹, dok metod Ozawa-Chena, koji uzima u obzir i oblik pika kristalizacije daje vrednost od 174 kJ mol⁻¹. Sa slike 6.17. može se uočiti da je energija aktivacije kristalizacije strukturne jedinice CuAsSe₂ urađena za svih šest brzina zagrevanja. Budući da kod brzina od 20 K min⁻¹ i 30 K min⁻¹ nije bilo moguće razdvojiti pikove kristalizacije, moguće je da položaj ovih maksimuma nije precizno određen, već da kristalizacija strukturne jedinice Cu₂Se utiče na njegov položaj.

Takođe treba naglasiti da ostaje otvoreno pitanje da li, kako i u kojoj meri kristalizacija strukturne jedinice CuAsSe₂ ima uticaja na kristalizaciju strukturne jedinice Cu₂Se budući da joj prethodi pri termičkom tretmanu stakala ispitivanog sastava.

Razlike u vrednostima E_c , kod istih sastava i strukturalnih jedinica, dobijenim različitim pristupima, posledica su pre svega činjenice da svaki od tih pristupa uzima u obzir različite

aproksimacije u različitim koracima razvoja. Svoj uticaj svakako ispoljavaju i sami eksperimentalni uslovi: položaj uzorka u mernom uredaju, kao i temperaturni gradijent u uzorku, a samim tim i veličina uzorka. Ova odstupanja primećena su i kod drugih halkogenidnih stakala [271, 272].

Kada je reč o uzorku sastava $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$ postoji značajno odstupanje eksperimentalnih podataka od pretpostavljene linearne zavisnosti između veličina $\ln(-\ln(1-\chi))$ i $1/T$, a što bitno utiče preciznost određivanja veličine mE_c . Takođe postoji i velika udaljenost procesa kristalizacije na temperaturnoj skali sa promenom brzine zagrevanja. Greška u određivanju parametara svakako je određena i činjenicom da pri brzina zagrevanja od 10 K min^{-1} dolazi do preklapanja pikova kristalizacije i topljenja. Iz tog razloga kod sastava sa 1 at% bakra nisu primenjivane brzine zagrevanja veće od 10 K min^{-1} . Na osnovu ovih ograničavajućih faktora može se zaključiti da kristalizaciji As_2Se_3 najverovatnije odgovara vrednost Avramijevog koeficijenta $n=4$, kao i vrednost koeficijenta $m=3$ (vrednost za koeficijent m dobija se deobom mE_c sa E_c dobijeno metodom Ozawa-Chen (rel 2.118.)). Ovo ukazuje da se radi o zapreminskoj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu sa promenljivim brojem centara nukleacije. Centri nukleacije se formiraju u toku samog procesa kristalizacije, što je u skladu sa činjenicom da staklo As_2Se_3 vrlo teško kristališe. Pokazano je da se kristalni As_2Se_3 može dobiti odgrevanjem stakla na 688 K deset dana [273]. U binarnom staklu As_2Se_3 pokazano je da energija aktivacije procesa kristalizacije ima vrednost 146 kJ/mol [274].

Analiza procesa kristalizacije strukturnih jedinica $CuAsSe_2$ i Cu_2Se , pokazala je da Avrami koeficijent ima vrednost $n=3$ ($m=3$) što odgovara zapreminskoj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu, kao i da se broj jezgara nukleacije ne menja, to jest da amorfni materijal pre eksperimenta sadrži dovoljno veliki broj centara kristalizacije, tj. njihov broj se ne povećava značajno za vreme procesa rasta kristala (eng. *sita saturation*).

Vrednost parametra n^* , prikazanog u tabeli 6.6. određena je preko relacije 5.3.

Kao i u slučaju stakala iz sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$, visoka vrednost parametra n opravdava upotrebu modela Augis-Bennetta za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije [217].

6.1.3. Termička stabilnost

Kako je već naglašeno, termin termička stabilnost odnosi se na postojanost ovih materijala na strukturne promene i pojave uređenih faza, te na taj način determiniše i temperaturne intervale njihove primenjivosti.

U tabeli 6.7. su prikazane vrednosti parametara termičke stabilnosti na osnovu pristupa koji u obzir uzimaju samo položaj karakterističnih procesa na temperaturnoj skali. Ako se kao

referantna brzina zagrevanja uzme brzinu od 10 K min^{-1} , koja inače predstavlja brzinu sa kojom je uobičajeno da otpočnu ispitivanja karakteristika amorfnih materijala pri termičkom tretmanu, može se uočiti pad termičke stabilnosti sa povećanjem udela bakra u sastavu. Taj pad odražavaju vrednosti svih parametara termičke stabilnosti izračunati prema različitim kriterijumima, bez obzira da li se radi o kriterijumima koji uzimaju u obzir samo temperature koje karakterišu procese razmekšavanja i kristalizacije (ΔT i K_{SP}) ili i temperature koje karakterišu topljenje formiranih kristalnih centara (K_W , K_H i K_{LL}). Taj pad je naročito izražen pri povećanju koncentracije bakra u sastavu sa 1 at. % na 5 at. %. Tako, na primer, vrednost ΔT parametra opada sa 141.9 K na 91.1 K. Ovo je posledica činjenice da se kristalizacija strukturne jedinice As_2Se_3 odigrava na znatno višim temperaturama u odnosu na strukturne jedinice sa bakrom, a da pri tome kod uzorka sa 1 at. % Cu nije primećena pojava uređenih faza CuAsSe_2 i Cu_2Se . Pri tome treba obratiti pažnju da se prilikom određivanja termičke stabilnosti, ukoliko se na DSC snimcima pojavljuje više pikova kristalizacije, u obzir uzima položaj prvog kristalizacionog pika [275]. Dalje povećanje udela bakra sa 5 at. % na 10 at. % dovodi do daljeg pada termičke stabilnosti. Vrednost parametra ΔT opada sa 91.1 K na 81.9 K. Takođe, može se primetiti (tabela 7.7.) blag pad termičke stabilnosti sastava sa 15 at. % bakra (ΔT ima vrednost 81.7 K) u odnosu na sastav sa 10 at. %. Ova tendencija još je primetnija kad se porede parametri koji u sebe uključuju i temperaturu pika topljenja, a koji je znatno pomeren na temperaturnoj skali ka višim temperaturama kod sastava $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$. Relativno bliske vrednosti parametara termičke stabilnosti stakala ova dva sastava ukazuju da između njih ne postoje značajne strukturne razlike.

Takođe se može uočiti da sa porastom vrednosti brzine zagrevanja vrednosti parametara termičke stabilnosti rastu. Tako vrednost parametra ΔT kod sastava sa 1 at. % bakra raste sa 122.7 K pri brzini zagrevanja od 2 K min^{-1} do 141.9 K pri brzini od 10 K min^{-1} , dok kod sastava sa 15 at. % bakra ta promena je od 77.6 K pri brzini od 5 K min^{-1} , do 89.3 K pri brzini od 30 K min^{-1} . Odstupanja od ove tendencije u vrednostima parametara koji karakterišu termičku stabilnost prema kriterijumima koji u svoje proračune uključuju i položaj pika topljenja kristalnih centara na temperaturnoj krivi mogu se uočiti kod uzorka sa 10 at. % bakra pri brzinama zagrevanja od 2 i 5 K min^{-1} i posledica su pojave procesa koji odgovara topljenju pre toga iskristalisane količine As_2Se_3 i okarakterisanog vrednošću temperature topljenja označene sa T_{m1} u tabeli 6.1.

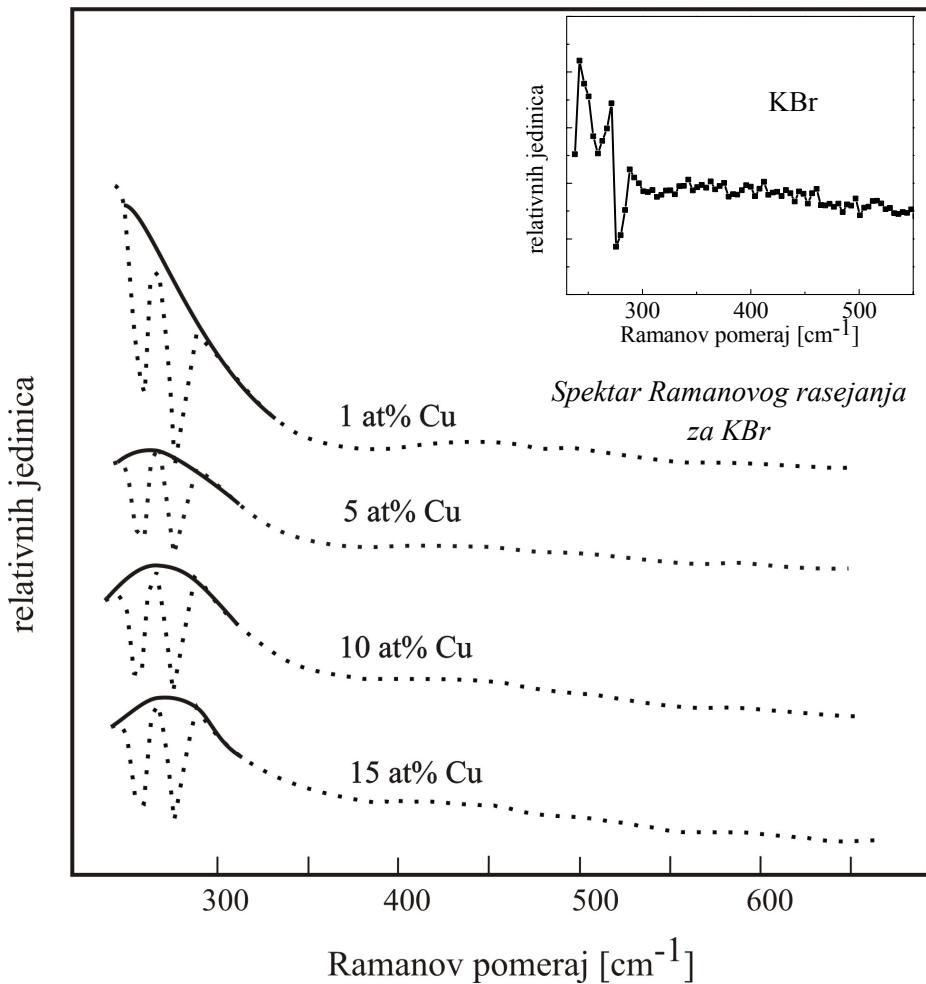
Tabela 6.7. Parametri termičke stabilnosti stakla iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ prema: ΔT -Dietzelovom, K_W - Weinbergovom, K_{LL} - Lu i Liuovom, K_H - Hrubýjevom i K_{SP} - Saad i Poulainovom kriterijumu

x [at. %]	β [K/min]	ΔT [K]	K_W	K_H	K_{LL}	K_{SP} [K]
1	2	122.7(7)	0.1887(11)	1.368(15)	0.5152(5)	3.21(14)
	5	133.6(7)	0.2046(11)	1.743(20)	0.5260(5)	4.58(15)
	7.5	135.8(7)	0.2070(11)	1.813(21)	0.5276(5)	6.58(15)
	10	141.9(7)	0.2164(11)	2.142(26)	0.5343(5)	7.67(15)
5	5	85.1(7)	0.1312(11)	0.702(8)	0.4834(5)	2.11(9)
	10	91.1(7)	0.1405(11)	0.822(9)	0.4910(5)	
	20	114.4(7)	0.1693(10)	1.028(10)	0.5014(5)	2.37(13)
	30	110.2(7)	0.1624(10)	0.948(10)	0.4973(5)	3.74(12)
10	2	70.9(7)	0.1109(11)	0.568(8)	0.4751(5)	1.45(8)
	5	77.0(7)	0.1199(11)	0.642(8)	0.4803(5)	1.79(8)
	7.5	81.5(7)	0.1181(10)	0.5062(6)	0.4651(5)	1.88(9)
	10	81.9(7)	0.1186(10)	0.5142(6)	0.4661(5)	2.24(9)
	20	89.4(7)	0.1290(10)	0.5947(6)	0.4734(5)	2.99(9)
	30	91.4(28)	0.1319(10)	0.6304(7)	0.4767(5)	4.21(9)
15	5	77.6(7)	0.1113(10)	0.5480(5)	0.4600(5)	1.48(8)
	10	81.7(7)	0.1169(10)	0.5017(6)	0.4648(5)	1.81(9)
	20	86.2(7)	0.1227(10)	0.5467(6)	0.4692(5)	2.07(9)
	30	89.3(7)	0.1273(10)	0.5900(6)	0.4733(5)	4.32(9)

Na kraju trebalo bi istaći činjenicu da su DSC ispitivanja pokazala da se Cu aktivno ugrađuje u matricu stakla. Zahvaljujući svojoj visokoj koordinaciji i činjenici da formira nove strukturne jedinice bitno utiče na termičke karakteristike ispitivanih stakala.

6.2. Ramanova spektroskopija stakala iz sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$

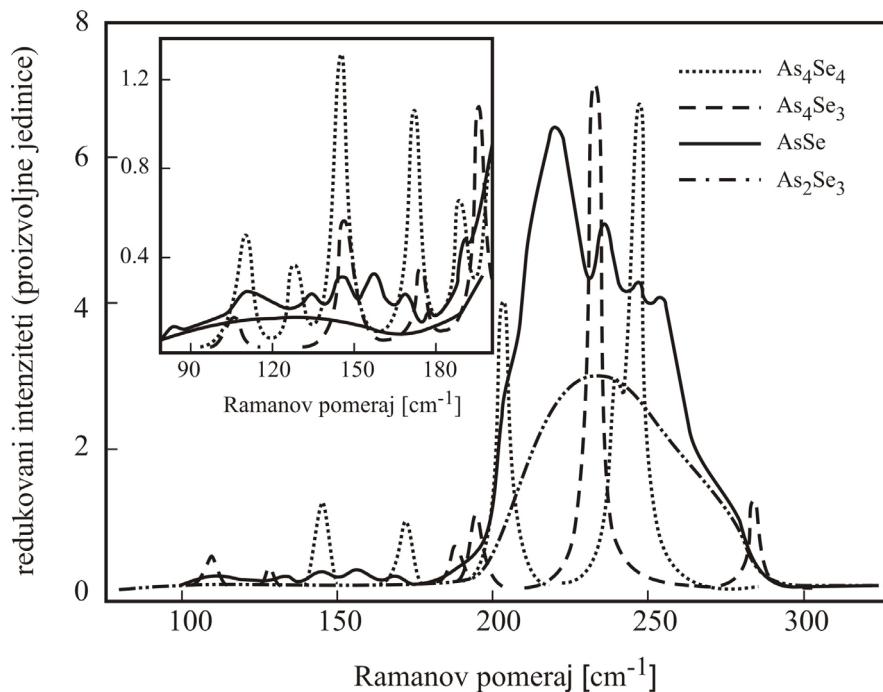
Analiza strukturne mreže ovih halkogenida dopunjena je i metodom Ramanove spektroskopije na datim uzorcima. Za snimanje Ramanovog rasejanja kod ovih uzoraka upotrebljen je isti uređaj kao i kod stakala sastava $\text{Sb}_x\text{As}_{37-x}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ (poglavlje 5.2.). Dobijeni rezultati prikazani su na slici 6.45.



Slika 6.45. Spektri Ramanovog pomeraja za stakla iz sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$

Iako su na grafiku predstavljane linije sa relativnim intenzitetima, treba naglasiti činjenicu da su sa povećanjem udela bakra eksponiranja trajala znatno duže kako bi se dobio značajan odbroj i da bi ti odbroji, za različite uzorce u oblasti fona, bili približno isti. Tako je snimanje uzorka sa 1 at. % bakra trajalo 4 s, uzorka sa 5 at. % bakra 15 s, a uzoraka sa 10 i 15 at. % bakra u sastavu 30 s, odnosno 50 s, respektivno.

Na slici 6.46. dat je Ramanov spektar stakla As_2Se_3 [276, 277], koje je osnova ispitivanog sistema. Ramanov spektar As_2Se_3 stakla karakteriše široki maksimum između 200 i 300 cm^{-1} , koji odgovara prisustvu trigonalnih *corner-shering* (eng.) As_2Se_3 piramida [278, 279]. Literaturni podaci navode da ove piramide grade zatvorene dvodimenzionalne prstenaste strukture, koje se međusobno povezuju i grade matricu stakla [276, 279].



Slika 6.46. Ramanovi spektri AsSe i As_2Se_3 stakla

Ispitivanja termičkim metodama, kao i metodama difrakcije X-zraka pokazala su da uvođenje bakra u matricu stakla As_2Se_3 uzrokuje pojavu novih strukturnih jedinica Cu_2Se , Cu_3AsSe_4 i CuAsSe_2 [280, 281, 282]. Kako u navedenim jedinicama ima više atoma selena nego arsena, za visoke koncentracije bakra, odnosno veliki broj jedinica koje sadrže bakar, može se smatrati da se odnos arsena i selena značajno pomera od stehiometrijskog. Kako je pokazano da strukturne karakteristike $\text{As}-\text{Se}$ stakla značajno zavise od odnosa broja atoma ova dva elemenata u sastavu, za veće koncentracije bakra se mogu pored formiranja jedinica sa bakrom, očekivati i promene u matrici stakla. Može se, naime, očekivati delimična sagregacija matrice stakla u molekule u formi klastera i to As_4Se_4 , As_4Se_3 [276, 277]. Takođe se može očekivati i prisustvo tzv. *ethylene-like* (eng.) $\text{As}_2(\text{Se}_{1/2})_4$ jedinica [283]. Ramanovi modovi As_4Se_4 molekula su na 152, 144, 190, 207, 240, 235 i 248 cm^{-1} [276, 284], 285], As_4Se_3 molekula na 109, 144, 166, 199, 233, 243, 236, 263 i 278 cm^{-1} [276], a $\text{As}_2(\text{Se}_{1/2})_4$ jedinica na 204.5, 211.3 i 220.4 cm^{-1} [276].

Ramanov mod Cu₂Se strukturne jedinice (259 cm⁻¹ [280, 281]) nalazi se u oblasti šuma uređaja i njegova detekcija nije bila moguća.

Iako je većina navedenih modova van opsega korišćenog uređaja, može se kod uzorka sa 1 at. % bakra u sastavu uočiti desna polovina širokog maksimuma koji leži u intervalu od 200 do 300 cm⁻¹, a koji odgovara prisustvu As₂Se₃ piramida. Intenzitet ovog maksimuma, u skladu sa napred navedenim razlozima po kojima treba očekivati i formiranje novih strukturnih jedinica u mreži stakla između As i Se, naglo opada sa povećanjem udela bakra. Takođe, kako se sa slike 6.45. može videti, u intervalu do 300 cm⁻¹ se pojavljuju pikovi koji potiču od samog uređaja (predstavljaju instrumentalnu grešku) i koji ometaju detekciju prisutnih strukturnih jedinica. Snimak čistog KBr na kome se vide pikovi na istim vrednostima Ramanovog pomeraja prikazan je na umetnutoj slici unutar slike 6.45. Naravno, da bi ti efekti bili vidljivi u slučaju KBr eksponiranje je trajalo 50 s i pri tome je broj odbroja bio približno 3 puta manji nego kod sastava sa 1 at. % Cu.

7. UTICAJ UVOĐENJA GVOŽĐA U KVAZIBINARNO STAKLO (Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25} NA STRUKTURU I TERMIČKE KARAKTERISTIKE

Prema literaturnim podacima velika pažnja poklonjena je pre svega, uvođenju gvožđa u metalna stakla (*bulk metallic glasses BMGs, eng.*). Pokazano je da metalna stakla bazirana na gvožđu poseduju dobre magnetne i mehaničke karakteristike, visoku tvrdoću i visoku otpornost na koroziju i predstavljaju potencijalne kandidate za nanokristalne magnetno meke materijale [286, 287, 288]. Dobra magnetno meka BMGs bazirana na gvožđu pogodna su za izradu zaštitnih materijala od magnetnog polja, materijale za jezgra transformatora i magnetne memorijske uređaje. Takođe, velika pažnja posvećena je proučavanju magnetnih karakteristika gvožđa u oksidnim staklima [289, 290, 291, 292]. Legiranje halkogenidnih stakala atomima prelaznog metala dovodi do kontinualne promene gotovo svih fizičkih osobina osnovnog stakla. U tom smislu se gvožđe pokazalo kao veoma interesantan dopant. Gvožđe je dodavano u halkogenidna stakla u cilju promene električnih i optičkih osobina [293]. Takođe su ispitivane i električne osobine halkogenidnih amorfnih filmova dopiranih gvožđem [294, 295].

Staklo-halkogenidni sistemi sa prelaznim metalima teško se mogu dobiti jer metali sa $3d$ i $4d$ elektronima ispoljavaju malu sposobnost da interaguju sa elementima koji obrazuju mrežu stakla [201]. Tako u sistemu As-Se halkogenidnih stakala elementi Fe, Co i Ni praktično ne ulaze u homogenu matricu stakla. Kod stakala složenijeg sastava (Ge-As-Se, Sb-Ge-Se) gvožđe može biti uvedeno do iznosa nešto iznad 2 at. %. Sistematska analiza uvođenja gvožđa u halkogenidna stakla različitog sastava urađena je od strane Andreeva i koautora [293]. Postoji velika kategorija stakala gde je gvožđe koje je uvedeno u koncentraciji ne većoj od 0.2 at. % već u polikristalnom stanju bazirano na komponentama: Fe_3S_4 , Fe_3Se_4 , FeS , Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 . Ovo je slučaj kod stakala As_2Se_3 , $\text{As}_{45}\text{Se}_{55}$, $\text{As}_{43}\text{Se}_{48}\text{Te}_9$, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{As}_4\text{Ge}_{32}\text{Se}_{32}\text{Te}_{32}$, stakala koja se nalaze u blizini eutektičkog sastava gde je sposobnost za formiranje nano-strukturalnih stanja veća [293].

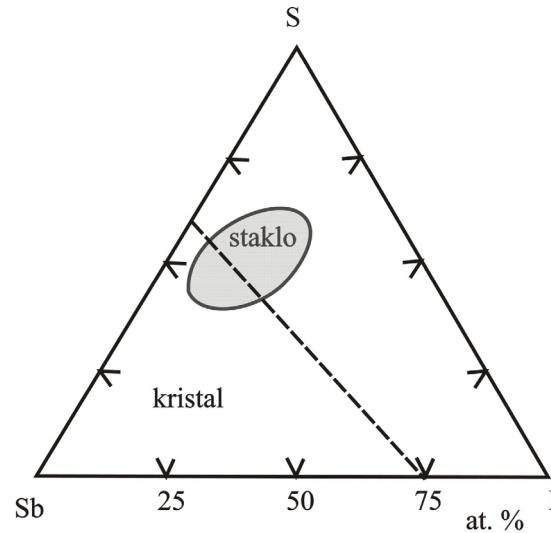
Takođe, postoji jedna kategorija stakala koja se nalaze nedaleko od eutektika $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{50}\text{Te}_{10}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Kod ovih stakala gvožđe je uvedeno u iznosu od 0.2-2.2 at. % [201]. Ova stakla koja mogu da prime više gvožđa od prethodno pomenutih, karakteriše visok udio germanijuma, dok halkogena nema više od 60 at. %. U ovim staklima lokalno okruženje gvožđa je analogno formi Fe_2GeSe_4 . Zbog toga, moguće je da se pojavi ova komponenta za koju nije karakteristično ne-kristalno stanje. Fe_2GeSe_4 jedinice su statistički raspoređene u staklu. Kada njihov broj raste one se udružuju i formiraju posebne faze. Kao posledica Fe ne ulazi u staklo u suviše velikoj koncentraciji.

U cilju da se poveća sadržaj gvožđa u staklu $\text{Sb}_{12}\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}$ na račun strukturnih jedinica karakterističnih za ovaj sastav, vršena su istraživanja u kojima je polovina antimona zamenjena germanijumom [296]. Na taj način bilo je moguće uvesti 3 at. % Fe u staklo.

U staklima Fe je dominantno u valentnom stanju Fe^{2+} , mada je u malom iznosu identifikovano i prisustvo stanja Fe^{3+} .

U ovom delu rada predstavljeni su rezultati karakterizacije termičkih i strukturnih svojstava halohalkogenidnog sistema sa antimonom u koji je uvođeno gvožđe. Pre svega, bitna činjenica je da trokomponentna stakla Sb-S-I poseduju poluprovodnički karakter, transparentna su u širokoj oblasti IC zračenja i imaju visoke vrednosti indeksa prelamanja, što ih čini pogodnim za izradu elemenata u IC optici. Velika pažnja je posvećena ovom sistemu i u smislu utvrđivanja mogućnosti indukcije značajnih feroelektričnih centara SbSI. Sinteza stakala iz ispitivanog sistema sa gvožđem urađena je upravo sa ciljem da se utvrdi uticaj koncentracije gvožđa na električne osobine, kao i na indukciju SbSI, odnosno na očekivane karakteristike tako nastalog staklokeramičkog materijala. Takođe, budući da stanje primesnih atoma prelaznih metala utiče na promene magnetnih osobina inače dijamagnetne matrice stakla, ova stakla dodatno zavređuju pažnju.

Na slici 7.1. prikazana je oblast amorfnosti u sistemu Sb-S-I i kako se vidi, ona ima ostrvski karakter. Kroz sredinu te oblasti formiranja stakla prolazi kvazibinarni presek $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}-(\text{SbI}_3)_{0.25}$. Na sredini ovog preseka nalazi se jedinjenje SbSI. Mogućnost kristalizacije feroelektričnih centara antimonsulfjodata (SbSI) u amorfnoj matrici, predstavljala bi značajan kvalitet. Stakla iz



Slika 7.1. Oblast amorfnosti u sistemu Sb-S-I sa naznačenim presekom $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}-(\text{SbI}_3)_{0.25}$

sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$ sintetisana su metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenja na vazduhu.

Izvršena su ispitivanja mnogih značajnih osobina stakala ispitivanog sistema: termičkih, optičkih, električnih i magnetnih [297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305].

Ispitivanja ponašanja ovih materijala metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije koja su urađena u okviru ovog rada predstavljaju dopunu slike o ponašanju datog sistema pri termičkom tretmanu. U tom cilju određeni su mnogi novi, značajni parametri: energije aktivacije razmekšavanja i kristalizacije, određena je zakonitost promene temperature razmekšavanja sa brzinom zagrevanja, parametri koji karakterišu tip kristalizacije kao i parametri termičke stabilnosti. Ramanova spektroskopija pružila je uvid u karakteristike strukture ovog sistema.

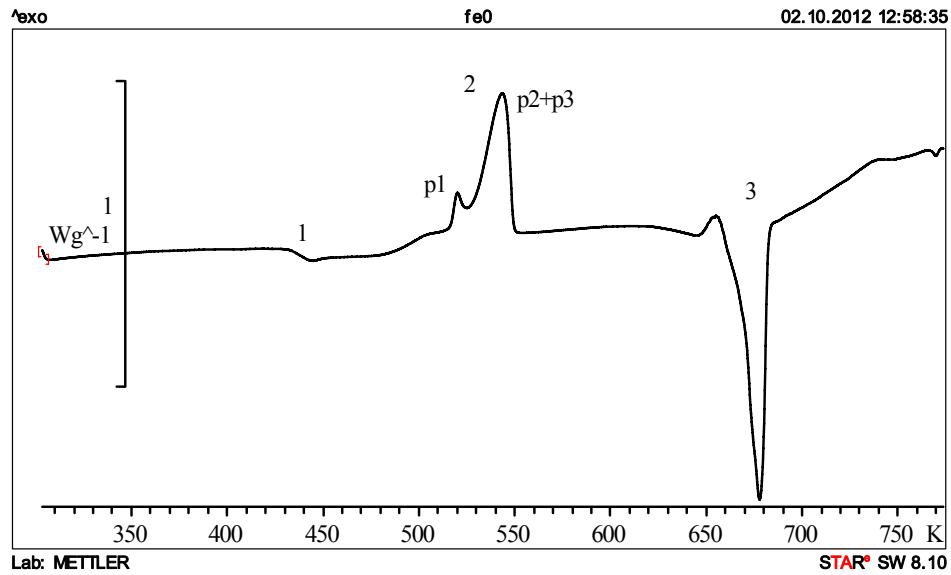
7.1. DSC analza stakala iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$

Ispitivanja uzorka iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$, za $x=0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8, 2, 3$ i 5 at. %, metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije vršena su na DSC uređaju Mettler Toledo 822, u interval temperature od 300 K do 770 K, pri različitim brzinama zagrevanja ($5, 10, 15, 20$ i 30 K min^{-1}). Prilikom snimanja protok azota u mernoj čeliji iznosio je 50 ml min^{-1} . Merenja su vršena na balk uzorcima čija se masa kretala u intervalu od 10 mg do 20 mg, a koji su tako odabirani da imaju jednu ravnu stranu u cilju ostvarivanja što boljeg kontakta sa dnom pena, a preko njega i sa termoparovima detektorskog sistema.

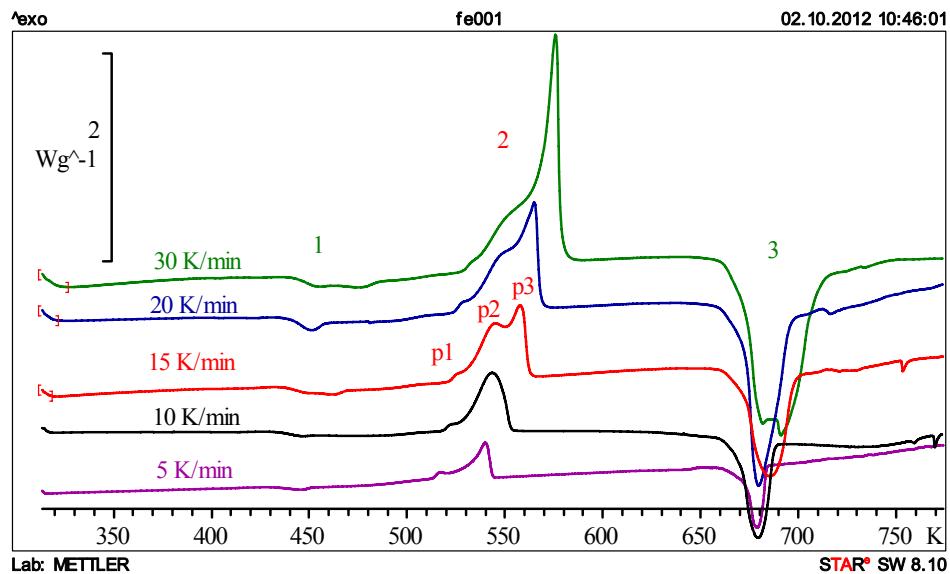
Dobijeni termogrami prikazani su na slikama 7.2.-7.7.

Ispitivani uzorci pokazuju veliki broj procesa pri termičkom tretmanu u oblasti relativno niskih temperatura, a što je okarakterisano velikim brojem egzo- i endoternih pikova na dobijenim snimcima.

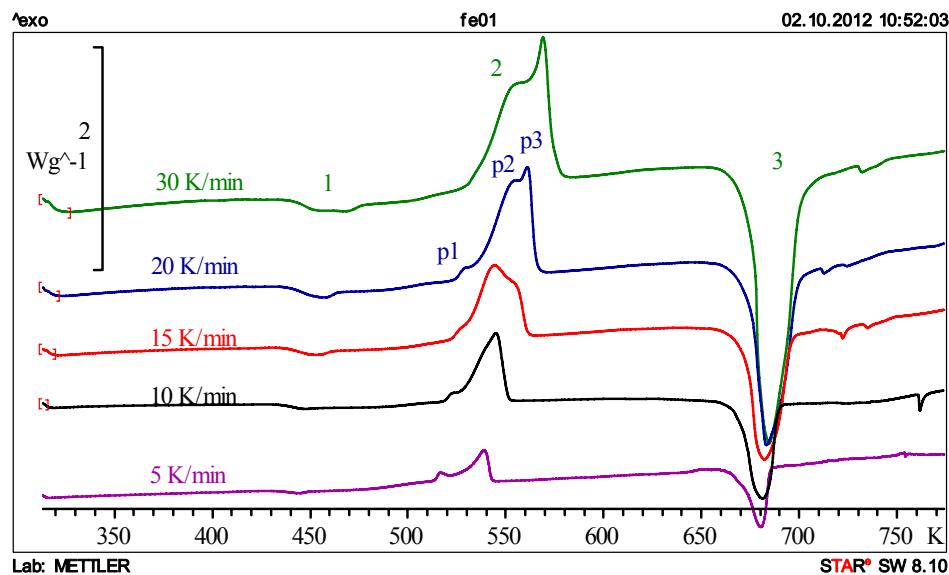
U intervalu od 430 K do 450 K javlja se razmekšavanje stakala ispitivanog sistema. Procesi razmekšavanja obeleženi su brojem 1 na termogramima. Može se primetiti da sa povećanjem brzine zagrevanja raste i temperatura razmekšavanja. Ilustrativno, veličina ove promene za sastav sa 0.01 at. % Fe je od 432.2 K pri brzini zagrevanja od 5 K min^{-1} do 441.52 K pri brzini od 30 K min^{-1} . U intervalu temperature od 520 K do 620 K uočava se više egzoternih maksimuma, oni su na slikama označeni sa 2 i čine ih pikovi p1, p2, p3 i p4, a iza njih sledi pojava složenih endoternih pikova na temperaturama između 650 K i 685 K. Endoterni pikovi su označeni brojem 3 na termogramima. Sa povišenjem brzine zagrevanja pikovi kristalizacije pomeraju se ka višim temperaturama, dok se energetski efekti procesa povećavaju.



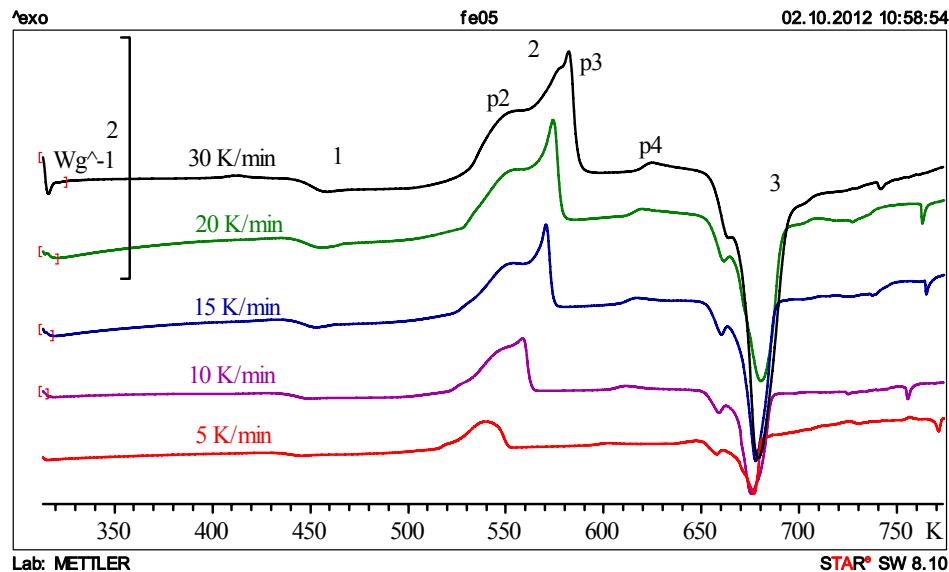
Slika 7.2. DSC krive za uzorak sastava $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$



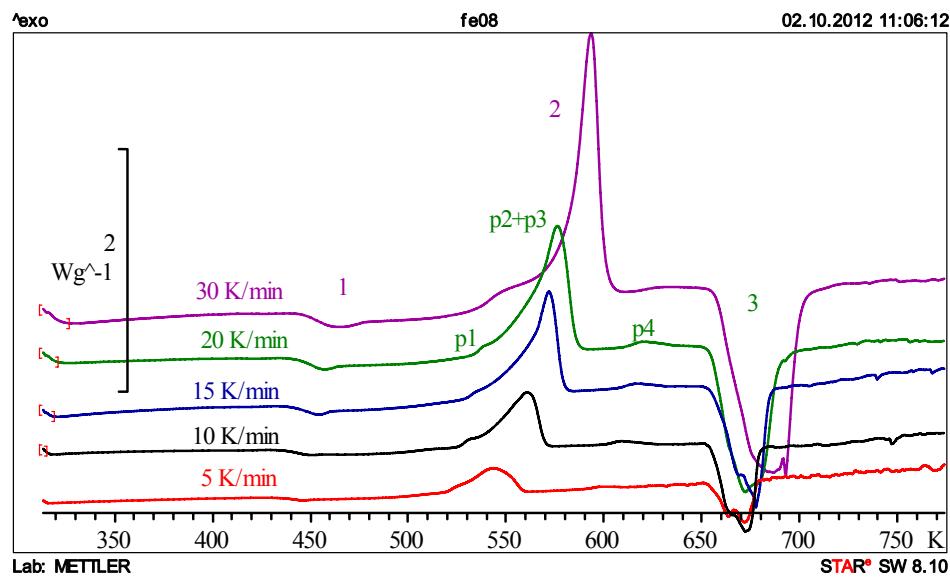
Slika 7.3. DSC krive za uzorak sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



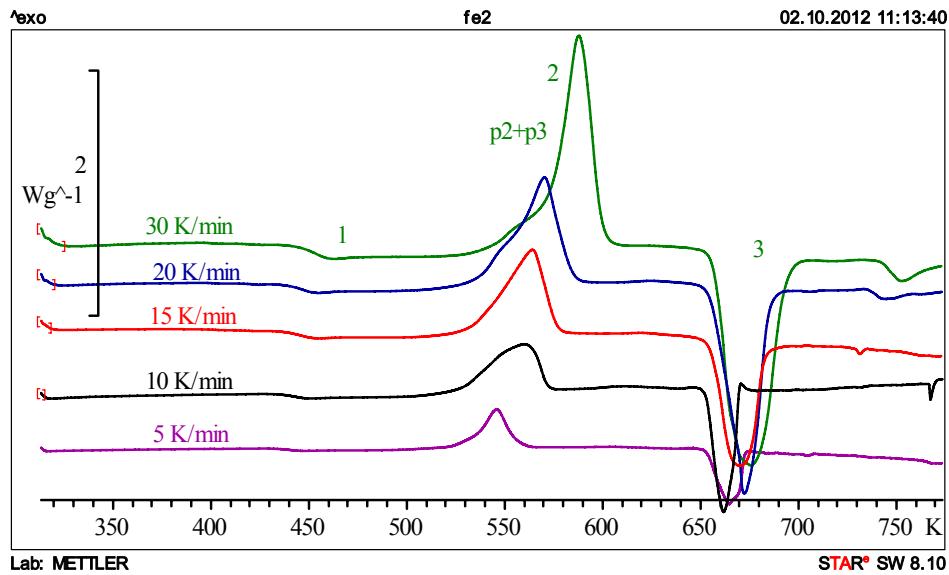
Slika 7.4. DSC krive za uzorak sastava $Fe_{0.1}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.9}$



Slika 7.5. DSC krive za uzorak sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



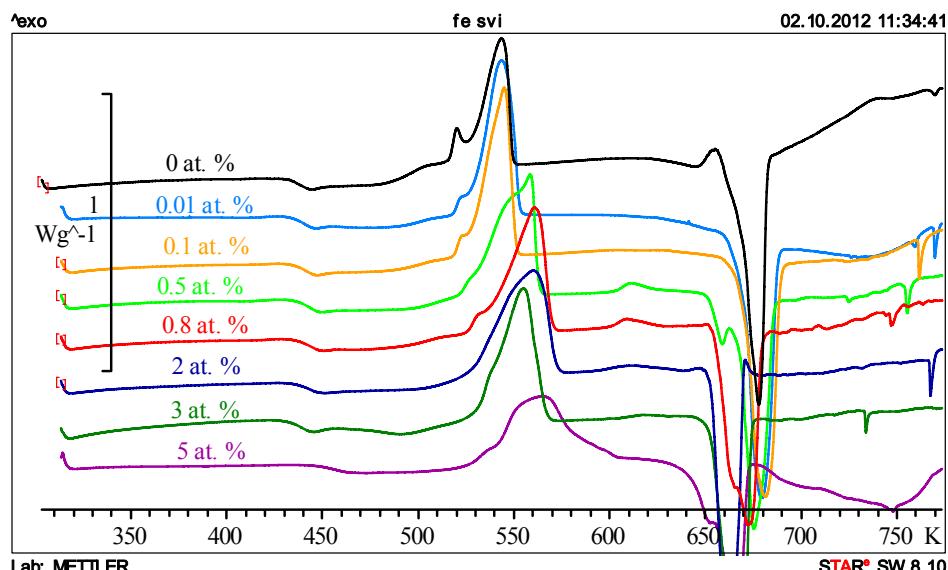
Slika 7.6. DSC krive za uzorak sastava $Fe_{0.8}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.2}$



Slika 7.7. DSC krive za uzorak sastava $Fe_2[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{98}$

Vrednosti karakterističnih temperatura i skokovite promene specifičnog toplotnog kapaciteta u oblasti razmekšavanja prikazane su u tabeli 7.1. Temperature T_g , T_{onset} i temperature pikova kod kojih je rađena dekonvolucija određene su sa greškom od ± 0.5 K, dok su ostale temperature direktno očitavane sa termograma sa greškom ± 0.2 K.

Energetski efekti uočenih procesa dati su u tabeli 7.2.



Slika 7.8. DSC krive za sve uzorke iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$ pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1}

Budući da je brzina zagrevanja od 10 K min^{-1} standardna vrednost koja se uobičajeno bira pri analizi ponašanja halkogenidnih materijala pri termičkom tretmanu, na slici 7.8. prikazane su DSC krive za sve sastave pri ovoj brzini.

Ranija izvršena termička karakterizacija stakala stava $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$, a koja je obuhvatila kombinaciju diferencijalne termičke analize i visoko temperaturne difrakcije X-zraka [269, 299], pokazala je da su procesi kristalizacije pojedinih strukturnih jedinica, kao i procesi topljenja, u slučaju datih uzoraka preklopljeni na temperaturnoj skali sa procesima termičke dekompozicije. Ovu činjenicu potvrđuju i kontrolna merenja mase penova nakon izvršene DSC analize koja su pokazala gubitke u masi. Naime, prilikom svakog DSC merenja vršena su merenja mase uzorka kao i kompletnih zatvorenih penova sa uzorkom pre i posle termičke analize. Pri tome je uočeno odstupanje u masi. Te promene pri karakterističnoj brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} iznosile su oko 21 % za sve sastave koje u sebi sadže gvožđe. Kod sastava bez gvožđa ta promena je iznosila čak 37 % na kraju DSC merenja. Ovo je u skladu sa ranije urađenim DTA analizama koje su pokazale da upravo kod ovog sastava se javljaju najveći maseni gubitci, a da uvođenje gvožđa već sa 0.01 at. % gotovo prepolovi ove

gubitke u masi. Dalje povećanje udela gvožđa ne pokazuje uticaj na masu gubitaka [299]. Sa povećanjem brzine zagrevanja gubitak mase se smanjivao sa oko 35 % pri brzini zagrevanja od 5 K min^{-1} , do 10 % pri brzini od 30 K min^{-1} . Takođe, treba navesti i činjenicu da postoji izvesna razlika u temperaturi detektovanih procesa kad su upitanju DSC i DTA merenja. S obzirom na uočeni temperaturni pomak između DTA [299] i DSC merenja i činjenicu da su DSC merenja vršena u atmosferi azota, može se očekivati da termička dekompozicija otpočinje na temperaturama iznad temperature kristalizacije strukturne jedinice Sb_2S_3 .

Na osnovu pomenutih termičkih ispitivanja [269, 299], položaja na temepraturnoj skali i veličine efekata, može se zaključiti da procesi koji su u tabeli 7.1. označeni sa T_{p2} i T_{p3} , a na termogramima sa p2 i p3, odgovaraju pikovima kristalizacije strukturnih jedinica SbSI i Sb_2S_3 , respektivno.

Kod uzorka sa 0.01 at. % gvožđa pri svim brzinama zagrevanja, kao i kod uzorka sa 0.1 at. % gvožđa pri brzinama zagrevanja od 5 i 10 K min^{-1} uočava se prisustvo malog egzoternog efekta, na termogramima označenog sa p1, na temperaturi od oko 516 K, ali s obzirom na njegovu veličinu ova merenja nisu pružala mogućnost za njegovu karakterizaciju.

Slična je situacija i sa egzoternim efektom koji sledi nakon kristalizacije strukturne jedinice Sb_2S_3 , one je označen sa p4 na termogramima i dešava se na oko 610 K pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} , a koji se uočava kod uzorka sa 0.5 i 0.8 at. % gvožđa. Ovaj efekat karakterišu još daleko niži energetski efekti. Problem se u ovom slučaju dodatno komplikuje ako se uzme u obzir činjenica da se u tom temperaturnom opsegu može očekivati proces termičke dekompozicije.

U tabeli 7.1. sa T_{endo} označeni su maksimumi uočenih endoternih pikova. Njihov složeni karakter je uslovnjen preklapanjem procesa termičke dekompozicije i procesa topljenja formiranih strukturnih jedinica SbSI (temperatura topljenja kristalnog antimonsulfijodida iznosi 665 K).

Energetski efekti prikazani u tabeli 7.2. pokazuju porast uočenih endoternih i egzoternih procesa sa povećanjem brzine zagrevanja. Ovi efekti nisu direktno proporcionalni veličini pikova prikazanih na slikama 7.2.-7.7. budući da su na njima termogrami dati u temperaturnoj skali, a ne vremenskoj, odnosno da treba uračunati različite brzine zagrevanja.

Uvođenje najmanje koncentracije gvožđa povećava ostatak čvrstog taloga (Sb_2O_4) za oko 30 % u odnosu na trokomponentni eutektički sastav, što je posledica uticaja Fe na oksidacioni proces prevodenja Sb_2O_3 u Sb_2O_4 . Povećanje koncentracije gvožđa sužava temperaturni interval termičke dekompozicije, ukazujući na katalitičku ulogu gvožđa pri termičkom tretmanu, ali ne utiče bitno na njen karakter [299].

Tabela 7.1. Vrednosti karakterističnih temperature i skokovita promena specifičnog toplotnog kapaciteta toku procesa razmekšavanja (Δc_p) detrimisane sa DSC krivih za stakla
 $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$

x [at. %]	β [K min ⁻¹]	T_g [K]	Δc_p [J g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{onset} [K]	T_{p1} [K]	T_{p2} [K]	T_{p3} [K]	T_{p4} [K]	T_{endo1} [K]	T_{endo2} [K]
0	10	432.3	0.178	516.1	519.92	543.29			644.65	677.63
0.01	5	432.2	-	512.9	516.72				678.43	
	10	433.7	0.214	517.9	521.82				679.11	
	15	437.3	0.190	521.2	525.83	543.7	556.4		685.22	
	20	439.6	0.175	523.5	528.48	545.1	563.5		679.11	
	30	441.5	0.166	527.5	533.19	548.5	572.8		681.46	690.78
0.1	5	433.8	-	513.4	516.32	538.60			680.07	
	10	434.7	0.207	518.4	≈523	544.67			681	
	15	436.8	0.167	521.6		544	-		681.82	
	20	438.6	0.161	523.5		-	560.7		682.91	
	30	440.1	0.158	529.3		-	568.9		684.14	
0.5	5	433.5	0.239	515.0		539.06	602.10	657.36	676.38	
	10	436.1	0.230	520.7		549.6	557.8	611.24	658.47	674.92
	15	439.8	0.195	522.9		553.5	569.5	616.60	659.82	677.25
	20	441.1	0.169	527.3		555.1	573.1	619.22	661.09	679.98
	30	443.4	0.162	529.3		557.4	581.0	624.52	663.41	678.17
0.8	5	434.2		519.5		545.13			663.39	671.37
	10	436.4	0.218	525.5		562.64			665.20	672.27
	15	440.3	0.196	528.8		572.47			668.70	677.28
	20	442.5	0.190	532.7		577.35	617.17	672	678	
	30	445.5	0.184	534.0		593.46	620.34		686	
2	5	432.9	0.223	523.1		545.71			664.38	
	10	435.5	0.213	526.0		560.13			661.61	
	15	437.0	0.198	531.0		564.04			668.93	
	20	439.3	0.175	536.1		570.12			672.13	
	30	442.8	0.184	540.4		587.71			675.64	
3	10	431.7	0.194	529.2		554.28				666.00
5	10	446.2	0.201	525.2		563.77		652.28		666.39

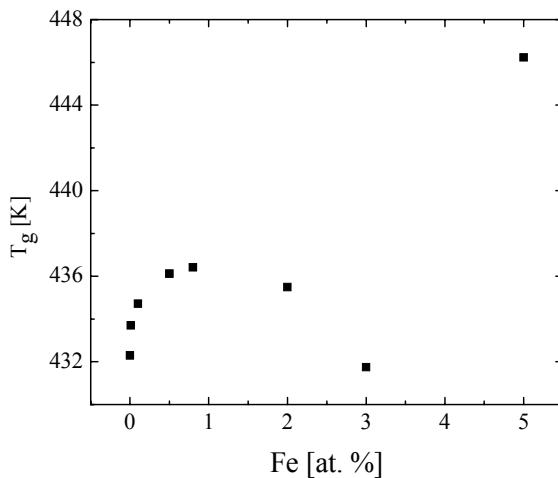
Tabela 7.2. Energetske vrednosti procesa detektovanih na DSC snimcima stakla iz sistema
 $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$

x [at. %]	H_{egzol} [J g ⁻¹]	H_{c2} [J g ⁻¹]	H_{c3} [J g ⁻¹]	H_{endo1} [J g ⁻¹]	H_{endo2} [J g ⁻¹]
0	3.93		38.53	5.53	58.67
0.01	5.16		42.24		-63.86
	2.4		52.74		-72.75
	2.12	29.13	26.97		-78.02
	1.47	17.85	39.57		-81.75
	0.76	11.74	50.40		-93.70
0.1			40.92		-67.11
			53.88		-72.25
			56.75		-78.70
			56.92		-82.54
			59.49		-88.62
0.5			53.4	1.36	-68.96
		40.08	18.18	1.95	-70.10
		39.32	22.36	2.20	-74.42
		36.15	24.06	1.89	-74.33
		34.64	27.74	1.67	-79.24
0.8			54.13		-61.71
			56.83		-69.63
			61.97		-65.68
			65.19		-84.47
			71.56		-94.01
2			57.7		-65.82
			64.45		-66.89
			65.27		-76.95
			63.81		-86.96
			71.91		-88.36
3			65.54		76.74
5			56.03		53.75

7.1.1. Razmekšavanje

Temperature razmekšavanja određene su kao temperature koje odgovaraju presečnoj tački tangente postavljene na DSC krivu neposredno pre procesa razmekšavanja i tangente postavljene na prelomnu tačku DSC krive u toku razmekšavanja, odnosno kao onset temperaturte. Ovo je grafički predstavljeno na slici 2.3., u poglavlju 2.1. Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 7.1. može se zaključiti da temperatura razmekšavanja na početku monotono raste sa povećanjem udela gvožđa u sastavu od 432.30 K za $x=0$ at. % Fe do 436.42 K za $x=0.8$ at. % Fe, dok pri većim udelima (2, 3 at. %) ona opada i ispod vrednosti za sastav sa 0 at. % gvožđa. Kod sastava sa 5 at. % Fe uočava se nagli skok ovog parametra. Podaci se odnose za temperature razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} . Grafički prikaz zavisnosti od sastava dat je na slici 7.9.

Monotoni porast temperature razmekšavanja za koncentracije ispod 1 at. % Fe u skladu je sa činjenicom da legiranje halkogenidnih stakala atomima prelaznog metala dovodi do kontinualne promene gotovo svih fizičkih osobina osnovnog stakla. Pri koncentracijama ispod 1 at. % atomi Fe su verovatno u obliku sulfida statistički raspoređeni u matrici i utiču na stepen njene povezanosti. Nakon toga, pri većim udelima gvožđa od 2 i 3 at. %, T_g opada. Ova ispitivanja praktično potvrđuju rezultate posmatranja sintetisanih uzoraka pod mikroskopom u refleksionoj svetlosti pri velikim uvećanjima koja su pokazala postojanje sitnodispergovanih izdvojenih centara pri koncentracijama iznad 0.8 at. %. Pri koncentraciji od 5 at. % javlja se nagli skok temperature razmekšavanja. Ovo je najverovatnije povezano sa znatnim promenama u strukturi ovih stakala s obzirom na činjenicu da su kod sastava sa 5 at. % gvožđa na rentgenogramu bili uočljivi pikovi koji odgovaraju refleksiji rentgenskog zračenja nastalih od kristala FeS [300]. Ako se uzme u obzir osjetljivost metode rentgenske difrakcije može se reći da je ideo ove kristalne faze znatan. Ovakve, značajne skokovite promene u ponašanju materijala pri povećanju udela Fe iznad 0.8 at. % ispoljile su se kada su u pitanju i druge fizičke karakteristike: tako, širina optički zabranjene zone linearno opada sa povećanjem udela

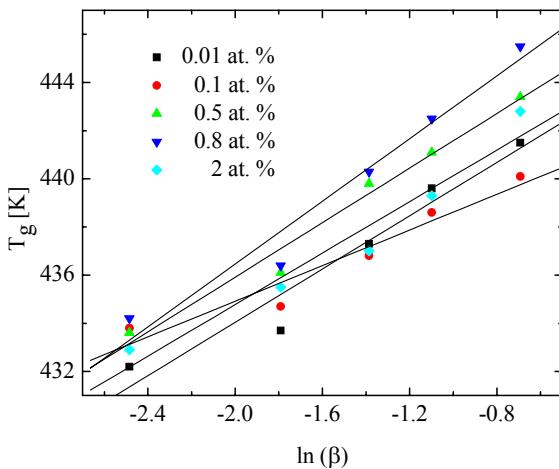


Slika 7.9. Zavisnost temperature razmekšavanja od udela gvožđa u sastavu stakla pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1}

gvožđa do 0.8 at. %, dok iznad 1 at. % pokazuje linearni porast sa daljim povćanjem udela Fe [301], specifična provodljivost raste sa porastom udela gvožđa i odvija se preskocima elektrona između delokalizovanih elektronskih stanja valentine i provodne zone pri čemu i energija aktivacije elektroprovodnosti linearno raste sa porastom udela gvožđa do 0.8 at. %, dok se iznad 1 at. % menja karakter provođenje, uzorci pokazuju osobine metalnog provođenja sa neznatnim temperaturnim i frekventnim uticajem [297, 298, 304].

Temperatura razmekšavanja za ispitivana stakla kao funkcija brzine zagrevanja prikazana je na slici 7.10. Fitovanje podataka izvršeno je prema relaciji Lasocke [208]. Budući da je najlošiji fit kod sastava sa 0.1 at. % Fe u sastavu urađen sa faktorom $R^2=0.93$ može se

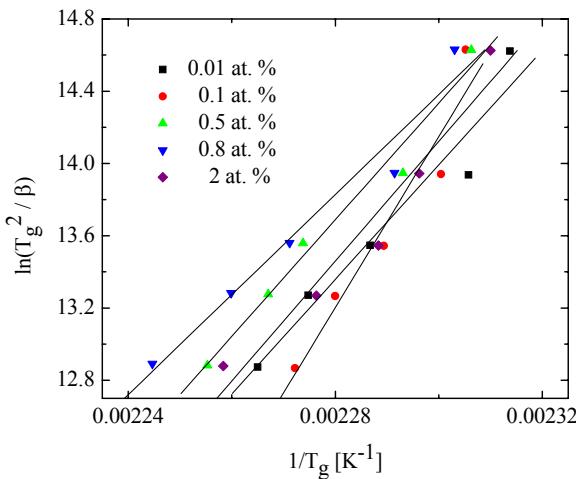
reći da ova empirijska zavisnost relativno dobro reprezentuje ponašanje T_g sa temperaturom i kod ovih uzorka. Vrednosti parametara A i B iz ovih analiza prikazane su u tabeli 7.3. Parametar A , matematički posmatrano odgovara temperaturi razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K min^{-1} . Ako se zanemari sastav sa 0.1 at. % gvožđa kod kojeg je fit najlošiji, može se reći da vrednost temperature razmekšavanja projektovane za brzinu zagrevanja od 1 K min^{-1} pokazuje isti trend kao i pri ostalim eksperimentalnim brzinama zagrevanja. Iako same



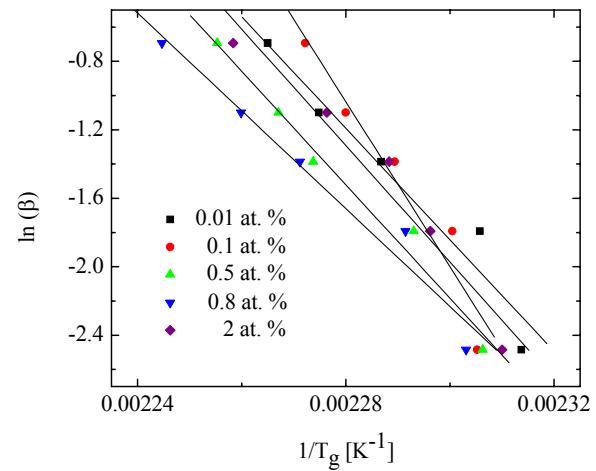
Slika 7.10. Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za stakala iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$

vrednosti parametra B , koji reprezentuje nagib fita i pretstavlja odgovor na konfiguracione promene prilikom razmekšavanja pokazuju istu zavisnost od sastava, ovu analizu treba uzeti sa rezervom budući na veličinu greške sa kojom su parametri određeni.

Za određivanje energije aktivacije procesa razmekšavanja iskorišćene su modifikovane relacije Kissingera (rel. 5.1.) i Moynihana (rel. 5.2.), a dobijeni rezultati su grafički prikazani na slikama 7.11. i 7.12., respektivno. Vrednosti parametara date su u tabeli 7.3.



Slika 7.11. Zavisnost $\ln(T_g^2 / \beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$



Slika 7.12. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_g$ za stakala iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$

Tabela 7.3. Parametri A i B linearne funkcije Lasockea i energije aktivacije E_g razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana

x [at. %]	Lasocka		E_g [kJ/mol] rel. (5.1.)	E_g [kJ/mol] rel. (5.2.)
	A [K]	B [K]		
0.01	445.1(12)	5.5(8)	260(40)	270(40)
0.1	442.3(9)	3.7(6)	390(60)	400(60)
0.5	447.3(8)	5.7(5)	268(24)	276(24)
0.8	449.5(12)	6.5(7)	230(27)	238(27)
2	445.5(12)	5.3(7)	280(40)	283(40)

Vrednosti energije aktivacije razmekšavanja određene su sa značajnom greškom i unutar tih granica nije moguće analizirati zavisnost ovog prametra od sastava. Veliko odstupanje u vrednosti energije aktivacije kod sastava sa 0.1 at. % gvožđa posledica je najslabijeg fita kod ovog sastava ($R^2=0.933$).

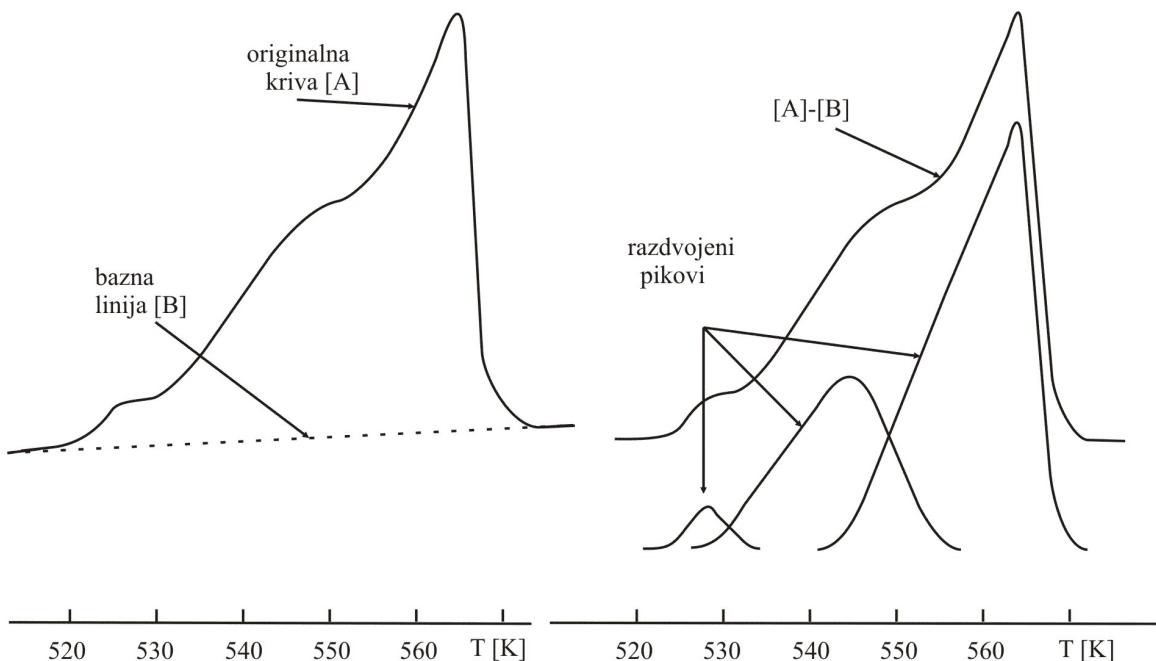
Ovde bi trebalo skrenuti pažnju da je sastav bez gvožđa $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ gotovo identičan sastavu razmatranom u poglavlju 5., $Sb_{37}S_{48}I_{15}$. Može se uočiti da postoji razlika u vrednostima temperatura karakterističnih procesa koje su dobijene pri DSC merenjima. Tako je temperatura razmekšavanja pri brzini od 10 K min^{-1} za $(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}$ 432.3 K , dok je kod sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ gotovo 5 K viša i iznosi 437.1 K . Ova razlika je najverovatnije povezana sa uslovima sinteze. Prvo staklo sintetisano je na maksimalnoj temperaturi sinteze

od 800°C , dok je kod sinteze drugog sastava maksimalna temperatura sinteze iznosila 650°C . To ukazuje i na veći stepen povezanosti matrice stakla pri nižoj maksimalnoj temperaturi sinteze. Poznato je da uslovi sinteze kod amorfnih materijala predstavljaju značajan parameter kojim se bitno može uticati na mnoge osobine dobijenih stakala.

7.1.2. Kristalizacija

Problem detaljne i precizne analize procesa kristalizacije sa dobijenih DSC snimaka prouzrokovani je postojanjem značajnih preklapanja pikova u temperaturnom intervalu gde se opažaju egzotermni procesi. Veličina preklapanja uslovila je da se njihova dekonvolucija i analiza kinetike procesa kristalizacije može približno uraditi samo kod sastava sa 0.01 i 0.5 at. % gvožđa u sastavu. Čak i u tim slučajevima preklapanje je toliko izraženo da je pikove bilo moguće razdvojiti samo pri određenim brzinama zagrevanja.

Na slici 7.13. je prikazan primer dekonvolucije kod uzorka sa 0.01 at. % Fe pri brzini zagrevanja od 20 K min^{-1} .



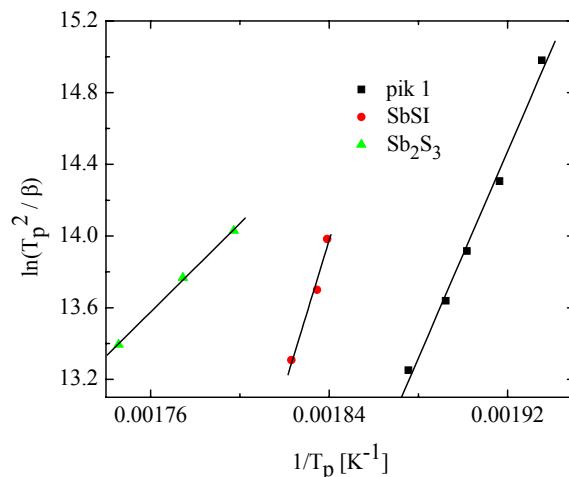
Slika 7.13. Dekonvolucija krivih u oblasti procesa kristalizacije kod sastava $\text{Fe}_{0.01}[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{99.99}$ pri brzini zagrevanja od 20 K min^{-1}

Na osnovu izloženog dobijene kinetičke parametre kristalizacije treba prihvatiiti kao procene veličina koji karakterišu navedene procese.

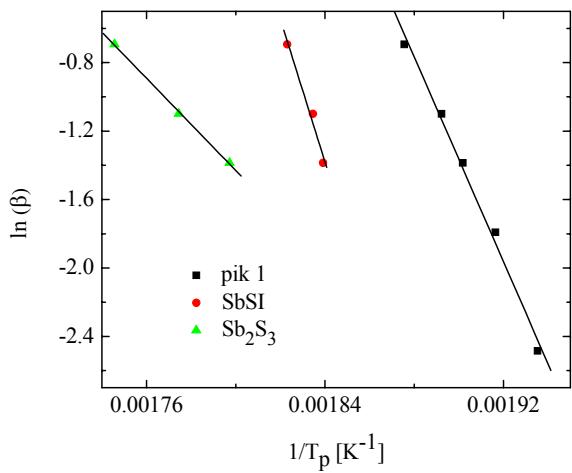
Sama analiza kinetike kristalizacionih procesa, analogna je onoj kod halkogenidnih stakala sa antimonom (poglavlje 5.) i sa bakrom (poglavlje 6.).

Nakon izvršene dekonvolucije, najpre je određena energija aktivacije procesa kristalizacije samo na bazi položaja egzotermnih pikova na temperaturnoj skali.

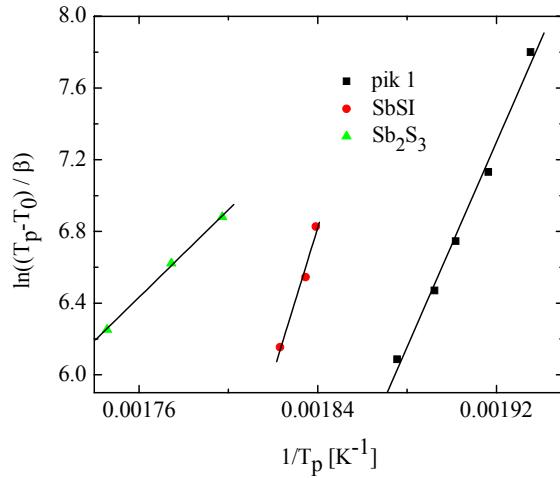
Urađene su analize prema Kissingerovoj (rel. (2.89.)) i Moynihanovoj (rel. (2.91.)) relaciji kao i prema relacijama Augissa i Bennetta (rel. (2.92.) i (rel. (2.93.)). Na slikama 7.14.-7.17. grafički su predstavljeni rezultati ovih analiza za sastav sa 0.01 at. % Fe.



