

ПРИМЉЕНО:	18.10.2011.
ОРГАНИЗЈЕД	БРОЈ
0603	10/720



UNIVERZITET U NOVOM SADU
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТАМЕНТ ЗА ФИЗИКУ



Dilatometrijska analiza stakala iz kvazibinarnog sistema As₂S₃-CdS

- master rad -

Mentor:

dr Fedor Skuban

Kandidat:

Maja Vučkovac

Novi Sad, 2011.

Sadržaj

1. Uvod.....	4
1.1. Amorfni materijali	4
2. Tehnologija dobijanja uzoraka.....	8
2.1. Dobijanje stakala.....	8
2.2. Provera amorfnosti dobijenih uzoraka	11
2.3. Arsen-sulfid	11
3. Faze i fazni prelazi.....	12
4. Termičke osobine stakala	13
4.1. Staklo-prelaz i njegove specifičnosti.....	13
4.2. Temperatura ostakljavanja.....	16
4.3. Viskoznost.....	18
4.4. Ostakljavanje	20
4.5. Kristalizacija u staklima.....	22
4.6. Tendencija ka ostakljavanju i termička stabilnost	24
4.7. Toplotno širenje	26
5. Termička analiza	33
5.1. Dilatometrija.....	34
5.2. Dilatometrijska merenja kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS.....	36
6. Zaključak	45
7. Literatura.....	47



Rezime

Cilj ovog rada je bilo ispitivanje termičkog šitenja kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS pa je s toga u uvodnom delu dat opšti opis amorfnih materijala. Pri tome je akcenat stavljen na stakla jer ispitivani uzorak spada u grupu halkogenih stakala.

U narednom poglavlju je opisan sam metod dobijanja bulk forme amorfnih materijala koji u suštini predstavljaju stakla. Kada su stakla sintetisana, potrebno je izvršiti proveru amorfnosti pa su napisane i metode po kojima se to vrši. Kako je ispitivani materijal As_2S_3-CdS , u njegovoј osnovi je As_2S_3 opisana je i struktura pomenutog jedinjena.

Potom su definisani fazni prelazi i faze koji se mogu javljati u supstancama prilikom termičke obrade pri čemu je u narednom delu izdvojen staklo-prelaz sa svojim karakteristikama. Ovaj prelaz je vrlo bitan jer se javlja u ispitivanom uzorku. Iz istog razloga u narednim poglavljima su opisane veličine koje su karakteristične za stakla kao što su temperatura ostakljavanja, viskoznost, ostakljavanje, kristalizacija u staklima, tendencija ka ostakljavanju, termička stabilnost i termički koeficijent širenja.

Bitno je naglasiti da je prilikom opisa temperature ostakljavanja data i njena korelacija sa još nekim fizičkim veličinama, što bi značilo da bi se i one mogle preračunati indirektnim putem. Prilikom opisa koeficijenta termičkog širenja, kao najbitnijeg parametra prilikom termičke analize materijala, data je njegova korelacija sa slobodnom zapreminom i Poasonovim koeficijentom.

Zatim je uveden pojam termičke analize gde je konkretno rečeno šta ona u suštini predstavlja i u koje se svrhe koristi. