



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Master rad

Kinetika procesa razmekšavanja halkogenidnih stakala iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$

Autor:

Jelena Petrović

Mentor:

dr Goran Štrbac

Novi Sad, 2016

Sve što sam postigla dugujem mojim roditeljima...

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Goranu Štrbcu na velikoj pomoći tokom izrade master rada.

Sadržaj

Sadržaj.....	3
1. Uvod	4
2. Halkogenidna stakla	5
2.1 Priroda stakala	5
2.2 Staklo-prelaz	6
2.3 Staklo i pojam krhkosti.....	12
2.4 Halkogenidna stakla sa srebrom	13
3. Izokonverzioni princip.....	15
3.1 Kinetika procesa i izokonverzioni princip.....	15
3.2 Promenljivost aktivacione energije.....	18
3.3 Moderni izokonverzioni metod.....	19
3.4 Staklo-prelaz i izokonverzioni pristup	22
4. DSC metoda.....	26
5. Rezultati	28
5.1 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. %.....	28
5.2 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. %.....	36
5.3 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. %.....	41
5.5 Poređenje vrednosti aktivacione energije i parametra krhkosti za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$, za $x = 0, 0.5 \text{ i } 3$ at. %.....	45
6. Zaključak.....	50
7. Literatura.....	52

1. Uvod

Jedna od osnovnih termičkih karakteristika halkogenidnih stakala je proces staklo-prelaza (razmekšavanje). Potpuna karakterizacija ovog procesa značajna je kako sa praktične, tako i sa fundamentalne tačke gledišta.

Cilj ovog rada je određivanje aktivacione energije u procesu razmekšavanja halkogenidnih stakala iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$. Ovaj rad predstavlja deo istraživanja koja se rade u okviru projektnih zadataka na departmanu za fiziku u Novom Sadu [1, 2]. U ovom radu će, osim uzoraka koji ne sadrže srebro, biti analizirani i uzorci iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ sa koncentracijom srebra $x = 0 \text{ at. \%}$, $x = 0.5 \text{ at. \%}$ i $x = 3 \text{ at. \%}$.

Posebna pažnja će biti posvećena promeni aktivacione energije tokom procesa razmekšavanja i zavisnosti te promene od koncentracije srebra u sistemu. Ovi rezultati trebalo bi da pruže uvid u strukturne promene nastale uvođenjem srebra u standardnu amorfnu matricu koju čine As, S i Se. Takođe, same vrednosti temperature razmekšavanja pokazaće i moguće granice primenjivosti novosintetisanih stakala. Potrebno je napomenuti da su u ovom radu ispitivani novosintetisani uzorci [1, 2] u Centru za materijale na Departmanu za fiziku u Novom Sadu.

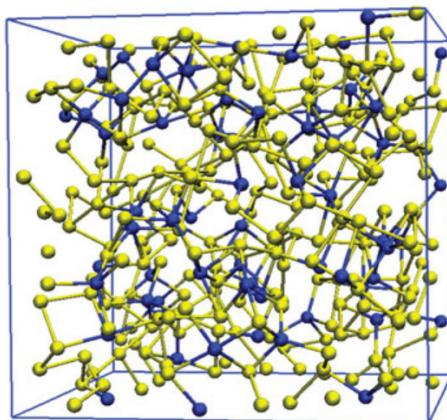
Intermolekularne interakcije u sistemu se menjaju sa temperaturom tokom staklo prelaza i utiču na varijaciju aktivacione energije [3]. Prisustvo više stepena transformacije tokom staklo-prelaza je razlog zašto je eksperimentalno dobijena aktivaciona energija za ovaj proces varijabilna. Variabilna aktivaciona energija se može objasniti kao skup aktivacionih energija svakog pojedinačnog stepena transformacije tokom staklo-prelaza. Poznavanje promene aktivacione energije sa temperaturom omogućava razumevanje mehanizma i kinetike procesa staklo-prelaza.

Na osnovu endoternog pika, dobijenog korišćenjem DSC (Differential Scanning Calorimetry) metode i primenom izokonverzionog modela moguće je odrediti promenu aktivacione energije tokom procesa razmekšavanja. Pored izokonverzionog modela, u ovom radu će biti korišćen i klasični pristup određivanja vrednosti aktivacione energije pri određenim vrednostima temperature razmekšavanja. Energije aktivacije, dobijene klasičnim modelima, biće korišćene za određivanje parametra krhkosti. Parametar krhkosti karakteriše meru otpora strukture na termički indukovane lomove.

2. Halkogenidna stakla

2.1 Priroda stakala

Materijali neuređene strukture se odlikuju strukturnim jedinicama koje su dezorjentisane i međusobno haotično raspoređene, međutim potrebno je napomenuti da kod amorfnih materijala postoji uređenost u prvoj koordinacionoj sferi (slika 1). Uobičajno je da se materijali neuređene strukture koji se dobijaju u masivnoj formi nazivaju stakla. Halkogenidna stakla predstavljaju stakla u čiji sastav ulaze sulfidi, selenidi i teluridi elemenata četvrte ili pete grupe Periodnog sistema. Zajedno sa njima u sastav ove grupe materijala u određenim količinama mogu ulaziti praktično svi poznati elementi. Za halkogenide je karakteristična visoka hemijska stabilnost u odnosu na vodu, vazduh i različite agresivne sredine (nešto smanjena stabilnost u odnosu na baze), električna provodljivost poluprovodničkog tipa, detektovan je prekidački efekat povezan sa efektom pamćenja, postojanje termoelektromotorne sile, fotoprovodljivost, visoke vrednosti indeksa prelamanja i visoka transparencija u vidljivoj i infracrvenoj oblasti i izmena optičkih karakteristika pod dejstvom svetlosti [4]. Sve ovo ukazuje da se radi o klasi materijala veoma interesantnoj kada je reč o aplikativnim mogućnostima. Ova tvrdnja još više dobija na značaju ako se uzme u obzir da se dodavanjem primesa i promenom uslova sinteze može uticati na ove fizičke efekte i vrednosti odgovarajućih parametara.



Slika 1: Simulacija modela amorfognog $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ [5]

Kod halkogenida, na osnovu eksperimenata, ustanovljeno je da se Fermijev nivo nalazi u blizini sredine pukotine po pokretljivosti, i da poseduju sopstvenu provodnost. Eksperimentalno je pokazano da najveću sposobnost za formiranje halkogenidnog stakla imaju elementi IV i V grupe jedne iste periode ili u susednim periodama. Pri interakciji ovih elemenata udeo jonske veze koja se po svojoj prirodi protivi procesu ostaklavanja je minimalan. Sa povećanjem broja komponenti povećava se i sposobnost formiranja stakla, pošto se time povećava mogućnost obrazovanja različitih strukturnih jedinica [4].

Nastanak stakla je proces postepenog prelaska pothlađene tečnosti u staklasto stanje, pri režimu hlađenja takvom da se konstituentima ne ostavlja dovoljno vremena da se urede u kristalnu strukturu. Temperatura ostakljavanja (ili temperatura razmekšavanja) je za konkretnu supstancu zavisna od brzine promene temperature pri naglom hlađenju rastopa. Budući da je unutrašnja energija stakla uvek veća od unutrašnje energije kristalnog analoga, staklasto stanje je metastabilno i ima tendenciju ka samokristalizaciji.

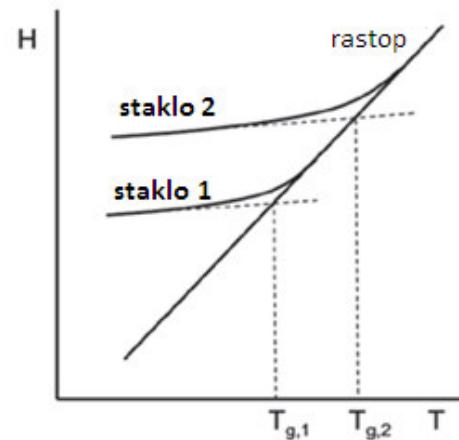
Temperatura razmekšavanja T_g i temperatura transformacije u tečnu fazu T_b su najbitnije termičke karakteristike stakla. Ispod temperature razmekšavanja staklo dobija krtost i njoj odgovara viskoznost 10^{12} Pa s [6]. Temperatura transformacije je temperatura iznad koje se u staklu počinju javljati svojstva tipična za tečno stanje i njoj odgovara viskoznost 10^8 Pa s [6]. Razlika između ovih temperatura je određena hemijskom prirodom i sastavom stakla i za različita stakla ona varira [4].

2.2 Staklo-prelaz

Poznavajući strukturne karakteristike i način dobijanja stakala može se zaključiti da je njihovo ponašanje pri različitim termičkim tretmanima suštinsko za razumevanje njihove prirode. Pri zagrevanju stakla postepeno prelaze iz čvrstog preko viskozno-plastičnog u kapljично-tečno stanje. Ovaj fazni prelaz određuje mogućnosti primene ovih materijala u različitim temperaturnim intervalima i pri rezličitim termičkim tretmanima. Razmekšavanje je pojava koja se primećuje kod svih nekristalnih materijala kod kojih postoji dovoljno veliki stepen molekulske neuređenosti u bar jednom pravcu.

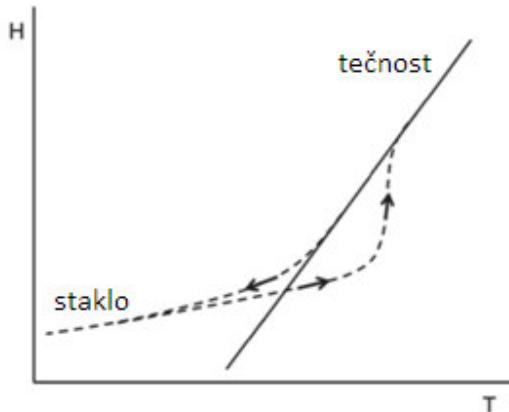
Formiranje stakla se odvija u pothlađenoj tečnosti. Kako je već rečeno, tečnost (rastop) se hlađi velikom brzinom, tako da sistem nema na raspolaganju dodovljno vremena za proces kristalizacije, odnosno za uspostavljanje pravilnog rasporeda konstituenata kojem bi odgovarao minimum unutrašnje energije. Praktično se očuvava izotropnost karakteristična za tečnu fazu. U principu, bilo koji rastop može formirati staklo pri dovoljno velikoj brzini hlađenja [3]. U sistemima koji sporo kristališu, kao što su rastopi nekih polimera, staklo se može formirati pri hlađenju brzinom od nekoliko desetina Kelvina po minuti. Za sisteme koji jako brzo kristališu, kao što je voda, potrebna je brzina hlađenja od nekoliko miliona Kelvina u sekundi da bi se dobilo staklo. Dakle, osnovni razlog formiranja stakla je smanjenje pokretljivosti molekula (konstituenata) tečnosti.

Brzim hlađenjem izbegava se formiranje kristalnih klica, kao i njihov rast što bi dovelo do uspostavljanja kristalnog stanja. Pokretljivost molekula (konstituenata) opada sa povećanjem brzine hlađenja rastopa koji formira staklo u oblasti očvršćavanja. Pri određenoj vrednosti temperature pokretljivost molekula tečnosti postaje nedovoljna za dalje postizanje ravnotežne strukture tečnosti, pa tada pothlađena tečnost postaje staklo [3]. Ova temperatura se naziva temperaturom staklo-prelaza (ili temperaturom razmekšavanja), T_g . Budući da je staklo neravnotežni sistem, njegova T_g karakteriše prelaz između pothlađene tečnosti i specifične staklaste



Slika 2: Grafik zavisnosti promene entalpije sa temperaturom dva stakla (staklo 1, staklo 2) i rastop. Staklo 1 se formira pri manjoj brzini hlađenja u odnosu na staklo 2 i zbog toga poseduje nižu vrednost temperature staklo-prelaza. [3]

strukture koja naročito zavisi od brzine hlađenja pri sintezi stakla, ali i od celokupne termičke istorije stakla. Slika 2 predstavlja promenu temperaturne zavisnosti entalpije za rastop i dva stakla formirana pri različitim brzinama hlađenja. Jasno je da što je veća brzina hlađenja rastopa pri sintezi stakla, pre će doći do formiranja staklo-faze. Zbog toga, brže hlađenje dovodi do formiranja jako neravnotežnih stakala koja poseduju višu vrednost temperature staklo-prelaza [3].

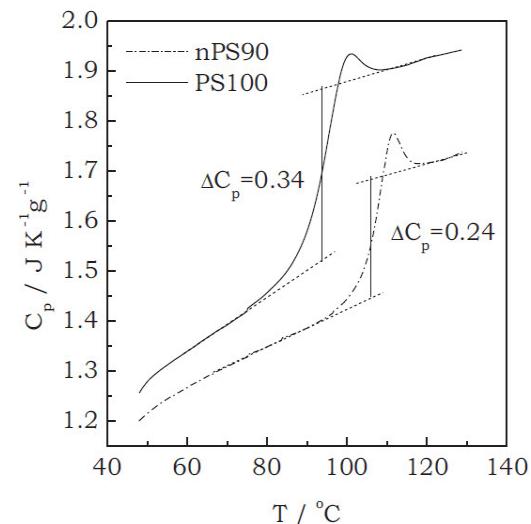


Slika 3: Razlike u temperaturnoj zavisnosti entalpije pri zagrevanju i hlađenju [3]

Pri zagrevanju stakla, ono ne ispoljava zavisnost promene entalpije sa temperaturom kao što je to slučaj pri hlađenju rastopa (slika 3). Pri istoj vrednosti temperature, vrednost entalpije je manja u procesu zagrevanja stakla, nego pri hlađenju rastopa, jer dolazi do kontinualne relaksacije stakla ka pothlađenoj tečnosti [3]. Još jedna značajna karakteristika staklo-prelaza, uočena pri zagrevanju stakla, je pojava pika pregrevanja (kriva koja predstavlja zavisnost entalpije pri zagrevanju stakla preseca pravu koja predstavlja zavisnost entalpije tečnosti od temperature i dolazi do odstupanja pri

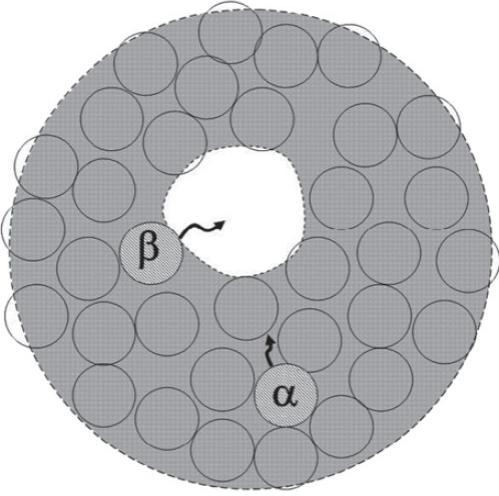
nižim vrednostima temperature. Pri višim vrednostima temperature ova kriva se poklapa sa pravom koja opisuje promenu entalpije tečnosti sa temperaturom). Pri dostizanju ravnotežne linije koja predstavlja tečno stanje, staklo ne prelazi odmah u tečno stanje. Razlog ovome leži u činjenici da je molekulska pokretljivost u staklu jako spora i nedovoljna za momentalni prelaz stakla u tečno stanje. Zbog toga staklasto stanje opstaje do momenta kada povećanje temperature doveđe do povećanja pokretljivosti molekula u tolikoj meri da staklo može brzo preći u tečno stanje [3]. Za staklo formirano pri određenoj brzini hlađenja, primena bržeg zagrevanja rezultuje u naglom odstupanju vrednosti entalpije od prave koja predstavlja zavisnost entalpije od temperature za tečnost, odnosno do pojave većeg pika pregrevanja. Promena entalpije pri ponovnom zagrevanju stakla se približava promeni entalpije pri hlađenju ukoliko se brzina zagrevanja stakla približava brzini hlađenja.

Grafik na slici 3 pomaže u razumevanju DSC merenja pri zagrevanju i hlađenju. Toplotni protok povezan sa staklo-prelazom potiče od promene topotnog kapaciteta između vrednosti koje odgovaraju tečnom i staklastom stanju. Na slići 4 prikazan je primer promene topotnog kapaciteta pri



Slika 4: Promena topotnog kapaciteta tokom staklo-prelaza u PS100 i nPS90 nanokompozitu pri zagrevanju brzinom 10°C/min [7]

staklo-prelazu nanokompozita [7]. Staklo, dobijeno naglim hlađenjem rastopa, poseduje heterogenu strukturu koju odlikuju fluktoacije gustine (slika 5). Oblasti manje gustine formiraju ostrva pokretljivosti unutar strukture stakla [8]. Kao rezultat, molekuli staklo faze nalaze se u različitim okruženjima. Molekuli koji se nalaze u neuređenom gustom stanju mogu da učestvuju samo u kooperativnom kretanju (zajedno sa najbližim susedima).



Slika 5: Šematski prikaz pokretljivosti molekula u staklu. Oznake α i β se odnose na molekule uključene u kooperativno i nekooperativno kretanje. Unutrašnja bela oblast predstavlja ostrvo pokretljivosti [3]

procesa u zavisnosti od temperature ili stepena relaksacije. Budući da se kooperativna i nekooperativna kretanja dešavaju paralelno, na bilo kojoj temperaturi, kinetika relaksacije je određena bržim procesom (odnosno procesom sa najkraćim relaksacionim vremenom τ). Kooperativno i nekooperativno kretanje odlikuju se različitim temperaturnim zavisnostima relaksacionog vremena. Nekooperativno kretanje, kao što je β -relaksacija, pokorava se Arrheniusovoj jednačini [3]:

$$\tau = C e^{E/RT} \quad (1)$$

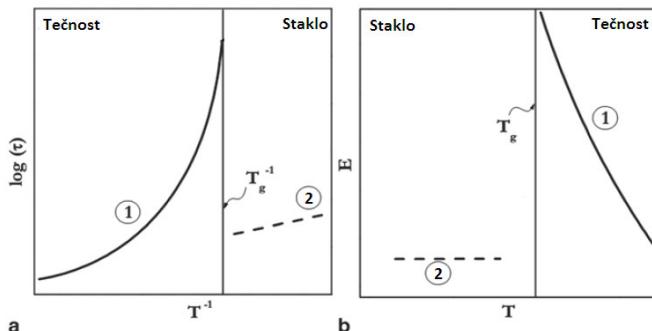
gde je C temperaturno nezavisani predeksponecijalni faktor, E aktivaciona energija i R univerzalna gasna konstanta. Temperaturna zavisnost kooperativnog kretanja, α -relaksacija, može se predstaviti Vogel-Tamman-Fulcherovom (VTF) jednačinom:

$$\tau = B e^{A/(T-T_0)} \quad (2)$$

gde je B temperaturno nezavisani predeksponecijalni faktor, A je konstanta, T_0 je referentna temperatura (obično mnogo manja od T_g). Aktivaciona energija u slučaju kooperativnog kretanja se može izraziti kao:

$$E = R \left[\frac{AT^2}{(T - T_0)^2} \right] \quad (3)$$

Funkcija koja predstavlja ne-Arrheniusov tip temperaturne zavisnosti (VTF zavisnost, jednačina (2)) doživljava prelom u blizini T_g , ispod koje se ispoljava Arrheniusova zavisnost (slika 6). Promena tipa temperaturne zavisnosti u blizini T_g ima značajan uticaj na potrebu za određivanjem aktivacione energije. Iznad T_g , prelaz od stakla ka tečnoj fazi treba da se odlikuje velikim vrednostima aktivacione energije koje opadaju sa porastom temperature. Međutim, kada



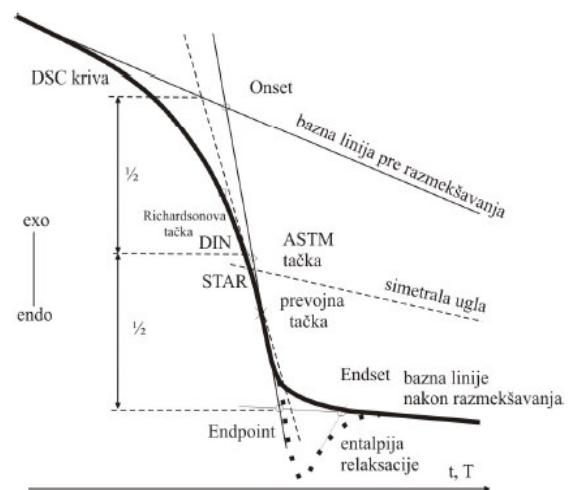
Slika 6: Šematski prikaz temperaturne zavisnosti relaksacionog vremena (a) i aktivacione energije (b). Kriva 1 predstavlja α -relaksaciju, dok kriva 2 predstavlja β -relaksaciju [3]

zapremine), električna provodljivost σ , konfiguraciona skokovite izmene zapažaju kod veličina koje su proporcionalne II izvodu termodinamičkih osobina, tj. Gibbsove energije G : termički koeficijent linearne širenja α , specifična toplota c_p (topljeni kapacitet), izotermска stišljivost κ_T [9, 10]. 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 [11].