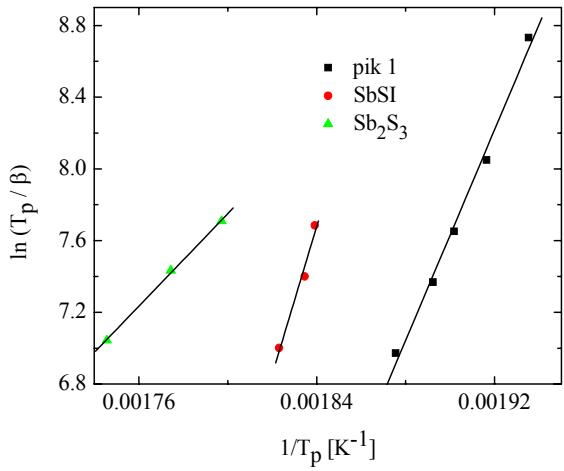
Slika 7.14. Zavisnost $\ln(T_p^2 / \beta)$ od $1/T_p$
za staklo sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$
za tri procesa kristalizacije



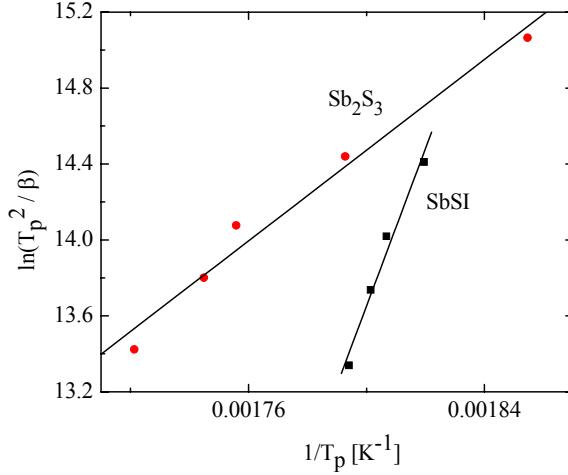
Slika 7.15. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$ za tri procesa kristalizacije



Slika 7.16. Zavisnost $\ln((T_p - T_0)/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$ za tri procesa kristalizacije



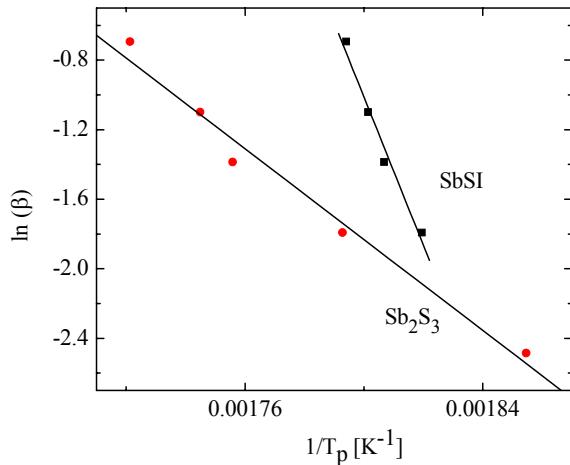
Slika 7.17. Zavisnost $\ln(T_p/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$ za tri procesa kristalizacije



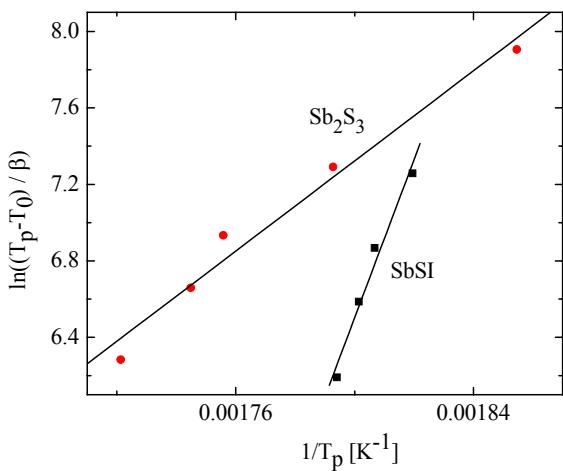
Slika 7.18. Zavisnost $\ln(T_p^2/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$ za oba procesa kristalizacije

Analogna analiza sprovedena je i za egzotermne procese kod uzorka sa 0.5 at. % gvožđa u sastavu. Grafički prikaz dat je na slikama 7.18.-7.21.

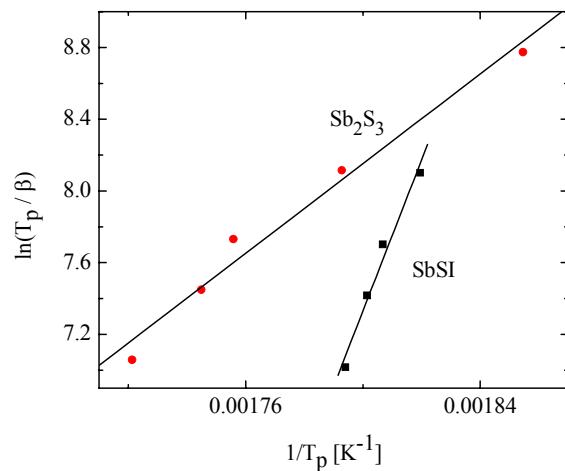
Rezultati određivanja energije aktivacije samo na osnovu položaja maksimuma procesa kristalizacije na temperaturnoj skali prikazani su u tabelama 7.4. i 7.5.



Slika 7.19. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$ za oba procesa kristalizacije



Slika 7.20. Zavisnost $\ln((T_p - T_0)/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$ za oba procesa kristalizacije



Slika 7.21. Zavisnost $\ln(T_p/\beta)$ od $1/T_p$ za staklo sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$ za oba procesa kristalizacije

7.4. Vrednosti energije aktivacije i frekventnog faktora K_0 izračunate pomoću modela Kissinger-a i Moynihana

x [at. %]	Kissinger		Moynihan
	E_c (kJ mol ⁻¹)	K_0	E_c (kJ mol ⁻¹)
0.01	pik 1	240(12)	$1.67 \cdot 10^{22}$
	SbSI	340(50)	$1.27 \cdot 10^{31}$
	Sb ₂ S ₃	103(3)	$4.51 \cdot 10^7$
0.5	SbSI	350(40)	$1.31 \cdot 10^{31}$
	Sb ₂ S ₃	99(9)	$1.31 \cdot 10^7$
			109(9)

7.5. Vrednosti energije aktivacije i frekventnog faktora K_0 izračunate pomoću modela Augiss-Bennetta

x [at. %]	Augiss-Bennett Rel. (2.92.)		Augiss-Bennett rel. (2.93.)	
	E_c (kJ mol ⁻¹)	K_0	E_c (kJ mol ⁻¹)	K_0
0.01	pik 1	238(12)	$4.70 \cdot 10^{20}$	244(12)
	SbSI	340(50)	$3.40 \cdot 10^{29}$	340(50)
	Sb ₂ S ₃	101(4)	$3.61 \cdot 10^6$	107(3)
0.5	SbSI	340(40)	$3.40 \cdot 10^{29}$	350(40)
	Sb ₂ S ₃	98(9)	$1.08 \cdot 10^6$	104(9)
				$1.62 \cdot 10^6$

Kao što je napred već rečeno, dobijene vrednosti predstavljaju procenu energije aktivacije procesa kristalizacije. Svi linearni fitovi pri određivanju energije aktivacije procesa kristalizacije (slike 7.14.-7.21.) urađeni su sa visokom vrednošću faktora korelације. U najlošijem slučaju vrednost za R^2 iznosi 0.98. Budući da postoji značajno preklapanje pikova i da njihova dekonvolucija nije izvodljiva za sve primenjene brzine zagrevanja, što je s druge strane uslovilo da je za pojedine procese fitovanje urađeno za svega tri tačke, dobra linearna zavisnost je od presudnog značaja za dobijanje relevantnih vrednosti za energiju aktivacije. Najlošiji fitovi su dobijeni za proces kristalizacije strukturne jedinice SbSI, te je i greška kod određivanja aktivacione energije ove jedinice nešto veća i iznosi oko 12 %. Podaci iz tabela 7.4. i 7.5. ukazuju da se procesi molekularnih preuređivanja u procesu kristalizacije najlakše odvijaju kod strukturnih jedinica Sb₂S₃ (najniža vrednost energije aktivacije).

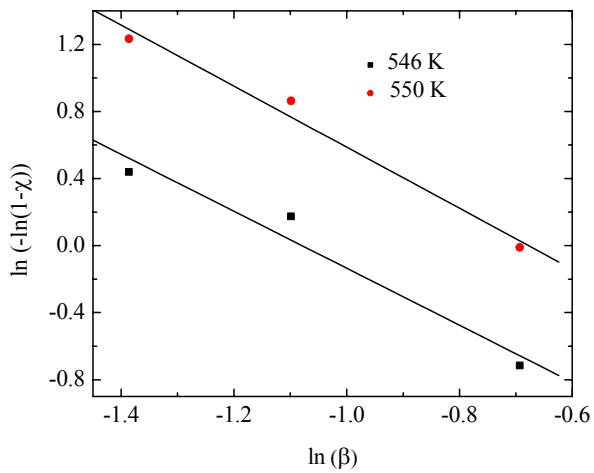
Ako se uporede vrednosti koje odgovaraju energiji aktivacije procesa kristalizacije strukturnih jedinica SbSI i Sb₂S₃ u okviru ovog sistema sa vrednostima kod sistema As-Sb-S-I,

može se uočiti znatna razlika. U slučaju sistema dopiranog gvožđem, energija aktivacija Sb_2S_3 je niža nego kod jedinice $SbSI$ i kreće se oko 100 kJ mol^{-1} dok kod sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ iznosi oko 170 kJ mol^{-1} (tabela 5.4.). Energija aktivacije procesa kristalizacije strukturne jedinice $SbSI$ je kod sistema dopiranog gvožđem daleko viša (oko 350 kJ mol^{-1}) u poređenju sa vrednošću ovog parametra kod sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ gde iznosi oko 125 kJ mol^{-1} (tabela 5.4.).

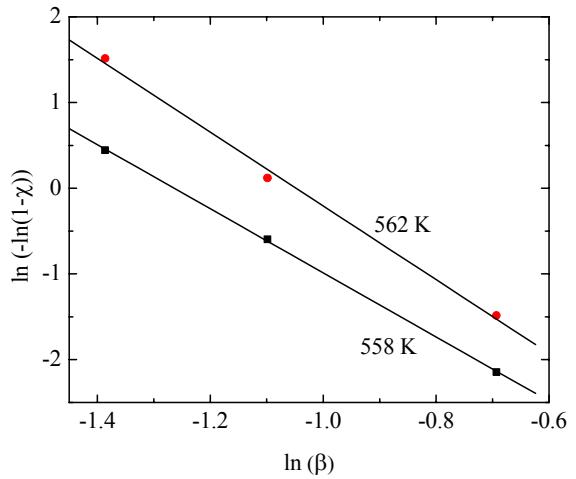
Preklapanje pikova procesa kristalizacije je veoma značajno na dobijenim termogramima, što značajno otežava njihovu dekonvoluciju, pa čak i gde je ona moguća ograničena je na samo određene brzine zagrevanja. Ovo svakako ima veliki uticaj i na preciznost dobijenih parametara. Ovakvu ocenu treba imati u vidu kada su u pitanju rezultati dobijeni iz analize koja sledi, a koja obuhvata determinaciju kinetički parametara na bazi oblika kristalizacionih pikova. Kod sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$ pik koji bi odgovarao kristalizaciji Sb_2S_3 strukturne jedinice (pik 3., slika 7.3.) može se smatrati za najprezentativniji, s obzirom na njegovu veličinu i mogućnost razdvajanja od procesa koji mu prethode. Međutim, treba voditi računa da je i u ovom slučaju dekonvolucija bila moguća samo za tri brzine zagrevanja (slika 7.3.).

Analiza ovih procesa koja uzima u obzir mehanizam kristalizacije (oblik pikova) analogna je analizi sprovedenoj kod prethodna dva halkogenidna sistema.

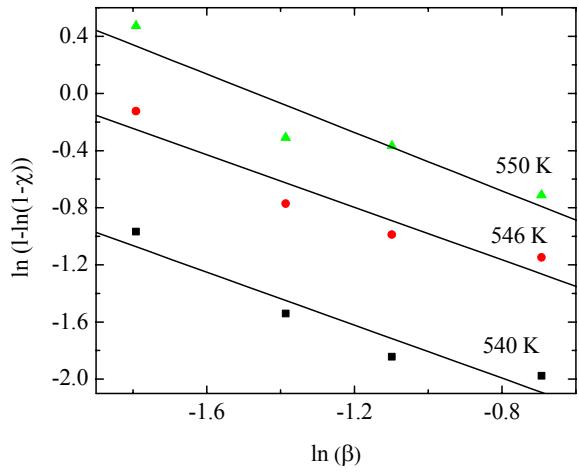
Polazeći od relacije 2.113. za unapred odabране, fiksne vrednosti temperature posmatrana je zavisnost između $\ln(-\ln(1 - \chi))$ i $\ln\beta$, i iz nagiba ove linearne zavisnosti određene su vrednosti Avramijevog eksponenta n (slike 7.22-7.25). Vrednosti temperature na kojima je rađena analiza prikazane su na odgovarajućim graficima. Temperature na kojima su rađene analize odabirane su tako da postoji značajan stepen iskristalisane frakcije pri svakoj primjenjenoj brzini zagrevanja od interesa. Tako se stepen iskristalisane frakcije kod sastava sa 0.01 at. % Fe za strukturu jedinicu Sb_2S_3 pri odabranoj temperaturi od 558 K kretao od 78.97 % (15 K min^{-1}) do 11.05 % (30 K min^{-1}), dok se pri temperaturi od 562 K kretao od 98.24 % (15 K min^{-1}) do 20.26 % (30 K min^{-1}). Pri tome, relativne promene u nagibu krivih (slika 7.23.), a samim tim i relativne promene u vrednosti parametra n iznose oko 14 %, što ujedno predstavlja i najveće odstupanje u vrednosti ovog parametra za oba sastava i obe strukturne jedinice. Kod sastava sa 0.5 at. % gvožđa iskristalisane frakcije kretale su se pri odabranoj temperaturi od 568 K od 49.8 % za brzinu zagrevanja od 15 K min^{-1} do 8 % pri brzini zagrevanja od 30 K min^{-1} , dok su za temperaturu od 572 K te promene iznosile od 92 % (15 K min^{-1}) do 20.81 % (30 K min^{-1}). Svi fitovi dobro odgovaraju prepostavljenoj linearnej zavisnosti. Vrednost parametra R^2 u najlošijem fitu iznosila je 0.96.



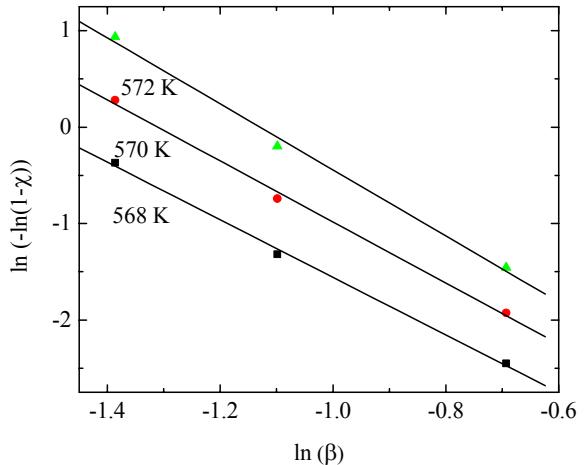
Slika 7.22. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za strukturnu jedinicu SbSI kod stakla sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



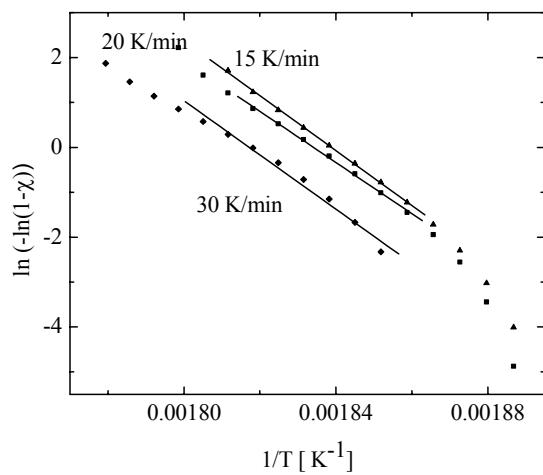
Slika 7.23. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za strukturnu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



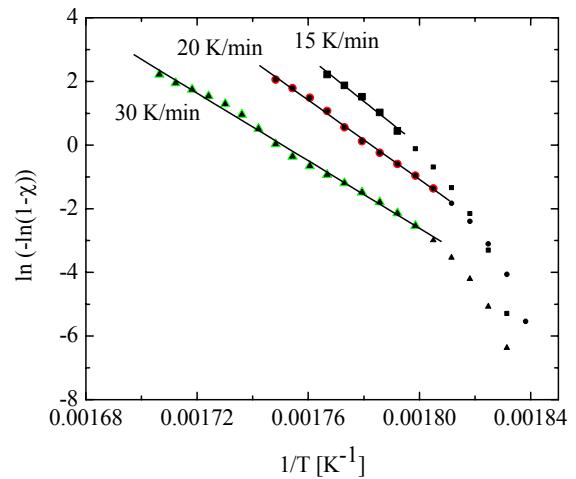
Slika 7.24. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za strukturnu jedinicu SbSI kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



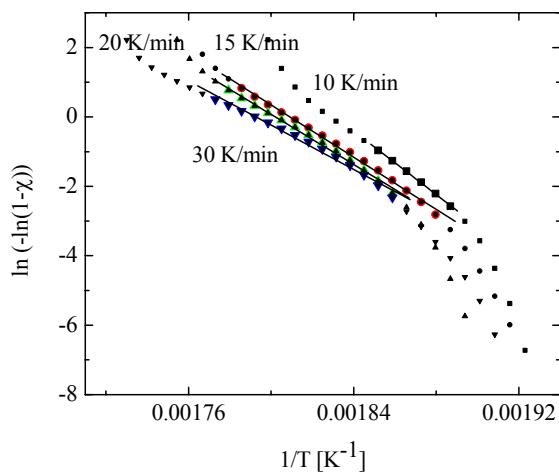
Slika 7.25. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $\ln(\beta)$ za strukturnu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



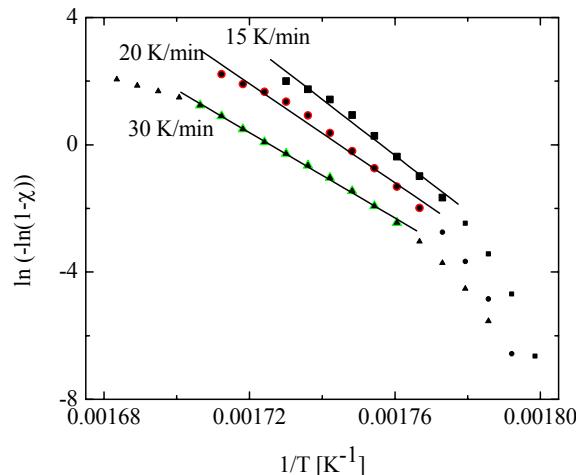
Slika 7.26. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za strukturu jedinicu $SbSI$ kod stakla sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



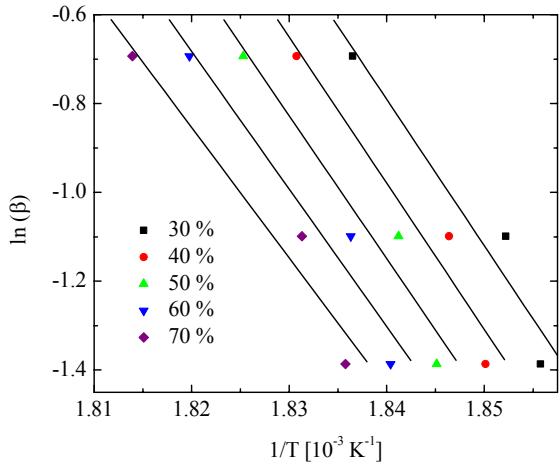
Slika 7.27. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za strukturu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



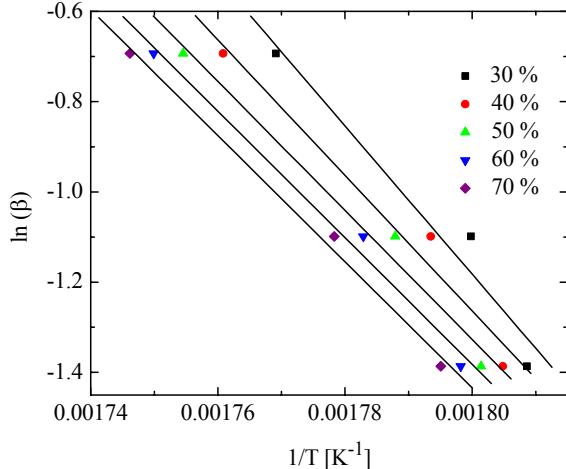
Slika 7.28. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za strukturu jedinicu $SbSI$ kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



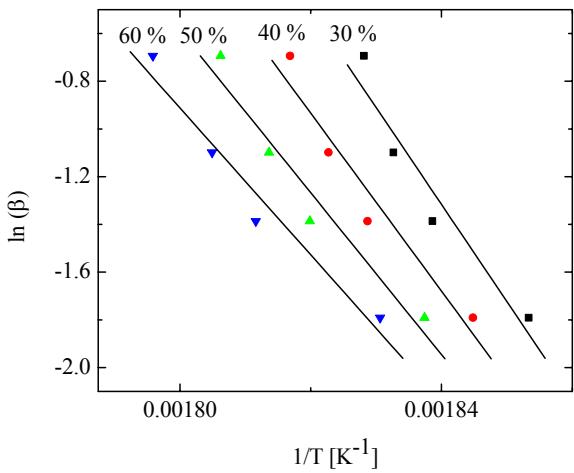
Slika 7.29. Zavisnost $\ln(-\ln(1-\chi))$ od $1/T$ za strukturu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



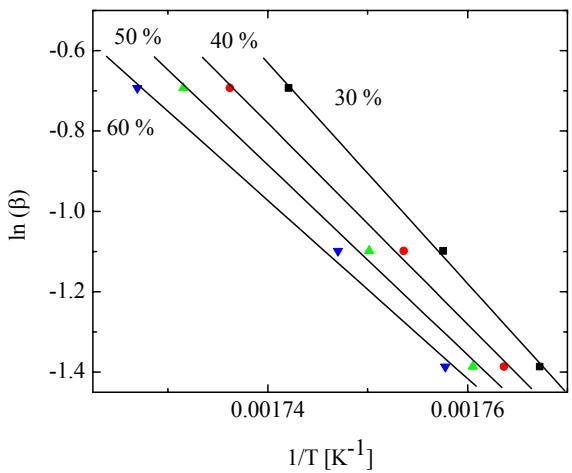
Slika 7.30. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za strukturnu jedinicu $SbSI$ kod stakla sastava
 $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



Slika 7.31. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za strukturnu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava
 $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



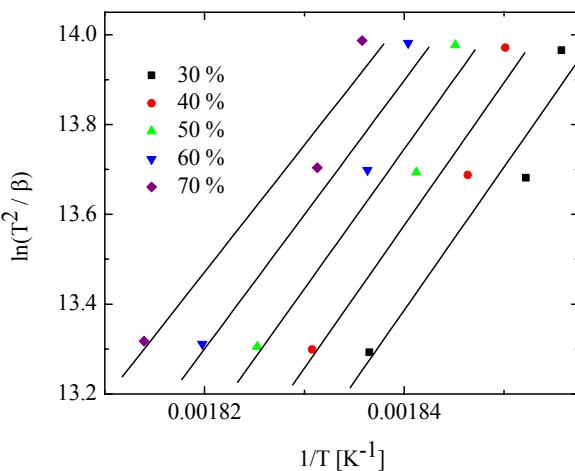
Slika 7.32. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za strukturnu jedinicu $SbSI$ kod stakla sastava
 $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$



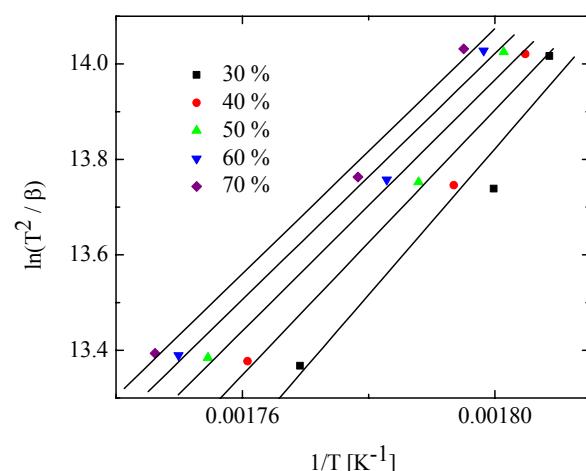
Slika 7.33. Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1/T$ za strukturnu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava
 $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$

Teorija (rel. 2.113.) predviđa da se pri dатој brzini zagrevanja, величина $\ln(-\ln(1-\chi))$ линеарно menjа са $1/T$. Из нагиба ове линеарне зависности може се одредити параметар mE_c . Може се приметити да се теоријски предложена линеарна зависност не одржава за читав температурни интервал унутар процеса кристализације, те је при анализи узет нагиб криве у најширој области где је та линеарност одржана. Графичким приказ ових анализа за структурне единице SbSI и Sb_2S_3 код састава са 0.01 и 0.5 ат. % Fe дат је на сликама 7.26.-7.29.

