

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	21 ДЕЦ 2000
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	Б Р О Ј
0603	9/375

LIDIJA HLAPEC

PARAMETRI KRISTALIZACIJE AMORFNOG
HALKOGENIDA $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD
2000.

Ovim putem želim da se zahvalim:

Dr Svetlani Lukić, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći oko izbora problema, saradnji u toku pripreme i realizacije ovog rada, savesnom pregledu rukopisa i na korisnim sugestijama kojima je ovaj rad poboljšan,

Dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na korisnim sugestijama i ukazanoj pomoći pri realizaciji eksperimentalnog dela ovog rada,

Dr Ani Kozmidis-Petrović, redovnom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na izuzetno korisnoj pomoći oko interpretacije rezultata vezanih za parametre kristalizacije,

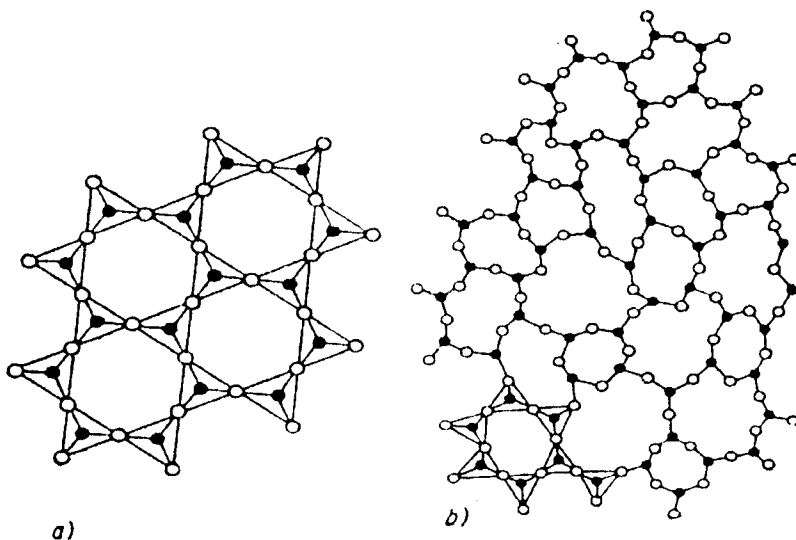
kao i svima ostalima koji su mi na bilo koji način pomogli tokom izrade diplomskog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PROCESI KRISTALIZACIJE IZ RASTOPA I ČVRSTIH RASTVORA.....	3
2.1. Procesi kristalizacije iz rastopa.....	4
2.2. Procesi kristalizacije iz čvrstih rastvora.....	5
3. PARAMETRI KRISTALIZACIJE IZ ČVRSTIH RASTVORA.....	9
3.1. Homogeno stvaranje nukleusa.....	10
3.2. Uticaj temperature i površinskog napona na stopu kristalizacije.....	13
3.3. Brzina linearnog rasta kristala.....	14
3.4. Kristalizacija stakla u procesu zagrevanja.....	17
3.5. Kritična brzina hlađenja rastopa.....	18
4. KRISTALIZACIJA U ČVRSTOM RASTVORU $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$	22
4.1. Fazni dijagram sistema Cu-As-Se.....	22
4.2. Određivanje brzine kristalizacije.....	26
4.3. Proračun parametara kristalizacije.....	32
4.4. Procena kritične brzine hlađenja rastopa.....	35
5. ZAKLJUČAK.....	37
6. LITERATURA.....	38

1. UVOD

Termin amorfno podrazumeva specifično agregatno stanje tela okarakterisano prekidima strukture klasičnog čvrstog stanja i sasvim razvijenom površinom. Amorfni materijali se karakterišu odsustvom prostorne periodičnosti i velikim brojem nezasićenih veza. Strukturne jedinice su kod amornog stanja dezorijentisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužina atomskih veza i uglovi između njih odstupaju od vrednosti karakterističnih za analogne kristalne elemente. Pojam "idealno neuređene" strukture podrazumeva da se radi o sistemu strukturnih jedinica građe koje su raspoređene statistički ravnomerno i apsolutno bez periodične uređenosti u neprekidnoj prostornoj mreži. Kod realnih sistema karakteristična je uređenost u prvoj koordinacionoj sferi, dok se udaljavanjem od nje nagomilavaju deformacije u rasporedu strukturnih elemenata. Neperiodično uređenje atoma odgovara termodinamičkom neravnoteženom stanju, koje vremenom može preći u stabilnije i energetski povoljnije kristalno stanje. Međutim, to specifično stacionarno stanje se može vremenski dugo očuvati i pri izmenama nekih spoljašnjih uslova. Prema teoriji mreže Zaharijasena i Vorena (Zachariasen, Warren) osnova strukture stakla jednostavnih jedinjenja su jedinice građe malih koordinacionih brojeva [1,2]. Ove jedinice građe-poliedri u prostorno neuređenoj beskonačnoj mreži stakla, povezane su preko tzv. mostova, koje građe anjoni sa susednim poliedrima. Ako se u ove jednostavne prostorne mreže ugrade veliki katjoni, tada dolazi do kidanja mreže i smeštanja katjona u novonastali prostor. Povećanom ugradnjom velikih katjona u jednostavno osnovno staklo, pojačava se kidanje mostova osnovne staklene mreže, a time i pokretljivost gradivnih jedinica, što rezultira smanjenjem viskoznosti i temperature topljenja i porastom električne provodnosti ovih stakala.



Slika 1.1. Primer umrežavanja SiO_2 grupe u
a) kristalnom
b) amorfnom SiO_2 prema Zaharijasenu i Vorenu (Zachariasen, Warrenu)



Poseban aplikativni značaj i veliki interes za proučavanje materijala u amorfnom stanju proizašao je iz činjenice da su kod mnogih detektovana poluprovodnička svojstva. Halkogenidna stakla upravo ispoljavaju takve karakteristike. Pod ovim terminom se podrazumevaju amorfno očvrtnuti rastopi sumpora, selena i telura, pojedinačno ili u smeši, kombinovani s elementima IV, V ili VII grupe Periodnog sistema, a delimično i s dodatkom Tl, Ag, Cu, Ca, Hg, In i drugih elemenata [3]. Kod ovih stakala odnosi katjon : anjon variraju u vrlo širokim granicama, što rezultira velikom raznovrsnošću mogućih strukturnih elemenata u njima.

Osobine koje su od značaja za aplikativne mogućnosti halkogenidnih stakala su: visoka transparentnost u širem intervalu IC i vidljivog spektra, visok indeks prelamanja (dobijena su i stakla sa $n=3,55$ [4], što omogućuje primenu u specijalnim optičkim uređajima), zatim mogućnost optičkog zapamćivanja kod nekih sistema, mogućnost formiranja reljefa pod dejstvom svetlosti usled fotoprovodnosti kao i niz drugih specifičnih osobina.

Široke mogućnosti primene amorfni poluprovodnika dovele su do naglog interesa za njihovo proučavanje i za dobijanje novih materijala. Zbog njihove optičke prozračnosti, hemijske stabilnosti, stabilnosti na radijaciju (2 do 5 puta veću u odnosu na monokristale), mehaničku čvrstoću, mogućnosti dobijanja materijala sa zadatim svojstvima, ciljevi istraživanja su usmereni u više pravaca. Ovde treba napomenuti da su postupci dobijanja amorfni materijala po pravilu, jednostavniji i jeftiniji u odnosu na kristale.

Priroda i sastav komponenti odgovarajućih sistema, određuju strukturne jedinice koje formiraju mrežu stakla [4]. Vrlo velike varijacije bitnih karakteristika fotohromnih stakala postižu se uvođenjem Cu, Ag ili Cd u halkogenidne sisteme. Specifičnosti bakra zbog kojih ovaj hemijski element ima poseban značaj kao komponenta čije prisustvo u matrici stakla određuje relevantne osobine, su da se mogu formirati halkogenidni nekristalni materijali sa sadržajem Cu i do 20-30 at % (što se može ostvariti još samo sa Tl, K, i Ag), kao i sama priroda prelaznog materijala.

Pri uvođenju bakra u amorfne selenide arsena dolazi do povećanja kristalizacione sposobnosti, gustine, mikrotvrdoće, temperature razmekšavanja i smanjivanja energije aktivacije elektroprovodnosti [5,6]. Maksimalna jačina atomskih veza u matrici amornog sistema Cu-As-Se se postiže sa procentom bakra od 20 do 25 at % [7].

Niz relevantnih ispitivanja ukazao je na velike aplikativne mogućnosti sistema $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ [4,8]. Pokazalo se da su stakla ovog sistema veoma stabilna, utvrđeno je da se indeks prelamanja menja u intervalu 2,67-3,00 u zavisnosti od sadržaja bakra u sastavu, a poseban kvalitet je što je ispoljeno svojstvo optičkog memorisanja [9,10]. Kako je sam proces reverzibilnog zapisa i brisanja informacija vezan i za eventualne pojave kristalizacionih centara u staklu, u ovom radu su prezentovani rezultati eksperimentalnih merenja koja su omogućila da se odrede neki parametri kristalizacije stakla u čiji sastav ulazi 15 at % Cu.

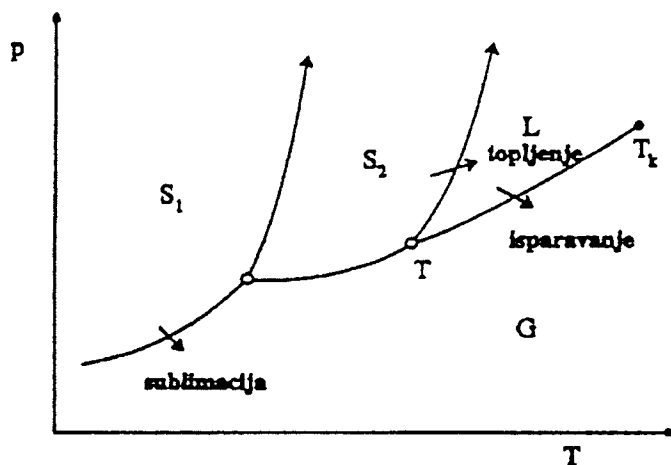
Kao eksperimentalna metoda korišćena je visokotemperaturna rendgenska difrakcija na sprasanim uzorcima stakla. Na bazi eksperimentalnih podataka i teorijskih proračuna, procenjena je kritična brzina hlađenja rastopa koja bi trebalo da omogući proizvodnju kvalitetnog stakla datog sastava, odnosno da se pri sintezi izbegne formiranje krajnje nepoželjnih kristalnih centara u amorfnoj matrici.

2.PROCESI KRISTALIZACIJE IZ RASTOPA I ČVRSTIH RASTVORA

Pod pojmom kristalizacija podrazumeva se proces nastajanja uređenog čvrstog stanja neke supstance iz nekog drugog stanja koje nije takvo, pod dejstvom privlačnih kohezionih sila [11]. Ovaj proces se u prirodnom ambijentu dešava kad se stvore povoljni uslovi. Teorija rasta kristala i metode njihovog dobijanja predstavljaju aktuelan problem nauke i tehnike, te su zahtevi istraživanja, a pre svega potrebe industrije, stimulisali razvoj niza laboratorijskih metoda kristalizacije.

Nakon stvaranja optimalnih uslova proces kristalizacije se odvija spontano i sistem koji se preuređuje se kreće ka zauzimanju minimuma potencijalne energije. Pri tome se podrazumeva da sistem čini kristal sa okolinom. Okolinu mogu činiti isti konstituenti, ali u nekom stanju koje nije čvrsto, kao što su rastop, rastvor, para, gas. Odgovarajući fazni dijagram ukazuje kako treba delovati na pojedine parametre da bi došlo do pomeranja u željenom pravcu kako bi rezultat procesa bio uređen sistem u čvrstom stanju. Tako se može poremetiti postojeća ravnoteža, koja će biti ponovo uspostavljena kroz proces kristalizacije ili dekrystalizacije, kao posledica promene koncentracije konstituenata u okolini čvrstog tela.

O kristalizaciji kao procesu dobijanja čvrste trodimenziono uređene faze može se govoriti i sa aspekta faznih prelaza.



Slika 2.1. p-T dijagram supstance sa dve čvrste faze

Promene u svakom sistemu, pa i u blizini tačaka u kojima počinje proces kristalizacije, zavise od spoljašnjih parametara (p, V, T) i unutrašnjih karakteristika koje su uslovljene osobinama prisutnih atoma. Pošto je kristal, kako je već istaknuto, stanje sa minimalnom potencijalnom energijom za dati sistem, proces kristalizacije je uvek egzoterman, odnosno prati ga oslobađanje toplote. Do čvrste uređene faze može se doći različitim načinima. Zavisno od polaznog sistema koji treba da omogući formiranje kristalne faze, bira se najpogodniji način delovanja. Tako npr. hlađenjem se kristal može

dobiti iz rastvora, rastopa i gasovite faze, u procesu elektrolize iz elektrolitičkog rastvora, a devitrifikacijom iz neuređene čvrste faze.

2.1. Procesi kristalizacije iz rastopa

Kristalizacija iz rastopa je proces široko rasprostranjen u primeni i vezan za metode koje se odnose na neorganske supstance, a posebno na metale. Sistem se ovde dovodi do prezasićenja podhlađivanjem tečne faze i kada se temperatura snizi do vrednosti koja odgovara tački topljenja, stvaraju se uslovi za početak kristalizacije [11]. Ova tehnika se koristi kod materijala čiji je sastav stabilan pa ne dolazi do hemijskih promena pri zagrevanju do tačke topljenja. Kod materijala koji lako oksidišu proces se mora obavljati u kontrolisanoj atmosferi inertnih gasova [12].

Procedura dobijanja monokristala iz rastopa je vrlo delikatna, a treba istaći da ima materijala koje je praktično nemoguće dobiti kao dovoljno velik monokristalni uzorak, odnosno uvek kristališu kao polikristali.

Kristalizacija iz rastopa se ne može birati kao metod [11]:

- ako se materijal raspada pre topljenja ili se topi nekongruentno,
- ako materijal sublimiše pre topljenja ili mu je napon pare suviše visok na temperaturi topljenja,
- ako željena polimorfna modifikacija nije u ravnoteži sa rastopom i transformacije u kristalu ne daju kvalitetne kristale željene modifikacije,
- ako je tačka topljenja toliko visoka da čini rast eksperimentalno neprihvatljivim.