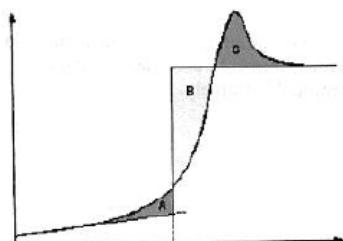
Kod sistema koji su skloni obrazovanju stakla, a koje karakteriše izražena dominacija prostorno usmerenih kovalentnih veza (u takve sisteme spadaju halkogenidna stakla), prilikom zagrevanja, na temperaturi razmekšavanja dolazi do makroskopskih promena u mreži. Ovo je povezano sa slabljenjem kohezije između gradivnih elemenata i naglim opadanjem viskoznosti. U strukturi stakla postoje različite strukturne jedinice sa različitim jačinama veza između konstituenata. Koheziona energija je proporcionalna energiji prisutnih veza u materijalu. Efekat razmekšavanja je određen interakcijom između konstituenata, pa se analizom procesa razmekšavanja mogu uočiti strukturne razlike koje postoje između različitih uzoraka, kao i promene nastale u jednom uzorku.

Kako je već rečeno, osnovni parametar kojim se opisuje proces razmekšavanja je temperatura razmekšavanja T_g . Ukoliko je potrebno odrediti ovu temperaturu sa DSC (diferencijalno skenirajuća kalorimetrija) snimka, može se koristiti više različitih metoda pri čemu se dobijaju različiti rezultati. Za temperaturu razmekšavanja se najčešće uzimaju vrednosti temperature koje odgovaraju sledećim tačkama koje su prikazane na slici 7:

1. **Onset tačka** se definiše kao tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja.
2. **Bisektor tačka** (STAR tačka) koja se definiše kao tačka preseka merne krive i simetrale ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja.
3. **Tačka prevoja**
4. **Endset tačka** je presečna tačka bazne linije merne krive nakon procesa razmekšavanja i tangente povučene kroz prevojnu tačku merne krive koja odgovara entalpiji relaksacije.
5. **Endpoint tačka** se definiše kao tačka preseka bazne linije nakon razmekšavanja i tangente povučene na mernu krivu u tački prevoja.
6. **ASTM tačka** se nalazi na sredini odsečka tangente povučene kroz prevojnu tačku merne krive između ekstrapolisanih delova merne krive pre i nakon razmekšavanja.
7. **DIN tačka** se nalazi na mernoj krivoj i na jednakom je vertikalnom rastojanju od ekstrapoliranih delova merne krive pre i nakon razmekšavanja.
8. **Ričardsonova tačka** se definiše kao tačka koja odgovara preseku merne krive i vertikale postavljene tako da važi jednakost površina A+C=B (slika 8) [12].



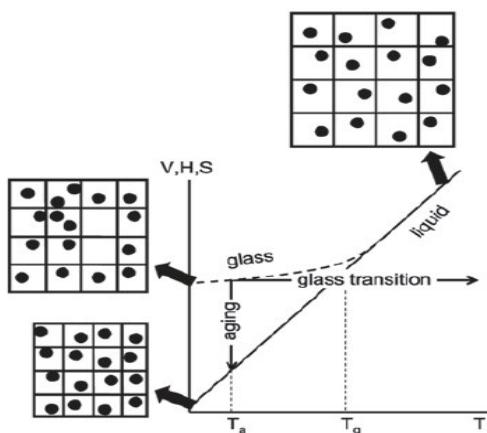
Slika 7: Različiti pristupi određivanju temperature razmekšavanja [12]



Slika 8: Određivanje Ričardsonove tačke [12]

Temperatura staklo-prelaza nije samo svojstvo materijala, već zavisi od mnogih parametara, kao što su recimo izbor eksperimentalne metode, brzina grejanja stakla, izlaganje materijala različitim fizičkim uticajima... Ako se uzme u obzir i termička predistorija materijala, broj faktora koji utiče na T_g postaje još veći, što predstavlja razlog različitim rezultatima za isti materijal, koji se mogu naći u literaturi. Najčešće korišćena metoda za određivanje temperature razmekšavanja je DSC, iako krive dobijene ovom metodom pokazuju samo relativno male promene prilikom razmekšavaja materijala, osetljivost je dovoljno velika i preparacija uzorka je laka.

Relaksacija strukture na temperaturama ispod T_g naziva se fizičkim starenjem. Proces fizičkog starenja stakla praćen je promenama mehaničkih, dielektričnih, magnetnih i optičkih osobina. Termodinamički posmatrano, ovaj proces karakteriše smanjivanje entalpije, entropije i zapremine (slika 9) [3]. Dakle, fizičko starenje je egzotermni proces kada staklo postaje



Slika 9: Promene pri starenju stakla [1]

nakon nekoliko desetina godina [13, 14, 15].

Interesantan primer [13, 14] predstavljaju podaci o starenju staklenih termometara koje je svojevremeno koristio fizičar James Joule. On je redovno kalibrirao svoje termometre i zapazio da se nulta tačka vremenom pomera, odnosno povećava pomerivši se ukupno za 0.91 F u toku 23 godine. Ovo pomeranje nulte tačke predstavlja posledicu smanjivanja zapremine usled fizičkog starenja stakla.

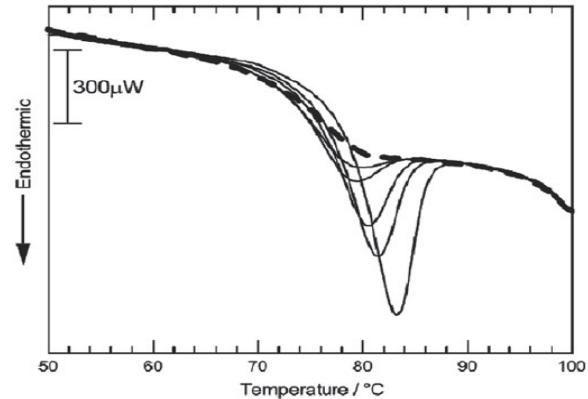
Kinetika procesa fizičkog starenja stakla se izučava na osnovu merenja ili entalpije ili zapremine staklastog uzorka [3]. Količina oslobođene topote za vreme procesa starenja suviše je mala da bi se direktno posmatrala DSC uređajem, pa se merenja vrše diskretno, odnosno u koracima [3]. Izgubljena entalpija pri starenju može se povratiti zagrevanjem ostarelog staklastog uzorka u temperaturnom intervalu staklo-prelaza [3]. Starenjem staklo postaje gušća i strukturno uređenija sredina sa smanjenom molekularnom pokretljivošću i većim relaksacionim vremenom. Kada staklo kod koga je došlo do procesa starenja pređe ravnotežnu liniju tečnog stanja, njemu je potrebno više vremena da povrati strukturu tečnosti, nego staklu kod koga se starenje ne opaža.

Na slici 10 [16] je prikazano nekoliko DSC snimaka staklo-prelaza uzorka istog sastava ali različite starosti. Veličina pik proporcionalna je entalpiji izgubljenoj u procesu starenja. Ukoliko je pik veći, utoliko je uzorak stariji. Temperatura na kojoj se nalazi pik, i entalpija povraćena zagrevanjem uzorka povećavaju se sa vremenom starenja t_a [3].

Na slici 10 DCS kriva neostarelog stakla je prikazana isprekidano da bi se

strukturno uređenje i zapremina mu se smanjuje [3]. Proučavanje kinetike fizičkog starenja stakla je od velikog značaja, jer omogućava određivanje vremenskog intervala tokom koga je staklo upotrebljivo na radnoj temperaturi. Upotrebljiva stabilnost stakla se povećava sa povećanjem razlike između temperature staklo-prelaza i radne temperature.

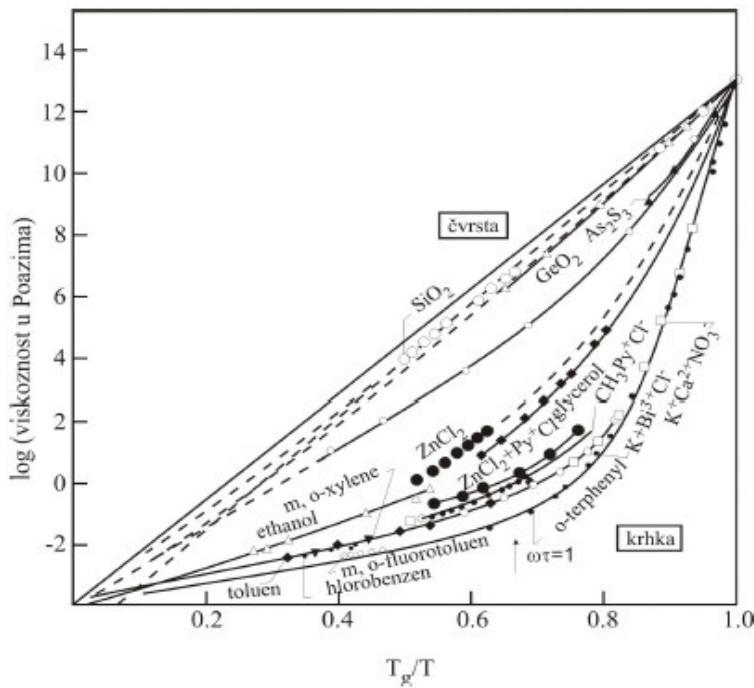
Kao primer se često uzima silikatno staklo koje se koristi na temperaturama oko 500°C manjim od temperature staklo-prelaza. Međutim, čak i kod silikatnih stakala mogu se detektovati znaci starenja

Slika 10: DSC krive pri zagrevanju brzinom $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nakon starenja na 64°C za vreme 34, 64, 305, 725 i 3963 minuta (pone linije respektivno od manjeg ka većem piku) [16]

moglo vršiti poređenje u odnosu na krive uzoraka stakala kod kojih je došlo do starenja. Povećanje pika odgovara povećanju starosti uzorka. Dakle, uzorak je pri starenju izgubio određenu entalpiju, koja mu se vraća zagrevanjem. Veličina ove entalpije se procenjuje na osnovu pika na DSC krivoj. Entalpija usled starenja se može proceniti iz razlike integrala DSC krivih za ostarela stakla i neostareli uzorak [17].

2.3 Staklo i pojam krhkosti

Pojam krhkosti, koji je uveo Angell [18], se najčešće proučava analizom logaritma viskoznosti $\log \eta$ u funkciji temperature u oblasti staklo-prelaza (slika 11). Krhkost predstavlja meru otpora građe na termički indukovane lomove. Ukoliko je zavisnost $\log \eta$ od $1/T$ linearna (Arehinusovo ponašanje) u pitanju su čvrsta stakla, a ako je ta zavisnost zakriviljena (ne Arehinusovo ponašanje) govori se o krhkim staklima. Ako se posmatra grafik krhkosti (slika 11) može se izvršiti klasifikacija na osnovu odstupanja od linearnosti.



Slika 11: Arrheniusov grafik zavisnosti \log viskoznosti od temperature rnormalizovane na T_g

Povećana krhkost se ogleda u povećanju zakriviljenosti. Angell je prema tipu zavisnosti $\log \eta$ od $1/T$ tečnosti podelio na čvrste (linearna zavisnost) i krhke (nelinearna zavisnost – zakriviljena). Termini čvrsta i krhka tečnost nisu povezani sa mehaničkom čvrstinom. Indeks krhkosti karakteriše brzinu kojom se dinamičke osobine menjaju kako se približava temperaturi razmekšavanja i može se opisati relacijom [19]:

$$m = \left[\frac{d \log x}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right]_{T=T_g} \quad (4)$$

gde x može biti viskoznost ili neki drugi dinamički parametar.

Dinamička krhkost se takođe može predstaviti izrazom [20, 21]:

$$m = \frac{E}{(ln10)RT_g} \quad (5)$$

Gde je E – aktivaciona energija, R – gasna konstanta, T_g – temperatura razmekšavanja

Da bi se razumeo pojam krhkosti, potrebno je ispitati prirodu veza u materijalu i povezanost krhkosti sa ovim vezama. Krhkost, kako je rečeno, predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Ovi lomovi izazivaju razvoj konfiguracionih prestruktuiranja konstitutivnih entiteta. Ta reorganizovanja postaju laka kada je koheziona interakcija među konstituentima neusmerena [22].

Krhkost određuje neusmerenost komponenti kohezione energije, kod polarnih kovalentnih tečnosti u pitanju je jonski ideo energije, dok kod Van der Valsovih tečnosti to je celokupna energija. Drugi faktor koji određuje krhkost je dužina najstabilnijih veza u materijalu. Za tečnosti koje tvore čvrsta stakla karakteristična je niska vrednost m ($m \approx 16$) [23], dok je za krhka stakla očekivana visoka vrednost parametra m ($m \geq 200$) [24].

2.4 Halkogenidna stakla sa srebrom

Halkogenidna stakla i tanki filmovi dopirani srebrom predstavljaju materijale koji se primenjuju kao čvrsti elektroliti, elektrohemijijski senzori, fotootpornici, difrakcioni elementi i mnogi drugi optički elementi [25]. Proučavanje termičkih osobina amorfnih poluprovodnika je podjednako važno kako za njihovu karakterizaciju, tako i za njihovu primanu.

U sistemu Ag-Se uvođenje srebra dovodi do povećanja T_g (pri 10 % Ag, $T_g = 105^{\circ}\text{C}$) [26]. Jonska provodljivost koja potiče od jona Ag u sistemu $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ iznosi oko $2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ova vrednost je 10^4 puta veća od provodljivosti $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ [27, 28]. Halkogenidna stakla iz sistema Ag-S-Se su stabilna u vazduhu i njihova T_g slabo zavisi od sastava stakla i varira od 70°C (AgSe_4S_5) do 111°C ($\text{Ag}_2\text{Se}_6\text{S}_2$) [29].

U istraživanju koje su sproveli Kawamoto i saradnici [30] vezano za sistem Ag-As-S, uočene su dve oblasti formiranja stakla pri hlađenju rastopa. Halkogenidna stakla mogu sadržati 30-50 % srebra pri jako brzom hlađenju rastopa. Pri dopiranju srebrom stakla As_2S_3 uočena je saturacija pri 30 % Ag, ali su merenja bazirana na difrakciji X-zraka pokazala prisustvo kristalne

faze AgAsS_2 , Ag, As_2O_3 , As_2S_3 i Ag_2S [31]. Lokalno uređenje u staklima verovatno sadrži molekulske fragmente AgAsS_2 . Prema mikrokristalnom modelu za halkogenidna stakla [32] i rezultatima do kojih su došli Fusukawa i White [33], faze koje prve kristališu u staklu su strukturno najpribližnije konfiguraciji stakla iz koje se izdvajaju.

U poslednje vreme veliki značaj se posvećuje istraživanjima vezanim za jonsku provodljivost halkogenidnih stakala sa srebrom. Provodljivost ovakvih stakala je veća od $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi i potiče od pokretljivosti jona Ag^+ [34-40]. Jonska provodljivost (Ag^+) halkogenidnih stakala sa srebrom je opsežno proučavana u sistemu $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ [41]. Međutim većina ovih stakala u režimu jonske provodljivosti ispoljavaju nedostatke koji se ogledaju u hemijskoj i termodinamičkoj nestabilnosti [35].

3. Izokonverzioni princip

3.1 Kinetika procesa i izokonverzioni princip

Proučavati kinetiku nekog procesa podrazumeva posmatranje njegovog toka u cilju shvatanja mehanizma i parametrizacije brzine procesa kao funkcije promenljivih veličina koje opisuju stanje sistema. U termički stimulisanim procesima, promena temperature direktno utiče na sve tipove kretanja molekula u sistemu, što dovodi do pojave fizičkih i hemijskih procesa unutar posmatranog sistema [3]. Energija molekulskog kretanja raste sa porastom temperature. Kada energija kretanja molekula prevazilazi energije međumolekulske interakcije, kohezivne sile više nisu u stanju da održavaju molekule u kondenzovanoj fazi, pa dolazi do transformacije sistema u gasnu fazu.

Pri dovoljno velikom porastu temperature, energija molekulskog kretanja prevazilazi energiju hemijskih veza i dovodi do njihovog raskidanja. Promena temperature ne stimuliše samo različite fizičke i hemijske procese u sistemu, već utiče i na njihovu kinetiku [1]. Postoji mnogo eksperimentalnih tehnika koje se mogu koristiti za proučavanje kinetike termički stimulisanih procesa u funkciji temperature. DSC (Differential Scanning Calorimetry) i TGA (Thermogravimetric Analysis) su najčešće korištene eksperimentalne tehnike u slučaju proučavanja kinetike termički stimulisanih procesa. Detaljnije informacije o ovim tehnikama se mogu pronaći u literaturi [42-44]. Brzina velikog broja termički stimulisanih procesa može se parametrizovati preko T i α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

gde je t vreme, T temperatura, α stepen konverzije, $f(\alpha)$ reakcioni model, $k(T)$ predstavlja konstantu. Vremenska konstanta $k(T)$ se može predstaviti Arrheniusovom jednačinom:

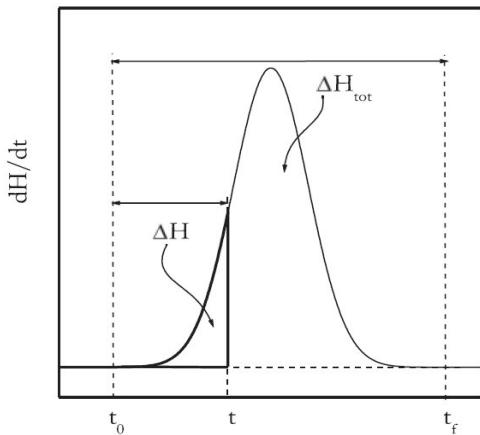
$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

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

Ako se posmatra određeni proces u sistemu, stepen konverzije (α) je pre početka procesa jednak nuli ($\alpha = 0$), a na kraju procesa jednak jedinici ($\alpha = 1$). U datom procesu, konverzija se određuje kao frakcionala promena neke fizičke osobine sistema povezane sa progresom reakcije koja se dešava u sistemu [3]. Kada se termička analiza uzorka vrši korišćenjem DSC tehnike, stepen konverzije α se dobija kao odnos promene otpuštene ili apsorbovane toplote u uočenom momentu (entalpije), ΔH , u odnosu na ukupnu otpuštenu ili apsorbovanu toplotu u toku procesa ΔH_{tot} :

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t (dH/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_f} (dH/dt) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad (8)$$

gde je dH/dt topotni protok koji se meri DSC uređajem (slika 12).



Slika 12: Procena konverzije na osnovu DSC krive [3]

je potrebno primetiti da su respektivni Arrheniusovi parametri povezani jednačinom (9) (slika 14)

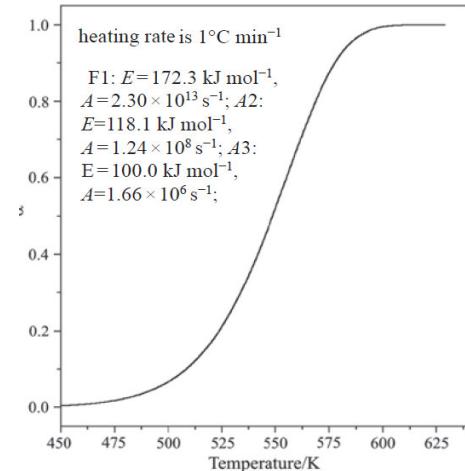
Arrheniusovi parametri E i A (jednačina (7)) su povezani tzv. kompenzacionim efektom [45]:

$$\ln A_j = aE_j + b \quad (9)$$

gde se indeks j odnosi na određeni reakcioni model $f_j(\alpha)$ (tabela 1). Skup $f_j(\alpha)$, E_j i A_j se često naziva kinetički triplet [1]. Eksperimentalni primeri ovakvog problema proučavani su od strane Vyazovkina i Wighta [46]. U radovima Criadoa i saradnika [47, 48] demonstrirano je da tri različita kinetička tripleta daju potpuno iste krive zavisnosti stepena konverzije od temperature (slika 13). Takođe

Tabela 1: Reakcioni modeli [3]

	Reaction model	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Power law	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Power law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	One-dimensional diffusion	D1	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	α^2
6	Mampel (first order)	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
7	Avrami-Erofeev	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
8	Avrami-Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
9	Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
10	Three-dimensional diffusion	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
11	Contracting sphere	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
12	Contracting cylinder	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
13	Two-dimensional diffusion	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$



Slika 13: Tri različita kinetička tripleta daju potpuno iste krive zavisnosti stepena konverzije od temperature [48]

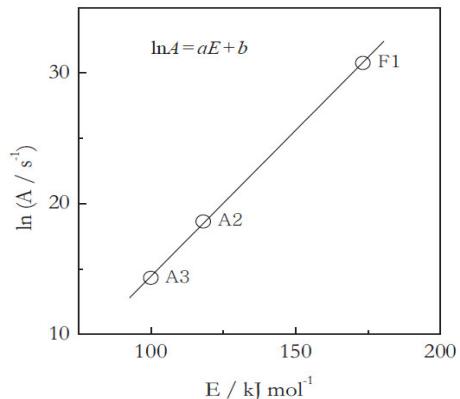
Korišćenje izokonverzionog principa omogućava eliminaciju reakcionog modela iz računa potrebnog za određivanje aktivacione energije. Izokonverzioni princip se zasniva na činjenici da je brzina procesa, pri određenom stepenu konverzije, samo funkcija od temperature. Uzimajući ovo u obzir, na osnovu jednačine (6) pri $\alpha = const.$ može se pisati [3]:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha \quad (10)$$

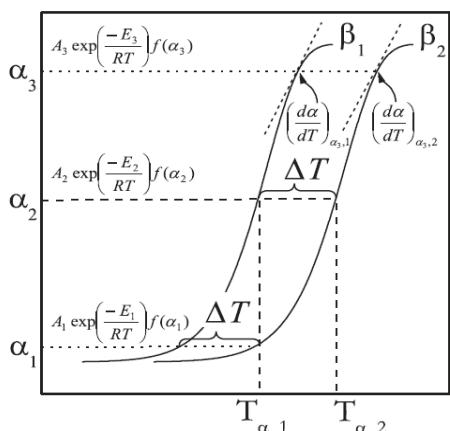
Drugi sabirak sa desne strane jednačine (10) jednak je nuli jer je $f(\alpha) = const.$ (pošto je $\alpha = const.$), pa se na osnovu jednačine (7) može pisati:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (11)$$

gde je E_α aktivaciona energija pri određenom stepenu konverzije. Odavde sledi da se iz temepraturne zavisnosti brzine konverzije za dati stepen konverzije može odrediti energija aktivacije i to bez poznavanja reakcionog modela (*model free* metod).



Slika 14: Arrheniusovi parametri povezani sa kinetičkom krivom [3]



Slika 15: Primena izokonverzionog metoda [49]

Da bi se odredila zavisnost aktivacione energije od temperature (odnosno od stepena konverzije), primena izokonverzionog metoda zahteva ponavljanje procesa više puta pri različitim temperaturnim programima (brzinama zagrevanja). Na slici 15 [49] ilustrovana je ideja određivanja procesa transformacije, korišćenjem izokonverzionog metoda, ukoliko se proces ponavlja dva puta brzinama zagrevanja β_1 i β_2 . Pri određenoj vrednosti stepena konverzije, moguće je odrediti temperature koje odgovaraju različitim brzinama zagrevanja (npr. $T_{\alpha,1}$ i $T_{\alpha,2}$). Potrebno je odabrati široki opseg vrednosti stepena konverzije (0,05 - 0,95 sa korakom ne većim od 0,05). Nagib krive zavisnosti stepena konverzije od temperature, pri određenoj vrednosti stepena konverzije, odnosno pri temperaturi T_α predstavlja vrednost $(d\alpha/dT)_\alpha$ koja se može predstaviti jednačinom:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha \beta \quad (12)$$

Na osnovu jednačine (8) može se pisati:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \left(\frac{dH}{dt} \right)_{T_\alpha} \quad (13)$$

Na osnovu određene temperaturne zavisnosti brzine procesa izokonverzionim metodom, kombinacijom jednačina (6) i (7) dobija se:

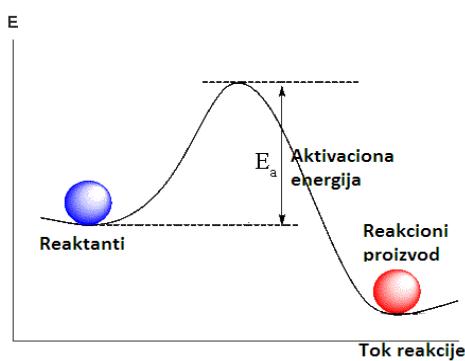
$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (14)$$

gde indeks i predstavlja broj temperaturnog programa.

Ponavljanjem računa korišćenjem jednačine (14) za svaku vrednost stepena konverzije α kao rezultat dobija se zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije u posmatranom procesu. Određivanje pomenute zavisnosti predstavlja glavni ishod primene izokonverzionog metoda na određeni proces.

3.2 Promenljivost aktivacione energije

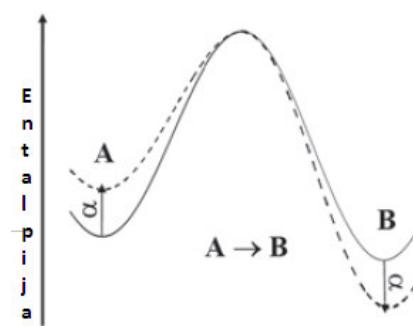
Promenljivost aktivacione energije predstavlja njenu promenu sa temperaturom ili stepenom konverzije. Ukoliko se posmatra čvrsta ili tečna faza, energetska barijera (aktivaciona energija) za određenu reakciju zavisi od osobina sistema. Veličina energetske barijere može da se menja ukoliko se osobine sistema menjaju promenom temperature ili tokom reakcije. Promenljiva aktivaciona energija ima fizički značaj sve dok se može opisati skupom aktivacionih energija pojedinačnih koraka u procesu [3].



Slika 16: Šematski prikaz energetske barijere

Na slici 16 grafički je prikazana suština reakcije u kojoj reaktanti moraju posedovati dovoljnu energiju (veću ili jednaku energetskoj barijeri) da bi došlo do reakcije i da bi se dobio reakcionali proizvod. Energetska barijera predstavlja aktivacionu energiju za datu reakciju. Kada je reč o kinetici kondenzovane faze, reakcija se odvija u tečnoj ili čvrstoj sredini, pri čemu energetska barijera zavisi od osobina sredine. Veličina aktivacione energije može da se menja u zavisnosti od promene osobina

sredine sa promenom temperature ili tokom reakcije. Korisno je posmatrati promenu aktivacione energije sa tokom reakcije (stepenom konverzije) ako se posmatra reakcija koja se sastoji od jednog koraka $A \rightarrow B$, kao što je izomerizacija [50]. Uopšteno, energetsko stanje reaktanta A zavisi od molekula koji ga okružuju. Na samom početku reakcije, kada je $\alpha \approx 0$, reaktant je okružen molekulima identičnim sebi. Pri kraju reakcije, kada je $\alpha \approx 1$, reaktant će biti dominantno okružen molekulima koji predstavljaju proizvod reakcije, B. Ukoliko



Slika 17: Uticaj međumolekulskih interakcija na veličinu aktivacione energije u procesu reakcije [3]

su međumolekulske sile između molekula A i A jače od molekulskih sila između molekula A i B, molarna entalpija reaktanta A će biti manja u početnom stadijumu reakcije ($\alpha = 0$) nego entalpija na kraju reakcije ($\alpha = 1$) (slika 17). Slično, u konačnom stanju ($\alpha = 1$), kada su molekuli proizvoda B okruženi molekulima B, molarna entalpija proizvoda (molekula B) je manja nego u početnom stadijumu reakcije ($\alpha = 0$). Jasno je da tokom reakcije, od $\alpha = 0$ do $\alpha = 1$, dolazi do porasta stepena egzotermnosti procesa i do opadanja aktivacione energije. Drugim rečima, aktivaciona energija progresivno opada sa povećanjem stepena konverzije α [3].

3.3 Moderni izokonverzioni metod

Pri termičkom tretmanu nekog sistema dolazi do određenih reakcija u samom sistemu. Toplotni efekti neke reakcije u sistemu dovode do odstupanja od očekivane promene temperature. Kako bi se uračunali uticaji ovakvih temperaturnih odstupanja pri proceni parametara koji karakterišu kinetiku reakcije uveden je računski metod. Ovaj metod kombinuje izokonverzioni princip računanja aktivacione energije sa numeričkom integracijom jednačine $d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha)$ [51].

Ispitivanje kinetike temperaturno uzrokovanih procesa u čvrstim telima najčešće se vrši pri izotermnim uslovima ($T=const.$) ili u uslovima linearног (T je linearna funkcija vremena) zagrevanja [49]. Kombinacijom jednačina (6) i (7) dobija se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{-E/RT}f(\alpha) \quad (15)$$

$f(\alpha)$ - model reakcije, T – temperatura, E – energija aktivacije, α - stepen transformacije, t - vreme, $k(t)$ - Arenijusova konstanta, A – predeksponencijalni faktor

Ako se nekim eksperimentalnim metodama meri fizičko svojstvo koje je proporcionalno brzini reakcije (npr. oslobađanje toplote iz sistema), onda se jednačina (15) može direktno primeniti za izračunavanje Arrheniusovih parametara procesa [51]. Ukoliko je fizičko svojstvo, koje se određuje u procesu, proporcionalno stepenu transformacije α , onda se dobijeni rezultat mora diferencirati da bi se procenili Arrheniusovi parametri procesa na osnovu jednačine (15) [51].

Diferenciranje jednačine (15) nije pogodan način računanja, pa se zato koristi integralni pristup u smislu:

$$\int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \equiv g(\alpha) = A \int_0^t e^{-E/RT(t)} dt \quad (16)$$

Promena temperature sa vremenom $T(t)$ mora biti poznata da bi se jednačina (16) [51] mogla integraliti. Pri izotermnim uslovima, znači nema promene temperature sa vremenom

$T(t) = \text{Const.}$, integracija jednačine (16) je direktna [52]. U slučaju zagrevanja, odnosno linearno zavisnog zagrevanja, kada je $T(t) = T_0 + \beta t$, dobija se integral $I(E, T)$ koji nema analitičko rešenje [51].

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (17)$$

gde je $\beta = d T/d t$ - brzina zagrevanja

U tabeli 1 su prikazani modeli koji se koriste za opisivanje toplotnih transformacija u čvrstim telima, odnosno vrednosti $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$.

Problem integracije jednačine (17) [51] rešava se raznim aproksimacijama kojima se dobijaju jednačine pogodne za izračunavanje Arrheniusovih parametara. Pokazano je da hiperbolični i parabolični programi zagrevanja dovode do egzaktnog analitičkog rešenja prethodnog integrala, međutim ovi programi nisu široko prihvaćeni. Kada u uzorku dođe do određenog procesa doći će i do varijacija temperature, a samim tim i do odstupanja od planiranog programa zagrevanja.

Cilj je dobiti integracioni metod za izračunavanje aktivacione energije uzimajući u obzir konkretan proces i varijaciju temperature unutar sistema za vreme tog procesa. Prema izokonverzionom principu brzina procesa u uzorku, za dati stepen konverzije, će zavisiti samo od temperature, odnosno temperaturnog programa kome se izlaže uzorak. Za bilo kakav temperaturni program tretiranja uzorka koristi se sledeći izraz [51]:

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{E_\alpha}{R} \quad (18)$$

Indeks α se odnosi na vrednosti vezane za dati stepen konverzije. Bitno je doći do načina određivanja aktivacione energije tokom celog intervala staklo-prelaza i posmatrati njenu promenu za sve vrednosti α (od 0 do 1).

Osnovna prepostavka izokonverzionog modela je da reakcioni model $g(\alpha)$ konstantan za dati stepen konverzije.

Ako se u jednačinu (17) uvrsti Dojlova aproksimaciju [53]:

$$I(E, T) \approx \frac{E}{R} e^{-5.331 - 1.052E/RT} \quad (19)$$

Dobija se jednačina koja linearno zavisi od $1/T_{\alpha,i}$ [51]:

$$\ln \beta_i = \ln \left[\frac{A_\alpha E_\alpha}{g(\alpha)R} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (20)$$

gde je i – redni broj tretmana pri brzini zagrevanja β_i , pa su tako $T_{\alpha,i}$ – temperature koje odgovaraju dатој transformaciji pri brzinama zagrevanja β_i . Ovo omogućava izračunavanje E_α sa grafika zavisnosti $\ln \beta_i = f(1/T_{\alpha,i})$, odnosno iz nagiba prave.

Pošto Dojlova aproksimacija (16) [53] važi samo za linearne program zagrevanja, ne može se vršiti računanje E_α na ovaj način za proizvoljnu varijaciju temperature tokom zagrevanja. Nelinearni izokonverzionalni metod [54] ne zahteva Dojlovu aproksimaciju. Polazeći od osnovne pretpostavke $g(\alpha) = \text{const.}$, za odgovarajući stepen konverzije i set merenja pri različitim brzinama zagrevanja β_i ($i = 1, 2, \dots, n$) važi:

$$\frac{A_\alpha}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A_\alpha}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = \frac{A_\alpha}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (21)$$

Nakon skraćivanja A_α jednačina (21) može da se prikaže kao uslov minimalne vrednosti:

$$\sum_{i \neq j}^n \sum_j^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} = \min \quad (22)$$

Uvrštavanjem eksperimentalnih vrednosti T_α i β u jednačinu (22) i variranjem E_α da bi se dobio minimum, dobija se vrednost aktivacione energije za dati proces, odnosno pri dатој vrednosti α [54]. Iako jednačine (21) i (22) važe samo u slučaju linearne zagrevanja, mogu se prilagoditi za proizvoljne promene temperature u uzorku koje se mogu ispoljiti usled pojave egzotermnih ili endotermnih reakcija.

Za rešenje integrala iz izraza (17) Gorbačevim metodom [55] se dobija :

$$I(E, T) = \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT}{E}} \cdot e^{-E/RT}$$

U svrhu modifikacije izraza (22), u cilju dobijanja izraza koji se može koristiti za određivanje aktivacione energije bez obzira na karakter promene temperature, uvodi se funkcija [51]:

$$J(E, T) = \int_0^t e^{-E/RT(t)} dt$$

Uz pretpostavku da $g(\alpha)$ ne zavisi od promene temperature pri zagrevanju. Za niz eksperimenata pri različitim brzinama zagrevanja može se pisati [47]:

$$A_\alpha J[E_\alpha, T_1(t_\alpha)] = A_\alpha J[E_\alpha, T_2(t_\alpha)] = \dots = A_\alpha J[E_\alpha, n(t_\alpha)] \quad (23)$$

Iz prethodnog razmatranja i jednačina sledi izraz koji se može koristiti za određivanje aktivacione energije bez obzira na karakter zagrevanja:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} = \min \quad (24)$$

Zamenjujući vreme t_α , za koje je postignut određeni stepen transformacije α , i temperaturu u tom trenutku u jednačinu (24) i variranjem E_α tako da se postigne uslov minimuma izraza (19), dobija se procena aktivacione energije. Ova procedura se može ponavljati kako bi se dobila zavisnost $E_\alpha = E(\alpha)$. Ovo je osnovna jednačina isokonverzionog pristupa koja se može primeniti na proizvoljnu varijaciju temperature, ali je numerički algoritam za rešavanje ove jednačine daleko komplikovaniji.

Jednačina (22) je osnovna jednačina integralnog izokonverzionog metoda. Potrebno je napomenuti, da ukoliko je brzina zagrevanja konstantna sve vreme eksperimenta, da bi se odredila aktivaciona energija, potrebno je tražiti minumum sledećeg izraza [51]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i} = \min \quad (25)$$

3.4 Staklo-prelaz i izokonverzioni pristup

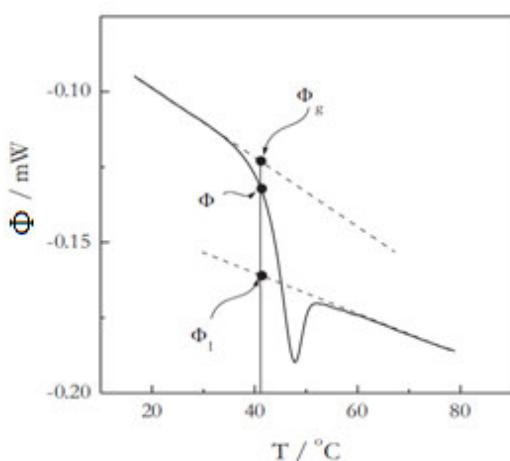
U cilju primene izokonverzionog metoda na podatke dobijene DSC analizom staklo-prelaza, prvo je potrebno odrediti stepen konverzije. Stepen konverzije se može odrediti slično računanju normiranog toplotnog kapaciteta [56]:

$$C_p^N = \frac{(C_p - C_{pg})|_T}{(C_{pl} - C_{pg})|_T} \quad (26)$$

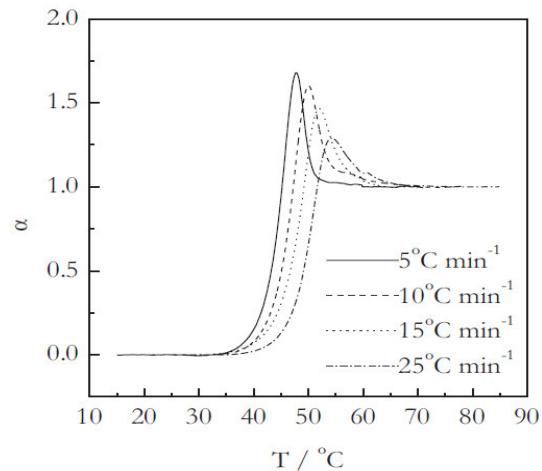
gde je C_p osnovni toplotni kapacitet, dok su C_{pg} i C_{pl} toplotni kapaciteti staklaste i tečne faze, respektivno. Normirani toplotni kapacitet ima vrednosti od 0 do 1, odnosno ima isti smisao kao i stepen konverzije. Jednačina (26) je primenjiva i na toplotni protok, pa se stepen konverzije može izraziti na sledeći način [3]:

$$\alpha = \frac{(\Phi - \Phi_g)|_T}{(\Phi_l - \Phi_g)|_T} \quad (27)$$

gde je Φ topotni protok na temperaturi T , Φ_l i Φ_g predstavljaju vrednosti topotnog protoka tečnosti i stakla, respektivno na istoj temperaturi T (slika 18). U praksi, prvo se određuju prave bazne linije za staklo fazu i tečnu fazu, zatim se za svaku temperaturu T računa α korišćenjem jednačine (26) ili (27). Primena opisane procedure kao rezultat daje krive zavisnosti α od T (slika 19).

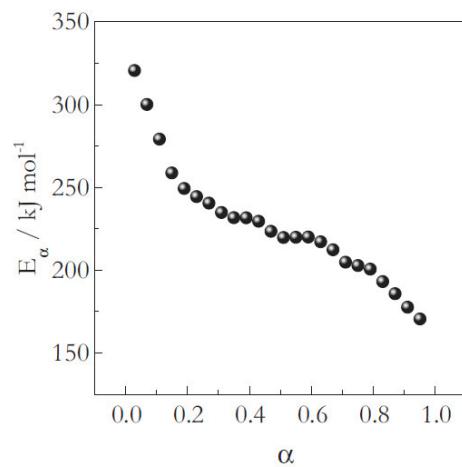


Slika 18: Određivanje stepena konverzije na osnovu DSC analize staklo-prelaza [3]



Slika 19: Zavisnost stepena konverzije od temperature [3]

U slučaju staklo-prelaza, primena izokonverzionog metoda zahteva upotrebu samo rastućeg dela krive na slici 19 (vrednosti do 1). Rezultujuća zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije prikazana je na slici 20. Opadanje aktivacione energije sa porastom stepena konverzije je tipično za staklo-prelaz i primećeno je kod mnogobrojnih sistema, uključujući i mnoge polimere [57]. Staklo fazu karakteriše mala količina slobodne zapremine što dozvoljava samo lokalnu nekooperativnu pokretljivost molekula koja dominira dosta ispod T_g . Sa porastom temperature iznad temperature staklo-prelaza, kretanje molekula se intenzivira i dolazi do porasta slobodne zapremine, što intenzivira odvijanje α procesa. Sa daljim porastom temperature, slobodna zapremina nastavlja da raste i dolazi do nezavisnog kretanja molekula i samim tim dolazi do opadanja aktivacione energije.



Slika 20: Zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije [3]

Pre prve primene izokonverzionog metoda [58, 59] na kinetiku staklo-prelaza, primećeno je da aktivaciona energija opada sa porastom temperature [60, 61]. U pomenutoj literaturi, aktivaciona energija je određivana na osnovu promene vrednosti T_g sa promenom brzine zagrevanja u skladu sa jednačinom koju je su predložili Moynihan i saradnici [62, 63]:

$$E = -R \frac{d \ln|\beta|}{d T_g^{-1}} \quad (28)$$

gde je β brzina zagrevanja. Vrednost T_g se može definisati kao onset, midpoint, endset ili endpoint temperatura. U slučaju staklo-prelaza, Angell i saradnici [60] su otkrili da jednačina (28) daje znatno veće vrednosti aktivacione energije kada se za vrednost T_g uzima onset temperatura, nego kada se za T_g uzima vrednost temperature endoternog pika.

Osim Moynihanove jednačine, aktivaciona energija se može odrediti i pomoću Kissingerove jednačine [64]:

$$\frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_g^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (29)$$

Iako je Kissingerova relacija prvenstveno uvedena da bi opisivala kinetiku hemijskih reakcija, često se koristi za određivanje aktivacione energije kristalizacije. Ruitenberg je pokazao da se Kissingerova relacija može koristiti i za određivanje aktivacione energije staklo-prelaza [52].

Primenom izokonverzionog metoda na jednačine (28) i (29) dobijaju se jednačine na osnovu kojih se može odrediti promena aktivacione energije tokom staklo prelaza:

$$\frac{d \ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)} = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (30)$$

$$E_\alpha = -R \frac{d \ln(\beta_i)}{d T_{\alpha,i}^{-1}} \quad (31)$$

gde je $T_{\alpha,i}$ set temperatura za određeni stepen konverzije pri različitim brzinama zagrevanja β_i .

Mnogobrojne primene izokonverzionog metoda na proces staklo-prelaza različitih sistema pokazale su da se dobijene vrednosti aktivacione energije u velikoj meri slažu sa vrednostima aktivacionih energija dobijenih drugim metodama [3]. Parametar promenljivosti aktivacione energije, Δ_E , se uvodi da bi se opisala promena aktivacione energije sa promenom

stepena konverzije [55]. Ako se sa $E_{0.25}$ i $E_{0.75}$ označe vrednosti aktivacionih energija E_α pri $\alpha = 0.25$ i $\alpha = 0.75$ respektivno, i sa $T_{0.25}$ i $T_{0.75}$ vrednosti temperatura T_α za pomenute vrednosti α , parametar promenljivosti aktivacione energije se može predstaviti izrazom:

$$\Delta_E = \frac{E_{0.25} - E_{0.75}}{T_{0.25} - T_{0.75}} \quad (32)$$

Kako je ranije rečeno, pojam krhkosti je uveden od strane Angella [18] da bi se opisale razlike u temperaturnoj zavisnosti viskoznosti ili relaksacionog vremena u slučaju tečnosti koje formiraju stakla. Prema ovom konceptu izvršena je podela tečnosti na jake (linearna ili približno linearna zavisnost na slici 11) i krhke (nelinearna zavisnost na slici 11).

Ako se posmatraju vrednosti parametra promenljivosti aktivacione energije i vrednosti dobijene za parametar krhkosti u različitim radovima (tabela 2) [65-70] može se uočiti povezanost parametra krhkosti sa parametrom promenljivosti aktivacione energije. Ova veza je predstavljena relacijom:

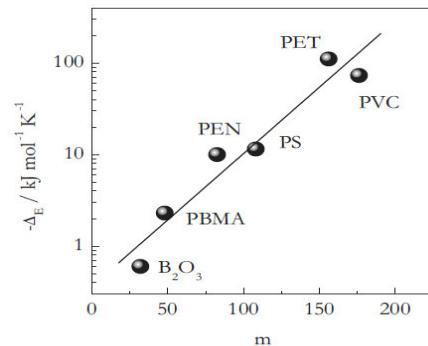
$$\log(-\Delta_E) = -0.438 + 0.0145m \quad (33)$$

Na osnovu tabele 2 može se grafički predstaviti zavisnost parametra promenljivosti aktivacione energije od parametra krhkosti (slika 21).

Tabela 2: Vrednosti parametra promenljivosti aktivacione energije Δ_E određene na osnovu relacije 32 i vrednosti parametra krhkosti m preuzete iz različitih radova [3]

Substance	J_E (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	m
B_2O_3	-0.6	32 [63]
PBMA	-2.3	48 [64]
PEN	-10.0	99 [65], 66[66]
PVP	-11.1	102 [1]
PS	-11.5	139 [63] 77[67]
PVC	-73.0	191 [63] 160 [67]
PET	-110.6	156 [68]

PBMA poly(n-butyl methacrylate), PEN poly(ethylene 2,6-naphthalate), PVP poly(vinylpyrrolidone), PS polystyrene, PVC polyvinyl chloride, PET poly(ethylene terephthalat

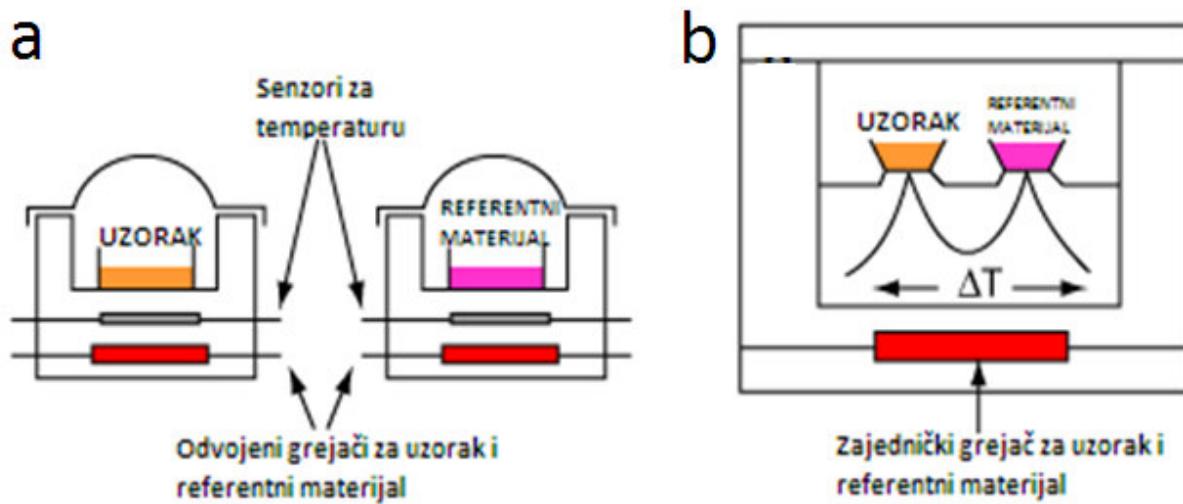


Slika 21: Zavisnost parametra promenljivosti aktivacione energije od parametra krhkosti [57]

4. DSC metoda

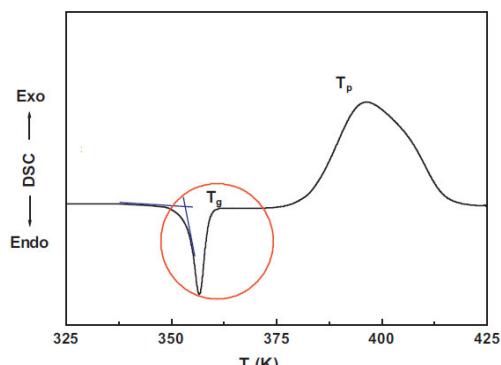
DSC je tehnika koja meri energiju u jedinici vremena potrebnu da se održi približno nulta razlika temperature između uzorka i referentne supstance koji se izlažu identičnom temperaturnom tretmanu.

Jedna od izvedbi DSC uređaja je prikazana na slici 22a i predstavlja DSC uređaj sa kompenzacijom snage. Princip rada ovakvog uređaja se zasniva na nezavisnom tretiranju uzorka i referentnog materijala, pri čemu se koriste odvojene identične peći. Pomoću računara, preko odgovarajućih preciznih senzora, se kontroliše temperatura kako na mestu ispitivanog materijala, tako i na mestu referentnog materijala, i vodi se računa da ove temperature budu približno iste. Ukoliko se u uzorku odvijaju neki endo/egzo procesi, doći će do promene snage grejača uzorka. Dakle, snaga grejača uzorka će se sada razlikovati od snage grejača referentnog materijala. Ova razlika u snazi je proporcionalna toplotnom toku u uzorku. Razlika u radnim snagama ova dva grejača u funkciji temperature predstavlja merni signal [71].



Slika 22: Dva tipa DSC uređaja: a) sa kompenzacijom snage, b) sa toplotnim fluksom [72]

Drugi tip DSC uređaja (slika 22b) sastoji se od jedne peći i senzora pri čemu se sa dve pozicije mere i analiziraju temperaturne razlike uzorka i referentnog materijala. Jedna od realizacija uređaja je takva da se razmena toplotne energije odvija kroz disk koji služi i kao čvrst držač uzorka. Glavni toplotni tok od peći ka uzorku prolazi simetrično kroz disk. Temperaturni senzori su integrисани u disk i pokrivaju površinu na koju naležu posude sa uzorkom i referentnim materijalom [71]. Kada dođe do fazne promene u uzorku, može doći do promene temperature uzorka u odnosu na referentni materijal. Temperaturna razlika je proporcionalna protoku toplotne energije.



Slika 23: Primer DSC snimka halkogenidnog stakla $\text{Se}_{76}\text{Te}_{21}\text{Sb}_3$ [73]

Uzorak koji se ispituje je u formi praha ili masivnog uzorka sa ravnom površinom [71]. Kao rezultat merenja DSC uređajem dobija se topotni tok u funkciji temperature ili vremena (slika 23). Signal je rezultat topotnog protoka kao posledica promena koje se dešavaju u uzorku.

U ovom radu će biti objašnjen način analize DSC snimka halkogenidnog stakla u svrhu određivanja temperature razmekšavanja i parametra krhkosti.

5. Rezultati

U ovom delu rada biće izloženi i diskutovani rezultati dobijeni za proces staklo-prelaza na osnovu DSC analize halkogenidnih stakala iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$. Halkogenidna stakla iz ovog sistema ($x=0$, $x=0.5$, $x=3$ at. %) su sintetisana metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenja na vazduhu [1, 2]. Za svaki sastav će biti analizirana zavisnost temperature razmekšavanja od brzine zagrevanja, na osnovu čega će biti određene vrednosti aktivacione energije sistema pri određenim temperaturama staklo-prelaza. Temperature staklo prelaza (onset T_{g1} , midpoint T_{g2} , endpoint T_{g3} , endset T_{g4}) određivane su na osnovu DSC snimaka procesa razmekšavanja na način kako je već prikazano na slici 7. U svrhu analize kinetike procesa staklo-prelaza, za svaki sistem je određivana zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije primenom izokonverzionog metoda. Pored aktivacione energije, za svaki sistem je određivana i vrednost parametra krhkosti.



Slika 24: DSC Mettler Toledo 822

Kalorimetrijska merenja vršena su na DSC uređaju Mettler Toledo 822 (slika 24). Preciznost merenja temperature korišćenjem ovog uređaja iznosi 0.2 K. Uređaj radi u temperturnom 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. Priprema uzorka za DSC merenja je laka i sastojala se u odabiru uzoraka mase oko 10 mg, sa barem jednom ravnom površinom kako bi se uspostavio dobar kontakt sa dnom pena, odnosno, preko njega sa sistemom termoparova DSC senzora. Merenja su vršena u aluminijumskim penovima zapremine 40 mikrolitara pri protoku azota od 50 ml min⁻¹.

5.1 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. %

$x = 0$ at. %

Uzorci ovog sastava snimani su pri zagrevanju različitim brzinama od 5, 10, 15, 20 i 30 K min⁻¹. Slika 25 predstavlja originalni izgled termograma koji daje ugrađeni Star Software koji je dalje korišćen za analizu dobijenih podataka. Oznaka ^{exo} na termogramu označava da su egzotermni efekti usmereni naviše. Na slici 25 prikazani su DSC snimci staklo-prelaza za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja, a signal je obračunat po jedinici mase.

Temperature staklo-prelaza određene na osnovu dobijenih termograma prikazane su u tabeli 3. Pri brzini zagrevanja od 5 K min^{-1} nije bilo moguće očitati vrednosti T_{g2} (midpoint) i T_{g3} (endpoint) budući da je toplotni efekat isuviše mali.

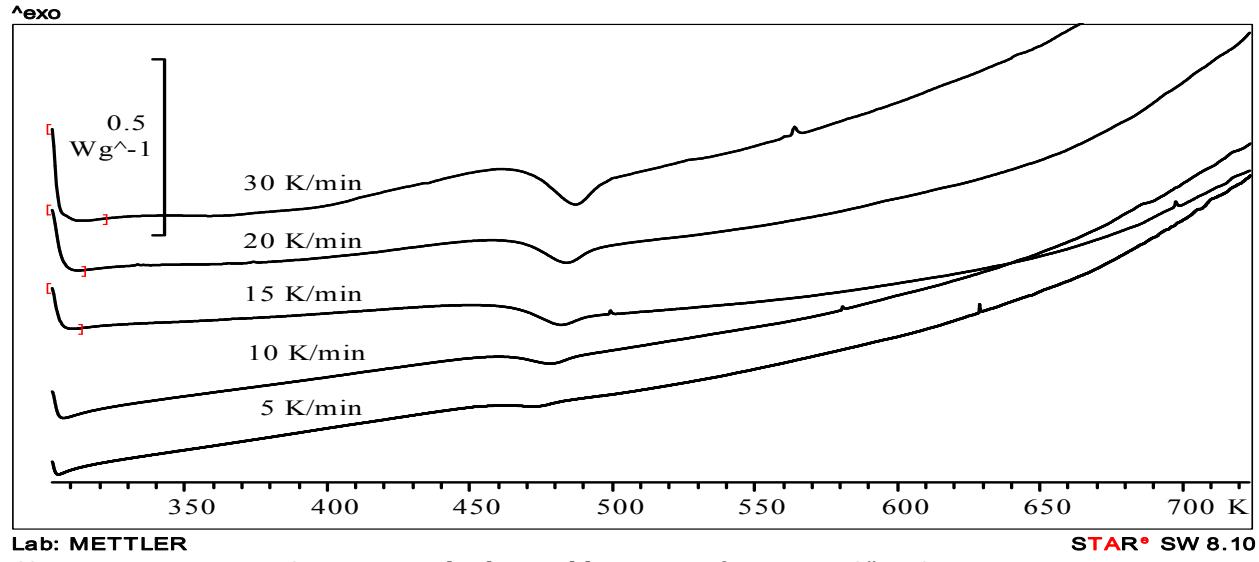
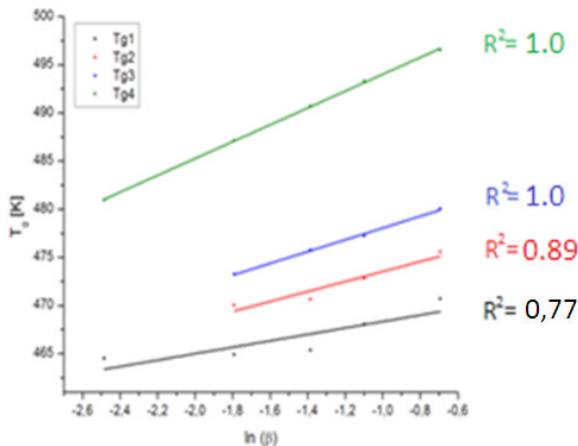


Tabela 3: Vrednosti temperatura staklo-prelaza određenih sa DSC snimaka za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

$\beta [\text{K min}^{-1}]$	$T_{g1} [\text{K}]$	$T_{g2} [\text{K}]$	$T_{g3} [\text{K}]$	$T_{g4} [\text{K}]$
5	464.50			480.96
10	464.88	470.05	473.25	487.11
15	465.38	470.65	475.74	490.7
20	468.03	472.8	477.2	493.3
30	470.67	475.57	480.05	496.55

Na bazi poznatih temperatura razmekšavanja analizirana je njena zavisnost od brzine zagrevanja i rezultati su prikazani na slici 26. Na slici 26 je za svaku linearnu zavisnost prikazan stepen korelacije, R^2 . Visok stepen korelacije ukazuje da eksperimentalni podaci odgovaraju empirijski linearnoj funkcionalnoj zavisnosti predloženoj od strane Lasocke [74]:

$$T_g = A + B \cdot \ln \beta \quad (34)$$



Slika 26: Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15, 20 i 30 K min^{-1}

nagibom linearne zavisnosti i predstavlja odgovor materijala na konfiguracione promene u oblasti razmekšavanja u zavisnosti od brzine zagrevanja, date su u tabeli 4. Greške za sve temperature koje su direktno očitavane sa termograma iznosile su ± 0.2 K. Početak proces staklo-prelaza (razmekšavanja), što odgovara temperaturi T_{g1} , je najlošije definisan na snimcima i bilo je najteže očitati upravo ovu temperaturu. Ako se uzme u obzir da su i fitovi rađeni sa malim brojem tačaka i za očekivati je da su kod ovih temperatura vrednosti parametra R^2 najniže. Ovo svakako dalje opredeljuje da su za poređenje rezultata za različite sastave pogodnije preostale temperature, kada je stepen transformacije veći.

Energije aktivacije staklo-prelaza, određene relacijama Moynihana (28) i Kissingera (29), na osnovu grafika (slika 27 i 28), su prikazane u tabeli 4. Dobijene zavisnosti pokazuju dobru linearnu korelaciju (prema vrednostima stepena korelacijske R^2 na slikama 27 i 28). Energiju aktivacije treba shvatiti kao energiju koju je potrebno da apsorbuje grupa atoma u staklastom stanju da bi skokovito prešla iz jednog u drugo moguće metastabilno stanje veće stabilnosti. Ona je povezana sa kretanjem molekula i promenom položaja atoma u oblasti temperature staklo-prelaza.

Tabela 4: Parametri A i B linearne funkcije Lasocke i energije aktivacije E_a razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. %

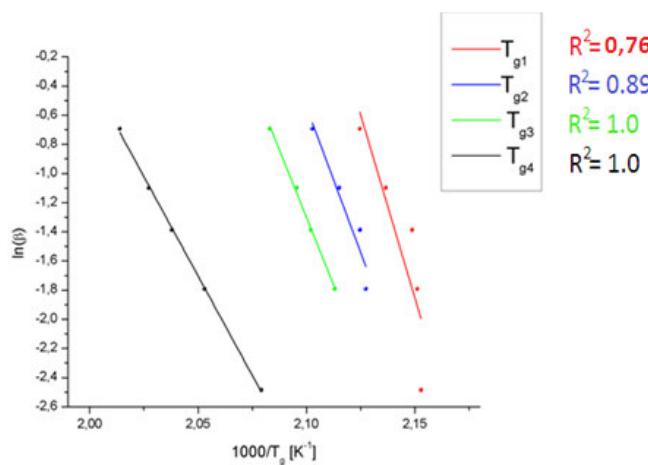
Temperatura	Lasocka (rel. 35)		Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]	
	A [K]	B [K]	Moynihan (rel. 28)	Kissinger (rel. 29)
T_{g1}	471.7(17)	3.3(11)	417(132)	409(132)
T_{g2}	478.7(14)	5.2 (11)	332(66)	324(67)
T_{g3}	484.2(3)	6.12(25)	308(12)	300(12)
T_{g4}	502.77(16)	8.75(11)	227(4)	218(4)

Ova jednačina pruža korisne informacije o kinetici staklo-prelaza. Sam parametar A odgovara temperaturi razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K s^{-1} , pa će onda jednačina (34) imati oblik:

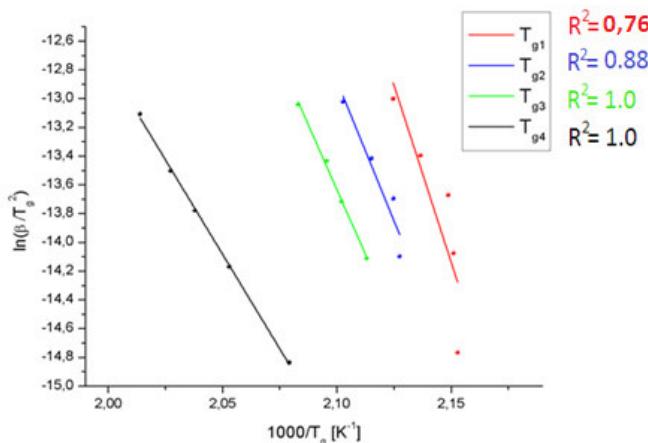
$$T_g = A \quad (35)$$

Konstanta B odražava konfiguracione promene u pothlađenoj tečnosti i zavisi od brzine zagrevanja. Primetno povećanje B sa povećanjem temperature razmekšavanja od T_{g1} do T_{g4} ukazuje na promenu konfiguracije tokom staklo-prelaza [75]. Vrednosti parametara A , slobodnog člana i parametra B koji je određen

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 [20]. 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 [74,75].