Из нагиба линеарне зависности $\ln \beta$ од $1/T$, при константним изабраним вредностима искристалисane фракције може се одредити вредност за mE_c/n . Вредности процента искристалисane фракције посматране су у средњој области детектованих процеса кристализације и узимане су у интервалу од 30 до 70%. Графици ових зависности, са приказаним процентима искристалисane фракције за које је анализа урађена, дати су на сликама 7.30.-7.33. Тешкоће прilikom деконволуције преклопљених пикова условило је да су fitovi код ове анализе урађени са нижом вредношћу параметра R^2 који у случају најбољег fita износи 0.93, као и у значајној relativnoj промени у нагибу fitova, а самим тим и вредностима параметра mE_c/n , у зависности од одабраног процента искристалисane фракције. Највећа relativna промена у нагибу fitova испољила се код анализе кристализације структурне единице SbSI код састава са 0.5 ат. % гвоžђа и износи 28 %. Најмање relativno odstupanje се испољило код кристализације структурне единице Sb_2S_3 код састава са 0.01 ат. % гвоžђа и износи 11 %.

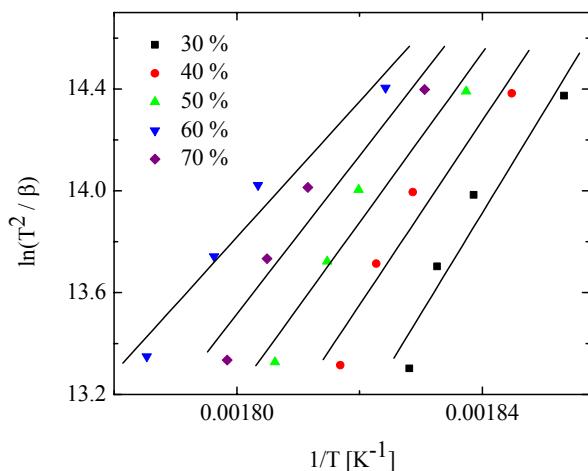


Slika 7.34. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ за структурну единицу SbSI код стакла састава $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$

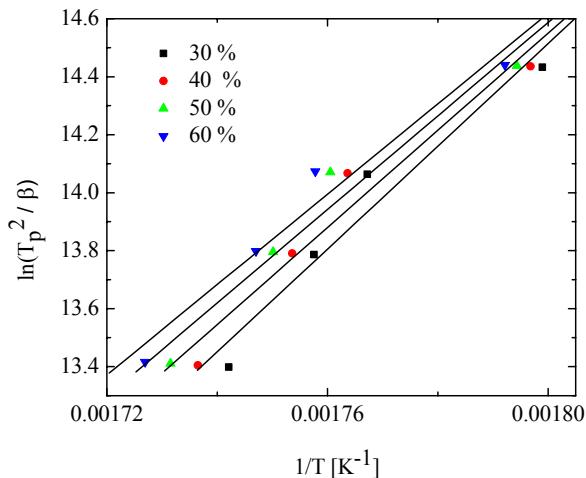


Slika 7.35. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ за структурну единицу Sb_2S_3 код стакла састава $Fe_{0.01}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.99}$

Relacija (2.118.), predložena od strane Ozawe i Chena, a u kojoj se uzimaju temperature za proizvoljne i unapred odabране vrednosti kristalisane frakcije χ može se iskoristiti za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije. Iz nagiba linearne zavisnosti $\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right)$ od $1/T$ dobija se vrednost ovog parametra. Grafički prikaz za ove analize dat je na slikama 7.34.-7.37., na kojima je ujedno i naznačeno za koje udele kristalne frakcije je vršena analiza. Sa navedenih grafika može se uočiti da postoje značajna odstupanja od pretpostavljene linearne zavisnosti i kvalitet fitova je reprezentovan vrednošću faktora R^2 koji u najlošijem slučaju iznosi 0.92, a takođe postoje i značajna odstupanja u paralelnosti datih fitova, te samim tim i u vrednosti energije aktivacije koja ga direktno određuje.



Slika 7.36. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za struktturnu jedinicu SbSI kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$



Slika 7.37. Zavisnost $\ln(T^2/\beta)$ od $1/T$ za struktturnu jedinicu Sb_2S_3 kod stakla sastava $Fe_{0.5}[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{99.5}$

Tabela 7.6. Vrednosti kinetičkih parametara izračunatih primenom različitih modela zasnovanih na obliku pikova kristalizacije

x [at. %]		n	mE_c [kJ mol ⁻¹]	mE_c/n [kJ mol ⁻¹]	n^*	Ozawa-Chen E_c [kJ mol ⁻¹]
0.01	SbSI	1.76(23)	469(9)	251(23)	1.87(17)	257(25)
	Sb_2S_3	4.02(13)	488(14)	116(9)	4.2(3)	112(9)
0.5	SbSI	0.96(13)	299(3)	280(27)	1.07(10)	276(23)
	Sb_2S_3	3.18(11)	617(17)	194(6)	3.16(13)	138(10)

Rezultati izvršenih analiza sumirani su u tabeli 7.6.

Vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije strukturne jedinice SbSI dobijene prilazima koji uzimaju u obzir oblik pika kristalizacije, odnosno mehanizam kristalizacije iznose 257 kJ mol^{-1} za sastav sa 0.01 at.% gvožđa, dok kod sastava sa 0.5 at. % gvožđa iznosi 276 kJ mol^{-1} . Ove vrednosti su značajno niže od onih dobijenih prilazima zasnovanim samo na položaju maksimuma procesa kristalizacije na temperaturnoj skali, a koje iznose oko 350 kJ mol^{-1} (tabele 7.4. i 7.5.).

Polazeći od Matusita-Sakka relacije (2.113.) opisanim postupcima dobijaju se rezultati predstavljeni u tabeli 7.6. koji pokazuju da piku kristalizacije strukturne jedinice SbSI, pik p2 slika 7.3., kod sastava sa 0.01 at. % Fe odgovaraju vrednost Avrami koeficijenta $n=1.76$ i parametra $m=mE_c/E_c=1.82$ (E_c je energija aktivacije procesa kristalizacije iz Ozawa-Chen modela), odnosno teorijske vrednosti $n=2$ i $m=2$. Prema tabeli 2.2. ove vrednosti odgovaraju zapreminskoj nukleaciji sa konstantnim brojem jezgara i dvodimenzionalnom rastu. Analiza kristalizacije iste strukturne jedinice u sistemu Sb-As-S-I pokazala je da je kristalizacija zapreminska sa konstantnim brojem jezgara, ali da je rast trodimenzionalan. Promena u mehanizmu rasta može biti i objašnjena i velikog porasta energije aktivacije procesa kristalizacije SbSI u sistemu $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$. Energija aktivacije kristalizacije unutar sistema Sb-As-S-I iznosila je 126 kJ mol^{-1} (tabela 5.5.), dok je u sistemu sa gvožđem 257 kJ mol^{-1} .

Kod uzorka sa 0.5 at. % Fe vrednosti parametara su $n=1$ i $m=1$, a to odgovara zapreminskoj nukleaciji sa konstantnim brojem jezgara i jednodimenzionalnom rastu. Kako su u pitanju masivna stakla, ovakav ishod je malo verovatan. Dobijene vrednosti svakako su posledica značajnog preklapanja pikova, što otežava njihovu dekonvoluciju. Takođe, unutar pika kristalizacije strukturne jedinice SbSI u sastavu sa 0.5 at. % Fe moguće je da je sadržan i egzotermni proces koji je kod sastava sa 0, 0.01 i 0.1 at. % gvožđa pri određenim brzinama zagrevanja izdvojen, a označen je na odgovarajućim termogramima sa p1. Svojim udelom on može uticati na vrednost dobijenih kinetičkih parametara.

S druge strane, kada je reč o piku 3 na termogramima (slika 7.3.), koji reprezentuje kristalizaciju Sb_2S_3 strukturne jedinice, vrednosti parametara n i m , za sastav sa 0.01 at. % Fe iznose 4.02 i 4.36, respektivno (teorijski $n=4$ i $m=3$). Bez obzira na preveliku vrednost dobijenu za parametar m , ovde se može reći da je reč o zapreminskoj nukleaciji sa promenljivim brojem jezgara i trodimenzionalnom rastu (broj jezgara je inverzno proporcionalan brzini zagrevanja). Ovo ukazuje da pre eksperimenta staklo ne sadrži značajan broj centara kristalizacije, već da se oni mahom formiraju u toku zagrevanja. Što je veća primenjena brzina zagrevanja, to je broj formiranih centara manji. Kod uzorka sa 0.5 at. % Fe vrednosti parametara ukazuju da se javlja zapreminska nukleacija sa nepromenljivim brojem

jezgara i trodimenzionalni rast, odnosno da amorfni materijal i pre eksperimenta sadrži značajnu koncentraciju centara kristalizacije ($n=3.18$ i $m=4.47$ eksperimentalno, odnosno $n=m=3$, teorijski). Broj centara kristalizacije se ne uvećava značajno u toku samog eksperimenta. Ovakvo ponašanje je i razumljivo ako se uzme u obzir da je pokazano da je sa povećanjem udela gvožđa sve teže dobiti homogeno staklo i da se već pri koncentracijama od 0.8 at. % počinju izdvajati sitnodispergovani centri.

7.1.3. Termička stabilnost

Po analogiji sa sistemima Sb-As-S-I i Cu-As-Se i kod ovog sistema procena termičke stabilnosti je vršena samo na bazi položaja karakterističnih procesa na temperaturnoj skali i pri tome su korišćeni identični modeli kao i kod sistema sa antimonomom i bakrom. Budući da značajna preklapanja pikova utiču na kvalitet dobijenih rezultata, nisu korišćeni složeniji modeli u analizi termičke stabilnosti. Rezultati analize termičke stabilnosti sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$ dati su u tabeli 7.7.

Ispitivanja termičke stabilnosti pokazuju da sa promenama udela gvožđa u sastavu od 0 do 0.1 at. % u okviru greške nema značajnih promena u termičkoj stabilnosti. Tako, pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} , za $x=0$, 0.01 i 0.1 at. % vrednosti Dietzelovog parametra uzimaju vrednosti 83.84 K , 84.25 K i 83.71 K , respektivno. Blagi porast u termičkoj stabilnosti uočava se kod sastava sa 0.5 at. %, pri čemu je za brzinu od 10 K min^{-1} vrednost Dietzelovog parametra 84.54 K . Odgovarajući skok u vrednostima parametara termičke stabilnosti uočava se kod sastava sa 0.8 at. % Fe i pri tome se može uočiti dominacija samo jednog egzotermnog pika na DSC snimcima (slika 7.6.). Za ovaj sastav ΔT iznosi 89.04 K (pri brzini od 10 K min^{-1}) Za ovu koncentraciju gvožđa već počinje izdvajanje sitnodispergovanih zrna. Porast vrednosti ovih parametara održava se i kod sastava sa 2 i 3 at. % gvožđa u sastavu (ΔT iznosi 90.49 K i 97.43 K , respektivno). Kod uzorka sa 5 at. % gvožđa zapaža se naglo opadanje termičke stabilnosti. Staklo sa udelom gvožđa od 5 at. %, kako je već rečeno, na sobnoj temperaturi sadrži kristalne frakcije FeS i za ovaj sastav je karakteristično pomeranje temperature razmekšavanja na temperaturnoj skali za više od 10 K ka višim temperaturama, (tabela 7.1.) skraćujući na taj način temperaturni interval između razmekšavanja i početka kristalizacije.

Tabela 7.7. Parametri termičke stabilnosti stakla iz sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$ prema:
 ΔT -Dietzelovom, K_W - Weinbergovom, K_{LL} - Lu i Liuovom, K_H - Hrubýjevom i K_{SP} - Saad i
Poulainovom kriterijumu

x [at. %]	β [K/min]	ΔT [K]	K_W	K_H	K_{LL}	K_{SP} [K]
0.01	0	10	83.8(7)	0.1237(10)	0.519(6)	0.4650(5)
	5	80.7(7)	0.1189(10)	0.487(5)	0.4618(5)	
	10	84.3(7)	0.1241(10)	0.523(6)	0.4655(5)	
	15	83.9(7)	0.1225(10)	0.512(6)	0.4643(5)	4.32(9)
	20	83.9(7)	0.1236(10)	0.540(6)	0.4680(5)	4.11(9)
	30	86.0(7)	0.1262(10)	0.558(6)	0.4697(5)	4.09(9)
0.1	5	79.6(7)	0.1171(10)	0.478(5)	0.4609(5)	4.62(8)
	10	83.7(7)	0.1229(10)	0.515(6)	0.4647(5)	5.05(8)
	15	84.8(7)	0.1243(10)	0.529(6)	0.4663(5)	4.34(9)
	20	84.9(7)	0.1243(10)	0.533(6)	0.4668(5)	
	30	89.2(7)	0.1304(10)	0.576(6)	0.4708(5)	
0.5	5	81.4(7)	0.1204(10)	0.504(6)	0.46400(5)	4.52(8)
	10	84.5(7)	0.1253(10)	0.548(6)	0.4686(5)	5.61(8)
	15	83.0(7)	0.1226(10)	0.538(6)	0.4681(5)	5.78(8)
	20	86.1(7)	0.1267(10)	0.564(6)	0.4703(5)	5.44(9)
	30	85.8(7)	0.1265(10)	0.576(6)	0.4719(5)	5.45(8)
0.8	5	85.3(7)	0.1270(11)	0.562(6)	0.4699(5)	5.03(9)
	10	89.0(7)	0.1324(11)	0.606(6)	0.4739(5)	7.59(9)
	15	88.5(7)	0.1307(10)	0.596(6)	0.4731(5)	8.79(9)
	20	90.2(7)	0.1331(10)	0.621(7)	0.4754(5)	9.10(9)
	30	88.5(7)	0.1291(10)	0.582(6)	0.4720(5)	11.81(10)
2	5	90.3(7)	0.1359(11)	0.639(7)	0.4768(5)	4.71(9)
	10	90.5(7)	0.1368(11)	0.667(7)	0.4794(5)	7.10(9)
	15	94.0(7)	0.1406(11)	0.682(7)	0.4802(5)	7.10(9)
	20	96.9(7)	0.1441(11)	0.712(7)	0.4824(5)	7.50(10)
	30	97.6(7)	0.1444(10)	0.721(7)	0.4832(5)	10.42(10)
3	10	97.4(7)	0.1463(11)	0.712(7)	0.4821(5)	5.66(10)
5	10	78.9(7)	0.1185(11)	0.559(7)	0.4720(5)	6.83(8)

7.1.4. Osetljivost parametara termičke stabilnosti

Centralni problem vezan za parametre termičke stabilnosti (GS parametre) jeste utvrđivanje njihove veze sa parametrima sposobnosti formiranja stakla (GFA parametrima) kao što je kritična brzina hlađenja. GFA parametri mogu se teško ili sa nedovoljnom tačnošću izmeriti. Zadovoljavajući stepen korelacije između GS parametara (koji se lako mogu izmeriti DSC metodom) i GFA parametara dozvoljavaće da se iz GS parametara mogu oceniti GFA

parametri. Pokazano je [144, 146] da je stepen ove povezanosti bitno određen vrednostima veličina r i m definisanim kao:

$$r = \frac{T_{onset}}{T_g} \quad (7.1.)$$

$$m = \frac{T_m}{T_g} \quad (7.2.)$$

Parametri K_{LL} , K_H i K_W , definisani u poglavlju 2.5.2., mogu se izraziti preko ovih veličina kao:

$$K_{LL} = \frac{r}{m+1} \quad (7.3.)$$

$$K_H = \frac{r-1}{m-r} \quad (7.4.)$$

$$K_W = \frac{r-1}{m} \quad (7.5.)$$

Polazeći od definicije parametra K_{SP} , jasno je da se on ne može prikazati samo preko r i m .

Osetljivost GS parametara, odnosno njihova relativna promena je veoma bitan faktor jer ukazuje na mogućnosti primene pojedinih parametara na poređenje termičke stabilnosti različitih sistema, ali i bitno utiče na vrednosti parametara fita koji povezuju GS sa GFA. Jednostavnom matematičkom analizom može se pokazati da ukoliko je ispunjen uslov:

$$\frac{dr}{r} > \frac{dm}{m} \quad (7.6.)$$

tada važi sledeći odnos između relativnih promena GS parametara:

$$\frac{\Delta K_H}{K_H} > \frac{\Delta K_W}{K_W} > \frac{\Delta K_{LL}}{K_{LL}} \quad (7.7.)$$

Ukoliko uslov (7.6.) nije ispunjen tada je odnos

$$\frac{\Delta K_W}{K_W} > \frac{\Delta K_H}{K_H} > \frac{\Delta K_{LL}}{K_{LL}} \quad (7.8.)$$

Relativne promene parametara za sve sastave ispitivane u okviru ovog rada date su u tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Vrednosti za r , m i relativne promene r , m , K_H , K_W i K_{LL}

sistem	x [at. %]	r	m	$\frac{\Delta r}{r}$	$\frac{\Delta m}{m}$	$\frac{\Delta K_H}{K_H}$	$\frac{\Delta K_W}{K_W}$	$\frac{\Delta K_{LL}}{K_{LL}}$	$\frac{\Delta K_{SP}}{K_{SP}}$
$Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	22	1.2622	1.4712	0.0434	0.0042	-0.7069	-0.2141	-0.0460	
	32	1.2082	1.5016	0.0901	0.0243	-2.0190	-0.5610	-0.1063	0.5048
	37	1.1670	1.526	0.1286	0.0402	-3.6094	-0.9780	-0.1567	-0.1148
$Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	1	1.3171	1.4651	0	0	0	0	0	0
	5	1.2040	1.4524	0.0939	-0.0088	-1.6071	-0.5405	-0.0882	
	10	1.1822	1.5366	0.1141	0.0465	-3.1656	-0.8250	-0.1464	-2.4241
	15	1.1799	1.5386	0.1162	0.0477	-3.2691	-0.8505	-0.1495	-3.2376
$Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$	0.01	1.1943	1.5659	0.1028	0.0643	-3.0971	-0.7444	-0.1479	
	0.1	1.1926	1.5665	0.1044	0.0647	-3.1596	-0.7606	-0.1498	-0.5188
	0.5	1.1938	1.5476	0.1032	0.0533	-2.9083	-0.7277	-0.1401	-0.3672
	0.8	1.2040	1.5404	0.0939	0.0489	-2.5315	-0.6340	-0.1273	-0.0105
	2	1.2078	1.5192	0.0905	0.0356	-2.2103	-0.5823	-0.1144	-0.0803
	3	1.2257	1.5426	0.0746	0.0502	-2.0078	-0.4793	-0.1083	-0.3551
	5	1.1769	1.4934	0.119096	0.0189	-2.8317	-0.8269	-0.1319	-0.1230

Kao referentni uzet je sastav sa najvećom vrednošću parametra r . Može se primetiti da je uslov dat relacijom (7.6.) ispunjen, te da važi odnos (7.7.) između GS parametara. Analize urađene na većem broju halkogenidnih stakala pokazale su da većina halkogenidnih stakala ispoljava ovakvo ponašanje relativnih promena GS parametara, odnosno osetljivosti [144].

Na skupu velikog broja stakala (oksidnih i metalnih stakala) pokazano je [146] da je stepen korelacije GS parametara sa GFA parametrima bitno određen odnosom zavisnosti GS parametara od r i m :

$$\frac{dGS}{dr} \cdot \frac{dGS}{dm} \quad (7.9.)$$

Polazeći od izraza za GS parametare date preko r i m (relacije 7.3.-7.5.) može se zaključiti da su ovi parametri različito osetljivi na promene vrednosti r i m . Ova analiza zahteva nalaženje prvih izvoda GS parametara po veličinama r i m . Ovi izvodi dati su relacijama 7.10.-7.15.

$$\frac{dK_{LL}}{dr} = \frac{1}{m+1} \quad (7.10.)$$

$$\frac{dK_{LL}}{dm} = -\frac{r}{(m+1)^2} \quad (7.11.)$$

$$\frac{dK_H}{dr} = \frac{m-1}{(m+r)^2} \quad (7.12.)$$

$$\frac{dK_H}{dm} = -\frac{r-1}{(m-r)^2} \quad (7.13.)$$

$$\frac{dK_W}{dr} = \frac{1}{m} \quad (7.14.)$$

$$\frac{dK_W}{dr} = \frac{r-1}{m^2} \quad (7.15.)$$

Jednostavna matematička analiza dobijenih relacija, s obzirom da je $m > 1$, $r > 1$ i $m > r$, pokazuje da važe sledeće relacije:

$$\frac{dK_H}{dr} > \frac{dK_W}{dr} > \frac{dK_{LL}}{dr} \quad (7.16.)$$

$$\frac{dK_H}{dm} > \frac{dK_W}{dm} \quad (7.17.)$$

Osteljivost parametra K_{LL} na m prema osetljivostii K_H i K_W na m nije jednoznačna i zavisi od konkretnih vrednosti r i m .

U tabeli 7.9. date su vrednosti za osetljivosti dGS/dr i dGS/dm .

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 7.9. može se zapaziti da osetljivost GS parametara na r odgovara relaciji 7.16. Pri tome najveće varijacije se sreću kod osetljivosti K_H parametra i kreću se od 21.2240 do 4.0510.

Tabela 7.9. Vrednosti za r , m i osetljivosti dGS/dr i dGS/dm ($GS=K_H$, K_W i K_{LL})

sistem	x [at. %]	$\frac{dK_H}{dr}$	$\frac{dK_W}{dr}$	$\frac{dK_{LL}}{dr}$	$\frac{dK_H}{dm}$	$\frac{dK_W}{dm}$	$\frac{dK_{LL}}{dm}$
$Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	22	10.7893	0.6797	0.4047	6.0044	0.1212	0.2067
	32	5.8256	0.6659	0.3997	2.4177	0.0923	0.1931
	37	4.0752	0.6551	0.3958	1.2929	0.0717	0.1828
$Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	1	21.2240	0.6825	0.4057	14.4687	0.1477	0.2167
	5	7.3347	0.6885	0.4078	3.3081	0.0967	0.2002
	10	4.2728	0.6508	0.3942	1.4509	0.0772	0.1837
	15	4.1874	0.6500	0.3939	1.3990	0.0760	0.1831
$Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$	0.01	4.0980	0.6386	0.3897	1.4068	0.0792	0.1814
	0.1	4.0510	0.6384	0.3896	1.3769	0.0785	0.1810
	0.5	4.3766	0.6462	0.3925	1.5494	0.0809	0.1840
	0.8	4.7756	0.6492	0.3936	1.8029	0.0860	0.1866
	2	5.3531	0.6582	0.3969	2.1422	0.0900	0.1903
	3	5.4027	0.6483	0.3933	2.2471	0.0948	0.1896
	5	4.9261	0.6696	0.4011	1.7663	0.0793	0.1893

Osetljivost u odnosu na m ispunjava sledeći odnos:

$$\frac{dK_H}{dm} > \frac{dK_{LL}}{dm} > \frac{dK_W}{dm} \quad (7.18.)$$

U tabeli 7.10. date su vrednosti za odnose $dGS/dr:dGS/dm$.

Tabela 7.10. Vrednosti za odnose $dGS/dr:dGS/dm$ ($GS=K_H, K_W$ i K_{LL})

sistem	x [at. %]	$\frac{dK_H}{dr}:\frac{dK_H}{dm}$	$\frac{dK_W}{dr}:\frac{dK_W}{dm}$	$\frac{dK_{LL}}{dr}:\frac{dK_{LL}}{dm}$
$Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$	22	1.7969	5.6102	1.9578
	32	2.4095	7.2131	2.0706
	37	3.1521	9.1397	2.1649
$Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	1	1.4669	4.6208	1.8717
	5	2.2172	7.1183	2.0368
	10	2.9448	8.4329	2.1456
	15	2.9931	8.5508	2.1514
$Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$	0.01	2.9129	8.0607	2.1485
	0.1	2.9421	8.1352	2.1521
	0.5	2.8247	7.9834	2.1339
	0.8	2.6488	7.5502	2.1099
	2	2.4988	7.3114	2.0858
	3	2.4043	6.8357	2.0744
	5	2.7890	8.4417	2.1186

Ispitivanja izvedena na većem broju oksidnih i metalnih stakala [146], su pokazala da upravo ovaj odnos opredeljuje kvalitet korelacije između GFA i GS parametara. Pri tome je pokazano da će ova korelacija biti uslovljena time da li postoji korelacija između GFA parametara (kao što je kritična brzina hlađenja) i parametara r i m . Tako je kod oksidnih stakala pokazano da između GFA parametara i parametra r postoji korelacija okarakterisana vrednošću $R^2=0.922$, dok korelacija sa parametrom m nije utvrđena. Pokazano je da, bez obzira što neki GS parametri najjače zavise od r , njihova korelacija sa GFA nije dobra jer jako zavise i od m . Kvalitet korelacije (visoka vrednost R^2) određena je odnosom $dGS/dr:dGS/dm$.

Za sve ispitivane sastave stakala u okviru ovog rada može se reći da je odnos $dGS/dr:dGS/dm$ veći od jedinice, što pokazuje da su svi GS parametri osetljiviji na promene veličine r nego na promene veličine m . Pri tome važi sledeći odnos:

$$\frac{dK_W}{dr} : \frac{dK_W}{dm} > \frac{dK_H}{dr} : \frac{dK_H}{dm} > \frac{dK_{LL}}{dr} : \frac{dK_{LL}}{dm} \quad (7.19.)$$

Sledeći korak u analizi trebalo bi da bude eksperimentalno određivanje GFA parametara, zatim uspostavljanje određene funkcionalne zavisnosti (ona je najčešće oblika $\ln q = A + B \cdot K$) između njih i ovde određenih parametara termičke stabilnosti, a sve sa ciljem određivanja da li postoji favorizovani GS parametar za halkogenidna stakla koji bi bio korišćen za procenu teško dostupnih GFA parametara.

7.2. Ramanovi spektri stakala iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$

Spektri Ramanovog rasejanja za stakla iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$ za $x=0$, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8, 2 i 3 at. % snimani su na aparaturi opisanoj u poglavljima 5.2. i 6.2. ove disertacije. Sprašeni uzorci mešani su sa KBr u cilju redukovavanja snage lasera (70 mW).

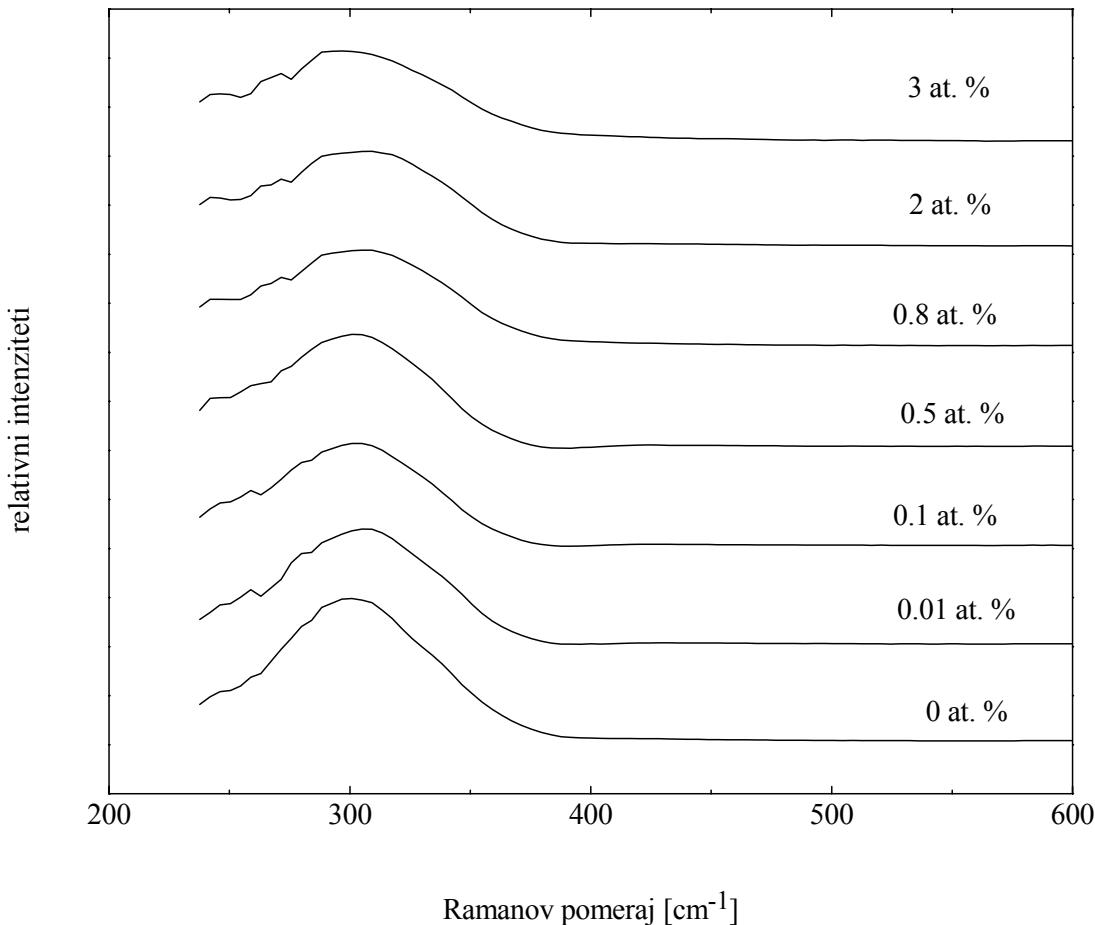
Dobijeni snimci prikazani su na slici 7.38.

Tabela 7.11. Ramanov pomeraj za stakla iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$

x [at. %]	0	0.01	0.1	0.5	0.8	2	3
Ramanov pomeraj [cm^{-1}]	300.9	305	300.9	300.9	305	305	296

Dobijeni rezultati ukazuju na dominaciju širokog pika čiji se maksimum nalazi na oko 300 cm^{-1} (Tabela 7.11.) Ovaj pik se može pripisati vibracijama Sb-S veza u $\text{SbS}_{3/2}$ piramidama [232] i svedoči o dominaciji ovih strukturnih jedinica u matrici stakla.

Kako je već rečeno, na Ramanovom spektru kod kristalnog Sb_2S_3 uočava prisustvo dva pika na 280 i 308 cm^{-1} koji odgovaraju simetričnim i asimetričnim modovima izduženja Sb-S veze [233]. S obzirom na poklapanje Ramanovih spektara sastava $[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]$ i $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ i u ovom slučaju može se sa visokom pouzdanošću koristiti dekonvolucija prikazana na slici 5.25.

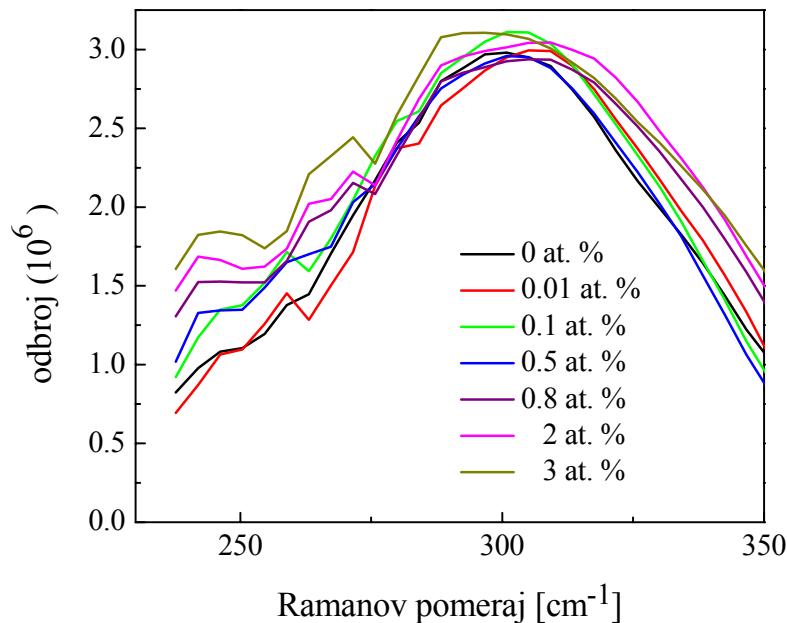


Slika 7.38. Spektri Ramanovog rasejanja stakala iz sastava $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$

Oblast rada korišćene aparature ne pruža mogućnost detekcije ostalih strukturnih motiva u ovom sistemu. Iako DSC analiza upućuje na prisustvo SbSI strukturnih jedinica

Ramanova spektroskopija to nije mogla da potvrdi s obzirom da mod koji odgovara ovoj strukturnoj jedinici treba očekivati na 115 cm^{-1} [306, 307]. Takođe, iz istih razloga, očekivane strukturne jedinice SbI_3 , sa modovima na 138 cm^{-1} [307] i 185 cm^{-1} [308] nisu mogle biti detektovane.

Ako se posmatra oblast pri malim vrednostima Ramanovog pomeraja, koja odgovara granici rada korišćene aparature može se uočiti porast odbroja sa povećanjem udela gvožđa (slika 7.39.). Kako je opisano kod sistema sa bakrom i ovde se uočavaju oscilacije u broju odbroja koja su posledica instrumentalne greške i onemogućavaju dekonvoluciju krivih Ramanovog pomeraja. Ipak, uočeni porast intenziteta se može pripisati postojanju veza u gvožđe sulfidu, FeS . Kristalnom FeS odgovaraju, u oblasti od interesa, vrednosti Ramanovog pomeraja od 214 i 282 cm^{-1} [309]. Rentgenska difrakcija potvrdila je prisustvo FeS u mreži stakla sa udelom gvožđa od 5 at. \% [300].



Slika 7.39. Spektar rasejanje u oblasti malih vrednosti Ramanovog pomeraja za stakla iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$

Takođe je od značaja istaći da nije detektovano postojanje maksimuma u spektru na 323 i 386 cm^{-1} koji odgovaraju A_g modovima sulfida gvožđa FeS_2 (*marcasite*, eng.) [310, 311].

8. ZAKLJUČAK

U okviru ove teze iskorišćene su mogućnosti dve široko primenjivane eksperimentalne tehnike kada je reč o nauci o staklima, diferencijalno skenirajuće kalorimetrije i Ramanove spektroskopije, u cilju analize uticaja uvođenja primesnih atoma na termičke karakteristike i prisutne strukturne jedinice amorfnih halkogenida. Specifičnim odabirom amorfnih matrica, kao i primesnih atoma (metaala i metaloida) analizirani su različiti mehanizmi i međusobne interakcije prilikom legiranja.

Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija pružila je uvid u najznačajnije termičke karakteristike amorfnih halkogenida i njihove promene prilikom promene sastava stakala. Tom prilikom analizirani su procesi razmekšavanja (temperatura razmekšavanja, njene promene sa promenom brzine zagrevanja, skokovite promene specifičnog toplotnog kapaciteta prilikom razmekšavanja, energija aktivacije ovog procesa), procesi kristalizacije (temperature koje karakterišu proces kristalizacije, energija aktivacije kristalizacije, mehanizam kristalizacije), kao i procesi koji odgovaraju procesu topljenja pojedinih strukturnih jedinica. Takođe, analizirani su i energetski efekti uočenih procesa i termička stabilnost ispitivanih sistema prema većem broju kriterijuma zasnovanih na položaju karakterističnih procesa koji se mogu uočiti na dobijenim termogramima na temperaturnoj skali. Uočene promene sa sastavom analizirane su na bazi promena u strukturi. Takođe, sistemi su odabirani tako da se prilikom termičkog tretmana uočavaju složeni procesi kristalizacije praćeni kristalizacijom više strukturnih jedinica u bliskim temperaturnim intervalima što je zahtevalo pažljiv odabir brzina zagrevanja i korišćenje različitih matematičkih postupaka u cilju dekonvolucije pikova.

Ramanova spektroskopija pružila je uvid u strukturne promene sa sastavom stakala i na taj način potvrdila zapažanja proistekla iz termičkih merenja.

- sistem As-Sb-S-I

Kod sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ vršena je zamena atoma arsena atomima srodnog hemijskog elementa iz iste grupe Periodnog sistema elemenata, antimonom. Ova dva elementa grade analogne strukturne jedinice $AsSI(SbSI)$ i $As_2S_3(Sb_2S_3)$ u mreži stakla. DSC merenja su pokazala da sa povećanjem udela antimona temperatura razmekšavanja raste. Vrednosti

energije aktivacije procesa razmekšavanja kretale su se u intervalu od 222(40) kJ mol^{-1} za sastav sa 32 at. % Sb do 295(8) kJ mol^{-1} za sastav sa 37 at. % antimona. Pokazano je da se zavisnost između $\ln\beta$ (gde je β primenjena brzina zagrevanja) i temperature razmekšavanja može sa visokom tačnošću opisati linearnom funkcionalnom zavisnošću. Povećanje udela antimona iznad 22 at. % dovodi do pojave složenih procesa kristalizacije dve strukturne jedinice SbSI i Sb_2S_3 .

Na bazi pristupa koji u analizi koriste samo položaj procesa kristalizacije na temperaturnoj skali određene su vrednosti energije aktivacije procesa kristalizacije ove dve strukturne jedinice. Kod strukturne jedinice SbSI vrednost ovog parametra, već u zavisnosti od primenjene aproksimacije kretala se od 122(14) kJ mol^{-1} do 133(14) kJ mol^{-1} . Kod jedinice Sb_2S_3 vrednost energije aktivacije je iznosila od 166(50) kJ mol^{-1} do 176(50) kJ mol^{-1} .

Analize zasnovane na obliku pikova kristalizacije pokazale su da procesima kristalizacije i SbSI i Sb_2S_3 odgovara vrednost Avrami koeficijenta $n=3$, odakle se može zaključiti da je reč o zapreminskoj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu, a za energije aktivacije su dobijene vrednosti 126.6(27) kJ mol^{-1} i 160(18) kJ mol^{-1} , respektivno.

Uvođenje antimona u amorfnu matricu As-S-I dovodi do naglog pada termičke stabilnosti što se ogleda u opadanju vrednosti parametara termičke stabilnosti. Tako vrednost parametra računatog prema Ditzelovom kriterijumu opada sa 110.3(7) K za sastav sa 22 at. % antimona na 73.0(7) K za sastav sa 37 at. % antimona. Navedeni podaci se odose na brzinu zagrevanja od 10 K min^{-1} . Zamena arsena atomima antimona dovodi i do zamene komponente As_2S_3 kod koje izrazito dominira kovalentni karakter veza sa komponentom Sb_2S_3 kod koje je kovalentni karakter hemijskih veza umanjen što utiče na promene ispitivanih parametara. Povećani metalni karakter veza, odnosno povećana sferna distribucija hemijske veze, tj. smanjena prostorna usmerenost karakteristična za kovalentnu vezu, dovodi do učvršćivanja matrice stakla, ali i smanjenja hemijske stabilnosti u odnosu na kristalizaciju.

Ramanova spektroskopija pokazala je dominaciju strukturnih jedinica Sb_2S_3 u mreži stakla bez arsena u sastavu (pik na 301 cm^{-1}), odnosno As_2S_3 jedinica kod sastava bez antimona (pik na 347 cm^{-1}), kao i paralelno pojavljivanje obe strukturne jedinice kod stakala u kojima su prisutni i As i Sb.

- sistem Cu-As-Se

Kod sistema sa bakrom ($\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$) registrovane su znatno složenije promene u strukturi. Pokazano je da bakar ne samo što gradi strukturne jedinice i sa As i sa Se i na taj način aktivno učestvuje u izgradnji mreže stakla, nego takođe, vezujeći arsen i selen za sebe u različitim odnosima menja međusobni odnos ova dva elementa i tako utiče i na samu mrežu

koju oni grade. Naime, u mreži stakla dolazi do promene da se pored As_2Se_3 strukturnih jedinica javljaju i As_4Se_4 koje mogu egzistirati kao zasebni kavezi (*cage-like molecules*) ili kao polimerizovane jedinice nalik etilenu (*ethylene-like polymerized unit*). Takođe, može se očekivati i formiranje jedinica As_4Se_3 . Ovo je mogući razlog složene funkcionalne zavisnosti temperature razmekšavanja koja pokazuje pad sa 456.8(5) K za x=0 at. % do 446.6(5) za x=5 at. %, a zatim pokazuje porast sve do 454.2(5) K za sastav sa 15 at. % bakra, sve pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} . Energija aktivacije razmekšavanja kreće se u interval 267(20) kJ mol $^{-1}$ za sastav sa 1 at. % Cu do 320(40) za sastav sa 10 at. % Cu. Vrednosti promene specifičnog topotognog kapaciteta Δc_p u toku procesa razmekšavanja kreću se u intervalu od 0.156 do 0.277 J g $^{-1}$ K $^{-1}$ te se ova stakla mogu svrstati u termodinamički jake rastope. Imajući u vidu da je linearni fit zavisnosti $\ln \beta$ od temperature razmekšavanja kod sastava sa 10 at. % Cu urađen sa faktorom $R^2 = 0,96$, a da predstavlja najslabije fitovanje za sve sastave, može se reći da ova empirijska zavisnost dobro reprezentuje uočeno ponašanje.

Kada se posmatraju procesi kristalizacije, može se uočiti da oni bitno zavise od sastava. Kod uzorka sa 1 at. % Cu postoji samo jedan pik kristalizacije koji odgovara kristalizaciji strukturne jedinice As_2Se_3 i nalazi se u intervalu od 572.12 K, pri brzini zagrevanja od 2 K min^{-1} , do 613.72 K pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} . Kod sastava $\text{Cu}_5(\text{As}_2\text{Se}_3)_{95}$ i $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{S}_3)_{90}$ takođe se javlja kristalizacija ove strukturne jedinice, ali sa znatno smanjenim udelima i taj ideo se rapidno smanjuje sa povećanjem brzine zagrevanja, tako da se njeno prisustvo kod sastava $\text{Cu}_{10}(\text{As}_2\text{S}_3)_{90}$ može detektovati samo pri najnižim brzinama zagrevanja od 2 i 5 K min $^{-1}$. Sa povećanjem udela bakra dolazi do kristalizacije još dve strukturne jedinice, CuAsSe_2 (*sfaleritna struktura*) i Cu_2Se . Energija aktivacije procesa kristalizacije strukturne jedinice As_2Se_3 u zavisnosti od odabrane aproksimacije iznosi od 103(9) kJ mol $^{-1}$ do 114(9) kJ mol $^{-1}$. Za strukturnu jedinicu CuAsSe_2 vrednost ovog parametra kreće se u intervalu od 133(12) kJ mol $^{-1}$ do 143(12) kJ mol $^{-1}$ kod sastava sa 10 at. % Cu, odnosno od 170.1(22) kJ mol $^{-1}$ do 180.7(22) kJ mol $^{-1}$ za sastav sa 15 at.% bakra. Energija aktivacije koja odgovara kristalizaciji jedinice Cu_2Se kreće se u intervalu od 272(13) kJ mol $^{-1}$ do 283(13) kJ mol $^{-1}$ kod stakla sa udelom bakra od 10 at. %, dok su ove vrednosti kod sastava sa 15 at. % bakra više za oko 17 kJ mol $^{-1}$. Analiza mehanizma kristalizacije pokazala je da kristalizaciji As_2Se_3 najverovatnije odgovara vrednost Avramijevog koeficijenta $n=4$, kao i vrednost koeficijenta $m=3$, odnosno da se radi o zapreminsкоj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu sa promenljivim brojem centara nukleacije. Analogne analize za strukturne jedinice CuAsSe_2 i Cu_2Se pokazale su da Avrami koeficijent ima vrednost $n=3$ ($m=3$) što odgovara zapreminsкоj nukleaciji i trodimenzionalnom rastu, kao i da se broj jezgara nukleacije ne menja.