Vezano za prirodu rastopa razlikuju se dve podgrupe: monokomponentni i polikomponentni rast iz rastopa. Monokomponentni rast je proces rasta kristala iz sopstvenog rastopa, gde čistoća dobijenih kristala i brzina kristalizacije u opštem slučaju prevazilazi sve druge metode. Polikomponentni rast je proces rasta kristala iz rastopa koji pored date supstance sadrži bar još jednu komponentu koja dobro rastvara osnovnu komponentu rastopa, te se ovaj proces može zato razmatrati i kao rast kristala iz rastvora.

Što se tiče materijala za posude (tiglova) koje se koriste u ovoj tehnici kristalizacije, oni moraju zadovoljavati nekoliko strogih uslova. Materijal od kog su načinjene mora biti termički i mehanički stabilan na temperaturi topljenja supstance, te mora biti hemijski inertan kako se ne bi javljao kao nečistoća u kristalu, mora biti pogodan za obradu kako bi se delovi aparature mogli modelirati i na kraju, ako se radi o kontrolisanoj atmosferi, poroznost za gasove mora biti vrlo mala. Najčešće korišćeni materijali za posude su staklo (vikor, supermaks, jensko staklo, duran, pireks), kvarc, karlidi, alumosilikati, grafiti, metali.

Značajne metode rasta iz rastopa su:

- Bridžmen-Stokbargerova (Bridgman-Stockbarger) metoda (postoji više varijanti ove metode, a metoda obuhvata i verzije čije su osnovne koncepte dali Taman i Obrain-Šubnikov (Тамман, Обреим-Шубников))
- metoda Čohralskog (Czochralski)
- metoda Kiropulososa (Kyropoulos)
- metoda Verneja (Verneuil)

Prva metoda se bazira na činjenici da uspostavljeni temperaturni gradijent izaziva formiranje nukleusa kristalizacije. Jedna klica će, po principu samoodabiranja, od

početka dominirati i nadrastajući ostale razviti se, postepeno ispunjujući celu raspoloživu zapreminu.

Metodom Čohralskog kristal se dobija izvlačenjem kapilare uronjene u rastop, kada se na izlazu iz nje pojavi kristal kao posledica laganog hlađenja rastopa.

Kod metode Kirapulosa se umesto kapilare koristi cev sa poluloptastim zatvorenim završetkom. Strujanjem vazduha kroz cev postiže se pothlađenje rastopa i obrazovanje klica na polulopti, a pažljivim podizanjem cevi može se obezbediti rast kristala u pravcu vertikale na površinu rastopa.

Vernejeva metoda je naročito pogodna za materijale sa visokom tačkom topljenja. Sprašen i u plamenu istopljen polikristal dolazi na nosač monokristala. Nosač se spušta odgovarajućom brzinom i omogućava rast monokristala.

2.2. Kristalizacija iz čvrstih rastvora

Pod pojmom čvrstog rastvora najčešće se podrazumeva homogena jednofazna fizička smeša dve ili više supstanci, koje se nalaze u kristalnom stanju, pri čemu se kriterijum homogenosti ogleda u zahtevu da atomi "primese" budu statistički raspoređeni u kristalnoj rešetki sa određenim udelom u sastavu elementarne ćelije. Međutim, čvrsti rastvori se pored kristalnog mogu odnositi i na amorfno stanje pri čemu i dalje vredi uslov da svakoj komponenti rastvora odgovara određena hemijska formula, a odnos komponenta rastvora se izražava racionalnim brojevima.

Ako pri formiranju čvrstih rastvora ne postoje ograničenja u pogledu procentualne zastupljenosti neke od komponenta, radi se o čvrstim rastvorima neograničene rastvorljivosti (mešljivosti). Nastanak ove vrste čvrstih rastvora objašnjava se bliskim atomskim (jonskim) radijusima i sličnim osobinama atoma (jona), koji jedni druge zamenjuju u prostornoj mreži. Pri većim razlikama u razmerima čestica obrazuju se čvrsti rastvori neograničene mešljivosti koji egzistiraju uglavnom u određenom intervalu procentualnog sadržaja polaznih komponenta.

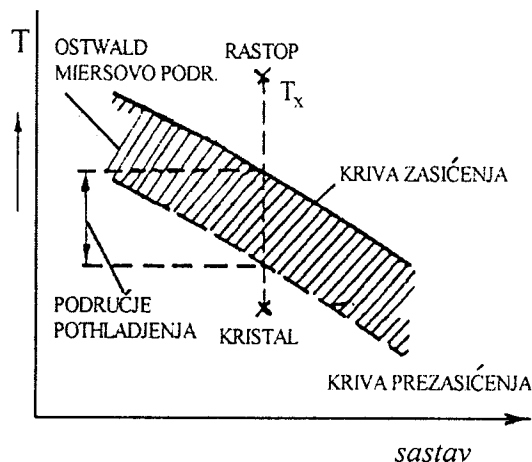
Kada je reč o čvrstim rastvorima u amorfnom stanju, radi se o metastabilnoj fazi za koju nije karakterističan minimum unutrašnje energije, što ukazuje na prisutnu tendenciju ka kristalizaciji.

Kristalizacija devitrifikacijom je proces nastanka kristalnih oblika iz amorfnih, neuređenih stanja. Obzirom da je energetska stanje amornog sistema nestabilno, pri povoljnim spoljašnjim uslovima može doći do pojave kristalizacije, koja je uslovljena karakteristikama i odnosom sastavnih komponenti, kao i uticajem spoljnih parametara (temperatura, pritisak, elektromagnetno zračenje,...) [4]. Ovakvi procesi se dešavaju u relativno dugom vremenskom intervalu i nazivaju se devitrifikacija (rastakljivanje), jer se javljaju upravo kod nekih vrsta stakala, a takođe i kod amornog sumpora i selena. Kristalizacija stakla je spontan proces na temperaturama ispod krive likvidusa i odvija se bez ulaganja spoljašnjeg rada. Obično je nepoželjan efekat.

Stabilnost stakla posledica je sastava i tehnološkog postupka dobijanja. Veština proizvodnje stakla sastoji se u savladavanju težnje svakog rastopa da pređe u energetski najpovoljnije stanje i da kristališe. Pojava kristalizacije u proizvodnji stakla predstavlja najveću smetnju. Čak i stakla istog sastava, ali dobijena pri različitim uslovima, mogu

imati različitu strukturu pa i različitu sklonost ka kristalizaciji. Stakla čiji je sastav blizu granice obrazovanja stakla su manje stabilna od onih čiji je sastav duboko unutar te oblasti, pa pri sporom zagrevanju može doći do pojave kristalizacije i razdvajanja pojedinih faza [4].

Uslov za započinjanje procesa kristalizacije je postojanje kristalne klice. Zato je posebno važno prelazno područje između rastopa i čvrstog kristalnog stanja, jer u tom području nastaju klice. Na slici 2.2 je dat šematski prikaz prelaza visoko viskozno rastopa u kristalno stanje.



Slika 2.2. Šematski prikaz prelaza visoko viskozno rastopa u kristalno stanje

U rastopu koji se nalazi na temperaturi T_x , pri hlađenju se tek pri prekoračenju krive zasićenosti spontano stvaraju klice. Taj međuprostor usporenog ili zakasnelog stvaranja klica tzv. Ostwald-Miersovo područje na slici 2.2, ne može se utvrditi egzaktno, no ono je ipak odgovorno za postojanje stakla. U tom bi području kristal unesen u rastop, mogao dalje rasti, no za stvaranje klice postoji određena prepreka ili prag.

Učestanost stvaranja klica je prema W. Kleberu određena sa dva bitna faktora [3]:

- 1) Stvarnim radom potrebnim za stvaranje klice, koji se može definisati kao ona energija koju treba utrošiti na stvaranje klice ako se njeni elementi građe već nalaze na mestu njenog nastajanja.
- 2) Energijom aktivacije, koja je potrebna za dovođenje elemenata građe klice na mesto njenog nastajanja.

Pod radom stvaranja klice podrazumeva se razlika dvaju iznosa energije. Prvi iznos sastoji se iz rada koji treba izvršiti ako se stvara nova površina klice uz savladavanje površinskog napona okoline. Drugi iznos energije oslobađa se pri stvaranju klice i to je ona energija koja se oslobađa kada se amorfno područje uređuje u kristalnu rešetku. Taj iznos zavisi od zapremine klice.

Ako pretpostavimo da se gradivni elementi klice već nalaze na mestu njenog nastajanja, tada otpada drugi faktor (energija aktivacije) te se lako može zaključiti da je rad potreban za stvaranje klice vrlo mali kad god amorfno područje stehiometrijski odgovara sastavu klice. U tom slučaju je rad stvaranja klice određen energijom koja se oslobađa pri procesu uređivanja. Deo energije koji je pri stvaranju klice potreban za savlađivanje površinskog napona okoline biće, pri približno jednakom stehiometrijskom

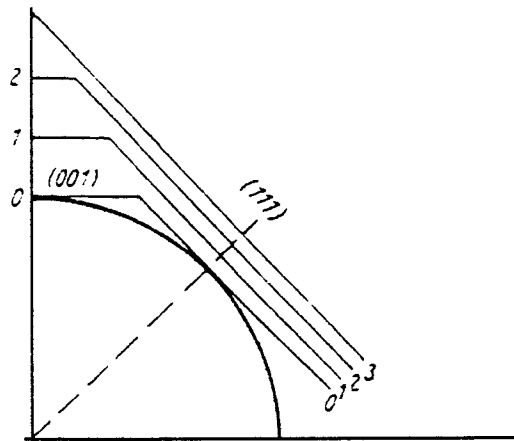
sastavu amornog područja i klice, vrlo mali. Razlika površinskih napona između dva područja biće uslovljena samo različitom uređenošću.

U takvom slučaju stvaranje klice odvija se mnogo lakše nego kada sastav okoline amornog područja znatno odstupa od sastava same klice.

Izlučivanje kristala kao greške u staklima javlja se u vidu dve pojave. Vrlo mali kristali koji se u slučaju optičkih stakala često nazivaju "prašina" zbog rasipanja svetlosti, znatno utiču na transparentiju svetlosti i optičku reprodukciju slike. Kristali nešto većih dimenzija dovode do zamućenja. Ako pak kristalici izrastu u veće tvorevine (milimetarskih dimenzija) onda se u staklu oko kristala pojavljuju slabiji ili jači naponi te je dovoljan i najmanji povod da se na tim mestima pojave pukotine, što predstavlja krajnje neželjeni efekat.

Što se tiče kristala koji se pojavljuju u optičkim staklima tu su identifikacija i katalogizacija još na početku [3]. U slučaju izlučivanja kristala kao grešaka stakla po pravilu se ne stvaraju idealno dobri kristali idealno ravnih površi. Opšte poznata pojava u tehnici stakla je da se u pothlađenim rastopima stakla isključivo izlučuju kristaliti i dendriti. Do toga dolazi zato što pri spontanoj kristalizaciji svake pothlađene tečnosti, rast teče isključivo u perifernim smerovima. Pošto su rastopi stakla uvek jako viskozni, difuzija nove supstance potrebne za rast, odvija se veoma polako, tako da se površi najmanje brzine rasta u početku uopšte ne stvaraju, pa rezultiraju kristalni skeleti [3].

Utvrđeno je da kristalne površine ne rastu istom brzinom. Sledeći primer ilustruje kako rezultujući oblik kristala zavisi od različitih brzina rasta kristalnih površi. Kugla isečena iz kristala obesi se tako da uranja u identičan rastop. Na određenim mestima površine kugle nakon izvesnog vremena zapaža se početak razvijanja ravnih površi. Na slici 2.3 je prikazan brži rast površi kocke (001) u odnosu na površ oktaedra (111), što rezultuje konačno nestankom površi kocke i dominacijom površi oktaedra. Prema tome, uglovi i ivice kristala mogu se smatrati kao površi sa minimalnom brzinom rasta.



Slika 2.3 Šematski prikaz rasta kugle isečene iz kubnog kristala i uronjene u odgovarajući zasićeni rastop. Stadijumi rasta od 0-3: (001) površ kocke, (111) površ oktaedra

I drugi spoljašnji parametri kao što su pritisak, temperatura i stepen pothlađenosti utiču na oblik kristala.

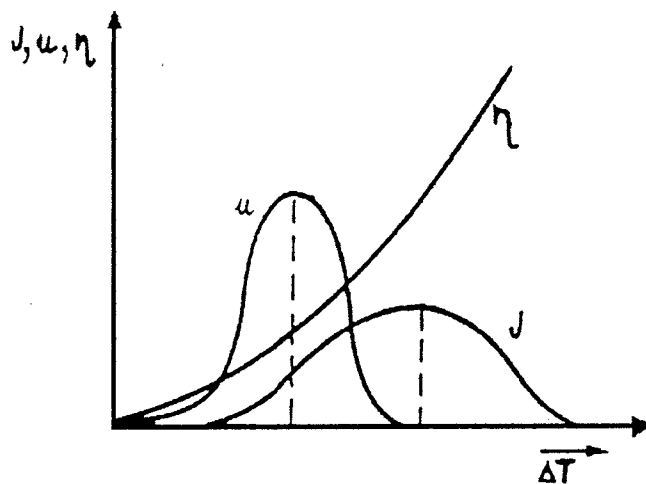
Značajno je napomenuti da se kristalizacija u staklima, nekada najvažnija smetnja u proizvodnji istih, napretkom nauke i tehnike danas tehnički koristi. Nastao je novi materijal "staklokeramika" ili "vitrokeramika". Bitne razlike između neželjene i usmerene kristalizacije kakva je potrebna za dobijanje vitrokeramike iz stakla, su što kod kristalizacije kao greške nastaje čitav niz kristala različitih veličina, dok se kod usmerene kristalizacije zahtevaju velika učestalost stvaranja klica homogeno po celoj zapremini, jednoobrazna veličina i mala dimenzija kristala ($\sim\mu\text{m}$). Ovi uslovi se postižu pažljivim izborom osnovnog stakla, programiranim uvođenjem malih količina pogodnih elementarnih komponenti i odgovarajućim vođenjem temperature sinteze.

3.PARAMETRI KRISTALIZACIJE IZ ČVRSTIH RASTOPA

Amorfno stanje sistema, kao energetski nestabilno, pri povoljnim spoljašnjim uslovima pokazuje tendenciju ka procesu kristalizacije kao rezultat težnje sistema da dostigne minimum potencijalne energije. Kristalizacija u staklima i rastopima se, kao što je već istaknuto, javlja kao jedna vrsta faznog prelaza.

Generalno posmatrajući, fazni prelazi su veoma spori pri ravnotežnim temperaturama, ali postaju značajni pri određenom stepenu pothlađenja. Transformacije nestabilne faze u stabilnu, opisane su procesima nukleacije i rasta u kojima se nukleus nove faze formira određenom brzinom, a zatim se širi (raste) većom brzinom.

G. Tammann je, istražujući ponašanje stakloobrazujućih rastopa pri hlađenju, došao do zaključka da postoje dva odlučujuća faktora koja pokazuju da li će neki rastop pri hlađenju kristalisati ili će preći u amorfno stanje [3]. To su broj kristalizacionih centara ili nukleusa koji nastaju u jedinici zapremine i vremena (J) i linearna brzina rasta nukleusa (rasta kristala) u cm/s (u). Oba faktora zavise od stepena pothlađenja rastopa.



Slika 3.1. Zavisnost brzine formiranja klice (J), brzine rasta kristala (u) i viskoznosti rastopa (η) od pothlađenja

Sa slike 3.1. se vidi da krive nastajanja klice i njenog rasta imaju izražene maksimume. Što je udaljenost tih maksimuma veća, to je veća verovatnoća za formiranje stakla pri hlađenju rastopa. Ako se oba maksimuma nalaze na približno istoj vrednosti pothlađenja, tj. ako nakon maksimuma nastajanja nukleusa sledi njegov maksimalni rast, tada po pravilu rastop kristališe i ne dolazi do obrazovanja amorfne faze.

3.1. Homogeno stvaranje nukleusa

Termodinamičko razmatranje stvaranja nukleusa u nekom sistemu treba početi posmatranjem promene Gibsove energije (slobodne entalpije) ΔG . Proces koji je povezan sa faznim prelazom, kao što je stvaranje kristalnih nukleusa odvijće se onda kada je povezan sa smanjenjem Gibsove energije [3].

Ukupna Gibsova energija sastoji se iz površinskog i zapreminskog dela:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_o \quad (3.1)$$

Zapreminski deo ΔG_v odgovara energiji koja se oslobađa pri stvaranju nukleusa, pa zato ima negativan znak. Pod pretpostavkom da se nukleus može smatrati sferim, zapreminski deo Gibsove energije ima oblik:

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} r^3 \pi \Delta g_v$$

gde je:

r – radijus nukleusa

Δg_v – promena zapreminske Gibsove energije pri faznom prelazu

Površinski deo ΔG_o odgovara energiji koju treba utrošiti za savladavanje površinskog napona faze koja okružuje rastući nukleus. Ovaj deo energije treba utrošiti, te on zato ima pozitivan znak.

$$\Delta G_o = 4 \pi r^2 (\Delta g_o) = 4 \pi r^2 \sigma$$

gde je:

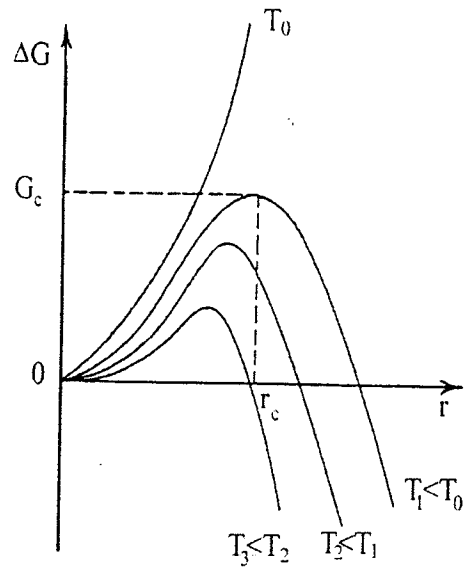
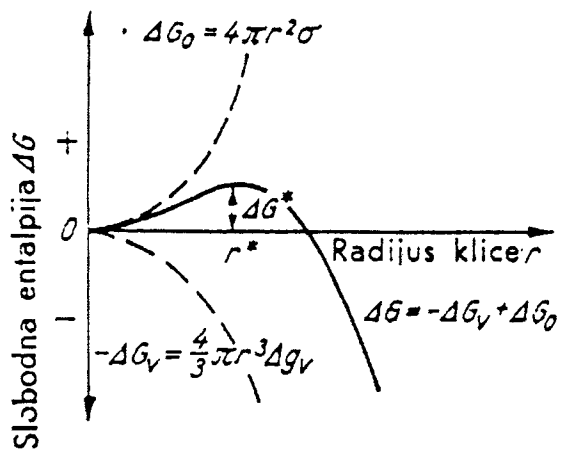
Δg_o - Gibsova energija granične površine

σ - površinski napon

To znači da ukupna Gibsova energija prema (3.1) iznosi:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} r^3 \pi \Delta g_v + 4 \pi r^2 \sigma$$

Na slici 3.2 je prikazana zavisnost Gibsove energije stvaraja kristalnog nukleusa od njegovog radijusa. Vidi se da je kriva ΔG rezultanta krivih ΔG_v i ΔG_o i da za male radijuse nukleusa ΔG raste, postiže maksimum i tek počevši od radijusa r_c opada. Taj radijus nazivamo kritičnim. Za radijuse veće od r_c nukleus je sposoban za rast. Korelacija između Gibsove energije i radijusa kristalnog nukleusa kao funkcija temperature prikazana je na slici 3.3.



Slika 3.2. Zavisnost Gibsove energije stvaranja nukleusa od njegovog radijusa temperature

Slika 3.3. Promene Gibsove energije u funkciji radijusa za različite temperature

Nukleusi manjeg radijusa od r_c prelaze opet u rastop. Za vrednost radijusa r_c , Gibsova energija takođe ima kritičnu vrednost ΔG_c . Obe kritične vrednosti se mogu dobiti ako se izvod Gibsove energije po radijusu izjednači sa nulom:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v)^2} \quad (3.2)$$

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} \quad (3.3)$$

Promena kritične slobodne energije stvaranja nukleusa ΔG_c sa temperaturom data je opštim izrazom [3]:

$$\Delta G_c \sim \frac{1}{(T_m - T)^2} \quad (3.4)$$

koji pokazuje da, kada se T približi tempertaturi topljenja T_m ili se izjednači sa njom, ΔG_c teži beskonačnosti, pa do stvaranja nukleusa više ne može doći.

Promena zapreminske Gibsove energije sa temperaturom data je izrazom [13]:

$$\Delta g_v = \frac{\Delta S_m}{V_m} \frac{\Delta T \cdot T}{T_m} \quad (3.5)$$

gde je:

ΔS_m - entropija topljenja
 V_m - molarna zapremina
 T_m - temperatura topljenja

Ako se ovaj izraz uvrsti u (3.3), kritični radijus nukleusa postaje:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta S_m} \frac{V_m T_m}{\Delta T \cdot T} = \frac{2\sigma V_m T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad (3.6)$$

gde je ΔH_m entalpija topljenja

$$\Delta H_m = T \Delta S_m$$

(Ovo sledi iz Gibsove relacije $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ za $\Delta G = 0$ što je ispunjeno za ravnotežnu temperaturu T).

Vrednost površinskog napona na granici staklo-kristal se može oceniti iz formule [13]:

$$\sigma = \frac{\beta \Delta H_m}{N_a^{1/3} V_m^{2/3}} \quad (3.7)$$

Koeficijent β za halkogenide ima vrednost 0.2, a N_a je Avogadrov broj.

Na osnovu teorije termodinamičkih, statističkih fluktuacija, stopa homogene zapreminske kristalizacije je data izrazom [14]:

$$J = N n_k^* \nu Z \exp\left(-\frac{N_a \Delta G_c + \Delta G_A}{RT}\right) \quad (3.8)$$

gde je:

N - broj kinetičkih jedinica u jedinici zapremine u nestabilnoj fazi
 n_k^* - broj kinetičkih jedinica na površini kritičnog nukleusa
 ΔG_c - kritična slobodna energija
 ΔG_A - aktivaciona energija nukleacije
 ν - frekvencija termičkih vibracija atoma koji učestvuju u faznom prelazu
 Z - neravnotežni faktor Zeljdoviča ($\sim 10^2$) dat kao:

$$Z = \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT(n^*)^2}\right)^{1/2} \quad (3.9)$$

gde je:

n^* - broj kinetičkih jedinica u zapremini kritičnog nukleusa

$$n^* = N \frac{4}{3} r_c^3 \pi q$$

q - broj atoma u kinetičkoj jedinici.

3.2 Uticaj temperature i površinskog napona na stopu kristalizacije

Temperatura na stopu kristalizacije utiče preko faktora n_k^* , ΔG_c i ΔG_A . Čak i kada bi se n_k^* menjalo, njegov uticaj na stopu kristalizacije bio bi mali s obzirom da se ne nalazi u eksponentu izraza za J . Pošto je ΔG_A konstantna veličina [15], to znači da je J jednako nuli na temperaturi apsolutne nule. Što se tiče faktora ΔG_c poznato je da on zavisi kako od σ , tako i od Δg_v .

U prvoj aproksimaciji se može zanemariti zavisnost ΔG_c od σ , tako da je prema (3.4) ΔG_c proporcionalno sa $(T_m - T)^{-2}$ jer je zavisnost Δg_v od temperature prema (3.5) u okolini T_m skoro linearna ($\Delta g_v \sim (T_m - T)$). Tako je za $T = T_m$, J opet jednako nuli.

Na nekoj temperaturi T' između 0 K i T_m , funkcija J dostiže svoj maksimum koji se može naći iz uslova:

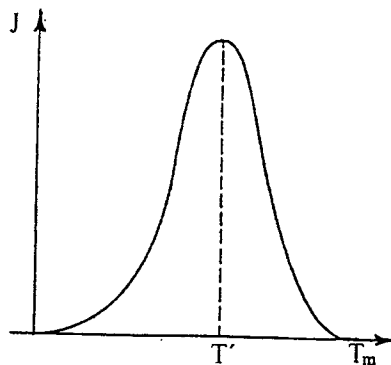
$$\left[\frac{\partial(\ln J)}{\partial T} \right]_{T=T'} = 0$$

Tako se za T' dobija:

$$T' = (\Delta G_c + \Delta G_A) \left[\frac{\partial(\Delta G_c)}{\partial T} \right]_{T=T'}^{-1}$$

Veličina $\frac{\partial(\Delta G_c)}{\partial T}$ se lako nalazi iz grafičke zavisnosti ΔG_c od temperature [15].

Promena veličine J sa temperaturom data je na slici 3.4.



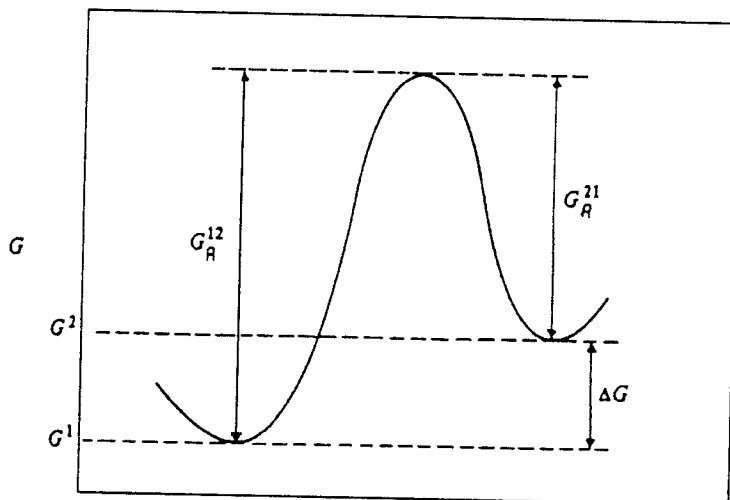
Slika 3.4. Zavisnost stope nukleacije od temperature

Korelacija između promene Gibsove energije i radijusa kristalne klice ilustrovana na slici 3.3, omogućuje da se analizira značaj kritičnog radijusa. Naime, u cilju iznalaženja funkcionalne veze između stope nukleacije i temperature može se posmatrati transformacija koja se dešava na temperaturi $T_2 < T_m$. Neka je kritični radijus nukleusa r_{c2} . Nakon kratkog vremena, prosečni nukleus će izrasti do veličine radijusa r . Ako se uzorak ponovo zagreje dovoljno brzo do temperature T_1 tako da je $T_2 < T_1 < T_m$, formiraće se novi nukleus kritičnog radijusa r_{c1} . Iz grafika datog na slici 3.3 vidi se da je $r_{c1} > r_{c2}$. Ako je r veće od r_{c2} , tada će prethodno formirani nukleus nastaviti da raste, a ako je pak r manji od r_{c2} , takav nukleus je nestabilan na temperaturi T_1 i on će se istopiti uz nastanak novog ravnotežnog stanja.

Na veličinu J pored temperature, značajno utiče i površinski napon na granici kristal-staklo. Greške pri proceni ove strukture mogu bitno uticati na položaj maksimuma krive stope kristalizacije. Stoga je od velikog značaja što tačnija procena ove veličine. Glavni problem u proceni površinskog napona predstavljaju male dimenzije nukleusa kristalne faze.

3.3. Brzina linearnog rasta kristala

Formiran nukleus kritičnog radijusa nastavlja svoj rast. Da bi ovo bilo moguće moraju biti ostvareni uslovi za prelazak atoma iz jedne faze u drugu. Za praćenje ovog procesa može se posmatrati difuzija atoma iz kristalne (I) faze u amorfnu (II) fazu. Difundujući iz faze I u fazu II atomi nailaze na difuzionu barijeru.



Slika 3.5. Šematski prikaz difuzione barijere u procesu rasta nukleusa

G_A^{12} i G_A^{21} su aktivacione energije atoma koji prelaze iz faze I u fazu II, i iz faze II u fazu I respektivno. ΔG je promena slobodne energije atoma pri prelasku atoma iz jedne u drugu fazu. Broj atoma faze I koji napuštaju jedinicu površine u jedinici vremena se može napisati kao:

$$p_1 n_1 A_2 v_1 \exp(-G_A^{12} / kT)$$

gde je:

n_1 – broj atoma jedinice površine u fazi I

v_1 – frekvencija termičkih vibracija atoma

p_1 ($\sim \frac{1}{6}$) – verovatnoća da je pravac vibracije atoma usmeren prema nukleusu u fazi II

A_2 – koeficijent proporcionalnosti tj. broj mesta na površini nukleusa koje atomi popunjavaju u procesu rasta rešetke.

Slično, broj atoma koji iz faze II prelaze u fazu I je:

$$p_2 n_2 A_1 v_2 \exp\left(-\frac{G_A^{21}}{kT}\right)$$

Brzina nagomilavanja atoma na površini faze II se može prikazati kao razlika prethodna dva izraza:

$$p_1 n_1 A_2 v_1 \exp\left(-\frac{G_A^{12}}{kT}\right) - p_2 n_2 A_1 v_2 \exp\left(-\frac{G_A^{21}}{kT}\right) \quad (3.10)$$

Brzina linearnog rasta kristala (u) je proizvod izraza (3.10) i zapremine atoma u fazi II (λ). Radi upriščavanja izraza (3.10) može se pretpostaviti da je $n_1 \cong n_2 \cong n$; $v_1 \cong v_2 \cong v$; $p_1 \cong p_2 \cong p$. Tada je:

$$u = \lambda p n v A \left[\exp\left(-\frac{G_A^{12}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{G_A^{21}}{kT}\right) \right] \quad (3.11)$$

Na temperaturi topljenja T_m (ravnotežna temperatura, u ovom slučaju) važi:

$$G_A^{12} = G_A^{21}$$

Na bilo kojoj drugoj temperaturi je $G_A^{12} = G_A^{21} - \Delta G$, pa je:

$$u = \lambda p n v A \left[\exp\left(-\frac{G_A^{12}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{G_A^{12} + \Delta G}{kT}\right) \right]$$

$$u = \lambda p n v A \exp\left(-\frac{G_A^{12}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \right] \quad (3.12)$$

Pošto je $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (3.13)

a na temperaturi T_m je $\Delta G = 0$, sledi:



$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m}$$

Izraz (3.13) postaje:

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T_m} (T_m - T) = \Delta S (T_m - T) \quad (3.14)$$

Uvrštavajući dobijeni izraz u (3.12) sledi da je:

$$u = \lambda p n v A \exp\left(-\frac{G_A^{12}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta S(T_m - T)}{kT}\right)\right] \quad (3.15)$$

Ako se umesto aktivacione energije rasta G_A^{12} i entropije topljenja ΔS uzmu odgovarajuće molarne veličine G_{am} i ΔS_m dobija se za (3.15) relacija:

$$u \sim \exp\left(-\frac{G_{am}}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m(T_m - T)}{RT}\right)\right] \quad (3.16)$$

gde je:

R - univerzalna gasna konstanta.

Ovde treba napomenuti da za opis brzine rasta kristala postoje različiti izrazi, pri čemu se može primetiti da se eksperimentalno određene krive za različita stakla slažu nekad sa jednim, nekad sa drugim izrazom [3].

Prema Turnbull-u za brzinu rasta kristala vredi izraz [3]:

$$KG = \frac{fD}{a_o} (1 - e^{\Delta G/kT})$$

gde su:

ΔG – Gibsova energija kretanja molekula

a_o – dužina skoka

f – deo granične površi na koje se molekuli mogu slagati

D – kritična konstanta za rast kristala.

J. Frenkel [3] je za rast kristala postavio drugu jednačinu koja se pokazala pogodnom za opis kristalizacije u alkalno-silikatnim staklima.

$$KG = A \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\Delta U + \frac{CT_o}{\lambda \Delta T}\right)\right]$$

gde su:

A, C – konstante

ΔU – energija aktiviranja za samodifuziju u rastopu

T_o – ravnotežni parametar

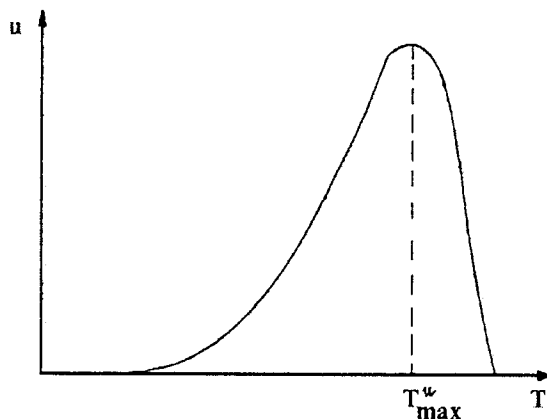
ΔT – pothlađenje

T – temperatura

λ – toplota dvodimenzione kondenzacije

Brzina rasta kristala se obično izražava u $\left[\frac{\mu m}{min} \right]$.

Svi ovi izrazi pokazuju da se zavisnost brzine kristalizacije od temperature šematski može prikazati kao na slici 3.6.



Slika 3.6. Zavisnost brzine linearnog rasta kristala od temperature

Vrednosti odnosa temperature koja odgovara maksimalnoj brzini linearnog rasta i temperature topljenja $\frac{T_{max}^u}{T_m}$ se kreću u intervalu 0,94 do 0,97 za stakla sa As, Se i Cu [6], što znači da se maksimalni rast kristala postiže pri neznatnom podhlađenju.

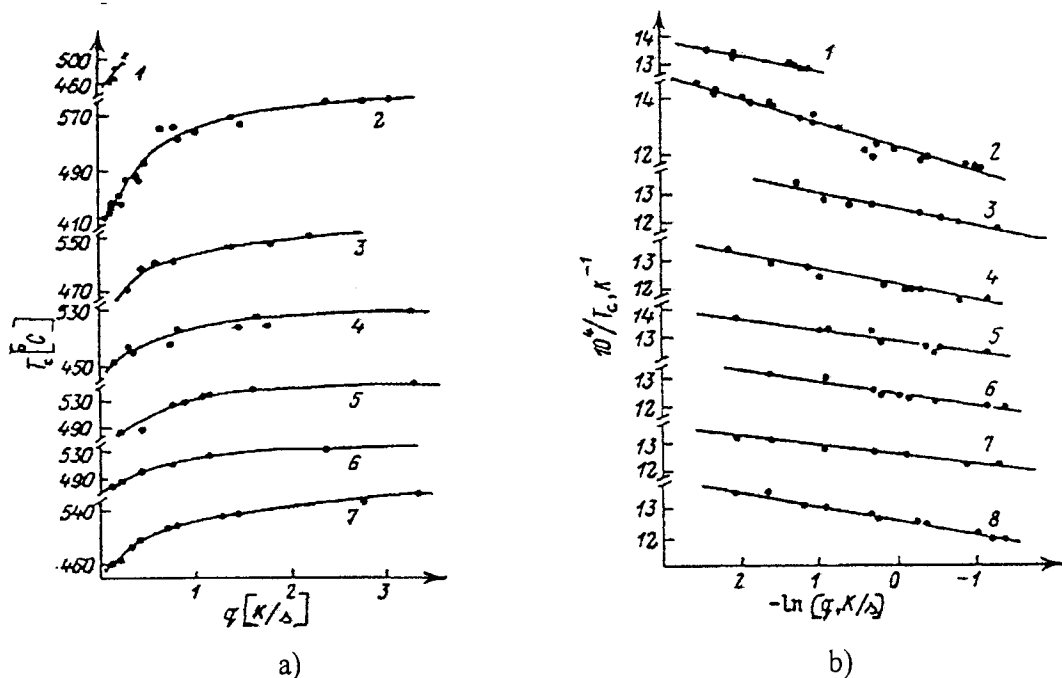
3.4. Kristalizacija stakla u procesu zagrevanja

Za proučavanje procesa kristalizacije u staklima kao veoma pogodne metode pokazale su se diferencijalno-termička analiza (DTA) i visokotemperaturna rendgenska difrakcija. Aktivaciona energija nukleacije ΔG_A koja figuriše u izrazu (3.8.) može se odrediti iz zavisnosti temperature početka kristalizacije od brzine zagrevanja uzorka. Temperatura početka kristalizacije se na DTA snimku određuje kao temperatura početka egzotermnog pika. Koristeći metod viskotemperaturne rendgenske difrakcije na sprasnim uzorcima pri fiksnom Bragovom uglu, temperatura početka kristalizacije se određuje kao ona temperatura pri kojoj dolazi do saturacije biranog difrakcionog maksimuma. Zavisnost temperature početka kristalizacije T_c od brzine zagrevanja q data je izrazom [14,16]:

$$\frac{1}{T_c} = C - \frac{R}{\Delta G_A} \ln q \quad (3.17)$$

gde je C eksperimentalna konstanta.

Na slici 3.7. prikazana je ova zavisnost:



Slika 3.7. Zavisnost temperature početka formiranja kristalne faze od brzine zagrevanja u neuređenoj matrici na primeru sistema Ge-Se za koncentracije [14]:

- a) at%Ge: 1-27, 2-29, 3-31, 4-35, 5-37, 6-39, 7-40
- b) at%Ge: 1-27, 2-29, 3-31, 4-33.3, 5-35, 6-37, 7-39, 8-40.

3.5. Kritična brzina hlađenja rastopa

Prema strogim kriterijumima, kritična brzina hlađenja se definiše kao minimalna brzina kojom rastop treba hladiti da se u njemu ne bi formirao ni jedan centar kristalizacije koji bi mogao nastaviti svoj rast. U praksi, zavisno od uslova eksperimenta, kriterijumi su manje kruti.

Za određivanje udela kristalne zapremine α u matrici stakla, a preko ove veličine i brzine hlađenja rastopa b , polazi se od pretpostavke da se rastop hladi od tačke topljenja T_m eventualno formirane kristalne forme do tačke omekšavanja stakla T_g . Na nekoj temperaturi $T_g < T' < T_m$ u vremenskom intervalu $dt = \frac{dT'}{b(T')}$ nastaje dN nukleusa. Ako je tada udeo kristalne zapremine u materijalu $\alpha(T')$, broj nukleusa je:

$$dN = J(T') [1 - \alpha(T')] dt \quad \text{odnosno}$$

$$dN = \frac{J(T')}{b(T')} [1 - \alpha(T')] dT' \quad (3.18)$$

Pretpostavlja se da su svi nukleusi na temperaturi T' radijusa r_c i da je centar nastanka nukleusa udaljen od kristalne faze više od iznosa r_c . Priraštaj kristalne zapremine $d\alpha_c$, kao posledica samo pojave dN nukleusa je:

$$d\alpha_c = V_c dN \quad (3.19)$$

gde je $V_c = \frac{4}{3} r_c^3 \pi$

Posmatrajući šta se dešava pri hlađenju od T' do T_g priraštaj kristalne zapremine bi bio:

$$d\alpha = V(T') dN$$

gde je $V(T')$ zapremina nukleusa nastalih na T' i izraslih pri hlađenju do T_g .

Pretpostavlja se da nukleusi ne interaguju međusobno i da hlađenjem od T' do T_g ne nastaju novi nukleusi.

Radijus kristala čiji su nukleusi nastali na T' i izrasli do T_g je:

$$r(T') = r_c + \int_{T'}^{T_g} dr \quad (3.20)$$

gde je:

$$dr = u d\tau = -\frac{udT}{b(T)} \quad (3.21)$$

pa je:

$$r(T') = r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{udT}{b(T)} \quad (3.22)$$

Znak minus u (3.21) ubačen je uz obrazloženje da sa padom temperature radijus kristalnih nukleusa raste (b se smatra pozitivnom veličinom).

U slučaju sfernog rasta kristala važi [6,17]:

$$V(T') = \frac{4}{3} \pi \left[r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{udT}{b(T)} \right]^3$$

i prema (3.19):

$$d\alpha = \frac{4}{3} \pi \left[r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{udT}{b(T)} \right]^3 dN \quad (3.23)$$

Ovde se podrazumeva da svi nukleusi rastu po istom zakonu tj. da za njihov rast važi ista funkcija brzine linearnog rasta u .

Zamenom (3.18) u (3.23) sledi:

$$d\alpha = \frac{J(T')}{b(T')} [1 - \alpha(T')] \frac{4}{3} \pi \left[r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{u dT}{b(T)} \right]^3 dT' \quad (3.24)$$

Pri računanju celokupnog udela kristalne zapremine u matrici stakla osim rasta dN nukleusa, treba uzeti u obzir i pojavu nove nukleacije, te se zbog toga integracija po T' u oblasti hlađenja vrši u granicama od T_m do T_g , jer jedino u toj oblasti ima smisla razmatrati pojavu kristalizacije. Stoga je prema (3.24):

$$\alpha = \int_{T_g}^{T_m} \frac{J(T')}{b(T')} [1 - \alpha(T')] \frac{4}{3} \pi \left[r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{u dT}{b(T)} \right]^3 dT' \quad (3.25)$$

Iz ove relacije moguće je izračunati kritičnu brzinu hlađenja b uz uslov da udeo kristalne zapremine ne pređe neku zadanu vrednost α_0 . Pošto je $\alpha(T') < \alpha < \alpha_0 \ll 1$, izraz (3.25) se transformiše u:

$$\alpha = \int_{T_g}^{T_m} \frac{J(T')}{b(T')} \frac{4}{3} \pi \left[r_c + \int_{T_g}^{T'} \frac{u(T) dT}{b(T)} \right]^3 dT' \quad (3.26)$$

Smatrajući brzinu hlađenja konstantom u temperaturnom intevalu hlađenja i uz smenu:

$$\int_{T_g}^{T'} u(T) dT = p(T') \quad (3.27)$$

jednačina (3.25) prelazi u:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{r_c^3}{b} \int_{T_g}^{T_m} J(T') dT' + \frac{3r_c^2}{b^2} \int_{T_g}^{T_m} J(T') p(T') dT' + \frac{3r_c}{b^3} \int_{T_g}^{T_m} J(T') p^2(T') dT' + \frac{1}{b^4} \int_{T_g}^{T_m} J(T') p^3(T') dT' \right] \quad (3.28)$$

Vrednost integrala koje figurišu u (3.28) računaju se numerički, a njihove vrednosti se ne razlikuju mnogo u intervalu od T_g do T_m za materijale koji se mogu dobiti u formi stakla, uz manje ili veće brzine hlađenja. Ovo se objašnjava vrlo malim prekrivanjem funkcija brzine linearnog rasta i stope kristalizacije.

Ako se prihvati da su vrednosti integrala u (3.28) približno iste, veličina koeficijenata ipred ovih integrala uslovljena je eksponentom od r_c , tako da su prva tri sabirka znatno manja od četvrtog, te se izraz (3.28) svodi na:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{b^4} \int_{T_c}^{T_n} p^3(T') J(T') dT'$$

ili uz (3.27), dobija oblik:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{b^4} \int_{T_c}^{T_n} J(T') \left[\int_{T_c}^{T'} u(T) dT \right]^3 dT' \quad (3.29)$$

Iz ove relacije kritična brzina hlađenja b se određuje kao:

$$b = \left(\frac{4\pi I}{3\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.30)$$

gde je:

$$I = \int_{T_c}^{T_n} p^3(T') J(T') dT' \quad (3.31)$$

Izraz (3.30) se dobro slaže sa relacijom koju su dali Kolmogorov i Avrami za brzinu hlađenja rastopa (K-A formula) [18]:

$$b_k = \left[-\frac{4\pi I}{3 \ln(1-\alpha)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

4. KRISTALIZACIJA U ČVRSTOM RASTVORU $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$

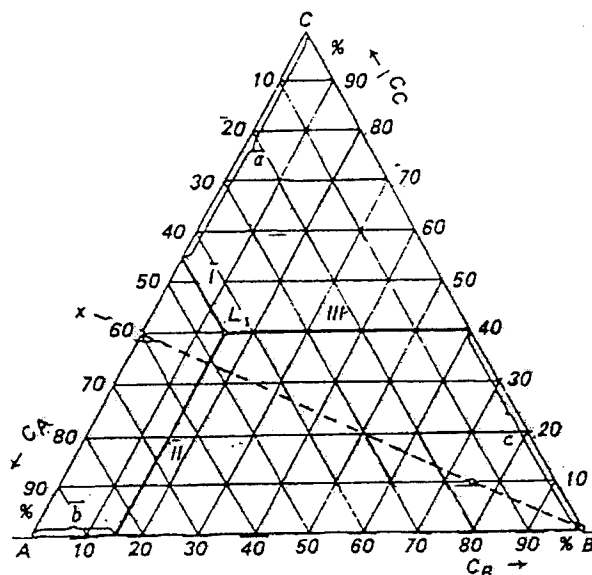
4.1. Fazni dijagram sistema Cu-As-Se

Amorfni poluprovodnici se, po pravilu, sintetišu iz elementarnih komponenti visokog i identičnog stepena čistoće [4].

Tehnologija dobijanja stakla, odnosno režim zagrevanja i hlađenja rastopa određuje se u zavisnosti od sastava i fizičko-hemijskih osobina komponenti. Do maksimalne temperature pri sintezi nekog sastava, može se doći ili zagrevanjem uzorka u peći u nekoliko etapa ili kontinualnim zagrevanjem unapred procenjenom brzinom. U procesu hlađenja najprihvatljiviji je metod brzog hlađenja, tzv. metod kaljenja, mada je u nekim slučajevima moguće dobiti staklo i u režimu sporog hlađenja. Proces sinteze stakla prikazuje se na tzv. tehnološkoj karti, a najbitniji faktor je brzina zagrevanja odnosno hlađenja.

Ekperimentalnim putem se, na bazi iskustva i osobina pojedinih elemenata Periodnog sistema određuju oblasti egzistencije amornog stanja. Uobičajeno je da se ta područja prikazuju na tzv. faznim dijagramima.

Na faznom dijagramu trokomponentnog sistema koncentraciona ravan se sastoji iz jednog jednakostraničnog trougla ABC čije su strane podeljene na 100 jednakih delova (Slika 4.1). Temena trougla čine čisti elementi A, B, C, a tri strane trougla odgovaraju trima graničnim dvojnim sistemima AB, AC i BC. Svaka tačka u unutrašnjosti ravni trougla predstavlja koncentraciju trokomponentnog sistema, a da bi se odredila koncentracija npr. tačke L_1 na slici 4.1., treba kroz nju povući tri prave I, II i III svaka paralelna jednoj strani trougla.

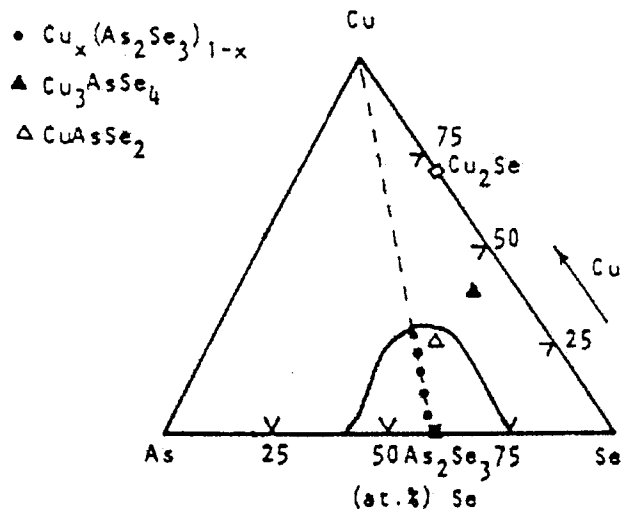


Slika 4.1. Predstavljanje trojnih sistema pomoću koordinata jednakostraničnog trougla

Prava I, paralelna strani BC trougla, seče osu C_A na rastojanju $a\%$ A. Analogno prave II i III seku ose C_B i C_C na rastojanjima $b\%$ B i $c\%$ C respektivno. Tački L_1 , prema tome, odgovara sastav $a\%$ A + $b\%$ B + $c\%$ C [19].

Iz ovog razmatranja sledi da sistemi čije koncentracione tačke leže na nekoj pravoj koja prolazi kroz jedno teme trougla uvek sadrže isti konstantni odnos druge dve komponente.

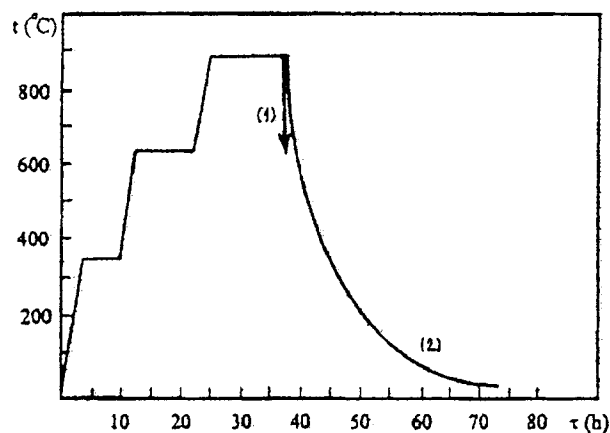
Fazni dijagrami sistema Cu-As-Se prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2. Fazni dijagram sistema Cu-As-Se

Može se uočiti da oblast formiranja stakla ovog sistema zauzima relativno veliku površinu trougla Cu-As-Se na slici 4.2 što znači da se stakla ovog sistema mogu relativno lako dobiti.

Proces sinteze izvodi se prema posebno odabranom programu u specijalno pripremljenim vakuumiranim kvarcnim ampulama. Ampule se zagrevaju u tri etape, različitim brzinama sa različitim vremenima zadržavanja na maksimalnim temperaturama pojedinih etapa [4,8]. Na slici 4.3 ovaj proces je predstavljen grafički.



Slika 4.3. Tehnološka karta sinteze stakla $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ (brzo hlađenje - prema krivoj 1) i kristala Cu_3AsSe_4 (spontano hlađenje - prema krivoj 2)

U toku prve etape započinju procesi topljenja i formiranja jedinjenja As_2Se_3 . Za vreme održavanja konstantne temperature završavaju se ovi procesi i dolazi do delimičnog rastvaranja jedinjenja As_2Se_3 u rastopu Cu.

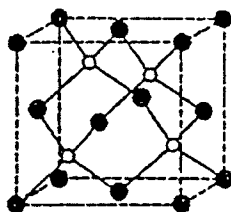
Temperaturni plato druge etape omogućava reakcije dobijanja jedinjenja $CuAsSe_2$, Cu_3AsSe_4 i Cu_3AsSe_3 .

U trećoj etapi sistem se zagreva do maksimalne temperature sinteze za stakla sa bakrom, a temperaturni plato ove faze omogućuje homogenizaciju uzorka.

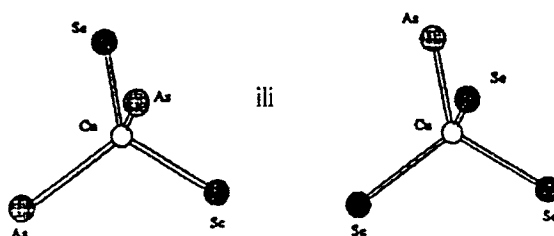
Hlađenje rastopa vrši se postupkom kaljenja na vazduhu, kriva 1 na slici 4.3, što podrazumeva naglo vađenje ampule sa uzorkom iz peći pri maksimalnoj temperaturi sinteze i premeštanje u termički inertan materijal koji će omogućiti brzo hlađenje. Ukoliko hlađenje nije dovoljno brzo, dolazi do formiranja kristalne komponente (kriva 2 na slici 4.3).

Na osnovu dosadašnjih saznanja, u složenim (amorfnim) sistemima očekuje se prisustvo kako elementarnih strukturalnih jedinica tako i složenih prostornih strukturalnih formi. U sistemu Cu-As-Se, neizbežno je prisustvo jedinjenja Cu_3AsSe_4 . Ovo jedinjenje ima ključnu ulogu u strukturalnim svojstvima i svojim osobinama implicira strukturalne promene pri višim temperaturama. Mnoge fizičke osobine amornog sistema $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ (indeks prelamanja, poluprovodničke osobine, transparentija svetlosti, magnetne osobine i dr.) zavise od prisustva komponente Cu_3AsSe_4 u matrici stakla [5,9,10].

Nezavisno od uslova sinteze i brzine hlađenja rastopa, odnos komponenti koji odgovara odnosu u Cu_3AsSe_4 , uvek za rezultat daje kristalnu formu. Slični efekti nastaju i pri sintezi komponente Cu_2Se . Ovo je posledica položaja tačaka koje predstavljaju jedinjenja Cu_3AsSe_4 i Cu_2Se u faznom dijagramu na slici 4.2, koje pokazuju da se ove komponente mogu javiti samo u uređenom stanju [7]. Elementarna ćelija jedinjenja Cu_3AsSe_4 ima sfaleritnu strukturu sa parametrom $a = 0,549nm$ (slike 4.4.a i 4.4.b).

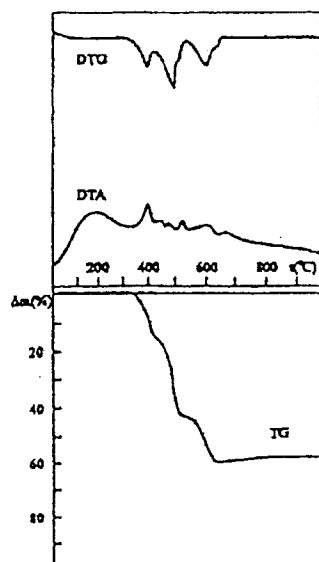
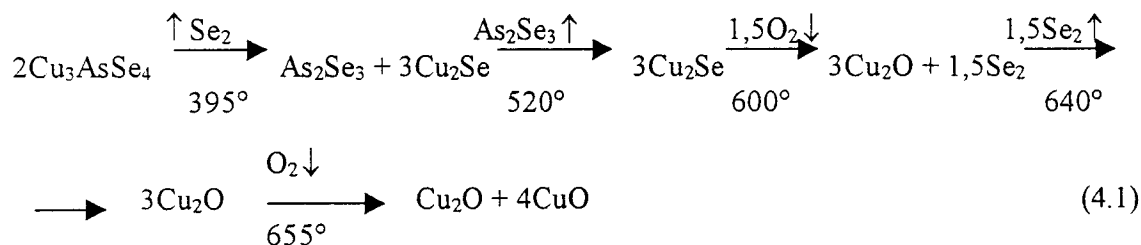


Slika 4.4.a Struktura sfalerita



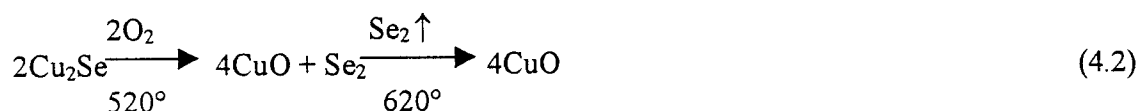
Slika 4.4.b Slučajevi supstitucije atoma As i Se u tetraedarskim položajima oko atoma Cu

Analize DTA, TG i DTG krivih (slika 4.5) ukazuju da se proces termičke dekompozicije Cu_3AsSe_4 može šematski prikazati [4,7]:



Slika 4.5. DTA, TG i DTG krive kristalne strukturne jedinice Cu_3AsSe_4

Na TG krivoj zapaža se porast mase za vreme zagrevanja uzoraka od 400-580°C što se objašnjava učešćem kiseonika iz vazduha u daljim reakcijama [7]:



Termičko tretiranje završava se kompletnom dekompozicijom do nastajanja odgovarajućeg procenta bakarnih oksida.

Kristalizacioni afinitet u sistemima Cu-As-Se ne zavisi samo od odnosa arsena i selena, nego u mnogome i od udela bakra u njima. Utvrđeno je da je maksimalan sadržaj bakra u staklima sistema Cu-As-Se oko 25% i da je za atom Cu u halkogenidnim

staklima karakteristično stanje $3d^{10}4s^1$, a ne $3d^94s^2$ što ukazuje na dijamagnetne osobine ovih stakala. Hemijska interakcija bakra sa arsenom i selenom se ostvaruje kao rezultat učešća $4s^1$ elektrona bakra u hemijskoj vezi Cu-Se, i formiranja donorsko-akceptorske veze Cu-As na račun nepodeljenog para atoma As i vakantnih orbitala atoma Cu [6].

Pri kristalizaciji stakla sa manjim sadržajem Cu (do 3,8 at %) dolazi do izdvajanja As_2Se_3 . U intervalu koncentracije Cu od 3,8 do 16at % izdvaja se kubna faza Cu_3AsSe_4 , a pri većem sadržaju bakra javlja se i druga faza koja nije jednoznačno definisana [4].

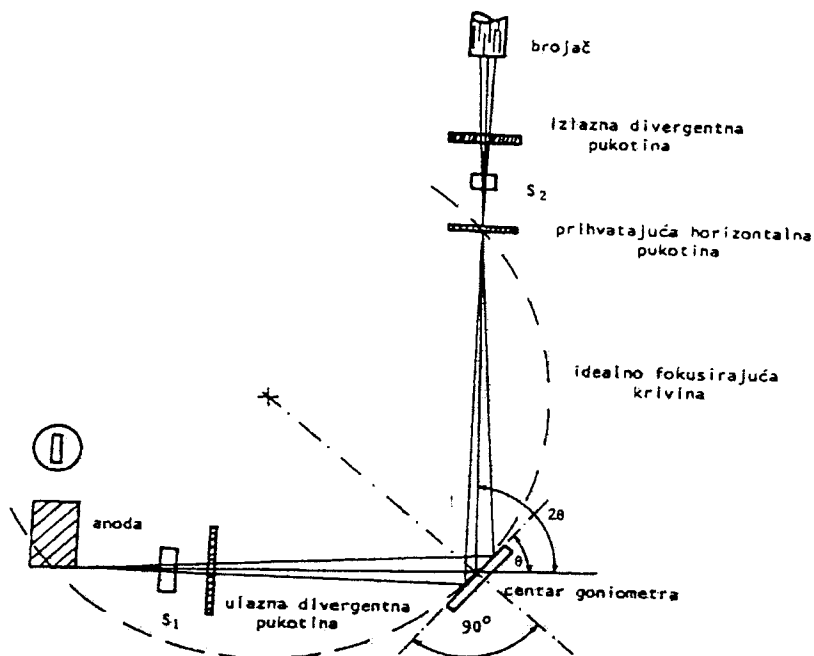
4.2. Određivanje brzine kristalizacije

Mogućnost pojave kristalne nukleacije kao posledica termičkog tretiranja amornog $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ praćena je metodom visokotemperaturne rendgenske difrakcije. Uzorak koji je prethodno dobijen u procesu sinteze standardnom procedurom [4] iz elementarnih komponenti čistoće Cu-99,998% , As,Se-99,999%, mehanički je sprušen u saglasnosti sa zahtevima primenjene metode.

Zagrevanje uzorka vršeno je različitim brzinama zagrevanja ($1 \leq q \leq 60^\circ/\text{min}$) u intervalu temperatura od sobne do 400°C . Na bazi ranijih ispitivanja [4,7] bilo je poznato da bi dalje zagrevanje dovelo do delimične dekompozicije.

Za dobijanje spektra difrakcije X zraka na praškastim uzorcima, korišćen je visokonaponski generator SEIFERT ID 3000 sa bakamom antikatodom čije je zračenje monohromatizovano niklenim filterom ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,154178 \text{ nm}$) i automatski difraktometrijski sistem PW 1373 – PW 1965/50 (PHILIPS).

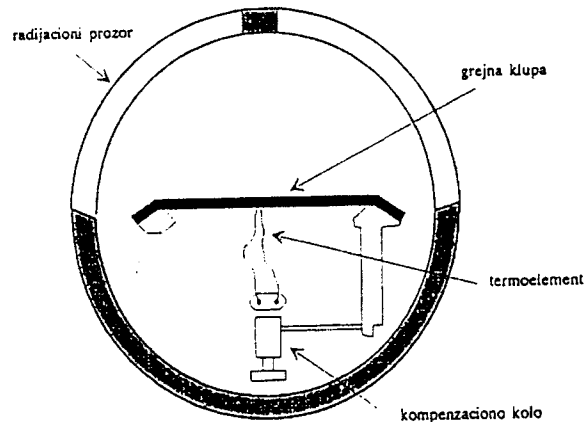
Najčešća postavka rendgenskog difraktometra za praškaste uzorke data je na slici 4.6.



Slika 4.6. Rendgenski difraktometar (šematski prikaz)

Zračenje iz rendgenske cevi pada preko ulazne divergentne pukotine na uzorak. Iz osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije, jasno je da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom θ , aktuelno merenje će biti na dvostruko većem uglu 2θ u odnosu na inicijalni zrak. Korišćenje proporcionalnog ili scintilacionog brojača kao detektora, omogućuje da se preko pisača automatski dobije čitav spektar u željenom uglovnom intervalu.

Obzirom da su eksperimenti vršeni u ovom radu zahtevali detekciju difrakcionih spektara na temperaturama višim od sobne, postavka difraktometra je dopunjena specijalnim visokotemperaturnim adapterom HTK – 10 firme PAAR sa kompenzacionim kolom HTK2- HC(PAAR), čija je šema data na slici 4.7.



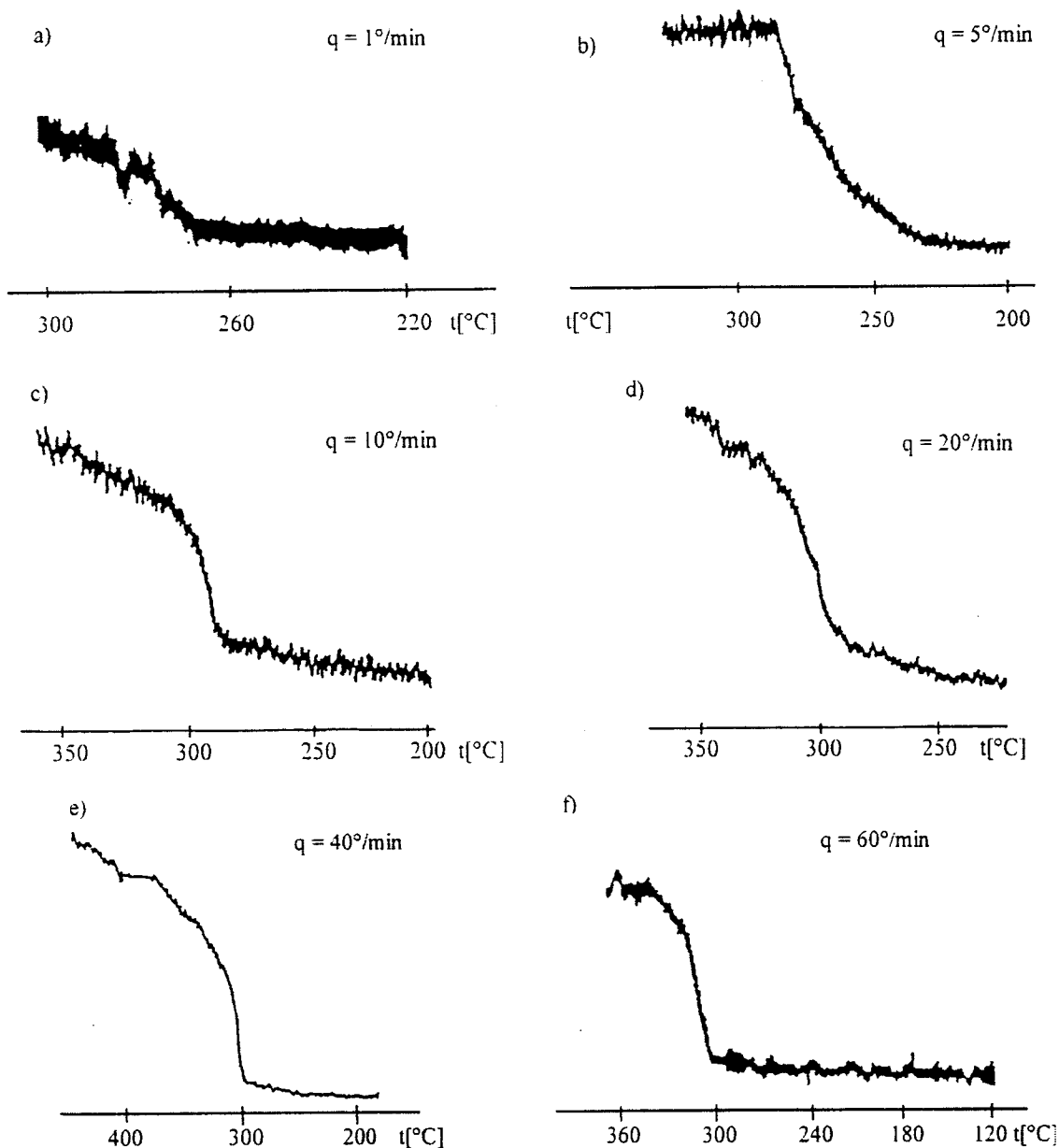
Slika 4.7. Visokotemperaturni adapter HTK-10 (PAAR) [11]

Amorfni uzorci, prethodno sprášeni, nanošeni su u tankom sloju na grejač u komori i učvršćeni specijalnim Zapon lakom. Element za grejanje je platinska traka dimenzija 132mm x 9mm x 1mm, u čijem centru se nalazi Pt10% RhPt termopar dijametara 0,35mm i dužine 90mm.

Zagrevanje do određene temperature ili pak održavanja konstantne, omogućeno je preko automatskog kontrolora za grejanje HTK – HC (PAAR) koji omogućuje merenja temperature od sobne do 1600°C sa greškom $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Komora visokotemperaturnog adaptera permanentno se hladi vodom što omogućuje apsolutno merenje temperatura.

U cilju određivanja temperature početka kristalizacije ispitivanog uzorka stakla, temperaturna zavisnost procesa praćena je preko referentnog difrakcionog maksimuma u blizini $2\theta = 28^\circ$. Opređeljivanje za ovaj Bragov ugao proizašlo je iz činjenice da on odgovara karakterističnoj difrakcionoj ravni (111), $d = 0,317\text{nm}$ za fazu Cu_3AsSe_4 , koja kako je već napomenuto, ima ključnu ulogu u strukturnim svojstvima stakala sistema Cu-As-Se i svojim osobinama implicira strukturne promene na višim temperaturama.

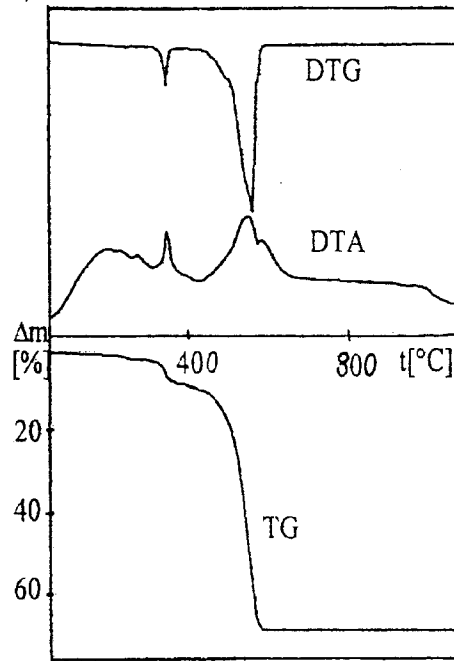
Na slici 4.8. prikazane su promene u matrici stakla izazvane povećanjem temperature kao funkcije brzine zagrevanja uzorka.



Slika 4.8. Temperaturne zavisnosti intenziteta difrakcionog maksimuma za Bragov ugao $2\theta = 27,97^\circ$ za brzine zagrevanja uzorka od:
 a) $q = 1^\circ/\text{min}$ b) $q = 5^\circ/\text{min}$ c) $q = 10^\circ/\text{min}$
 d) $q = 20^\circ/\text{min}$ e) $q = 40^\circ/\text{min}$ f) $q = 60^\circ/\text{min}$.

Za relevantnu temperaturu kristalizacije uzeta je temperatura na kojoj difrakcioni maksimum posmatranog Bragovog ugla dostiže svoju maksimalnu vrednost pri zadatoj brzini zagrevanja, odnosno temperatura saturacije difrakcionog pika. Opredeljenje za ovaj način određivanja temperature kristalizacije proizašlo je iz upoređivanja rezultata (pre svega aktivacione energije nukleacije) sa odgovarajućim vrednostima dobijenim nekim drugim metodama (DTA ili neke druge termičke metode).

Na slici 4.9 prikazane su krive diferencijalno termičke analize kao i termogravimetrijske i krive derivacije termogravimetrije za ispitivano staklo. One su omogućile da se odrede kvantitativne karakteristike faznih transformacija koje su bile neophodne za proračune u ovom radu (temperatura omekšavanja i topljenja nastale kristalne forme i entalpija topljenja).

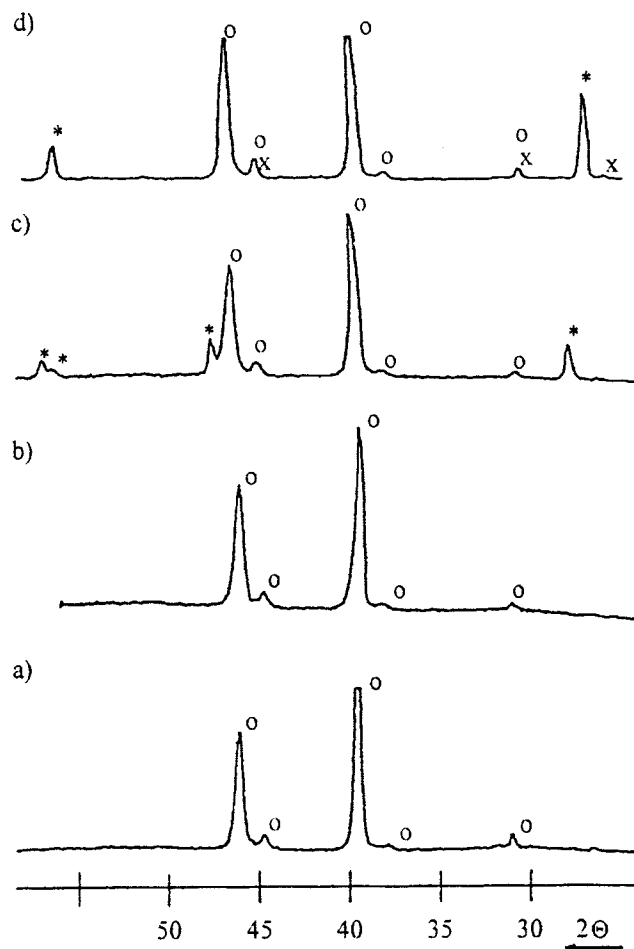


Slika 4.9. DTA, TG i DTG krive stakla $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$

Na DTA snimku identifikovan je pik kristalizacije na temperaturi $260^{\circ}C$, a na istom snimku može se uočiti da na temperaturi oko $350^{\circ}C$ dolazi do bitnijih promena u matrici stakla.