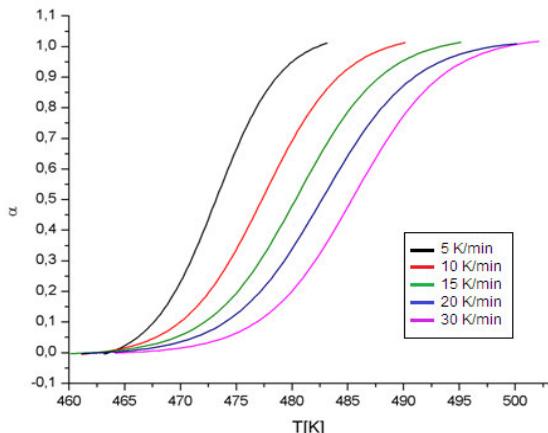
Slika 27: Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 28: Zavisnost $\ln(\beta/T_g^2)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

jedan oblik kretanja. Ispod temperature razmekšavanja samo su moguća lokalna nekooperativna kretanja. Značajna neophodna kooperacija među strukturnim elementima reflektuje se u visokoj energetskoj barijeri, a samim tim i u visokoj vrednosti energije aktivacije. Što je kretanje slobodnije energetska ograničenja su niža i aktivaciona energija se smanjuje.

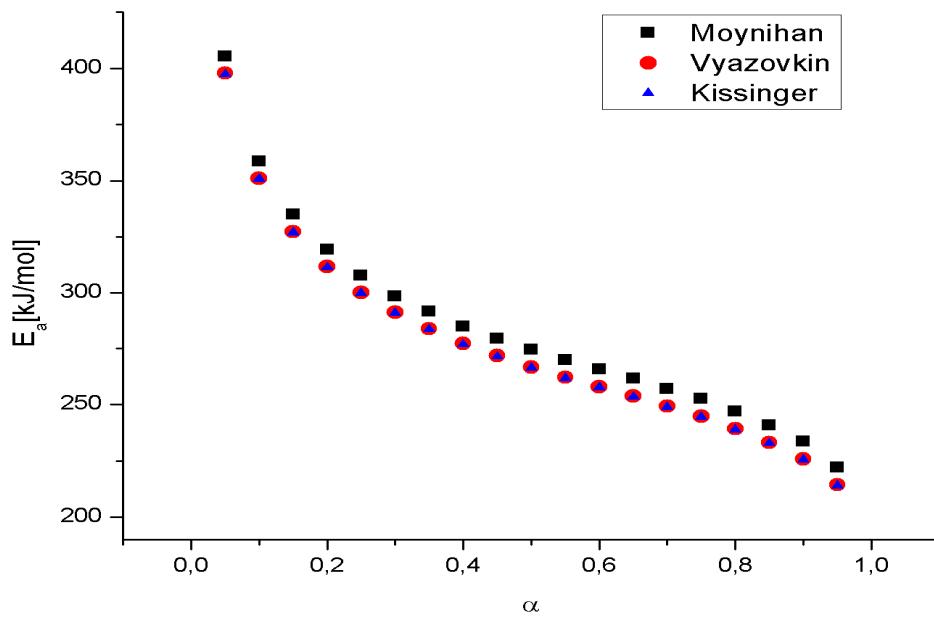
Na osnovu dobijenih rezultata za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. % uočava se opadanje vrednosti aktivacione energije sa porastom temperature staklo-prelaza. Dakle, sa povećanjem temperature molekulima je potrebna manja aktivaciona energija da bi prešli iz jednog metastabilnog stanja u drugo. Vrednosti energije aktivacije ukazuju da je reč o kooperativnom kretanju konstituenata. U početnim etapama procesa opadanje energije aktivacije ukazuje da dolazi do povećanja slobodne zapremine u mreži stakla što olakšava ova kooperativna kretanja. Pri višim temperaturama, dalje smanjenje aktivacione energije sa povećanjem temperature može se objasniti pojavom dominacije nekooperativnog kretanja molekula nad kooperativnim kretanjem odnosno elementi građe se kreću sve slobodnije, sve manje međusobno zavisno. Pri staklo-prelazu istovremeno su prisutna i kooperativna i nekooperativna kretanja molekula, ali zbog različite temperaturne zavisnosti vremena relaksacije kooperativnog i nekooperativnog kretanja, pri određenoj vrednosti temperature uvek će dominirati



Slika 29: Zavisnost stepena konverzije od temperature za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{3(100-x)}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Primena izokonverzionog metoda na određivanje aktivacione energije zahteva određivanje zavisnosti stepena konverzije od temperature pri različitim brzinama zagrevanja. Na osnovu DSC snimka (slika 25) pri vrednostima stepena konverzije od $\alpha = 0$ do $\alpha = 1$ (sa korakom 0.05), određene su temperature sistema tokom staklo prelaza za različite brzine zagrevanja (tabela 5). Na osnovu podataka iz tabele 5, grafički je prikazana veza između stepena konverzije i temperature pri staklo prelazu za različite brzine zagrevanja (slika 29).

Na osnovu rezultata iz tabele 5, može se prikazati zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije primenom izokonverzionog metoda na relacije (25) (Vyazovkin), (31) (Moynihan) i (30) (Kissinger) (slika 30). Sa povećanjem vrednosti stepena konverzije dolazi do opadanja aktivacione energije, kako je već rečeno. Potrebno je uočiti da se primenom izokonverzionog metoda na različite modele (Moynihan, Kissinger, Vyazovkin) za isti stepen konverzije dobijaju približno jednake vrednosti aktivacione energije.



Slika 30: Zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{3(100-x)}$ za $x = 0$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Tabela 5: Temperature tokom staklo prelaza za različite brzine zagrevanja i vrednosti aktivacione energije za različite stepene konverzije, dobijene izokonverzionim metodom za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{3-x}$ za $x = 0$ at. %

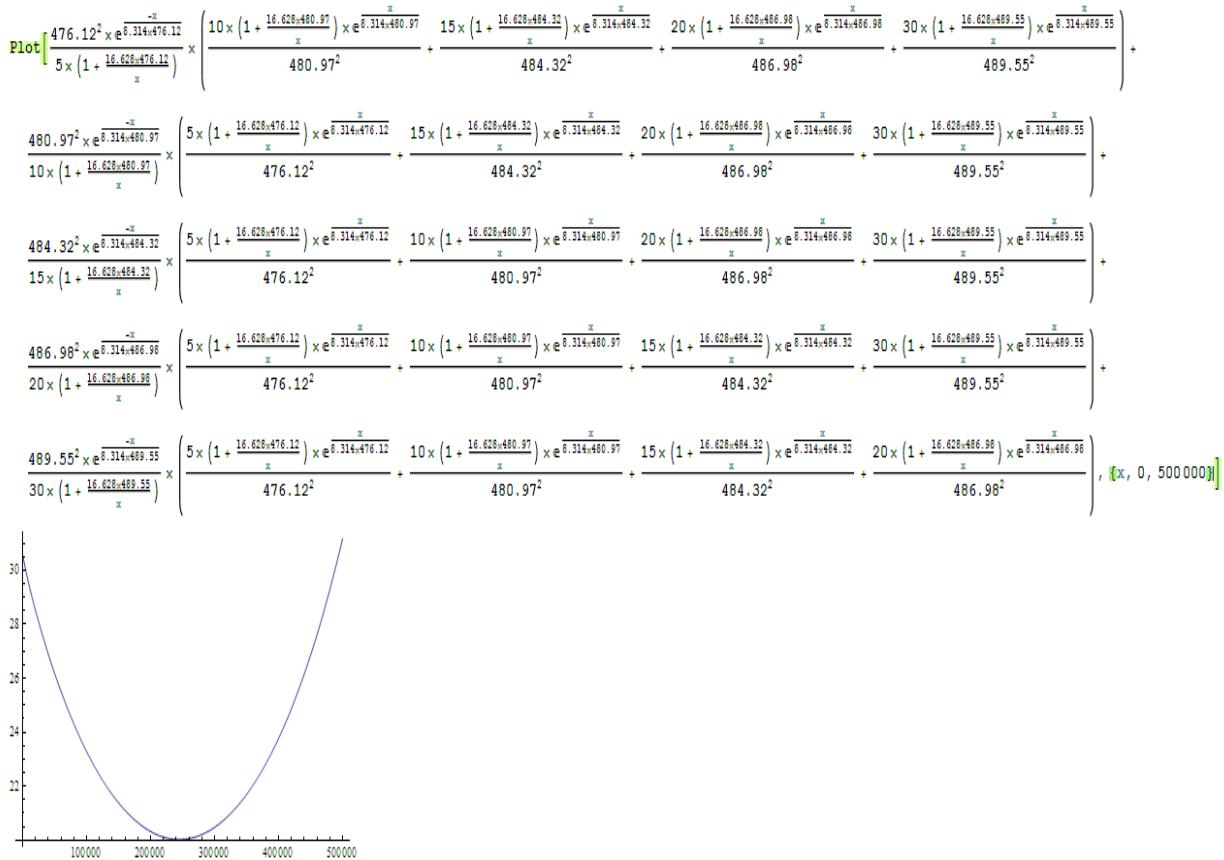
α	T [K]					Moynihan (rel.31)	Vyazovkin (rel. 25)	Kissinger (rel. 30)
	5 K min ⁻¹	10 K min ⁻¹	15 K min ⁻¹	20 K min ⁻¹	30 K min ⁻¹			
0,05	466,30	467,92	469,69	471,40	474,08	405(54)	398	397(55)
0,1	467,63	469,92	472,07	473,93	476,66	359(34)	351	351(34)
0,15	468,63	471,34	473,71	475,67	478,41	335(25)	327	327(25)
0,2	469,46	472,49	475,01	477,05	479,79	319(20)	312	311(20)
0,25	470,20	473,48	476,12	478,22	480,97	308(17)	300	300(17)
0,3	470,87	474,37	477,10	479,27	482,02	299(14)	291	291(14)
0,35	471,50	475,18	477,99	480,21	482,97	291(12)	284	283(13)
0,4	472,09	475,94	478,83	481,10	483,86	285(11)	277	277(11)
0,45	472,67	476,67	479,63	481,94	484,70	279(10)	272	271(10)
0,5	473,23	477,37	480,40	482,75	485,51	274(9)	267	266(9)
0,55	473,78	478,07	481,15	483,56	486,29	270(9)	262	262(9)
0,6	474,34	478,76	481,91	484,36	487,07	266(8)	258	257(8)
0,65	474,91	479,47	482,68	485,19	487,86	261(8)	254	253(8)
0,7	475,49	480,19	483,47	486,05	488,68	257(8)	249	248(8)
0,75	476,12	480,97	484,32	486,98	489,55	253(8)	245	245(8)
0,8	476,79	481,81	485,25	488,02	490,52	247(9)	239	239(9)
0,85	477,56	482,78	486,32	489,25	491,62	241(10)	233	233(10)
0,9	478,54	483,96	487,64	490,81	492,99	233(12)	226	225(12)
0,95	479,84	485,60	489,48	493,09	494,92	222(15)	214	214(15)

Odstupanja vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Moynihanovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela su veće u odnosu na odstupanja vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Kissingerovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela. Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Vyazovkinovog modela nalaze se između vrednosti aktivacionih energija dobijenih primenom Moynihanovog i Kissingerovog modela. Potrebno je naglasiti da su vrednosti aktivacione energije dobijene korišćenjem Moynihanovog modela uvek veće od vrednosti dobijenih korišćenjem Vyazovkinovog modela, dok su vrednosti aktivacione energije dobijene korišćenjem Kissingerovog modela manje od vrednosti dobijenih korišćenjem Vyazovkinovog modela. Zbog malog odstupanja u vrednostima aktivacione energije, za određeni stepen konverzije, dobijene primenom pomenuta tri metoda, dolazi se do zaključka da se promena aktivacione energije pri staklo-prelazu može odrediti primenom izokonverzionog metoda na bilo koji od navedena tri modela (Moynihan, Kissinger, Vyazovkin). Ovi rezultati ujedno potvrđuju mogućnost primene relacije Kissingera za određivanje i energije aktivacije procesa razmekšavanja i ako je originalno izvedena za hemijske reakcije n – tog reda.

Određivanje vrednosti aktivacione energije primenom izokonverzionog metoda na Vyazovkinov model se svodi na određivanje minimuma parabole predstavljene jednačinom (25). Za skiciranje parabole pri određenom stepenu konverzije, kao i za određivanje minimuma

parabole (aktivacione energije za dati stepen konverzije) korišćen je program *Mathematica*[®] (slika 31).

Poređenje rezultata dobijenih klasično i izokonverzionalno ne daje značajne razlike. Pri vrednosti temperaturom koja odgovara vrednosti T_{g3} stepen konverzije iznosi između 0.2 i 0.25. U pomenutom intervalu stepena konverzije aktivaciona energija dobijena primenom izokonverzionog metoda na Moynihanov model iznosi 308(17) kJ mol⁻¹ što je u okviru greške jednako vrednosti aktivacione energije određene primenom klasičnog metoda koristeći Moynihanov model (308(12) kJ mol⁻¹). Posmatranjem vrednosti aktivacione energije, pri pomenutom stepenu konverzije, dobijene primenom izokonverzionog metoda na Kissingerov model (300(17) kJ mol⁻¹) zaključuje se da je ova vrednost u okviru greške jednak vrednosti aktivacione energije dobijene primenom klasičnog Kissingerovog modela (300(12) kJ mol⁻¹). Slično se može uočiti i kod sistema koji su analizirani u nastavku rada.



Slika 31: Primjer skiciranja parabole i određivanja minimuma jednačine (25) u programu *Mathematica*, odnosno određivanja aktivacione energije za $\alpha = 0.75$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0$ at. %

Dinamička krhkost, m , datog uzorka se može odrediti na osnovu jednačine (5) koristeći podatke iz tabele 4. Određivanje vrednosti parametra krhkosti za određenu vrednost T_g podrazumeva poznavanje srednje vrednosti aktivacione energije, $\langle E \rangle$ na osnovu vrednosti aktivacione energije prema Moynihanovom (E_M) i Kissingerovom (E_K) modelu i poznavanje Lasockinog parametra A za dato T_g (tabela 6).

Tabela 6: Vrednosti parametra krhkosti m za svaku T_g za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ pti čemu je $x = 0$ at. %

T	Lasocka A [K]	Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]			m
		E_M (rel. 28)	E_K (rel. 29)	$\langle E \rangle = (E_M + E_K)/2$	
T_{g1}	471.7	417	409	413	46(15)
T_{g2}	478.7	332	324	328	36(7)
T_{g3}	484.2	308	300	304	32.8(13)
T_{g4}	502.77	227	218	222.5	23.1(4)

Krhkost predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Ovi lomovi izazivaju konfiguraciona prestrukturiranja konstitutivnih entiteta. Iz tabele 6 se vidi da vrednost prametra krhkosti opada sa povećanjem temperature pri staklo-prelazu što znači da se pri većoj vrednosti temperature mera otpora termički indukovanim lomovima smanjuje, koheziona interakcija među konstituentima slabi i sve lakše dolazi do prestrukturiranja unutar sistema.

5.2 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. %

Na slici 32 prikazani su DSC snimci staklo-prelaza za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. %. Temperature staklo-prelaza određene na osnovu dobijenih termograma, pri različitim brzinama zagrevanja, prikazane su u tabeli 7. Pri brzini zagrevanja od 5 K min^{-1} nije bilo moguće očitati vrednost T_{g2} (midpoint) zbog malog topotognog efekta.

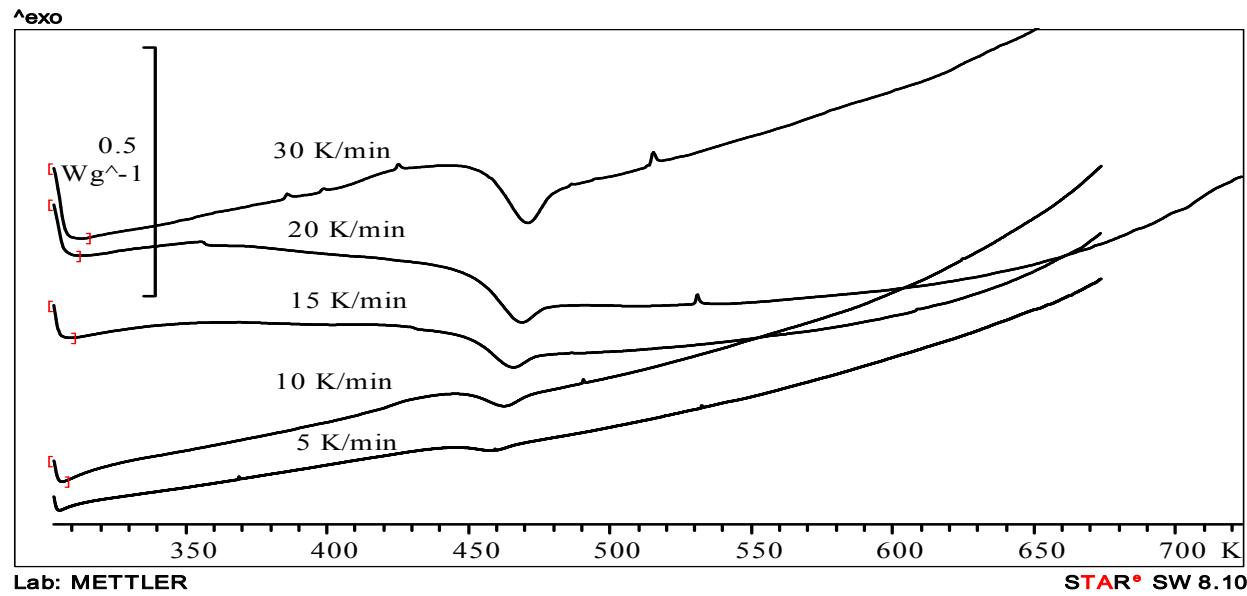
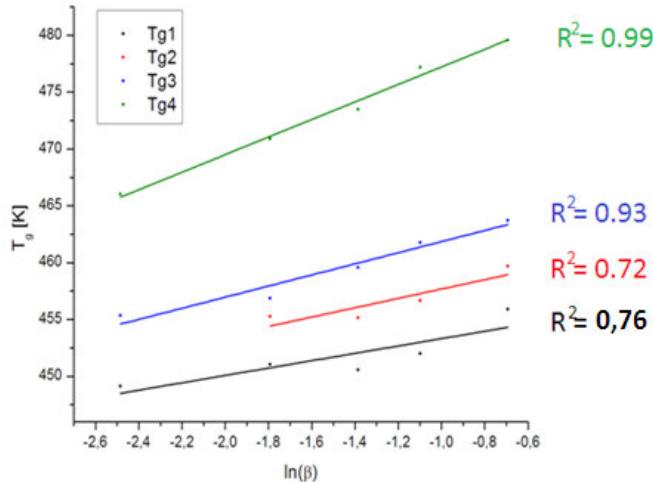


Tabela 7: Vrednosti temperatura staklo-prelaza određenih sa DSC snimaka za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

$\beta [\text{K min}^{-1}]$	$T_{g1} [\text{K}]$	$T_{g2} [\text{K}]$	$T_{g3} [\text{K}]$	$T_{g4} [\text{K}]$
5	449.14		455.35	466.04
10	451.03	455.25	456.85	470.88
15	450.56	455.14	459.56	473.48
20	452.01	456.66	461.77	477.21
30	455.89	459.68	463.73	479.60

Na bazi poznatih temperatura razmekšavanja analizirana je njena zavisnost od brzine zagrevanja i rezultati su prikazani na slici 33. I u ovom slučaju se može uočiti linearna zavisnost između T_g i $\ln \beta$, koja se očekuje iz prethodnih istraživanja [75], a predviđena je relacijom Lasocke [74]. Visoka vrednost parametra korelacije R^2 postignut kod temperatura T_{g3} i T_{g4} prate predviđenu linearnu zavisnost. I ovde je niska vrednost faktora korelacije za T_{g1} posledica malog

uočenog efekta i teškoće određivanja samog početka procesa razmekšavanja. Kod temperature T_{g2} bilo je moguće očitati vrednosti za četiri brzine zagrevanja. Takođe, i kod ovog sastava može se uočiti porast parametra B u toku transformacije.