Pokazano je da sa povećanjem udela bakra u sastavu dolazi do pada termičke stabilnosti, pri čemu je taj pad kod sastava sa 10 at. % i 15 at. %, kod kojih se ne javljaju

značajne promene u strukturi veoma blag. Tako je vrednost parametra ΔT računatog prema Dietzelovom kriterijuma za sastav sa 1 at. % Cu pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} , $141.9(7) \text{ K}$, kod sastava sa 5 at. % $91.1(7) \text{ K}$, dok je kod sastava sa 10 at. % i 15 at. % $81.9(7) \text{ K}$ i $81.7(7) \text{ K}$, respektivno.

Kada je reč o spektrima Ramanovog rasejanja, iako je većina modova očekivanih strukturnih jedinica van opsega korišćenog uređaja, može se kod uzorka sa 1 at. % bakra u sastavu uočiti desna polovina širokog maksimuma koji leži u intervalu od 200 do 300 cm^{-1} , a koji odgovara prisustvu As_2Se_3 piramide što je u saglasnosti i sa rezultatima DSC merenja.

- sistem Fe-Sb-S-I

Ispitivanja uzoraka iz sistema $\text{Fe}_x[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.75}(\text{SbI}_3)_{0.25}]_{100-x}$, za $x=0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8, 2, 3$ i 5 at. %, metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije vršena su u intervalu temperature od 300 K do 770 K , pri različitim brzinama zagrevanja. Eksperimenti nisu ukazali na aktivno ugrađivanje atoma gvožđa u amorfnu matricu, nego je verovatnije da je gvožđe u obliku sulfida statistički raspoređeno u matrici.

Analiza procesa razmekšavanja pokazala je da se može govoriti o monotonom porastu temperature razmekšavanja sa povećanjem udela gvožđa do 1 at. %. Dalje povećanje udela gvožđa onemogućava dobijanje homogenih stakala, a ove promene u strukturi praćene su padom temperature razmekšavanja kod sastava sa 2 i 3 at. % Fe. I kod ovog sistema je pokazano da se zavisnost $\ln \beta$ od temperature razmekšavanja može zadovoljavajućom tačnošću aproksimirati linearnom funkcionalnom zavisnošću ($R^2=0.93$ kod najlošijeg fita). Vrednosti energije aktivacije razmekšavanja određene su sa značajnom greškom i unutar tih granica nije moguće analizirati zavisnost ovog parametra od sastava, a vrednosti se kreću od $230(27) \text{ kJ mol}^{-1}$ kod sastava sa 0.8 at. % Fe do $390(60) \text{ kJ mol}^{-1}$ kod sastava sa 0.1 at. % gvožđa.

Termogrami snimanih uzoraka pokazali su postojanje složenih procesa kristalizacije, pri tome je stepen preklapanja pikova u toj meri izražen da je analiza procesa kristalizacije bila moguća samo za sastave sa 0.01 i 0.5 at. % gvožđa. Procesi kristalizacije odgovaraju kristalizaciji strukturnih jedinica SbSI i Sb_2S_3 . Prvoj strukturnoj jedinici, uzimajući u obzir grešku određivanja ovog parametra, odgovara vrednost energije aktivacije od 340 kJ mol^{-1} , a drugoj približno 100 kJ mol^{-1} .

Analiza mehanizma kristalizacije pokazala je da piku kristalizacije strukturne jedinice SbSI, kod sastava sa 0.01 at. % Fe odgovaraju vrednost Avrami koeficijenta $n=1.76$ i parametra $m=1.82$, što bi značilo teorijske vrednosti $n=2$ i $m=2$. Ove vrednosti odgovaraju zapreminskoj nukleaciji sa konstantnim brojem jezgara i dvodimenzionalnom rastu.

Za kristalizaciju strukturne jedinice Sb_2S_3 , vrednosti parametara n i m , za sastav sa 0.01 at. % Fe iznose 4.02 i 4.36, respektivno što ukazuje da je reč o zapreminskoj nukleaciji sa promenljivim brojem jezgara i trodimenzionalnom rastu (broj jezgara je inverzno proporcionalan brzini zagrevanja). Kod uzorka sa 0.5 at. % Fe vrednosti parametara ukazuju da se javlja zapreminska nukleacija sa nepromenljivim brojem jezgara i trodimenzionalni rast, odnosno da amorfni materijal i pre eksperimenta sadrži značajnu koncentraciju centara kristalizacije.

Ispitivanja termičke stabilnosti pokazala su da sa promenama udela gvožđa u sastavu od 0 do 0.1 at. %, u okviru greške, nema značajnih promena u termičkoj stabilnosti. Tako, pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} , za $x=0$, 0.01 i 0.1 at. % vrednosti Dietzelovog parametra su $83.8(7)$ K, $84.3(7)$ K i $83.7(7)$ K, respektivno. Blagi porast u termičkoj stabilnosti uočava se kod sastava sa 0.5 at. %, pri čemu je za brzinu od 10 K min^{-1} vrednost Dietzelovog parametra $84.5(7)$ K. Odgovarajući skok u vrednostima parametara termičke stabilnosti uočava se kod sastava sa 0.8 at. %. Za ovaj sastav ΔT iznosi $89.0(7)$ K (pri brzini od 10 K min^{-1}). Za ovu koncentraciju gvožđa već počinje izdvajanje sitnodispergovanih zrna. Porast vrednosti ovih parametara održava se i kod sastava sa 2 i 3 at. % gvožđa u sastavu (ΔT iznosi $90.5(7)$ K i $97.4(7)$ K, respektivno). Kod uzorka sa 5 at. % gvožđa uočava se naglo opadanje termičke stabilnosti.

Dobijeni rezultati Ramanove spektroskopije ukazuju na dominaciju širokog pika čiji se maksimum nalazi na oko 300 cm^{-1} što se može pripisati vibracijama Sb-S veza u $SbS_{3/2}$ piramidama i što svedoči o dominaciji ovih strukturalnih jedinica u matrici stakla. Porast odbroja rasejanja u oblasti Ramanovog pomeraja od oko 250 cm^{-1} sa povećanjem udela gvožđa u sastavu može se pripisati postojanju FeS.

9. LITERATURA:

-
- [1] H. Rawson, *Properties and Applications of Glass.*, Elsevier, Amsterdam (1980)
 - [2] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids. Concepts and Principles*, Princeton Univ. Press, Princeton (1996)
 - [3] З. У. Борисова: *Химия стеклообразных полупроводников*, Изд. Ленинградского Университета, Ленинград, (1972)
 - [4] P. Ehrenfest, Proc. of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, 36 (1933) 153
 - [5] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, 2nd edition, Wiley, New York (1972)
 - [6] G. B. McKenna, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Pergamon, Oxford (1989)
 - [7] J. J. Aklonis, W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley, New York (1983)
 - [8] U. Senapati, A. K. Varshneya, J. Non-Cryst. Solids, 197 (1996) 210
 - [9] A. Feltz, *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin (1983)
 - [10] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Wiley, New York (1989)
 - [11] R. N. Haward, *The Physics of Glassy Polymers*, Wiley, New York (1973)
 - [12] User com, *Information for users of Mettler Toledo Thermal analysis systems*, (1998., 1999., 2003.)
 - [13] M. H. R Lankhorst, J. Non-Cryst. Solids, 297 (2002) 210
 - [14] J. P. DeNeufville, H. K. Rockstad, Proc. of 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, London, (1974) 419
 - [15] L. Tichy, H. Ticha, J. Non-Cryst. Solids, 189 (1995) 141
 - [16] K. Tanaka, Solid State Commun., 54(10) (1985) 867
 - [17] I. Avramov, I. Gutzow, J. Non-Cryst. Solids, 104 (1988) 148
 - [18] J. Grenet, J. P. Larmagnac, Michon P., C. Vautier, Thin Solid Films, 76 (1981) 53
 - [19] A. J. Kovacs, J. M. Hutchinson, J. Polym. Sci., 17 (1979) 2031
 - [20] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt, J. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 12
 - [21] J. Grenet, J. M. Saiter, C. Vautier, J. Bayard, J. Thermal Anal., 38 (1992) 557

- [22] T. Derrey, J. M. Saiter, J. P. Larmagnac, C. Vautier, Mater. Lett., 3 (1985) 308
- [23] P. Larmagnac, J. Grenet, P. Michon, Philos. Mag. B, 45 (1982) 627
- [24] C. Vautier, T. Derrey, J. M. Saiter, P. H. Lebaudy, J. Non-Cryst. Solids, 131-133 (1991) 520
- [25] A. J. Kovacs, Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, 3 (1963) 394
- [26] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Esteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe, J. A. Wilder, Ann. NY. Acad. Sci., 279 (1976) 15
- [27] G. W. Scherer, *Relaxation in Glass and Composites*, Wiley, New York (1986)
- [28] I. M. Hodge, J. Non-cryst. Solids, 169 (1994) 211
- [29] L. C. E. Struik, *Physical Aging in Polymers and Other Amorphous Materials*, Elsevier, Amsterdam (1978)
- [30] J. M. Hutchinson, Prog. Polym. Sci., 20 (1995) 703
- [31] S. L. Simon and G. B. McKenna, Proce. of the North American Thermal Analysis Society, (1997) 358
- [32] S. L. Simon and G. B. McKenna, Thermochim. Acta, 307 (1997) 1
- [33] A. Q. Tool, J. Res. Natl. Inst. Stan., 37 (1946) 73
- [34] A. Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc., 29 (1946) 240
- [35] O. S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc., 54 (1971) 491
- [36] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 17 (1979) 1097
- [37] *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Volume 3), Series editor Patrick K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam (2002)
- [38] R. Kohlrausch, Annalen der Physik und Chemie von J. C. Poggendorff, 91 (1854) 179
- [39] G. Williams and D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 80
- [40] S. L. Simon, D. J. Plazek, J. W. Sobieski, E. T. McGregor, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 35 (1997) 929.
- [41] A. Weitz and B. Wunderlich, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 12 (1974) 2473
- [42] J. M. G. Cowie, S. Harris, I. J. McEwen, Macromolecules, 31 (1998) 2611
- [43] S. L. Simon, J. W. Sobieski and D. J. Plazek, Polymer, 42 (2001) 2555
- [44] K. J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Elsevir, Oxford (2002)
- [45] A. K. Doolittle, J. App. Phys., 22 (1951) 1471
- [46] H. Vogel, Phys. Z, 22 (1921) 645
- [47] G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., 8 (1923) 339
- [48] G. Tammann, W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem., 156 (1926) 245
- [49] M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1164

- [50] D. Turnbull, M. H. Cohen, J. Chem. Phys., 34 (1961) 120
- [51] D. Turnbull, M. H. Cohen, J. Chem. Phys., 52 (1970) 3038
- [52] M. H. Cohen, G. S. Grest, Phys. Rev. B, 20 (1979) 1077
- [53] W. Kauzmann, Chem. Rev., 43 (1948) 12
- [54] J. H. Gibbs, E. A. Dimarzio, J. Chem. Phys., 28(373) (1958) 807
- [55] J. H. Gibbs, in *Modern Aspects of the Vitreous state*, Butterworth, London (1960)
- [56] G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43 (1965) 139
- [57] G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys., 53 (1970) 2372
- [58] G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys., 55 (1971) 4245
- [59] W. Oldekop, Glasstech Ber., 30 (1957) 8.
- [60] W. T. Laughlin, D. R. Uhlmann, J. Phys. Chem., 76 (1972) 2317
- [61] C. A. Angell, Ann. NY Acad. Sci., 484 (1986) 241
- [62] C. A. Angell, Science, 267 (1995) 1924
- [63] K. Ito, C. T. Moynihan, C. A. Angell, Nature, 398 (1999) 492
- [64] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 3701
- [65] D. J. Plazek, K. L. Ngai, Macromol. 24 (1991) 1222
- [66] L. M. Martinez, C. A. Angell, Nature, 410 (2001) 663
- [67] L. M. Wang, V. Velikov, C. A. Angell, J.Chem.Phys., 117 (2002) 10184
- [68] C. M. Roland, P. G. Santangelo, K. L. Ngai, J.Chem.Phys., 111 (1999) 5593
- [69] K. L. Ngai, O. Yamamuro, J.Chem.Phys., 111 (1999) 10403
- [70] C. M. Roland, P. G. Santangelo, D. J. Plazek, K. M. Bernatz, J.Chem. Phys., 111 (1999) 9337
- [71] H. Tanaka, Phys.Rev.Lett., 90 (2003) 055701
- [72] Q. Qin, G. B. McKenna, J. Non-Cryst. Solids, 352 (2006) 2977
- [73] C. A. Angell, J.Non-Cryst.Solids, 131–133 (1991) 13
- [74] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, C. A. Angell, Phys.Rev.Lett., 64 (1990) 1549
- [75] K. J. Rao, S. Kumar, M. H. Bhat, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 9024
- [76] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005)
- [77] P. F. James, in ‘Nucleation and Crystallization in Glasses’, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, (1982)
- [78] I. Gutzow, I. Avramov, K. Kästner, J. Non-Cryst. Solids, 123 (1990) 97
- [79] J. F. Löffler, Intermetallics, 11 (2003) 529
- [80] B. K. Venkanna, *Fundamentals of heat and mass transfer*, PHI Learning, New Delhi (2010)

- [81] W. H. Zachariasen, J. Chem. Soc., 54 (1932) 3841.
- [82] K. A. Jackson, *Kinetic processes-Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions in Materials*, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- [83] W. A. Johnson, R. Mehl, Trans. AIMMPE, 135 (1939) 410
- [84] M. Avrami, J. Chem. Phys., 9 (1941) 177
- [85] H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand., 57 (1956) 217
- [86] R. L. Takhor: *Advanced in Nucleation and Crystallization of Glasses*, American Ceramic Society, Columbus (1972)
- [87] H. E. Kissinger, Anal. Chemistry, 29 (1957) 1702
- [88] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Phys. Chem., 78 (1974) 2673
- [89] S. Mahadevan, A. Giridhar, A. K. Singh, J. Non-Cryst. Solids, 88 (1986) 11
- [90] H. Yinnon, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 253
- [91] J. A. Augis, J. E. Bennett, J. Therm. Anal., 13 (1978) 283
- [92] A. F. Kozmidis-Petrović, G. R. Štrbac, D. D. Štrbac, J. Non-cryst. Sol., 353 (2007) 2014
- [93] H. J. Borchardt, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41
- [94] H. J. Borchardt, J. Inorg. Nucl. Chem., 12 (1960) 252
- [95] G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov, O. S. Novikova, Nature, 212 (1966) 1229
- [96] L. Reich, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1329
- [97] J. M. Haschke, W. W. Wendlandt, Anal. Chim. Acta, 32 (1965) 386
- [98] F. Skvara, V. Satava, J. Thermal Anal., 2 (1970) 325
- [99] P. Vavies, D. Dollimore, G. R. Heal, J. Thermal Anal., 13 (1978) 473
- [100] W. W. Wendlandt, J. Chem. Education, 38 (1961) 571
- [101] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965) 1881
- [102] T. Ozawa, J. Thermal Anal., 2 (1970) 301
- [103] T. Ozawa, J. Thermal Anal., 9 (1976) 369
- [104] M. Matsuura, K. Suzuki, J. Mat. Sci., 14 (1979) 395
- [105] D. Turnbull, M. H. Cohen, in *Modern aspects of the vitreous state*, Butterworth, London (1960)
- [106] K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, J. Mat. Sci., 10 (1975) 961
- [107] S. Sakka, K. Matusita, K. Kamiya, in *Thermal Analysis*, Tokyo, (1978)
- [108] K. Matusita, S. Sakka, Thermochim. Acta, 33 (1979) 351
- [109] K. Matusita, S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, 20 (1979) 81
- [110] C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 5 (1961) 285
- [111] C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6 (1962) 639
- [112] M. E. Fine, *Introduction to Phase Transformation in Condensed System*, Macmillan, New York (1964)

- [113] K. Matusita, S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res., 59(3), (1981) 159
- [114] K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, J. Mat. Sci., 19 (1984) 291
- [115] K. Matusita, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 38-39, (1980) 741
- [116] H. S. Chen, J. Non-Cryst. Solids, 27 (1978) 257
- [117] Y.Q. Gao, W. Wang, J. Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 129
- [118] Y. Q. Gao, W. Wang, F. Q. Zheng. X. Liu, J. Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 135
- [119] M. L. F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3296
- [120] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The Vitreous State – Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [121] I. Avramov, E. D. Zanotto, M. O. Prado, J. Non-Cryst. Solids 320 (2003) 9
- [122] D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst.-Solids, 7 (1972) 337
- [123] W. Huang, C. S. Ray, D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 86 (1986) 204
- [124] J. Colmenero, J. M. Barandiará'n, J. Non-Cryst. Solids, 46 (1981) 277
- [125] D. Turnbull, J. Chem. Phys., 20 (1952) 411
- [126] G. Whichard, D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 66 (1984) 477
- [127] A. A. Cabral, A. A. D. Cardoso, E. D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids, 320 (2003) 1.
- [128] C. S. Ray, S. T. Reis, R. K. Brow, W. Höland, V. Rheinberger, J. Non-Cryst. Solids, 351 (2005) 1350
- [129] R. Müller, J. Non-Cryst. Solids, 219 (1997) 110
- [130] I. Gutzow, I. Avramov, K. Kästner, J. Non-Cryst. Solids, 123 (1990) 97
- [131] D. Turnbull, Contem. Phys., 10 (1969) 473
- [132] W. Kauzmann, Chem. Rev., 43 (1948) 219
- [133] A. Dietzel, Glasstechn. Ber., 22 (1968) 41
- [134] M. C. Weinberg, Phys. Chem. Glasses, 35 (1994) 119
- [135] A. Hrubý, Czech J. Phys. B, 22 (1972) 1187
- [136] Z. P. Lu, C. T. Liu, Acta Mater., 50 (2002) 3501
- [137] Z. P. Lu, C. T. Liu, Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 115505
- [138] M. Saad, M. Poulain, Mater. Sci. Forum, 19-20 (1987) 11
- [139] T. Wakasugi, R. Ota, J. Fukunaga, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 29
- [140] R. G. Duan, K. M. Liang, S. R. Gu, J. Euro. Ceram. Soc., 18 (1998) 1131
- [141] S. Surinach, M. D. Baro, M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, J. Mater. Sci., 19 (1984) 3005
- [142] L. Hu, Z. Jiang, J. Chin. Ceram. Soc., 18 (1990) 315
- [143] D. K. Dong, Z. L. Bo, J. Q. Zhu, J. Non-Cryst. Solids, 208 (1996) 282
- [144] A. F. Kozmidis-Petrović, Thermochim. Acta, 499 (2010) 54

- [145] A. A. Cabral, C. Fredericci, E. D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 219 (1997) 182
- [146] A. F. Kozmidis-Petrović, Thermochim. Acta, 510 (2010) 137
- [147] R. Dupree, I. Farnar, A. J. Forty, S. El-Mashri, L. Bottyan, Journal de Physique, 42(12) (1985) 113
- [148] H. A. Silim, Egypt. J. Solids, 29(2) (2006) 293
- [149] B. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M. -L Saboungi, S. Susman, J. Phys: Condens Matter. 1(5) (1989) 1005
- [150] D. E. Polk, J. Non-Cryst. Solids, 5 (1971) 365
- [151] I. Balberg, J. Optoelectron. Adv. Mater., 3(3) (2001) 587
- [152] S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, 32 (1979) 17; S. R. Ovshinsky, Rosa Young, W. Czubatyj, Xuming Deng, U. S. Patent No. 5, April 7, 103 (1992) 284
- [153] D. L. Steabler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 292
- [154] R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai, T. M. Hayes, Phys. Rev. B, 35 (1987) 1316
- [155] D. V. Tsu, Ben Chao, S. R. Ovshinsky, S. Guha, J. Yang, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 1317
- [156] D. V. Tsu, S. Chao, S. R. Ovshinsky, S. J. Jones, J. Yang, S. Guha, R. Tsu, Phys. Rev. B, 63(12) (2001) 125338
- [157] P. Steinhardt, R Alben, R. Weaire, J. Non-Cryst. Solids, 15 (1974) 199
- [158] M. Popescu, Ph. D. Thesis, Bucharest (1975)
- [159] P. N. Keating, Phys. Rev., 145(2) (1966) 637
- [160] R. M. Martin, Phys. Rev. B, 1(10) (1970) 4005
- [161] F. W. Lytle, D. E. Sayers, A. K. Eikum, J. Non-Cryst. Solids, 13 (1973-1974) 69
- [162] M. Popescu, J. Optoelectron. Adv. Mater., 5(5) (2003) 1059
- [163] J. F. Graczyk, S. C. Moss, Proc. Intem. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridghe Mass., USAEC 1970, (1970) 658
- [164] R. Grigorovici, R. Manaila, Thin Solid Films 1 (1968) 343
- [165] M. Popescu, J. Non-Cryst. Solids, 192-193 (1995) 140
- [166] R. Grigorovici, P. Gartner, I. Corcotoi, J. Non-Cryst. Solids, 114 (1989) 256
- [167] J. Weissmuller, Nanostructured Materials, 4 (1993) 261
- [168] S. R. Elliott, Nature 354 (1991) 445
- [169] K. O. Jensen, P. S. Salmon, I. T. Penfold, P. G. Coleman, J. Non-Cryst. Solids, 170 (1994) 57
- [170] R. Grigorovici, J. Non-Cryst. Solids 35-36 (1980) 1167
- [171] I. Kaban, Th. Halm, W. Hoyer, J. Non-Cryst. Solids, 288 (2001) 96
- [172] P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids, 293-295 (2001) 146