U cilju jasnije interpretacije rezultata dobijenih metodom DTA, snimljeni su difrakcioni rendgenski spektri uzorka $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ na nekoliko konstantnih temperatura.

Najpre je načinjen snimak uzorka na sobnoj temperaturi koji je trebalo da potvrdi neuređenu strukturu ispitivanog stakla. Druge, više temperature su odabrane upravo na bazi rezultata uočenih prilikom diferencijalno termičke analize.



Slika 4.10. Difraktogram stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ na: a) sobnoj temperaturi; b) $t=190^\circ\text{C}$; c) $t=260^\circ\text{C}$; d) sobnoj temperaturi nakon zagrevanja do 350°C
 O- podloga ; *- Cu_3AsSe_4 ; x- Cu_{2-x}Se

Difraktometrijski snimak amornog $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ na sobnoj temperaturi sadrži samo difrakcione maksimume koji pripadaju podlozi na koju je uzorak nanešen. Bitnije strukturne promene ispitivanog stakla nisu uočene pri zagrevanju do 190°C . Difrakcioni maksimumi na ovoj temperaturi poklapaju se sa odgovarajućim maksimumima na difraktogramu snimljenom na sobnoj temperaturi, te se može zaključiti da do 190°C nije došlo do pojave kristalnih formi u matrici stakla.

Na temperaturi od 260°C (slika 4.10.c) uočeno je prisustvo kristalne strukture Cu_3AsSe_4 , koje je bilo očekivano s obzirom na rezultate DTA snimka (slika 4.9).

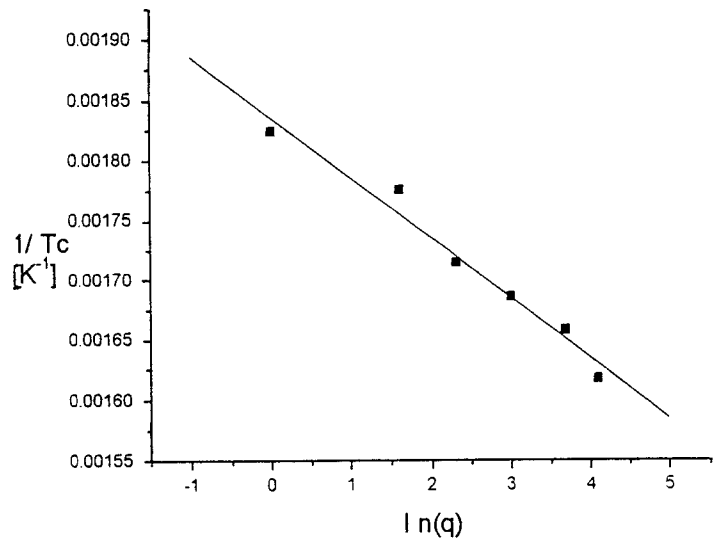
Obzirom da se sfaleritna struktura Cu_3AsSe_4 topi na temperaturi oko 350°C i formira se strukturna jedinica tipa Cu_{2-x}Se , očekivano je prisustvo obe pomenute strukture na difraktogramu snimljenom na sobnoj temperaturi 20 sati nakon zagrevanja uzorka do 350°C . Na slici (4.10.d) jasno se uočavaju difrakcioni maksimumi zaostalog Cu_3AsSe_4 i novoformiranog Cu_{2-x}Se . Potpuna dekompozicija jedinjenja Cu_3AsSe_4 prema (4.1) očekuje se na temperaturi 395°C uz pojavu jedinjenja As_2Se_3 pored već prisutnog Cu_{2-x}Se .

Prisustvo strukturne jedinice As_2Se_3 je moguće i na temperaturama nižim od 395°C , ali u amorfnom stanju te ga je nemoguće primetiti na difraktogramu.

Spektri difrakcije X zraka na termički tretiranom staklastom materijalu (slika 4.8) omogućili su da se odredi funkcionalna zavisnost početka kristalizacije i brzine zagrevanja. Dobijeni rezultati vezani za temperaturu kristalizacije u staklu $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ kao funkcija brzine zagrevanja prikazani su tabelarno (tabela 4.1) i grafički (slika 4.11).

Tabela 4.1. Zavisnost temperatura kristalizacije od brzine zagrevanja

q[°/min]	t[°C]
1	275
5	290
10	310
20	320
40	330
60	345



Slika 4.11. Zavisnost temperature kristalizacije od brzine zagrevanja

Iz relacije (3.16), za zavisnost temperature T_c od brzine q , određena je aktivaciona energija nukleacije ΔG_A , koja za ispitivani uzorak ima vrednost:

$$\Delta G_A = 165,75(8) \text{ kJ/mol}$$

U tabeli (4.2) dati su neki fizički parametri stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ koji su korišćeni pri proračunu parametara kristalizacije.

Gustina ispitivanog materijala određena je metodom hidrostatičkih terazija.

Tabela 4.2. Fizički parametri stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$: temperature omekšavanja T_g i topljenja T_m , gustina ρ , entropija topljenja ΔS_m , aktivaciona energija nukleacije ΔG_A i aktivaciona energija rasta ΔG_{am}

uzorak	T_g [K]	T_m [K]	$\rho \cdot 10^3$ [kg/m ³]	ΔS_m [J/Kmol]	ΔG_A [kJ/mol]	ΔG_{am} [kJ/mol]
$\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$	458	655	5,07	10,8	165,75	166

4.3. Proračun parametara kristalizacije

U cilju izračunavanja parametara kristalizacije tj. stope nukleacije i brzine linearnog rasta, pošlo se od pretpostavke da pri ostvarivanju odgovarajućih uslova za početak kristalizacije dolazi do formiranja klice sfernog oblika. Na osnovu formule (3.6) izračunat je kritični radijus kristalnog nukleusa stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ pri čemu je koeficijent površinskog napona σ izračunat na osnovu izraza (3.7), za ΔT je uzeta vrednost $(T_m - T_g)$, *Tabela 4.2*. Promena zapreminske Gibsove energije pri faznom prelazu Δg_v proračunata je na osnovu izraza (3.3), što je poslužilo za proračun kritične Gibsove energije ΔG_c (izraz 3.2). Dobijene vrednosti prezentovane su u tabeli 4.3. Veličine koje figurišu u izrazu (3.8) za stopu nukleacije proračunate su pojedinačno. Broj kinetičkih jedinica po jedinici zapremine stakla N određen je iz relacije:

$$N = \frac{\rho N_a}{M}$$

gde je M molarna masa stakla, ρ je gustina, N_a Avogadrov broj. Broj kinetičkih jedinica na površini klice n_k^* se može izračunati na osnovu izraza [13,20]:

$$n_k^* = 4 \pi r_c^2 \lambda$$

gde je λ broj mesta gde se mogu smestiti kinetičke jedinice po jedinici površine elementarne ćelije. Za sfaleritnu strukturu ovaj broj se može naći iz relacije:

$$\lambda = \frac{10}{6a^2}$$

gde je a parametar elementarne ćelije nastalog kristalnog jedinjenja.

Frekvencija termičkih vibracija atoma je reda veličine 10^{12} Hz.

Faktor Zaldedoviča proračunat je po formuli (3.9) gde je ΔG_c određeno prema (3.2), a broj kinetičkih jedinica u zapremini kritičnog nukleusa n^* je određen iz izraza:

$$n^* = N \frac{4}{3} r_c^3 \pi q$$

q je broj atoma u kinetičkoj jedinici i za jedinjenje Cu_3AsSe_4 $q = 8$. Na taj način izraz (3.8) postaje pojednostavljen do oblika:

$$J = C_1 \exp \left(- \frac{A_0 (T_m - T)^{-2} + \Delta G_A}{RT} \right) \quad (4.3)$$

gde je $A_0 = \frac{16\pi}{3} N_a \frac{\sigma^3 V_m}{\Delta S_m^2}$, $C_1 = N n_k^* v Z$

Uvrštavajući eksperimentalne podatke iz tabele 4.2 kao i izračunate veličine N , n_k^* i Z u

(4.3) sledi:

$$J(T) = 0,5 \cdot 10^{44} \exp\left(-\frac{0,4 \cdot 10^9 (655 - T)^{-2} + 166 \cdot 10^3}{8,31 \cdot T}\right) \quad (4.4)$$

Konstanta proporcionalnosti u izrazu (3.16) za brzinu linearnog rasta u proračunata je iz formule:

$$C_2 = f \delta \nu$$

gde je

f – faktor verovatnoće ($\sim \frac{1}{6}$)

δ – dužina preskoka između kinetičkih jedinica (reda veličine elementarne ćelije)

ν – frekvencija termičkih vibracija atoma ($\sim 10^{12}$ Hz).

Izraz (3.16.) stoga prelazi u :

$$u = C_2 \exp\left(-\frac{G_{am}}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m (T_m - T)}{RT}\right)\right] \quad (4.5)$$

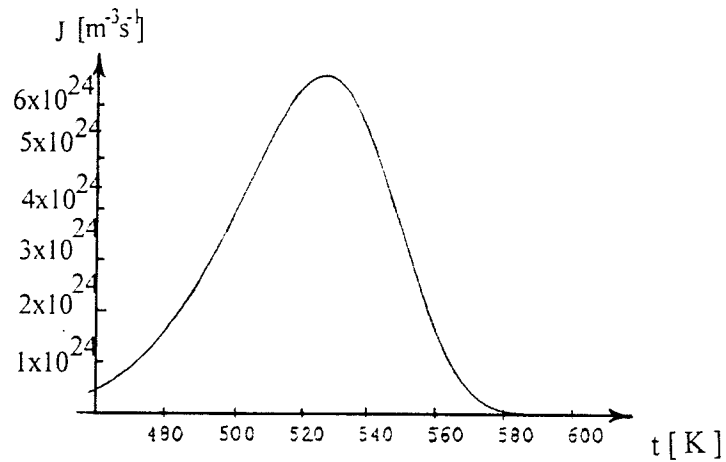
Funkcionalna zavisnost brzine linearnog rasta u od temperature uz odgovarajuće proračune može se prikazati formulom:

$$u(T) = 10^2 \exp\left(-\frac{166 \cdot 10^3}{8,31 \cdot T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{10,8(655 - T)}{8,31 \cdot T}\right)\right] \quad (4.6)$$

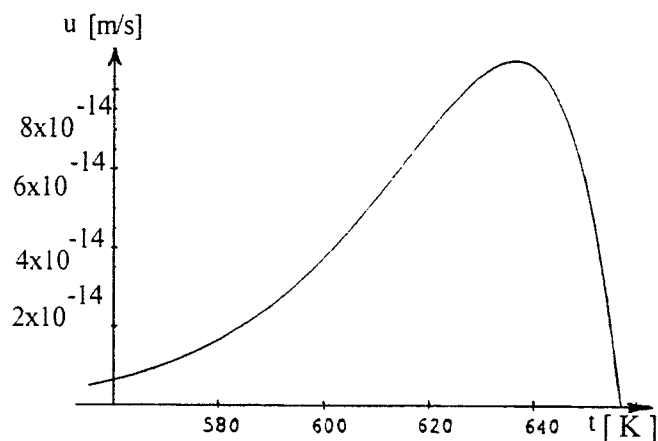
Konstante C_1 i C_2 koje figurišu u izrazima (4.3) i (4.5) procenjene su relativno grubo, jer njihove vrednosti imaju zanemarljiv uticaj na položaje maksimuma i na numeričke vrednosti funkcija J i u , obzirom da obe konstante figurišu kao linearni, a ne eksponencijalni članovi u izrazima J i u .

Za vrednost aktivacione energije rasta ΔG_{am} koja figuriše u (4.5) uzeta je vrednost eksperimentalno određene aktivacione energije nukleacije ΔG_A . U literaturi su ove dve energije istog reda veličine i neznatno se razlikuju, što opravdava ovakav postupak. Vrednost ΔG_{am} ne utiče na položaj maksimuma krive $u(T)$, ali su moguća odstupanja pri proračunu numeričke vrednosti površine ispod krive $u(T)$ za različite vrednosti ΔG_{am} , što se odražava na procenu brzine hlađenja b .

Funkcije $J(T)$ i $u(T)$ grafički su prikazane na slikama 4.12 i 4.13.



Slika 4.12. Zavisnost stope nukleacije stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ od temperature



Slika 4.13. Temperaturna zavisnost brzine rasta stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$

U tabeli 4.3. prikazane su karakteristike kristalizacije u staklu $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$:

Tabela 4.3. Karakteristike kristalizacije stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$; površinski napon σ , kritični radijus nukleusa r_c , maksimalne stope nukleacije i brzina linearnog rasta i odgovarajuće temperature.

uzorak	σ [N/m]	$r_c 10^{-10}$ [m]	$J_{\max} 10^{24}$ [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]	T_{\max}^J [K]	$u_{\max} 10^{-14}$ [m/s]	T_{\max}^u [K]	T_{\max}^u / T_m
$\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$	0,01	7,8	6,2	520	8,7	633	0,97

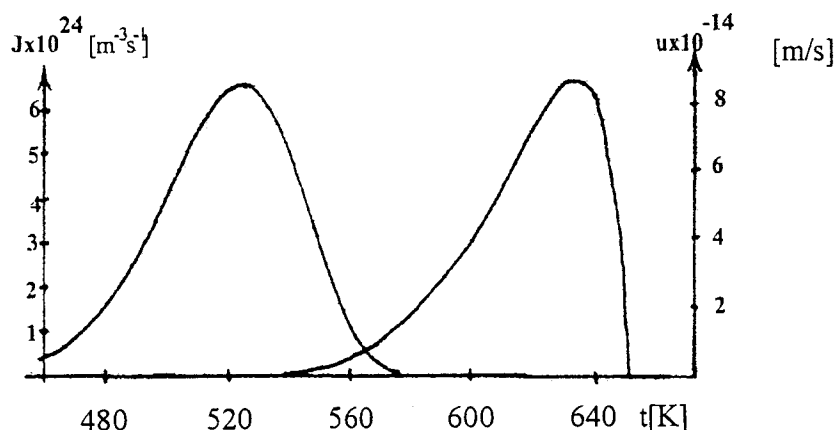
Vrednost kritičnog radijusa reda veličine 10^{-10}m ukazuje na mogućnost visokog stepena kristalizacije. Kritični radijus istog reda veličine javlja se kod SbSI [13] koji se teško dobija u formi stakla, pa se po analogiji i kod ispitivanog stakla može očekivati visok stepen kristalizacije.