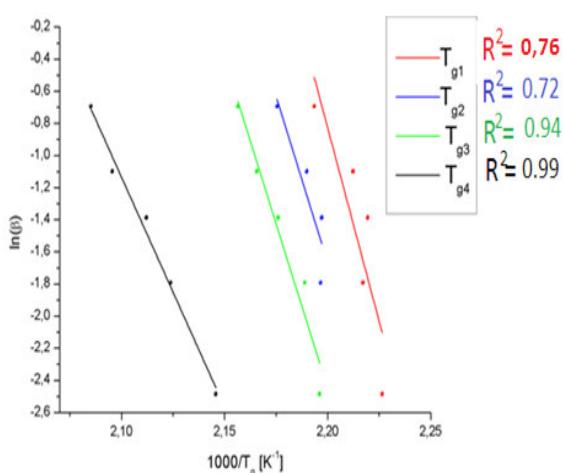
Slika 33: Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. % pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15, 20 i 30 K min^{-1}

Energije aktivacije staklo-prelaza, određene relacijama Moynihana (28) i Kissingera (29), na osnovu grafika (slika 34 i 35), su prikazane u tabeli 8. Na osnovu dobijenih rezultata za sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. % uočava se očekivano opadanje vrednosti aktivacione energije sa porastom temperature staklo-prelaza. Na slikama 34 i 35 prikazani su i parametri linearnih fitova koji predstavljaju meru slaganja eksperimentalno određenih vrednosti sa empirijskom linearnom funkcionalnom zavisnošću koju predviđaju modeli Kissingera i Moynihana.

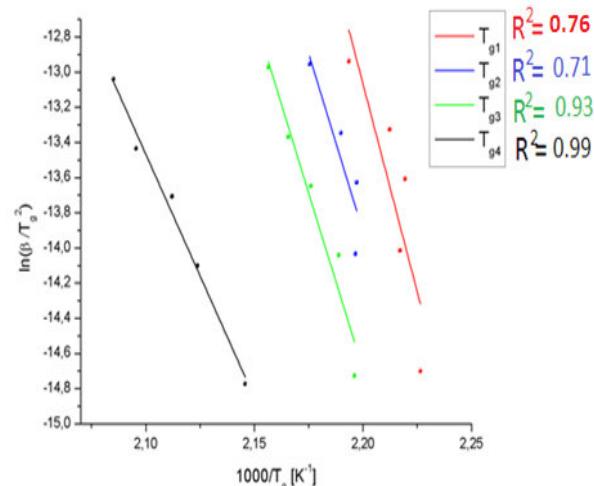
Tabela 8: Parametri A i B linearne funkcije Lasocke i energije aktivacije E_a razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. %

Temperatura	Lasocka (rel. 35)		Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]	
	A [K]	B [K]	Moynihan (rel. 28)	Kissinger (rel. 29)
T_{g1}	456.6(17)	3.2(10)	401(129)	393(129)
T_{g2}	461.8(18)	4.1(14)	344(116)	336(116)
T_{g3}	466.7(10)	4.9(6)	342(44)	334(44)
T_{g4}	485.0(8)	7.7(5)	238(14)	230(14)

Kako je već rečeno, primena izokonverzionog metoda na određivanje aktivacione energije zahteva određivanje zavisnosti stepena konverzije od temperature pri različitim brzinama zagrevanja. Na osnovu DSC snimka pri vrednostima stepena konverzije od $\alpha = 0$ do $\alpha = 1$ (sa korakom 0.05), određene su temperature sistema tokom staklo prelaza za različite brzine zagrevanja (tabela 9). Na osnovu podataka iz tabele 9, na slici 36 je grafički je prikazana veza između stepena konverzije i temperature pri staklo prelazu za različite brzine zagrevanja. Na osnovu rezultata iz tabele 9, može se prikazati zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije primenom izokonverzionog metoda na relacije (25) (Vyazovkin), (31) (Moynihan) i (30) (Kissinger) (slika 37).

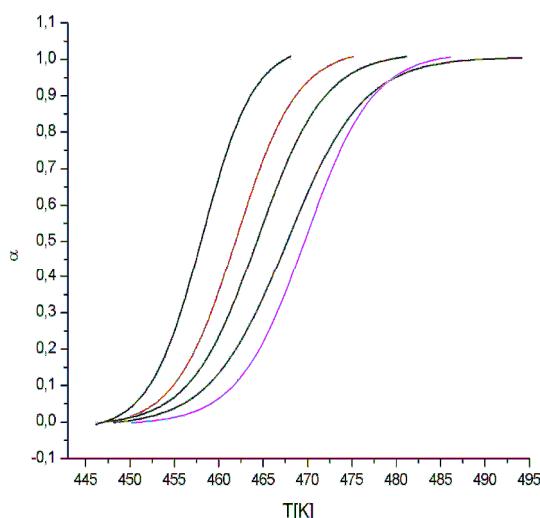


Slika 34: Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 35: Zavisnost $\ln(\beta/T_g^2)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Sa povećanjem vrednosti stepena konverzije dolazi do opadanja aktivacione energije, kako je već rečeno. Kod ovog sastava dobijene su nešto veće razlike između energija aktivacije dobijenih primenom klasičnih modela i izokonverzionog modela. Klasični pristupi daju energiju aktivacije od oko 330-340 kJ mol⁻¹ (pri T_{g3}), dok izokonverzioni pristup daje vrednosti od oko 300 kJ mol⁻¹.

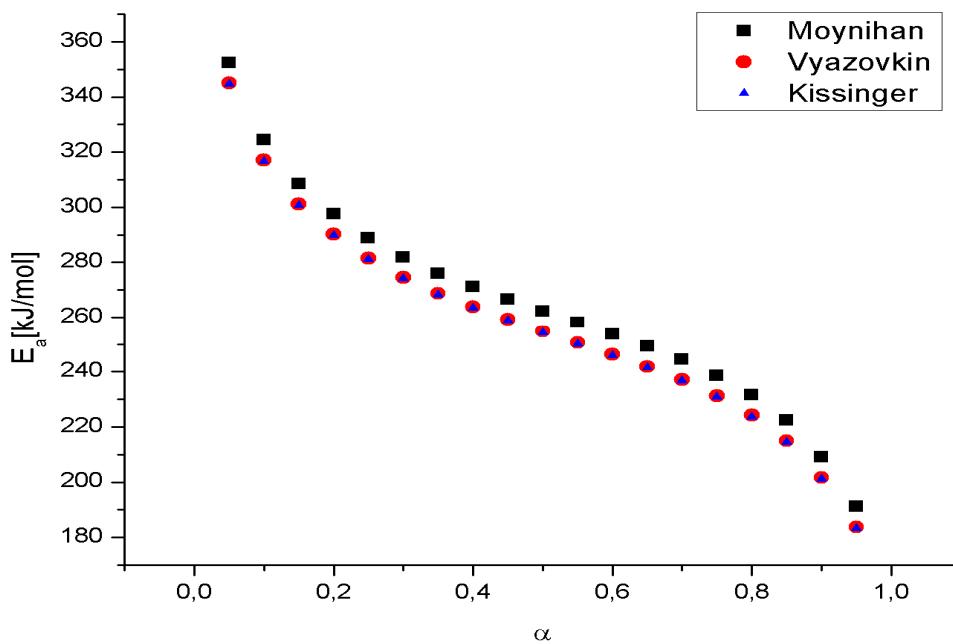


Slika 36: Zavisnost stepena konverzije od temperature za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x = 0.5$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Zbog malog odstupanja u vrednostima aktivacione energije, za određeni stepen konverzije, dobijene primenom pomenuta tri metoda, dolazi se do zaključka da se promena aktivacione energije pri staklo-prelazu i u ovom slučaju može odrediti primenom izokonverzionog metoda na bilo koji od navedena tri modela (Moynihan, Kissinger, Vyazovkin).

Tabela 9: Temperature tokom staklo prelaza za različite brzine zagrevanja i vrednosti aktivacione energije za različite stepene konverzije, dobijene izokonverzionim metodom za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3$ za $x = 0.5$ at. %

α	T [K]					Moynihan (rel.31)	Vyazovkin (rel. 25)	Kissinger (rel. 30)
	5 K min ⁻¹	10 K min ⁻¹	15 K min ⁻¹	20 K min ⁻¹	30 K min ⁻¹			
0,05	450,74	452,84	453,97	456,11	459,21	352(54)	345	345(54)
0,1	452,20	454,81	456,32	458,75	461,57	324(36)	317	317(36)
0,15	453,28	456,19	457,92	460,53	463,19	308(29)	301	301(29)
0,2	454,16	457,29	459,18	461,93	464,46	298(25)	290	290(25)
0,25	454,92	458,24	460,24	463,12	465,55	289(22)	281	281(22)
0,3	455,62	459,08	461,18	464,17	466,52	282(21)	274	274(21)
0,35	456,26	459,85	462,04	465,13	467,39	276(20)	269	268(21)
0,4	456,88	460,58	462,85	466,03	468,21	271(20)	264	263(20)
0,45	457,47	461,27	463,62	466,89	468,99	267(19)	259	259(20)
0,5	458,04	461,94	464,37	467,73	469,75	262(19)	255	254(19)
0,55	458,61	462,61	465,11	468,56	470,50	258(19)	251	250(19)
0,6	459,18	463,28	465,85	469,41	471,25	254(19)	246	246(19)
0,65	459,76	463,96	466,61	470,30	472,01	249(20)	242	242(20)
0,7	460,37	464,68	467,41	471,25	472,81	245(21)	237	237(21)
0,75	461,01	465,45	468,28	472,32	473,68	239(22)	231	231(21)
0,8	461,71	466,30	469,25	473,55	474,65	232(23)	224	224(23)
0,85	462,50	467,29	470,41	475,07	475,79	222(25)	215	215(25)
0,9	463,45	468,53	471,90	477,12	477,27	209(28)	202	201(28)
0,95	464,74	470,29	474,11	480,04	479,50	191(29)	184	183(29)



Slika 37: Zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3$ za $x = 0.5$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Na osnovu jednačine (5), koristeći podatke iz tabele 8, moguće je odrediti dinamičku krhkost, m , čije su vrednosti za ovaj sistem predstavljene u tabeli 10.

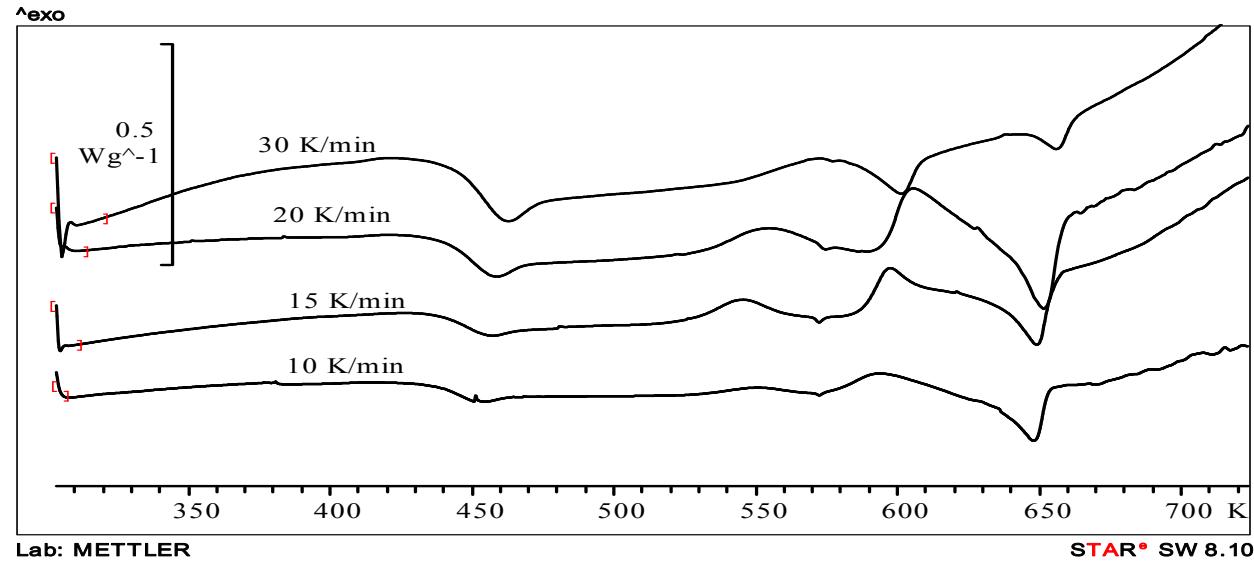
Tabela 10: Vrednosti parametra krhkosti m za svaku T_g za stakla iz sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{3-x}$ kod sastava sa $x = 0.5$ at. %

T	Lasocka A [K]	Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]			m
		E_M (rel. 28)	E_K (rel. 29)	$\langle E \rangle = (E_M + E_K)/2$	
T_{g1}	456.6	401	393	397	45(15)
T_{g2}	461.8	344	336	340	38(13)
T_{g3}	466.7	342	334	338	38(5)
T_{g4}	485.0	238	230	234	25.2(15)

5.3 Kinetika procesa razmekšavanja stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za

$x = 3$ at. %

Na slici 38 prikazani su DSC snimci staklo-prelaza za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. %. Temperature staklo-prelaza određene na osnovu dobijenih termograma, pri različitim brzinama zagrevanja, prikazane su u tabeli 11. Pri brzini zagrevanja od 10 K min^{-1} nije bilo moguće očitati vrednost T_{g2} (midpoint) zbog malog topotognog efekta.

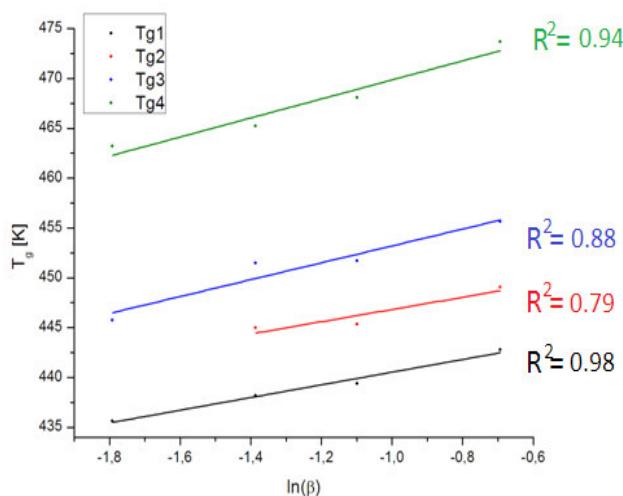


Slika 38: DSC snimci za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

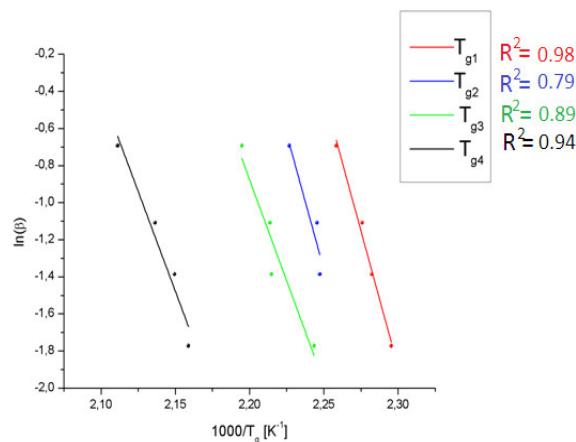
Tabela 11: Vrednosti temperatura staklo-prelaza određenih sa DSC snimaka za uzorak iz sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

$\beta [\text{K min}^{-1}]$	$T_{g1} [\text{K}]$	$T_{g2} [\text{K}]$	$T_{g3} [\text{K}]$	$T_{g4} [\text{K}]$
10	435.64		445.75	463.21
15	438.16	444.97	451.5	465.23
20	439.38	445.34	451.72	468.08
30	442.79	449.07	455.63	473.68

Na bazi poznatih temperatura razmekšavanja analizirana je njena zavisnost od brzine zagrevanja i rezultati su prikazani na slici 45. Budući da je najlošiji parametar linearnih fitova (slika 39) $R^2 = 0.79$, i da se on javlja kod fita vezanog za T_{g2} gde je analiza rađena samo na osnovu tri tačke, dok je kod ostalih karakterističnih temperatura daleko veća vrednost ovog parametra, dolazi se do zaključka da se eksperimentalni podaci u velikoj meri slažu sa empirijskom linearnom funkcionalnom zavisnošću između T_g i $\ln\beta$ [74], što je pokazano da važi i za ostale sastave ispitivanog sistema. Ovde se može uočiti da Lasockin B parametar raste sa



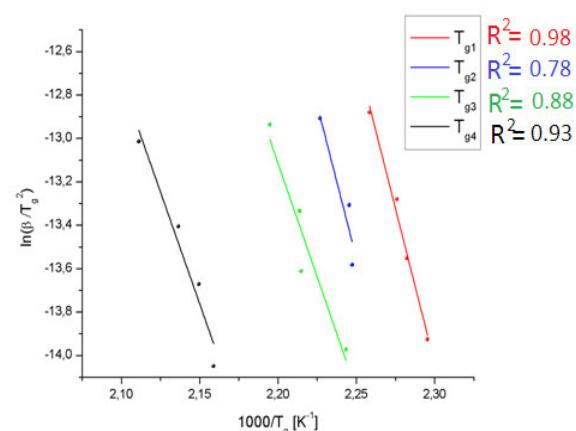
Slika 39: Zavisnost T_g od $\ln(\beta)$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{Se}_{0.5}]_3$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 40: Zavisnost $\ln(\beta)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{Se}_{0.5}]_3$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

porastom vrednosti stepena konverzije izuzev kad je analiza rađena upravo za temperaturu T_{g2} . Ovo ponašanje na datoj temperaturi, ne treba smatrati reprezentativnim polazeći kako od gore navedenih problema vezanih za navedenu temperaturu tako i iz poređenja sa ostalim sastavima ispitivanog sistema.

Energije aktivacije staklo-prelaza, određene relacijama Moynihana (28) i Kissinger (29), na osnovu grafika (slika 40 i 41), su prikazane u tabeli 12.

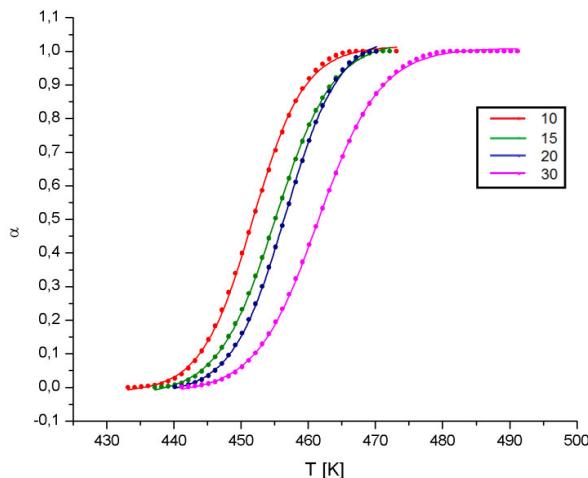


Slika 41: Zavisnost $\ln(\beta/T_g^2)$ od $1000/T_g$ za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{Se}_{0.5}]_3$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Na slikama 40 i 41 prikazani su i parametri linearnih fitova koji predstavljaju meru slaganja eksperimentalno određenih vrednosti aktivacionih energija sa empirijskom linearnom funkcionalnom zavisnošću koju predviđaju modeli Kissinger-a i Moynihana. Najmanja vrednost parametra linearnog fita grafika na osnovu kojih se vrši određivanje aktivacione energije u ovom slučaju je viša od najmanje vrednosti parametra linearnog fita bilo kojeg od prethodnih sistema. Njihove vrednosti ukazuju na veoma dobro slaganje eksperimentalno dobijene lineарне zavisnosti sa empirijskom linearnom funkcionalnom zavisnošću.

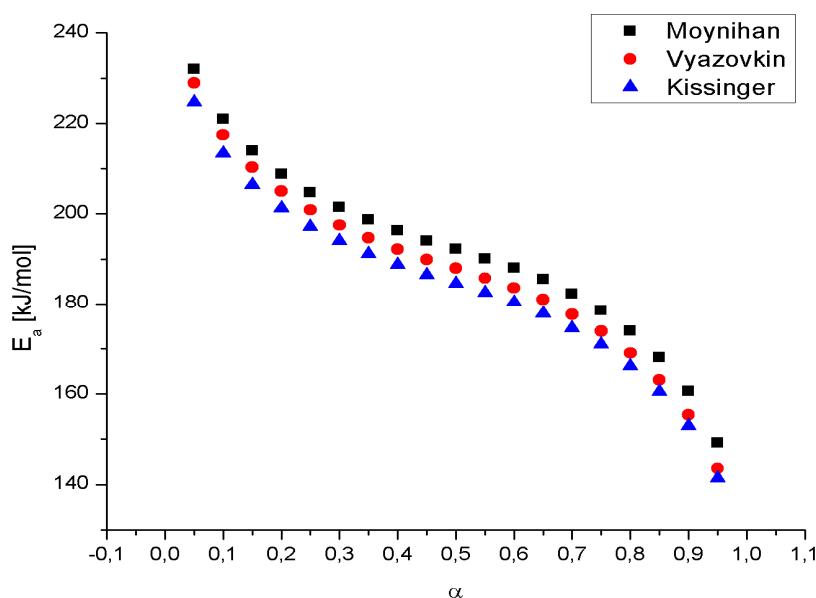
Tabela 12: Parametri A i B linearne funkcije Lasocke i energije aktivacije E_a razmekšavanja određene metodom Kissingera i Moynihana za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. %

Temperatura	Lasocka (rel. 35)		Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]	
	A [K]	B [K]	Moynihan (rel. 28)	Kissinger (rel. 29)
T_{g1}	446.9(72)	6.4(5)	244(18)	237(18)
T_{g2}	453.0(24)	6.1(22)	242(82)	235(82)
T_{g3}	461.7(21)	8.5(16)	181(37)	174(37)
T_{g4}	479.4(20)	9.6(16)	179(26)	171(26)



Slika 42: Zavisnost stepena konverzije od temperature za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda, na osnovu zavisnosti stepena konverzije od temperature pri različitim brzinama zagrevanja (slika 42), prikazane su u tabeli 13. Grafički prikaz ovih rezultata u smislu zavisnosti aktivacione energije od stepena konverzije primenom izokonverzionog metoda na relacije 25 (Vyazovkin), 31 (Moynihan) i 30 (Kissinger) dati su na slici 43. Sa povećanjem vrednosti stepena konverzije dolazi do opadanja aktivacione energije, kako je već viđeno i kod prethodnih sastava.