- [173] Th. Halm, J. Nomssi Nzali, W. Hoyer, R. P. My, M. Bionducci, *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 (2001) 182
- [174] M. Popescu, *J. Non-Cryst. Solids*, 35-36 (1980) 549
- [175] M. Popescu, *J. Non-Cryst. Solids*, 75 (1985) 477
- [176] J. P. DeNeufville, H. K. Rockstadt, *in Amorphous and Liquid Semiconductors*, Taylor and Francis Ltd, London (1974)
- [177] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 153
- [178] M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 355
- [179] P. Boolchand, D. G. Georgiev, B. Goodman, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3 (2001) 703
- [180] P. Boolchand, D. G. Georgiev, M. Micoulaut, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4 (2002) 823
- [181] D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut, *Phys. Rev. B*, 62R (2000) 9228
- [182] Y. Wang, P. Boolchand, M. Micoulaut, *Europhys. Lett.*, 52 (2000) 633
- [183] P. Boolchand, W. Bresser, *Nature*, 410 (2001) 1070
- [184] D. G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut, K. Jackson, *Europhys. Lett.*, 62(1) (2003) 49
- [185] Y. Wang, T. Nakaokay, K. Murase, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3(3) (2001) 721
- [186] P. Boolchand, D. G. Georgiev, Tao Qu, Fei Wang, Liuchun Cat, Swapnajit Chakravarty, *C. R. de l'Academie des Sciences (Paris), Chimie* 5, 713 (2003).
- [187] M. Popescu, W. Hover, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4(4) (2002) 867
- [188] V. Lyubin, M. Klebanov, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3(2) (2001) 265
- [189] M. Popescu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3(2) (2001) 279
- [190] V. S. Minaev, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3(2) (2001) 233
- [191] M. Popescu, H. Bradaczek, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3(2) (2001) 249
- [192] R. C. Meckenzie: *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1., Academic Press, London, (1970)
- [193] E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, and N Brenner, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1233
- [194] B. Wunderlich, *Assignment of the Glass Transition*, ASTM STP 1249, 17, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1994)
- [195] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*, Wiley, New York (2005)
- [196] H. Cummins, *in Light scattering in Solids*, Flammarion Sciences, Paris (1971)
- [197] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York (2002)
- [198] R. Shuker, R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, 255 (1970) 222
- [199] W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 305

- [200] A. A. Vaipolin, E.A. Porai-Koshits, Fiz. Tverd. Teta (rus.), 5 (1963) 683
- [201] M. A. Popescu, *Non-crystalline chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
- [202] S. S. Flashen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Appl. Phys., 31 (1960) 219
- [203] S. S. Flashen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 450, 43 (1960) 274
- [204] Г. З. Виноградова: *Стеклообразование и фазы равновесия в халькогенидных системах*, Издательство Наука, Москва, (1984)
- [205] И. Д. Туряница, Б. М. Коперлес, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 9 (1973) 5 851
- [206] Štrbac G. R., Skuban F., Lukić S. R., Štrbac D. D., J. Optoelect. And Adv. Mat., 9(6) (2007) 1690
- [207] Štrbac G., Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, (2007)
- [208] Lasocka M., Mater. Sci. Eng., 23 (1976) 173
- [209] M. M. A Imran., D. Bhandari, N. S Saxena., Physica B, 293 (2001) 394
- [210] M. M. A Imran., D. Bhandari, N. S.Saxena, Mat. Sci. Eng., A292 (2000) 56
- [211] J. E Shelby., J. Non-Cryst. Solids, 34 (1979) 111
- [212] J. Colmenero, J. M. Barandiaran, J. Non-Cryst. Solids, 30 (1978) 263
- [213] J. A. Macmillan, J. Phys. Chem., 42 (1965) 3497
- [214] J. Šestak., Thermochim. Acta, 3 (1971) 150
- [215] J. Šestak, Phys. Chem. Glasses, 15 (1974) 137
- [216] F. Skuban, S. R. Lukić, D. M. Petrović, I. Guth, G. R. Štrbac, J. Optoelectron. Adv. Mater., 9(10) (2007) 3100
- [217] A. F. Kozmidis –Petrović, G. R. Štrbac, D. D. Štrbac, J. Non-cryst. Sol., 353 (2007) 2014
- [218] E. R. Shaaban, I. B. T. Tomash, J. Therm. Anal. Calorim., 105(1) (2011) 191
- [219] N. Mehta, R. S. Tiwari, A. Kumar, Mater. Res. Bull., 41 (2006) 1664
- [220] K. N'Dri, J. Sei, D. Houpouet-Boigny, G. Kra, J. C. Jumas, J. Applied Sci., 7(21) (2007) 3167
- [221] www.oceanoptics.com/technical/Centice.pdf
- [222] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlček, A. Sklenar, A. Stronski, J. Non-cryst. Sol., 227-230 (1998) 752
- [223] A. T. Ward, J. Phys. Chem., 72 (1968) 4133
- [224] G. S. Svechnikov, M. Ya. Valakh, V. P. Pinzenik, Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 36(5) (1982) 796
- [225] M. Giehler, Phys. Status solidi. B, 106 (1981) 193
- [226] M. Frumar, Z. Polak, Z Černošek, J. Non-Cryst. Solids, 256&257 (1999) 105

- [227] Mir. Vlček, K. Nejezchleb, T. Wagner, M. Frumar, Mil. Vlček, A. Vidourek, P. J. S. Ewen, Thin Solid Films, 317 (1998) 228
- [228] K. Petkov, B. Dinev, J. Mater. Sci., 29 (1994) 468.
- [229] R. Ston, Mir. Vlček, H. Jain, , J. Non-Crys. Sol., 326-327 (2003) 220
- [230] G. Lucovsky, T. L. Galeener, R. H. Geils, R. C. Keezer, Struc. Non-Cryst. Mater. 4 (1977) 127
- [231] M. Frumar, Z. Polak, M. Vlček, Z. Černošek, , J. Non-Crys. Sol., 213-214 (1997) 215
- [232] I. D. Turyanitsa, L. K. Vodop'yanova, V. M. Rubish, L. Yu. Kengelinskii, M. V. Dobosh, J. Appl. Spectr. 44(5) (1986) 501
- [233] C. Lin, Z. Li, L. Ying, Y. Xu, P. Zhang, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 5862
- [234] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, I. P. Culeac, M. S. Iovu, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 11061
- [235] Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi, Yogyo-Kyokai-Shi, 77 (1969) 328
- [236] L. Tichy, A. Triska, M. Frumar, H. Ticha, J. Non-Crys. Sol., 50 (1982) 371
- [237] K. White, R. L. Crane, J. Snide, J. Non-Crys. Sol., 103 (1988) 210
- [238] M. Kato, S. Onari, T. Arai, Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) 1382
- [239] E. Bychkov, G. Wortmann, J. Non-Crys. Sol., 159 (1993) 162
- [240] M. A. El Idrissi Raghni, P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, J. Non-Crys. Sol., 192-193 (1995) 191
- [241] J. M. Durand, P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, J. Non-Crys. Sol., 192-193 (1995) 364
- [242] G. Lucovsky, R. M. Martin, J. Non-Crys. Sol., 8 (1972) 185
- [243] L. Kaudelka, M. Pisářčík, J. Non-Crys. Sol., 64(1,2) (1984) 87
- [244] L. Kaudelka, M. Pisářčík, Solid-State. Commun., 41(1) (1982) 115
- [245] O. V. Khiminets, P. P. Puga, V. V. Khiminets, Zh. Prikl. Spektrosk., 17(12) (1978) 700
- [246] T. E. Hopkins, R. A. Pasternak, E. B. Gold, J. R. Herndon, J. Phys. Chem., 66(4) (1962) 733
- [247] A. Kikuchi, Y. Oka, E. Sawaguchi, J. Phzs. Soc. Jpn., 23(2) (1967) 337
- [248] S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. F. Petrović, J. Non-Crys. Sol., 241 (1998) 74
- [249] S. R. Lukić, F. Skuban, D. M. Petrović, L. Šidanin, Mater. Sci. Lett., 19 (2000) 139
- [250] F. Skuban, D. M. Petrović, S. R. Liukić, M. M. Garić, I. Guth, J. Therm. Anal. Cal., 59 (2000) 877
- [251] S. R. Lukić, D. M. Petrović, D. D. Štrbac, V. B. Petrović, F. Skuban, J. Therm. Anal. Cal., 82 (2005) 41
- [252] R. Loudon, J. Phys., 26 (1965) 677

- [253] C. A. Дембовский, Н. И Лужная, *Диаграмы состояния As-Se*, жнх, 9(3) (1969) 660
- [254] Z. U. Borisova, Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat. (rus.), 7, 10 (1971) 1720
- [255] Z. U. Borisova, Struktura i Svoistva *Nekristaliceskikh Poluprovodnikov* (rus.), Nauka, Leningrad, (1976)
- [256] L. Zhenhua, J. Non-Cryst. Solids, 127 (1991) 298
- [257] S. R Lukic, D. M. Petrovic, J. Optoelect. Adv., 1(4) (1999) 43
- [258] K. S. Liang, A. Bienenstock, C. W. Bates, Phys. Review B, 10, 4 (1974) 1528
- [259] М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Москва (1962)
- [260] I. Savan, I. I. Kojina, G. M. Orlova, H. Binder, Izv. Akad Nauk SSSR- Ser. Neorg. Mat. (rus.), 5, 3 (1969) 492
- [261] D.D. Thornberg, R.I. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids*, 17(1), (1975) 2
- [245] K. S. Liang, A. Bienenstock, C. W. Bates, *Phys. Rev. B*, 10(4), 1528 (1974)
- [246] M. Mitkova, P. Boolchand, J. Non-Cryst. Solids 240, 1 (1998)
- [264] M. Balakrishnan, M. N. Kozicki, C. Poweleit, S. Bhagat, T. L. Alford, M. Mitkova, J. Optoelect. And Adv. Mat., 9(10) (2007) 3241
- [265] Lukić S. R., Petrović D. M., Turyanitsa, Dobosh M. V., J. Therm. Analysis 52 (1998) 553
- [266] Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović A. F., Rosola J. J., J. Mater. Sci. Lett., 13 (1994) 1769
- [267] Kastner M., Phil. Mag. B, 37 (1978) 127
- [268] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, 73 (1985) 1
- [269] S. R. Lukić, D. M. Petrović, *Složeni amorfni halkogenidi*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2002)
- [270] S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. F. Petrović, S. J. Skuban, J. J. Rosola, I. I. Turyanitsa, Rev. Res. University of Novi Sad 22, 23 (1992/93) 31
- [271] S. Mahadevan, A. Giridhar, A. K. Singh, J. Non-Cryst. Solids, 88 (1986) 11
- [272] A. B. Abd El-Moiz, N. Afify, M. M. Hafiz, Physica B, 182 (1992) 33
- [273] G. C. Das, N. S. Platakis, M. B. Bever, J. Non-Cryst. Solids, 15 (1974) 30.
- [274] D. M. Petrović, M. V. Dobosh, V. V. Khiminets, S. R. Lukić, A. F. Petrović, S. M. Pogoreli, J. Therm. Anal., 36 (1990) 2375
- [275] M. L. F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3296
- [276] O. Kostadinova, A. Chrissanthopoulos, T. Petkova, P. Petkov, S.N. Yannopoulos, J. Solid State Chem., 184 (2011) 447
- [277] M. S. Iovu, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, P. Boolchand, M. Popescu, Chalcogenide Letters, Vol. 2, No. 3, (2005), p. 21 – 25

- [278] S. Onari, K. Matsuishi, T. Arai, J. Non-Cryst. Solids, 74, 1 (1985) 67
- [279] S. Mamedov, A. Bolotov, A. Kisliuk, L. Brinker, M. Soltwisch, M. Vlcek, A. Sklenar, Solid State Communications, 112, 10 (1999) 545
- [280] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chunnillall, Journal of Molecular Structure, 410-411, (1997) 267
- [281] Fei Lin, Guo-Qing Bian, Zhi-Xin Lei, Zhe-Jun Lu, Jie Dai, Solid State Sciences, 11, 5 (2009) 972
- [282] K. S. Liang, A. Bienenstock, C. W. Bates, Phys. Rev. B., 10, 4 (1974) 1528
- [283] J. Watchman, Molecular Structure of $(\text{AsSe})_{1-x}(\text{Ag}_2\text{Se})_x$ Solid Electrolyte Glasses, MSc: University of Cincinnati, 2009. Thesis Advisor and Committee Chair: Dr. P. Boolchand
- [284] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, Z. Anorg. Allg. Chem., 499 (1983) 7
- [285] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, Z. Naturforsch. 35b (1980) 1063
- [286] N. F. Mott, E. A. Devies, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press (1971)
- [287] D. Turnbull, Contemp. Physics 10 (1969) 473
- [288] J. Rasek, Some diffusion phenomena in crystalline and amorphous metals, Silesian University Press, Katowice (2000) (in Polish)
- [289] C. R. Kurkjain, J. Non-Cryst. Solids 3 (1970) 157
- [290] D. W. Collins, L. N. Mulay, J. Amer. Ceram. Soc, 54 (1971) 69
- [291] R. R. Bukrey, P. F. Kenealy, G. B. Beard, H. O. Hooper, Phys. Rev. B, 9 (1974) 1052
- [292] G. H. Frischat, G. Tomandl, Glastechn. Ber., 44 (1971) 173
- [293] A. A. Andreev, Z. U. Borisova, E. A. Bichkov, Yu. G. Vlasov, J. Non-Cryst. Solids 35/36 (1980) 901
- [294] Z. G. Ivanova, V. S. Vassilev, J. Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 1347
- [295] I. Watanabe, M. Kawauchi, T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., 18 (1979) 453
- [296] R.R. Chianelli, M.B. Dines, Inorg. Chem., 17, 2758 (1978).
- [297] I. O. Gut, S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. Kikineši, 42 ETRAN, Vrnjačka Banja (1998) 348
- [298] I. O. Gut, Y. Tveryanovich, D. M. Petrović, 43 ETRAN, Zlatibor (1999) 240
- [299] I. Gut, Doktorska disertacija, Univeritet u Novom Sadu (2001)
- [300] D. Petrović, I. Gut, S. Lukić, M. Garić, Mat. Sci. Forum, 321-324 (1999) 531
- [301] I. O. Gut, S. R. Lukić, J. Optoelectr. And Adv. Mat., 3(4) (2001) 903
- [302] I. Gut, S. Lukić, M. Stojanović, 45. ETRAN, Bukovička Banja (2001) 295
- [303] I. Gut, Y. Tveryanovich, F. Skuban, G. Šrbac, 5. BPU, Vrnjačka Banja (2003) 25

- [304] I. O. Gut, D. M. Petrović, M. Šiljegović, S. R. Lukić, J. Optoel. And Adv. Mat 9(6) (2007) 1694
- [305] I. O. Gut, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. Optoel. And Adv. Mat., 10(12) (2008) 3198
- [306] L. Ding, D. Zhao, H. Jain, Y. Xu, S. Wang G. Chen, J. Am. Ceram. Soc, 93 (2010) 2915
- [307] Z. Xu, G. Zang, W. Wang, H. Zeng, X. Zhang, G. Chen, , J. Am. Ceram. Soc, 91 (2008) 902
- [308] M. Ya. Valakh, Ya. Veshka, G. S. Svechnikov, Ya. P. Kutsenko, Phys. Status Solid (b), 99 (1980) 145
- [309] A. Boughriet, B. Ouddane, C. Cordier, J. Laureyns, J. Chem. Soc., Faraday T rans., 94 (1998) 3677
- [310] H. D. Lutz, B. Muller, Phys. Chem. Miner. 18 (1991) 265
- [311] T. P. Mernagh, A. G. Trudu, Chem. Geol., 103 (1993) 113

Goran Štrbac
-kratka biografija-



Rođen je u Novom Sadu 17. 02. 1977. godine, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju, prirodno-matematički smer. Diplomirao je na Departmanu za Fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, 2002. godine, smer diplomirani fizičar, na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, sa radom na temu: „Uticaj zamene atoma sumpora selenom na stabilnost stakala iz sistema Ge-As-(S, Se)-I”. Prosečna ocena na osnovnim studijama je iznosila 9.35.

Zaposlen je, od oktobra 2002. godine, na određeno vreme u osnovnoj školi „Jovan Jovanović Zmaj” u Sremskoj Kamenici kao nastavnik fizike.

Magistarske studije upisao je školske 2002/2003. godine na odseku – fizika materijala, a 2003. godine je izabran u zvanje istraživača pripravnika i zaposlen je na Departmanu za Fiziku, Prirodno-matematičkog fakultetu u Novom Sadu počevši od 27. marta 2003. Magistarski rad, pod nazivom: „Tehnologija dobijanja i karakterizacija nekristalnih poluprovodnika iz sistema Sb(As)-S-I”, odbranio je 03. maja 2007. godine i stekao akademsko zvanje magistra fizičkih nauka. Izabran u zvanje istraživača saradnika 2007. godine. Naučno-istraživačka delatnost prevashodno je vezana za klasu amorfnih i nanostrukturnih halkogenida. Učestvovao je i učestvuje u realizaciji više naučnih projekata: projekat MNTR: „Amorfni i nanostrukturni halkogenidi i keramike”, projekat PIV: „Tehnologija dobijanja i karakterizacija neuređenih poluprovodnika”, projekta MNTR „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala” iz oblasti osnovnih istraživanja i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja kao i IPA projekta prekogranične saradnje „Bile Acid Nanosystems as Molecule Carriers in Pharmaceutical Applications”.

Koautor je 12 radova u međunarodnim časopisima, 3 rada u domaćim časopisima, 19 saopštenja na međunarodnim i 8 na domaćim skupovima.

Novi Sad, 28.02.2013.

Goran Štrbac

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): doktorat

VR

Ime i prezime autora: Goran Štrbac

AU

Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor

MN

Naslov rada: Karakterizacija termoindukovanih procesa i strukturne jedinice u nekim halkogenidnim staklima

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srp. / eng

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2013.

GO

Izdavač: autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Balzakova 3

MA

Fizički opis rada: (9 poglavlja / 194 stranica / 310 literaturnih citata/ 29 tabela/ 44 slike / 103 grafikona)

FO

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica, ključne reči: Halkogenidna stakla, diferencijalno skenirajuća kalorimetrija, Ramanova spektroskopija, kristalizaciona kinetika, termička stabilnost

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena: Ova teza je realizovana u okviru projekata MNTR „Fizika amorfnih i nanostruktturnih materijala” (ON171022) iz oblasti osnovnih istraživanja i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” (III 45020) iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja

VN

Izvod: Predmet istraživanja u okviru doktorske teze je uticaj prisustva metala ili metaloida u amorfnim sistemima As-S(Se)-I na termoindukovane procese i strukturne jedinice u njihovoj mreži. Pokazano je da, u zavisnosti od halkogenidnog sistema, različiti primesni atomi različito reaguju i ugrađuju se u matricu stakla formiranjem različitih strukturnih jedinica. U tom smislu, izabrani su binarni i kvazibinarni preseci klasičnih halkogenidnih sastava i ispitivan je, s jedne strane, uticaj izmene srodnih hemijskih elemenata (As-Sb), a s druge, uvođenje Cu i Fe u amorfnu matricu na ispitivana svojstva. Zamena As i Sb vršena je u okviru sistema $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$. Bakar je uvođen u amorfnu matricu As_2Se_3 , tako da su analizirane promene ispitivanih osobina sa promenom sastava stakla iz sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$. Ponašanje atoma Fe ispitivano je u okviru sistema $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$. DSC merenjima pri različitim brzinama zagrevanja izvršena je kvalitativna i kvantitativna karakterizacija termoindukovanih procesa u smislu određivanja temperatura na kojima se ovi procesi odvijaju, odgovarajućih promena specifičnog toplotnog kapaciteta pri razmekšavanju, mehanizma kristalizacije i kristalnog rasta, vrednosti Avramijevog parametra, vrednosti parametara termičke stabilnosti i energetski efekti svih procesa, detekcija prisutnih strukturnih jedinica. Ramanova spektroskopija potvrdila je prisustvo detektovanih

strukturnih jedinica i promene u strukturi i na taj način dopunila rezultate termičkih merenja. U krajnjoj instanci određeno je kako uvođenje prelaznog metala ili metaloida utiče na tok i vrstu faznih transformacija u staklu, kakvi mehanizmi ugradivanja primesnih atoma u amorfnu matricu postoje i kako je taj mehanizam uslovljen prirodom primesnih atoma i same matrice.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 21.12.2012.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status)

KO

Predsednik: dr Radmila Marinković-Nedučin, profesor emeritus
Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Miroslav Dramićanin, naučni savetnik, redovni profesor
Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Fizički fakultet, Univerzitet
u Beogradu

Član: dr Imre Gut, vanredni profesor
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Fedor Skuban, docent
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**UNIVERDITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph documentation

DT

Type of record: Textual printed material

TR

Contents code:

CC

Author: Goran Šrbac

AU

Mentor: Dr. Svetlana Lukić-Petrović, Full Professor

MN

Title: Characterization of thermally induced processe and structural units in some chalcogenide glasses

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: 2013.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publication place: Novi Sad, Balzakova 3

PP

Physical description: (9 chapters / 194 pages / 310 literature / 29 tables / 44 pictures / 103 graphs)

PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Physics of Condensed Matter

SD

Subject, Key words: Chalcogenide glasses, Differential scanning calorimetry, diferencial scaning calorimetry, Raman spectroscopy, crystallization kinetics, thermal stability

SKW

UC

Holding data:

HD

Note: This work was supported by the Serbian Ministry, within projects “Physics of amorphous and nanostructural materials” (ON171022) and “Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion” (III45020)

N

Abstract: Subject of research in the doctoral thesis is the effect of the metal or metalloid in As-S (Se)-I amorphous systems onto thermally induced processes and the structural units in their network. It is shown that, depending on the chalcogenide system, different admixtures atoms react differently and are embedded in a glass matrix by formation of different structural units. In this regard, binary and quasi-binary sections of classical chalcogenide compositions are chosen and investigated, on the one hand, the impact of substitution of similar chemical elements (As-Sb), and on the other hand, the introduction of Cu and Fe in the amorphous matrix of the investigated properties. As and Sb substitution is performed within the $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$ system. Copper is introduced into an As_2Se_3 amorphous matrix, so that the investigated properties are analyzed depending on the composition changes in the system $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$. The behavior of Fe atoms is studied in the $Fe_x[(Sb_2S_3)_{0.75}(SbI_3)_{0.25}]_{100-x}$ system. DSC measurements at different heating rates are used to performed qualitative and quantitative characterization of thermally induced process in terms of determining the temperatures at which these processes take place, corresponding changes of the specific heat capacity at the glass transition, crystallization mechanism and crystal growth, value of the Avrami parameter, the values of thermal stability parameter

and energy effects of all processes, the detection of structural units present. Raman spectroscopy confirmed the presence of detected structural units and changes in the structure and thus complemented the results of thermal measurements. Finally, it is determined that the introduction of transition metals or metalloids influence the course of the phase transformation in the glass, the mechanisms of incorporation of doping atoms in the amorphous matrix and that there is a mechanism that depends on the nature of the doping atoms and the matrix.

AB

Accepted on Scientific Board on: 21.12.2012.

AS

Defended:

DE

Thesis Defend Board:

DB

president: Dr. Radmila Marinković-Nedučin, Professor Emeritus
University of Novi Sad

member: Dr. Svetlana Lukić-Petrović, Full Professor
Faculty of Sciences, University of Novi Sad

member: Dr. Miroslav Dramićanin, Research Fellow, Full Professor
“Vinča” Institute of Nuclear Sciences, Faculty of Physics,
University of Belgrade

member: Dr. Imre Gut, Associate Professor
Faculty of Sciences, University of Novi Sad

member: Dr. Fedor Skuban, Docent
Faculty of Sciences, University of Novi Sad