Stopa nukleacije je reda veličine $10^{24} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$, a brzina linearnog rasta 10^{-14} ms^{-1} . Međutim, maksimumi na krivama stope nukleacije i brzine rasta nalaze se na temperaturama 520 K i 633 K respektivno, što ukazuje na činjenicu da se ispitivani uzorak relativno lako dobija u formi stakla.

Iz odnosa temperature koja odgovara maksimalnoj brzini rasta i temperature topljenja formirane kristalne forme T_{max}^u/T_m koji za ispitivani uzorak ima vrednost 0.97, može se zaključiti da se maksimalna brzina linearnog rasta postiže pri neznatnom podhlađenju.

4.4. Procena kritične brzine hlađenja

Kako je već istaknuto, brzina hlađenja rastopa ima fundamentalni značaj u procesu sinteze homogenih neuređenih sistema. Naime, hlađenje mora biti tako realizovano da se obezbede uslovi u kojima veličina početne nukleacije ne prelazi zadatu vrednost koja bi izazvala formiranje kristalnih centara. Zbog toga je neophodno posebnu pažnju ukazati određivanju ove brzine, a naročito u oblasti prekrivanja krivih $J(T)$ i $u(T)$ (slika 4.14).



Slika 4.14 Zavisnost stope nukleacije (J) i brzine linearnog rasta (u) od temperature za $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$.

Kritična brzina hlađenja rastopa proračunata je na osnovu relacije (3.30) i iznosi:

$$b = 0,02 \text{ K/s}$$

Ova vrednost predstavlja minimalnu brzinu hlađenja koja obezbeđuje da se u primenjenom postupku sinteze dobije materijal sa karakteristikama homogenog neuređenog sistema.

Vrednost integrala I koji figurise u izrazu (3.30) izračunata je numerički:

$$I = 5,08 \cdot 10^{-14}$$

dok je za udeo kristalne zapremine uzeta vrednost:

$$\alpha = 10^{-6}$$

Značajno je napomenuti da je aktivaciona energija rasta ΔG_{am} koja figuriše u izrazu (4.5) za brzinu linearnog rasta u , bitno doprinela vrednosti numeričkog integrala I , a samim tim i brzini hlađenja rastopa b . U pristupu koji je odabran u ovom radu, aproksimativno je za ΔG_{am} korišćena vrednost za aktivacionu energiju nukleacije ΔG_A koja je bila direktno eksperimentalno dostupna.

Takođe treba istaći da konstante C_1 i C_2 u izrazima za J i u (4.3) i (4.5), bitno utiču na vrednosti integrala I , odnosno kritične brzine hlađenja rastopa b , kao i da je njihova procena još uvek stvar pristupa u konkretnom slučaju.

Ovo objašnjava činjenicu da je brzina hlađenja rastopa izračunata u ovom radu znatno manja u poređenju sa vrednostima nađenim za druga stakla tipa $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ [17].

Obzirom na već pomenutu činjenicu da prisustvo bakra u sistemu Cu-As-Se znatno povećava stopu kristalizacije u odnosu na matricu stakla bez ovog elementa, za očekivati je bilo da je za dobijanje stakla $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ sa istim stepenom kristalizacije α kao i kod As_2Se_3 potrebna veća brzina hlađenja. Kao eksperimentalne vrednosti brzine hlađenja za As_2Se_3 neki autori [13,20] navode brzine od $(9 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ K/s. Uzimajući ovo u obzir, procenjena brzina hlađenja b od $20 \cdot 10^{-3}$ K/s za $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ se može smatrati očekivanom tendencijom. Treba istaći da se ova brzina, na osnovu dobijenih rezultata, može smatrati minimalnom brzinom hlađenja za dobijanje čisto neuređenog materijala pomenutog sastava.

5. ZAKLJUČAK

Prisustvo bakra u matrici stakla Cu-As-Se dovodi do bitnih promena fizičkih osobina, a pre svega do pojave veće tendencije ka kristalizaciji u odnosu na matricu stakla bez ovog elementa. U ovom radu ispitivani su elementi od značaja za kristalnu nukleaciju u staklu $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$.

Snimanje difrakcionih rendgenskih spektara stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ na temperaturama upotpunilo je sliku o pojavi kristalizacije pri termičkom tretiranju uzorka.

Zapaženo je da do znatnih promena u matrici stakla dolazi na temperaturi 260°C na kojoj je primetno prisustvo kristalnog jedinjenja Cu_3AsSe_4 . Ovo jedinjenje, koje se javlja isključivo u kristalnoj formi, od neposrednog je značaja za strukturne promene na visokim temperaturama u staklima sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. Difraktometrijski snimak stakla $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ na sobnoj temperaturi nakon zagrevanja do 350°C pokazuje delimičnu dekompoziciju jedinjenja Cu_3AsSe_4 i pojavu nove kristalne forme Cu_{2-x}Se .

Kako je ovde pokazano, brzina zagrevanja značajno utiče na pojavu kristalizacije u staklu.

Metodom visokotemperaturne rendgenske difrakcije određena je zavisnost temperature kristalizacije od brzine zagrevanja. Na osnovu toga, izračunata je aktivaciona energija nukleacije, koja za ispitivani halkogenid ima vrednost 166 kJ/mol .

Stopa nukleacije je reda veličine $10^{24} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$, dok je brzina linearnog rasta reda 10^{-14} m/s .

Maksimum funkcije brzine linearnog rasta nalazi se na znatno višoj temperaturi u odnosu na maksimum stope nukleacije. Ovakav međusobni položaj maksimuma ukazuje da se uzorci sastava $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ relativno lako mogu dobiti u formi stakla.

Na osnovu ukazanih elemenata, određena je minimalna brzina hlađenja rastopa od $0,02 \text{ K/s}$ koja u tehnološkom postupku dobijanja ovih materijala obezbeđuje njihov puni amorfni karakter.

6. LITERATURA

1. W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. , 54, 3841 (1932)
2. B.E. Warren, H. Krutter, O Morningstor, J. Amer. Ceram. Soc. , 19, 202 (1936)
3. W. Vogel, "Kemija stakla", SKTH/Kemija u industriji, Zagreb, 1985.
4. S.R. Lukić, "Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu-As-Se-I", Doktorska disertacija, Novi Sad, 1991.
5. S.R. Lukić, D.M. Petrović, A.F. Petrović, J. Nou. Cryst, Sol.
6. A.F. Petrović, S.R. Lukić, M.M. Garić, I. Janić, "Uticaj uvođenja bakra na pojavu kristalizacije u staklima sistema As-Se-I", XLIII konferencija za ETRAN, Beograd, Vol.4, pp. 237-239, 1999.
7. S.R. Lukić, D.M. Petrović, "Thermal Analysis and x-ray Diffraction Investigation of the Copper (I) Selenoarsenate (Cu_3AsSe_4)", J. Optoelectronics and Advanced Materials, Vol.1, pp.43-48, 1999.
8. S.R. Lukić, A.F. Petrović, D.M. Petrović, YU-Fizika, 21, 211-215 (1989)
9. S.R. Lukić, D.M. Petrović, A.F. Petrović, I.J. Rosola, J. Mater, Sci. Left. , 13, 1769-1770 (1994)
10. E. Marquez, J.M. Gonzales-Leal, R. Jiminez-Garay, S.R. Lukić, D.M. Petrović, J. Phys. D: Appl. Phys., 30, 690-702 (1997)
11. D.M. Petrović S.R. Lukić, "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije", Edicija Univerzitetski udžbenik, Novi Sad, 2000.
12. S. Carić, D.M. Petrović, S.R. Lukić, "Fizika čvrstog stanja - Eksperimentalne vežbe", Naučna knjiga, Beograd, 1990.
13. М. В. Добош, " Кристаллизация и физические свойства стекол в системах $A^V - B^{VI} - C^{VII}$ ", Кандид. Диссертация, Черновци, 1984.
14. Ю. К. Лапин, М. Д. Михайлов, " Неизортепмическая кристаллизация стекол системы Ge-Se", ФХС, 16,3,349-355, 1990.
15. C.N. Rao, K.J. Rao, "Phase Transitions in Solids", McGraww-Hill Inc, 1978.
16. Ю. К. Лапин, "О кристаллизации некоторых халкогенидных стекол в процессе нагревания", ФХС, 16,5, 712-714, 1990.
17. S.R. Lukić, A.F. Petrović, D.M. Petrović, "Determination of the Crystallization Parameters of Amorphous Chalcogenides with Copper", Proc. First Balkan Conference on Glass Science & Technology, Volos, Greece, 134-139, (2000.)
18. M. Awrami, J. Chem. Phys. , 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
19. H. Šuman, "Metalografija", Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta Beograd, (1981.)
20. М. В. Добош, В. И. Микла, И. Д. Туряница, "Кристаллизация фотоиндукованние изменения в As-Se", Тезис докладов IV республической конференции, Ужгород, 175-176, (1981.)



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj (RBR):
Identifikacioni broj (IBR):
Tip dokumentacije (TD): Monografska dokumentacija
Tip zapisa (TZ): Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (VR): Diplomski rad
Autor (AU): Lidija Hlapec, br.dos.290/94
Mentor(MN): dr Svetlana Lukić, vanredan profesor, PMF, Novi Sad
Naslov rada (NR): Parametri kristalizacije amorfnohalkogenida $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$
Jezik publikacije (JP): srpski (latinica)
Jezik izvoda (JI): srpski
Zemlja publikovanja (ZP): SR Jugoslavija
Uže geografsko područje (UGP): Vojvodina
Godina (GO): 2000.
Izdavač (IZ): Autorski reprint
Mesto i adresa (MA): PMF, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad
Fizički opis rada (FO): (broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)
(6/37/46/3/19/6/0)
Naučna oblast (NO): Fizika
Naučna disciplina (ND): Fizika kondenzovane materije
Predmetna odrednica/ključne reči (PO): fizika, amorfni poluprovodnici, halkogenidi, sistem
Cu-As-Se, parametri kristalizacije
UDK:
Čuva se (ČU): Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad
Važna napomena (VM): nema
Izvod (IZ): U ovom radu ispitivana je mogućnost pojave kristalne nukleacije u staklu $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$. Promene u matrici stakla do kojih dolazi sa porastom temperature praćene su metodom visokotemperaturne rendgenske difrakcije. Iz zavisnosti temperature kristalizacije od brzine zagrevanja određena je aktivaciona energija nukleacije, kao i stopa nukleacije i brzina linearnog rasta. Pokazalo se da komponenta Cu_3AsSe_4 ima ključnu ulogu u strukturnim izmenama ispitivanog stakla pri višim temperaturama. Zapaženo je da prisustvo bakra znatno povećava stopu nukleacije u odnosu na matricu stakla bez ovog elementa. Maksimalna funkcija stope nukleacije i brzine linearnog rasta su jasno razdvojeni, što ukazuje da se radi o materijalu koji se relativno lako dobija u formi stakla. Odnos veličina T_{max}^u/T_m je pokazao da se maksimalna brzina rasta postiže pri neznatnom pothlađenju. Procenjena je brzina hlađenja rastopa za ispitivani uzorak.
Datum prihvatanja teme od strane NN veća (DP): 13.12.2000.
Datum odbrane (DO): 28.12.2000.
Članovi komisije (KO):
Predsednik: dr Dragoslav Petrović; redovan profesor PMF-a
Član: dr Svetlana Lukić, vanredan profesor PMF-a
Član: dr Darko Kapor, redovan profesor PMF-a

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number (ANO):
Identification number (INO):
Document type (DT): Monographic document
Type of record (TR): Textual printing material
Contents code (CC):
Author (AU): Lidija Hlapec, 290/94
Mentor (MN): dr Svetlana Lukić, Associate Professor FNSM, Novi Sad
Title (TI): Crystallization Parameters of $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$ Bulk Amorphous Chalcogenides
Language of text (LT): Serbian
Language of abstracts (LA): Serbian
Country of publication (CP): Yugoslavia
Locality of publication (LP): Vojvodina
Publication year (PY): 2000.
Publisher (PU): Authors reprint
Publ. Place (PP): Faculty of Natural Sciences and Mathematics
Physical description (PD): (chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
(6/37/46/3/19/6/0)
Scientific field (SF): Physics
Scientific discipline (SD): Physics of condensed mater
Subject/key words (SKW): physics, amorphous semiconductors, chalcogenides, system Cu-As-Se
crystallization parameters
UC:
Holding date (HD): Institute of Physics library
Note (N):
Abstract (AB): In this paper was investigated the crystallization capability of glass of type $\text{Cu}_{15}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}$. Changes in the glass matrix caused by heating process were examined by using a high temperature X ray powder diffractometer. Corelation of the crystallization temperature on heating rate was used to calculate the activation energy of nucleation, as well as the rate of nucleus formation and the rate of linear growth. It appeared that the compound Cu_3AsSe_4 has a key role in the structural changes at higher temperatures. It was noticed that the nucleation of investigated sample is larger than the nucleation of similar glasses not containing copper. The mutual positions of the maxima on the curves of the nucleation rate and growth rate indicates that the investigated material is easy to get in the glass form. On the basis of the ratio T_{max}^u/T_m , it can be concluded that the maximum of linear growth is achieved at minor supercooling. The critical cooling rate for the investigated amorphous system was calculated.
Accepted by the Scientific Board on (Asb): 13.12.2000.
Defended (DE): 28.12.2000.
Thesis defend board (DB):
President: dr Dragoslav Petrović, Full Professor
Member: dr Svetlana Lukić, Associate Professor
Member: dr Darko Kapor, Full Professor