Slika 43: Zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. % pri različitim brzinama zagrevanja

Odstupanje vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Moynihanovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela su približno jednaka odstupanjima vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Kissingerovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela. Ovde se može primetiti razlika u odnosu na sistem sa manjim udelenjem srebra i sistem bez srebra, gde su odstupanja vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Moynihanovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela veće u odnosu na odstupanja vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Kissingerovog modela od vrednosti dobijene primenom Vyazovkinovog modela. Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom Vyazovkinovog modela nalaze se između vrednosti aktivacionih energija dobijenih primenom Moynihanovog i Kissingerovog modela.

Tabela 13: Temperature tokom staklo prelaza za različite brzine zagrevanja i vrednosti aktivacione energije za različite stepene konverzije, dobijene izkonverzionim metodom za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3$ at. %

α	T [K]					Moynihan (rel.37)	Vyazovkin (rel. 25)	Kissinger (rel. 36)
	5 K min ⁻¹	10 K min ⁻¹	15 K min ⁻¹	20 K min ⁻¹	30 K min ⁻¹			
0,05	441,79	444,25	446,10	449,46	232,04	232(12)	229	225(12)
0,1	443,89	446,51	448,30	452,05	220,90	221(10)	218	213(10)
0,15	445,35	448,11	449,84	453,85	213,92	214(14)	210	206(14)
0,2	446,53	449,41	451,10	455,30	208,76	209(15)	205	201(15)
0,25	447,54	450,54	452,17	456,54	204,69	205(16)	201	197(16)
0,3	448,47	451,56	453,14	457,66	201,45	201(17)	198	194(17)
0,35	449,33	452,50	454,03	458,69	198,70	199(17)	195	191(17)
0,4	450,16	453,39	454,86	459,67	196,29	196(19)	192	189(19)
0,45	450,97	454,26	455,66	460,62	194,05	194(20)	190	186(20)
0,5	451,77	455,1	456,44	461,54	192,22	192(21)	188	185(21)
0,55	452,57	455,93	457,21	462,47	190,06	190(22)	186	182(22)
0,6	453,38	456,77	457,98	463,41	187,98	188(23)	184	180(24)
0,65	454,21	457,64	458,76	464,39	185,49	186(25)	181	178(25)
0,7	455,06	458,54	459,57	465,43	182,24	182(26)	178	175(26)
0,75	455,96	459,5	460,43	466,55	178,58	179(28)	174	171(28)
0,8	456,95	460,58	461,35	467,82	173,93	174(30)	169	166(30)
0,85	458,09	461,83	462,40	469,31	168,11	168(32)	163	160(32)
0,9	459,51	463,38	463,67	471,19	160,63	161(35)	155	153(35)
0,95	461,48	465,50	465,37	473,89	149,15	149(38)	144	141(38)

Vrednosti parametra krhkosti su predstavljene u tabeli 14. Kao i u prethodnim slučajevima, promene vrednosti parametra krhkosti sa porastom temperature, ukazuju da se pri većoj vrednosti temperature mera otpora termički indukovanim lomovima smanjuje.

Tabela 14: Vrednosti parametra krhkosti m za svaku T_g za uzorak iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ za $x = 3 \text{ at. \%}$

T	Lasocka A [K]	Aktivaciona energija [kJ mol^{-1}]			m
		E_M (rel. 28)	E_K (rel. 29)	$\langle E \rangle = (E_M + E_K)/2$	
T_{g1}	446.9	244	237	240.5	28.1(22)
T_{g2}	453	242	235	238.5	27(9)
T_{g3}	461.7	181	174	177.5	20(4)
T_{g4}	479.4	179	171	175	19(3)

5.5 Poređenje vrednosti aktivacione energije i parametra krhkosti za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$, za $x = 0, 0.5 \text{ i } 3 \text{ at. \%}$

Prethodno je bilo reči o određivanju promene aktivacione energije i parametra krhkosti tokom staklo-prelaza za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ ($x = 0, 0.5, 3 \text{ at. \%}$). U ovom delu rada će biti vršena poređena promene aktivacione energije i parametra krhkosti pomenutih stakala pri različitim udelima srebra. Posmatranjem tabela 5, 9 i 13 može se uočiti opadanje vrednosti aktivacione energije, pri određenom stepenu konverzije, sa porastom koncentracije srebra u staklu. Kako je već rečeno, vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Moynihanov, Kissingerov i Vyazovkinov model se u velikoj meri slažu, pa se za određeni sistem može posmatrati promena aktivacione energije primenom izokonverzionog metoda na bilo koji od pomenutih modela.

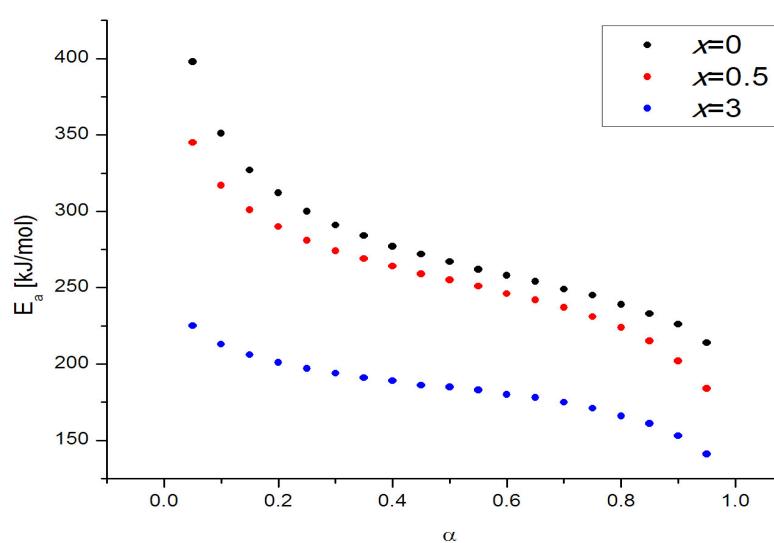
U svrhu poređenja promene vrednosti aktivacione energije tokom staklo-prelaza za različite koncentracije srebra u sistemu biće korišćene vrednosti dobijene primenom izokonverzionog metoda na Vyazovkinov model. Dobijeni snimci, kao i definisani standardi za određivanje temperatura staklo prelaza opredeljuju da su za ovaj sistem klasični pristupi manje pogodni za analizu zavisnosti energije aktivacije od sastava. Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Vyazovkinom model, za halkogenidna stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ pri različitim koncentracijama srebra prikazane su u tabeli 15. Na osnovu tabele 15 moguće je grafički prikazati promenu aktivacione energije tokom staklo-prelaza pri različitim koncentracijama srebra (slika 44). Posmatranjem slike 44, osim opadanja vrednosti aktivacione energije sa porastom koncentracije srebra, uočava se da je promena aktivacione energije pri većoj koncentraciji srebra ($x = 3 \text{ at. \%}$) znatno veća od promene aktivacione energije pri manjoj koncentraciji srebra ($x = 0.5 \text{ at. \%}$) u odnosu na sistem bez srebra ($x = 0 \text{ at. \%}$). Kao logičan izbor za analizu uticaja sastava stakla, odnosno u dela srebra u strukturi na vrednost energije aktivacije nameće se praćenje vrednosti ovog parametra pri stepenu konverzije $\alpha = 0.5$.

Tabela 15: Vrednosti aktivacione energije tokom staklo-prelaza dobijene primenom izokonverzionog metoda na Vyazovkinov model pri različitim vrednostima stepena konverzije za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ ($x = 0$, $x = 0.5$, $x = 3$ at. %)

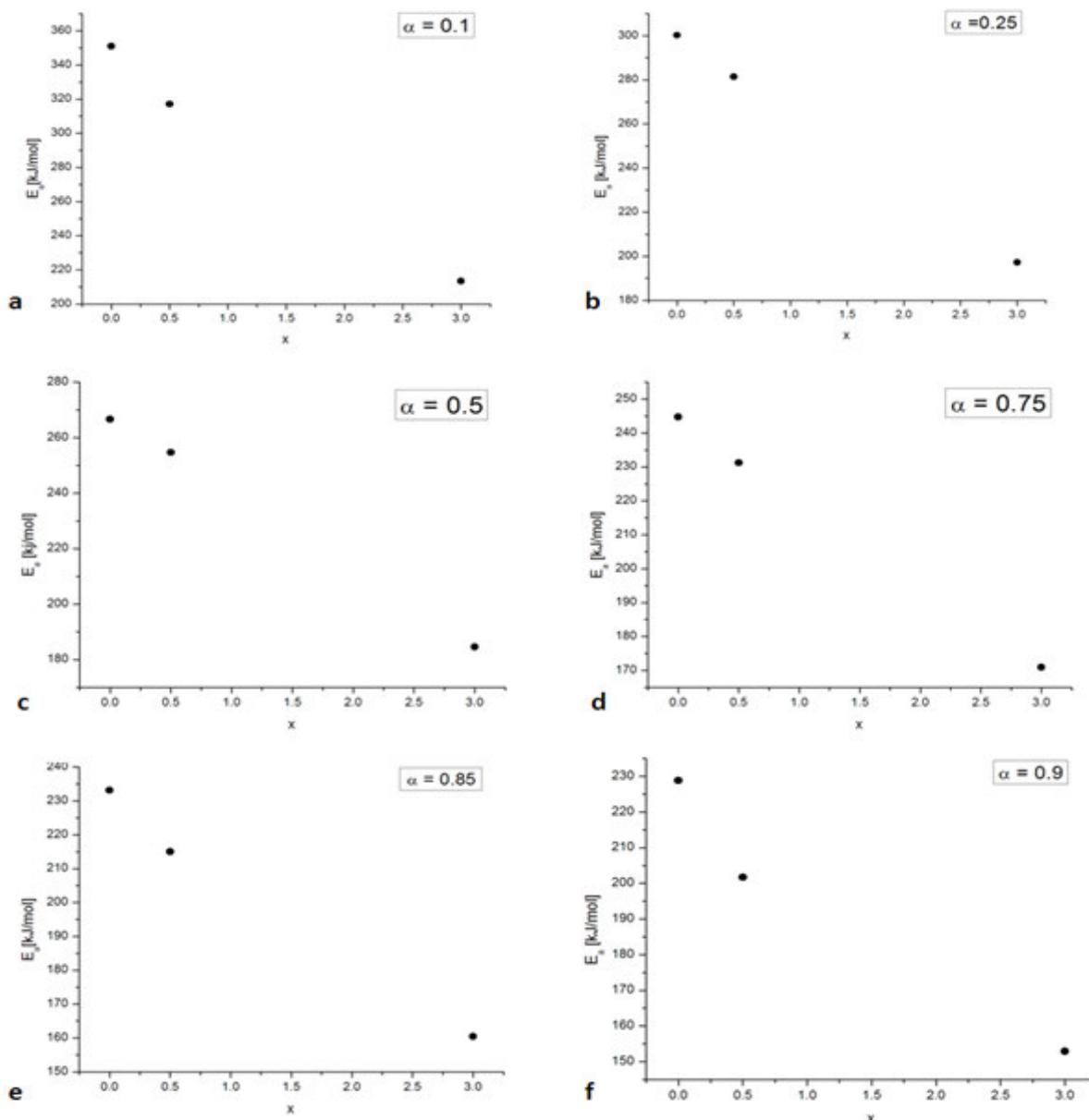
α	Vyazovkin (rel. 25)			
	Aktivaciona energija [kJ mol ⁻¹]	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 3$
0,05	398	345	225	
0,1	351	317	213	
0,15	327	301	206	
0,2	312	290	201	
0,25	300	281	197	
0,3	291	274	194	
0,35	284	269	191	
0,4	277	264	189	
0,45	272	259	186	
0,5	267	255	185	
0,55	262	251	183	
0,6	258	246	180	
0,65	254	242	178	
0,7	249	237	175	
0,75	245	231	171	
0,8	239	224	166	
0,85	233	215	161	
0,9	226	202	153	
0,95	214	184	141	

eksperimentalno dobjeni podaci jako zavisni od ograničavanja endotermnih pikova.

Vrednost aktivacione energije, pri $\alpha = 0.5$, za sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ bez udela srebra iznosi $E_{x=0} \approx 267 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pri uvođenju srebra u sistem dolazi do smanjenja vrednosti aktivacione energije. Za $x = 0.5$ at. % vrednost aktivacione energije iznosi $E_{x=0.5} \approx 255 \text{ kJ mol}^{-1}$ što je za oko 12 kJ mol^{-1} manje od vrednosti aktivacione energije za sistem koji ne sadrži srebro. Pri daljem povećanju koncentracije srebra u sistemu, $x = 3\text{at.\%}$, aktivaciona energija nastavlja da opada, $E_{x=3} \approx 185 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ako se posmatra grafički prikaz promene aktivacione energije sa povećanjem koncentracije srebra u sistemu (slika 45) uočava se približno linearna zavisnost aktivacione energije od koncentracije srebra nije. Da bi se potvrdila linearna zavisnost ili utvrđila druga vrsta zavisnosti aktivacione energije od koncentracije srebra u sistemu potrebno je analitirati sisteme sa koncentracijama srebra između 0.5 at% i 3 at%, kao i sisteme sa koncentracijom srebra većom od 3 at%. Na kraju procesa staklo-prelaza, pri vrednostima stepena konverzije $\alpha = 0.85$ i $\alpha = 0.9$, kao i na samom početku procesa pri malim vrednostima stepena konverzije ($\alpha = 0.1$) absolutne vrednosti energije aktivacije su upitne s obzirom da su



Slika 44: Zavisnost aktivacione energije od stepena konverzije (primenom izokonverzionog metoda na Vyazovkinov model) za različite koncentracije srebra



Slika 45: Promena aktivacione energije sa promenom koncentracije srebra u sistemu, za različite vrednosti stepena konverzije pri staklo-prelazi

Vodeći računa da su sve analize rađene sa malim brojem tačaka (mali broj primenjivanih brzina zagrevanja), kao i mala veličina endoternih efekata procesa razmekšavanja pri analizi uticaja sastava na dati proces treba biti oprezan. Iz datog razloga na slici 45, nisu predstavljene nikakve funkcionalne zavisnosti, ali se svakako može uočiti trend opadanja energije aktivacije sa povećanjem udela srebra u sastavu. Ove promene svakako su povezane sa promenama u strukturi. Analiza uticaja sastava na osobine ovih stakala je posebno otežana činjenicom da je

ovde za očekivati postojanje fazne separacije [78]. Kod sastava bez srebra u strukturi postoji dominacija piramidalnih strukturnih jedinica As_2S_3 i As_2Se_3 koje formiraju amorfnu matricu. Uvođenjem srebra treba očekivati pojavu nove strukturne jedinice AgAsS_2 koja bi u vidu ostrva bila raspoređena u navedenoj matrici [79]. Rezultati do kojih su došli Wagner i saradnici [78] ukazuju na to da donja granica za faznu separaciju u sistemu $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}$ iznosi $x = 0.5 \text{ at. \%}$, dok za sistem $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$ donja granica fazne separacije iznosi $x = 2 \text{ at. \%}$. Wagner i saradnici takođe pretpostavljaju da je donja granica fazne separacije u ovim sistemima ispod pomenutih koncentracija dobijenih eksperimentalno u njihovom radu [78].

Dosadašnje analize na sličnim sistemima pokazale su da pri navedenim relativno malim povećanjima udela srebra ne treba očekivati dramatične promene u strukturi, pa samim tim ni skokovite promene u fizičkim karakteristikama [76, 77]. Srebro se ponaša kao modifikator matrice. Pad u vrednosti energije aktivacije kod sastava sa 3 at. % srebra može ukazati da kod ovog udela dolazi do značajnog ispoljavanja fazne separacije [78]. Strukturno posmatrano, daljim povećanjem udela srebra dolazi samo do povećanja veličine ostrva koje odgovaraju strukturnoj jedinici sa srebrom u amorfnoj matrici. Tek pri većim udelima srebra dolazi do spajanja ovih ostrva (perkolacije) kroz čitav uzorak čime bi ona počela da dominiraju u strukturi. U tom momentu je za očekivati skokovitu promenu fizičkih parametara, a što bi verovatno bilo najuočljivije kod električne provodljivosti.

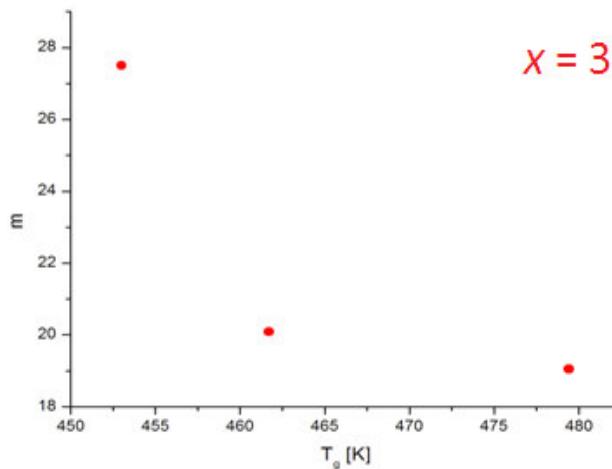
Kinetički posmatrano može se reći da su uvođenjem srebra u strukturu procesi kooperativnog kretanja elemenata građe znatno olakšani kada se slobodna zapremina u dovoljnoj meri poveća te im je potrebna manja energija aktivacije. U skladu sa teorijom slobodne zapremine, kod ovih sastava slobodna zapremina u strukturi se brže povećava sa porastom temperature omogućavajući kooperativna kretanja u mreži. Termodinamički posmatrano smanjenje energije aktivacije sa povećanjem udela srebra ukazuje da su stakla sa većim udelom srebra stabilnija.

Pri analizi pojedinačnih sistema uočeno je da za svaki sistem vrednost parametra krhkosti opada sa povećanjem temperature, odnosno tokom staklo-prelaza (slika 46). Ovo znači da se otpor sistema na termički indukovane lomove smanjuje tokom staklo-prelaza, što znači da je lakše izazvati prestrukturiranja u sistemu pri većoj temperaturi. Prethodni zaključak je u saglasnosti sa činjenicom da aktivaciona energija sistema opada sa povećanjem temperature tokom staklo-prelaza.

Tabela 16: Parametar krhkosti za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ pri različitim koncentracijama srebra

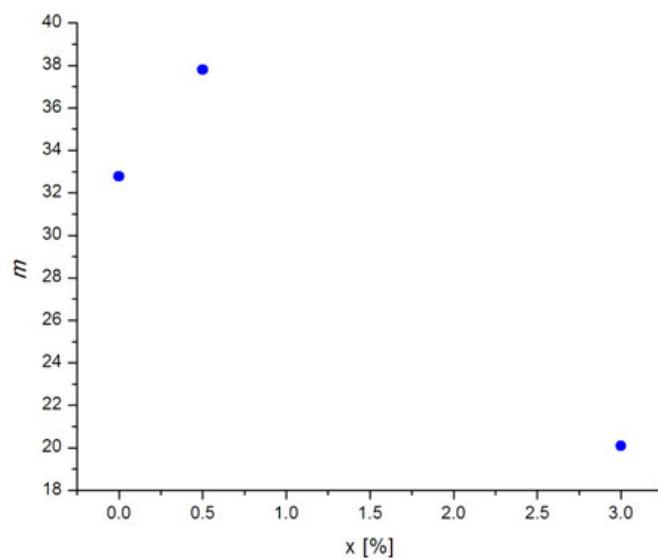
T	Parametar krhkosti, m		
	$x = 0 \text{ at. \%}$	$x = 0.5 \text{ at. \%}$	$x = 3 \text{ at. \%}$
T_{g2}	36(7)	38(13)	27(9)
T_{g3}	32.8(13)	38(5)	20(4)
T_{g4}	23.12(42)	25.2(15)	19(3)

U tabeli 16 su predstavljene vrednosti parametra krhkosti za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$, pri različitim koncentracijama srebra. Ovde se ne nalaze podaci za temepraturu T_{g1} budući da su analize za svaki pojedinačni sastav ukazivale da parametri dobijeni na ovoj temperaturi nisu reprezentativni.



Slika 46: Zavisnost parametra krhkosti od temperature pri staklo-prelazu za stakla iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ sa koncentracijom srebra $x = 3$ at. %

U skladu sa Angelovom teorijom vrednosti parametra krhkosti ukazuju da kod stakala ispitivanog sistema ne treba očekivati velike konfiguracione promene neposredno iznad temperature razmekšavanja. Ubacivanje srebra u najmanjoj količini dovodi do skoka parametra krhkosti, a da dalje povećanje udela srebra u sistemu na 3 at. % pokazuje smanjenje ovog parametra. Kao ilustracija prethodnog zaključka može poslužiti zavisnost parametra krhkosti od koncentracije srebra u sistemu pri temperaturi T_{g3} (slika 47).



Slika 47: Zavisnost parametra krhkosti od koncentracije srebra u sistemu $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ pri temperaturi T_{g3}

6. Zaključak

U ovom radu izvršena je karakterizacija procesa razmekšavanja halkogenidnih stakala iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ ($x = 0, 0.5$ i 3 at. \%) u smislu određivanja kinetike ovog procesa, promene njegove energije aktivacije i odrđivanja parametra krhkosti, kao i analiza zavisnosti ovih parametara od udela srebra u sastavu stakala. Analiza je vršena na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.

Promena aktivacione energije tokom staklo-prelaza određena je klasičnim pristupima preko relacija Moynihana i Kissinger-a, ali i primenom izokonverzionog metoda na Moynihanov, Kissingerov i Vyazovkinov model.

Uočeno je opadanje aktivacione energije u toku staklo-prelaza kod svakog pojedinačnog sastava ispitivanog sistema sa porastom temperature, odnosno sa povećanjem stepena transformacije. Smanjenje vrednosti aktivacione energije sa porastom temperature objašnjeno je činjenicom da u temperaturnoj oblasti staklo-prelaza započinje aktivacija kooperativnih kretanja strukturnih motiva usled povećavanja slobodne zapremine u struktornoj mreži (α -procesi). Ova kretanja okarakterisana su velikom vrednošću aktivacione energije. Dalje smanjenje aktivacione energije povezano je sa stalnim povećanjem slobodne zapremine što se ogleda u sve slobodnijem kretanju strukturnih motiva, oni počinju da se kreću na međusobno manje zavistan način (ne kooperativno kretanje, β -procesi).

Poredanjem sistema sa različitim udelom srebra, uočeno je opadanje vrednosti aktivacione energije sa povećanjem koncentracije srebra u sistemu. Pokazano je da tumačenje zavisnosti kinetičkih parametara kod ispitivanog sistema od udela srebra u sastavu na osnovu DSC snimaka nije pogodno na bazi onset temperature razmekšavanja, već su razmatranja rađena za temperature koje odgovaraju stepenu konverzije $\alpha = 0.5$. Energija aktivacije opadala je od 267 kJ mol^{-1} kod uzorka bez srebra u sastavu do 185 kJ mol^{-1} kod uzorka sa 3 at. \% srebra u sastavu. Promena aktivacione energije tokom staklo prelaza kao uzrok ima promenu unutrašnje strukture posmatranog sistema, odnosno pojavu fazne separacije pri dodavanju srebra u sistem. Uvođenje srebra dovodi do formiranja novih strukturnih jedinica AgAsS_2 u klasičnoj amorfnoj matirici As-S i As-Se, a njihovo prisustvo olakšava odvijanje kooperativnih kretanja.

Sva tri modela izokonverzionog pristupa su pokazala jako dobro slaganje u pogledu zavisnosti aktivacione energije od stepena konverzije, kao i samih vrednosti energija aktivacije. Ovo je ujedno i eksperimentalna potvrda opravdanosti primene Kissingerove relacije koja je inače razvijena za hemijske reakcije $n - \text{toga reda}$, za određivanje energije aktivacije procesa staklo-prelaza. Takođe je potrebno naglasiti da su vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Kissingerov i Vyazovkinov model približno jednake za sistem $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ ($x = 0, x = 0.5 \text{ at. \%}$), dok su vrednosti aktivacione energije dobijene primenom izokonverzionog metoda na Moynihanov model nešto više. Kod sistema

$\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ ($x = 3 \text{ at\%}$) uočava se nešto veća razlika vrednosti aktivacionih energija dobijenih primenom izokonverzionog metoda na Kissingerov model od vrednosti dobijenih korišćenjem Vyazovkinovog modela.

Za svaki sistem vršena je analiza zavisnosti temperatura razmekšavanja od $\ln \beta$ u cilju određivanja slaganja eksperimentalno dobijenih vrednosti sa empirijskom linearnom funkcionalnom zavisnošću. Iz ovih analiza određene su vrednosti parametara fita: A koji odgovara temperaturi razmekšavanja pri brzini zagrevanja od 1 K s^{-1} i parametra B koji odražava konfiguracione promene u zavisnosti od brzine zagrevanja. Uočen je porast parametra B u toku odvijanja procesa staklo-prelaza kod svih sastava ispitivanog sistema.

U svrhu određivanja otpora strukture stakala na termički indukovane lomove, za svaki sistem je određen i diskutovan parametar kthkosti. Uočen je skok vrednosti parametra krhkosti pri uvođenju srebra u sistem sa $m = 32.8(13)$ za sastav bez srebra na $m = 38(5)$ za $x = 0.5 \text{ at.\%}$, a zatim opadanje vrednosti ovog parametra pri povećanju koncentracije srebra u sistemu ($m = 20(4)$ za $x = 3 \text{ at.\%}$). Navedene vrednosti odnose se na endpoint temperaturu razmekšavanja (T_{g3}). Takođe je uočeno opadanje vrednosti parametra krhkosti za svaki sistem sa porastom temperature. Vrednosti ovog parametra ukazuju da je reč o staklima koja su blizu svoje termodinamičke ravnoteže i ne trpe velike konfiguracione promene prilikom razmekšavanja (staklo-prelaza).

7. Literatura

- [1] K.O.Čajko, S.R.Lukić-Petrović, G.R.Šrbac, T.B.Ivetić, *Acta Phys. Pol. A* 129:509-513 (2016)
- [2] K.O.Čajko, S.R.Lukić-Petrović, D.D.Šrbac, *Acta Phys. Pol. A* 127:2186-1288 (2015)
- [3] S.Vyazovkin, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Springer , Switzerland (2015)
- [4] S.Lukić, D.Petrović, Složeni amorfni halkogenidi, UNS Prirodno-Matematički fakultet, Novi Sad (2001)
- [5] http://www.nature.com/ncomms/2014/141107/ncomms6346/fig_tab/ncomms6346_F5.html
- [6] S.R.Elliott, Physics of amorphous materials, 2nd edn., Longman, London (1990)
- [7] S.Vyazovkin, I. Dranca, *J. Phys Chem B* 108:11981–11987 (2004)
- [8] G.P.Johari, M. Goldstein, *J Chem Phys* 53:2372–2388 (1970)
- [9] U.Senapati, A. K.Varshneya, *J. Non-Cryst. Solids*, 197: 210 (1996)
- [10] A.Feltz, Amorphe und glasartige anorganische festkörper, Akademie-Verlag, Berlin (1983)
- [11] S.R.Elliott, Physics of Amorphous Materials, Wiley, New York (1989)
- [12] User com, Information for users of Mettler Toledo Thermal analysis systems, (1998.,1999., 2003.)
- [13] S.V.Nemilov , *Glass Phys Chem* 26: 511–530 (2000)
- [14] S.V.Nemilov, *Glass Phys Chem* 27: 214–227 (2001)
- [15] S.V.Nemilov, G.P.Johari, *Philos Mag* 21: 3117–3132 (2003)
- [16] Y. Tanaka, T.Yamamoto, *J Non-Cryst Solids* 358: 1687–1698 (2012)
- [17] S.E.B.Petrie, *J Polym Sci Part A* 210: 1255–1272 (1972)
- [18] C.A.Angell, *J Non-Cryst Solids* 131–133:13–31 (1991)
- [19] D.J.Plazek, K.L.Ngai, *Macromol.* 24: 1222 (1991)
- [20] A.A.Abu-Sehly, *J. Chem. Phys.* 125: 672–677 (2011)
- [21] L.M.Wang, C.A.Angell, R.Richert, *J. Chem. Phys.* 7: 125 (2006)

- [22] G.Šrbac, Doktorska disertacija, Karakterizacija termoindukovanih procesa i strukturne jedinice u nekim halkogenidnim staklima. Prirodno – Matematički fakultet, Novi Sad (2013)
- [23] T.A.Vilgis, Phys. Rev. B 47: 2882 (1993)
- [24] R.Bohmer, C.A.Angell, Disorder Effects on Relaxational Processes, Springer, Berlin (1994)
- [25] M.Frumar, T.Wagner, Curr. Opin. Solid State M. 7: 117 (2003)
- [26] M.I.Korsunsky, S.Ia.Maksimova, Sh.Sh.Sarsembinov, Proc, Intern. Conf. "Amorph. Semic. '76" (1976)
- [27] A.Miyatani. J. Phys. Soc. Jap. 15: 1586 (1960)
- [28] H.Okazaki. J. Phys. Soc. Jap. 23: 3355 (1967)
- [29] Z. Bontscheva-Mladenova, K.Zaneva, Z, anorg. allg. Chem., 437: 253 (1978)
- [30] Y.Kawamoto, M.Agata, S.Tsuchihashi, Yogyo-Kyakai-Shi 82: 46 (1974)
- [31] I.Bunget, M.Popescu, Physics of Solid Dielectrics, Elsavier p. 53 (1984)
- [32] D.Ruffolo, P.Boolchand, Phys. Rev. Lett, 55: 242 (1985)
- [33] K.Tanaka, J.Non-Cryst. Solid 170: 27 (1994)
- [34] S.Kondo, K.Takada and Y.Yamamura, Solid State Ionics, 53: 1183-1186 (1992)
- [35] P.Boolchand and W.J.Bresser, Nature, 410: 1070-1073 (2001)
- [36] N.Chbani, A.Ferhat, A.Loireau-Lozac'h, J.Dugué, J. Non-Cryst. Solids, , 231: 251-256 (1998)
- [37] E.Robinel, B.Carette and M.Ribes, J. Non-Cryst. Solids, 57: 49-58 (1983)
- [38] E.Bychkov, V.Tsegelnik, Y.Vlasov, A.Pradel and M.Ribes, J. Non-Cryst. Solids, 208: 1-20 (1996)
- [39] E.Bychkov, Solid State Ionics, 180: 510-516 (2009)
- [40] M.Kawasaki, J.Kawamura, Y.Nakamura, M.Aniya, Solid State Ionics, 123: 259- 269 (1999)
- [41] M.Tatsumisago, A.Hayashi, Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer, New York (2014)
- [42] M.E.Brown, Introduction to thermal analysis, 2nd edn. Kluwer, Dordrecht (2001)
- [43] B.Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials. Springer, Berlin (2005)

- [44] J.D.Menczel, R. B. Prime (eds), Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Wiley, Hoboken (2009)
- [45] S.Vyazovkin, W.Linert, Chem Phys 193: 109–118 (1995)
- [46] S.Vyazovkin, C. A.Wight, Thermochim Acta 340/341: 53–68 (1999)
- [47] J.M.Criado, A.Ortega, F.Gotor, Thermochim Acta 157: 171–179 (1990)
- [48] J.M.Criado, L.A.Perez-Maqueda, J Therm Anal Calorim 80: 27–33, (2005)
- [49] S.V.Vyazovkin, N.Sbirrazzuoli, Macromol Rapid Commun 27: 1515–1532, (2006)
- [50] S.Vyazovkin, C.A.Wight, Annu Rev Phys Chem 48: 125–149 (1997)
- [51] S.Vyazovkin, J. Comp. Chem. 3: 393-402 (1997)
- [52] G.Ruitenberg, Thermochim. Acta 404: 207 (2003)
- [53] C.D.Doyle, J. Appl. Polym. Sci. 6: 639 (1962)
- [54] S. Vyazovkin, D.Dollimore, J. Chem. Inf. Comp. Sci. 36: 42 (1996)
- [55] V.M.Gorbachev, J. Therm. Anal. 8: 349 (1975)
- [56] I.M.Hodge, J Non-Cryst Solids 169: 211–266 (1994)
- [57] S.Vyazovkin, N.Sbirrazzuoli, I.Dranca, Macromol Chem Phys 207:1 126–1130 (2006)
- [58] S. Vyazovkin, I..Dranca, J Phys Chem B 108: 11981–11987 (2004)
- [59] S.Vyazovkin, N.Sbirrazzuoli, I.Dranca Macromol Rapid Commun 25: 1708–1713 (2004)
- [60] C.A. Angell, R.C.Stell, W.Sichina. J Phys Chem 86: 1540– 1542 (1982)
- [61] D.Lacey, G.Nestor, MJ Richardson, Thermochim Acta 238: 99–111 (1994)
- [62] C.T.Moynihan, A.J.Eastel, J.Wilder, J.Tucker, J Phys Chem 78: 2673–2677 (1974)
- [63] C.T.Moynihan, S.K.Lee, M.Tatsumisago, M.Minami, Thermochim Acta 280/281: 153–162 (1996)
- [64] H.G.Kissinger, Anal. Chem. 29: 1702 (1957)
- [65] R.Bohmer, K.L.Ngai, C.A.Angell, D.J.Plazek, J Chem Phys 99: 4201–4209 (1993)
- [66] D.Huang, D.M.Colucci, G.B.McKenna, J Chem Phys 116: 3925–3934 (2002)
- [67] M.Beiner, H.Huth, K.Schroter, J Non-Cryst Solids 279: 126–135 (2001)
- [68] C.M.Roland, P.G.Santangelo, K.LNgai, J Chem Phys 111: 5593–5598 (1999)
- [69] A.Nogales, Z.Denchev, I.Sics, T.A.Ezquerra, Macromolecules 33: 9367–9375 (2000)
- [70] S.P.Bravard, R.H.Boyd, Macromolecules 36: 741–748 (2003)

- [71] S.Lukić-Petrović, F.Skuban, D.Petrović, G.Šrbac, I.Gut, Eksperimentalne tehnike karakterizacije materijala, UNS Prirodno- Matematički fakultet, Novi Sad (2015)
- [72] http://www.mtar.co.uk/courses/ami4817_dti/restricted/u07/index.asp
- [73] A.S.Soltan, A.A.Abu-Sehly, A.A.Joraidb, S.N.Alamri, *Thermochimica Acta* 574: 73– 78 (2013)
- [74] M.Lasocka, *Mater. Sci. Eng.* 23: 173 (1976)
- [75] A.A.Abu-Sehly, *J. Chem. Phys.* 125: 672–677 (2011)
- [76] M. M.A.Imran., D.Bhandari, N.S Saxena., *Physica B*: 293 (2001)
- [77] M. M.A.Imran., D.Bhandari, N.S.Saxena, *Mat. Sci. Eng. A*: 292 (2000)
- [78] S.Stehlik, J.Kolar, M.Frumar, T.Wagner, *J. of Applied Glass Science*, Vol. 2, No. 4 (2011)
- [79] F.Kyriazis, A.Chrissanthopoulos, V.Dracopoulos, M.Krbal, T.Wagner, M.Frumar, S.N.Yannopoulos, *J. of Non-Crystalline Solids* 355: 2010–2014 (2009)

Biografija

Jelena Petrović rođena je 7. marta 1990. godine u Brčkom. U rodnom gradu završila je osnovnu školu i opštu gimnaziju. Nakon završene gimnazije, 2009. godine, upisala je osnovne studije fizike na Prirodno-Matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Diplomirala je 2014. godine nakon čega je radila u osnovnoj i srednjoj školi. Master akademske studije je upisala 2015. godine na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije PMF-a u Novom Sadu.

Novi Sad, septembar 2016.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
 PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
 KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Jelena Petrović

dr Goran Šrbac, docent

Kinetika procesa razmekšavanja halkogenidnih stakala
iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$
srpski (latinica)

srpski/engleski

Republika Srbija

Vojvodina

2016.

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića
4, Novi Sad
7/54/79/16/47

Fizika

Fizika kondenzovane materije

halkogenidna stakla, staklo-prelaz, aktivaciona energija,
krhkost, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Rad je realizovan u okviru istraživanja vezanih za projekte MNTR „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala” (ON171022) iz oblasti osnovnih istraživanja i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu konverziju energije” (III 45020) iz oblasti integralnih i inter disciplinarnih istraživanja i projekta koji finansira Vlada Autonomne Pokarjine Vojvodine: „Osobine i električna svojstva dopiranih amorfnih hakogenidnih

materijala i nanostrukturne keramike”

Izvod:
IZ

Ovaj rad se prvenstveno bavi određivanjem aktivacione energije procesa razmekšavanja i njenom promenom u toku odvijanja same transformacije kod stakala iz sistema $\text{Ag}_x[\text{As}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_{3-x}$ pri različitim udelima srebra u sastavu. Proces staklo prelaza analiziran je neizotermnom diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom pri različitim brzinam zagrevanja. Na bazi dobijenih termograma određena je energija aktivacije i njena promena korišćenjem kako kalsičnih kinetičkih modela zasnovanih na relacijama Kissingera i Moynihana, tako i izokonverzionim pristupom po modelima Vyazovkina, Kissingera i Moynihana. Vrednosti energije aktivacije pokazale su dominaciju kooperativnih kretanja ($\alpha - \text{procesi}$). Uočeno je da energija aktivacije nije konstantna već da se menja sa stepenom transformacije od staklastog stanja do pothlađene faze što je objašnjeno povećanjem raspoložive zapremine za kooperativna kretanja strukturnih motiva. Sa porastom udela srebra u sastavu energija aktivacije je opadala. Takođe su određene i vrednosti parametra krhkosti. One su pokazale da je reč o staklima koja se ne nalaze daleko od svoje termodinamičke ravnoteže i da ona u toku transformacije ne trpe značajne konfiguracione promene.

Datum prihvatanja teme od NN veća:
DP

15.06.2016.

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik:

član:

član:

dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
dr Goran Šrbac, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
dr Milan Pantić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
 FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS
 KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Type of record:

TR

Content code:

CC

Author:

AU

Mentor/comentor:

MN

Title:

TI

Language of text:

LT

Language of abstract:

LA

Country of publication:

CP

Locality of publication:

LP

Publication year:

PY

Publisher:

PU

Publication place:

PP

Physical description:

PD

Scientific field:

SF

Scientific discipline:

SD

Subject/ Key words:

SKW

UC

Holding data:

HD

Note:

N

Monograph publication

Textual printed material

Final paper

Jelena Petrović

dr Goran Štrbac, assistant professor

Kinetics of the glass transition processes of the amorphous chalcogenide glasses from the $\text{Ag}_x[\text{As}_2[\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}]_3]_{100-x}$ system
 Serbian (Latin)

English/Serbian

Republic of Serbia

Vojvodina

2016.

Author's reprint

Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

7/54/79/16/47

Physics

Physics of condensed matter

chalcogenide glass, glass transition, activation energy, fragility, differential scanning callorimetry (DSC)

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

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) and by Government

of the Autonomous Province of Vojvodina within project “Properties and electrical characteristics of doped amorphous chalcogenide materials and nanostructured ceramics“

Abstract:

AB

This work primary deals with determination of the activation energy and its changes during the glass transition process of amorphous chalcogenide glasses from the $\text{Ag}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})]_{100-x}$ system, with different content of silver in the glass matrix. Glass transition processes were analyzed by non-isothermal differential scanning calorimetry at different heating rates. Based on the obtained thermograms, the activation energy of the glass transition and changes of this energy were determined using different classical kinetic models based on equations by Kissinger and Moynihan as well as isoconversional approach according to methods by Vyazovkin, Kissinger and Moynihan. The values of activation energy correspond to cooperative movements (α – processes). It was shown that the activation energy of glass transition process is not constant but varies with the degree of transformation from the glassy to the super cooled phase. This is explained by the increase of available volume for cooperative movements of structural motives. Also, it was shown that the activation energy decreases with increase of silver content. According to the determined values of fragility parameter it was possible to conclude that the investigated glasses are close to the equilibrium and do not exhibit large configurational changes.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Member:

Member:

dr Svetlana Lukić-Petrović, full professor at Faculty of Sciences in Novi Sad

dr Goran Štrbac assistant professor at Faculty of Sciences in Novi Sad

dr Milan Pantić, full professor at Faculty of Sciences in Novi Sad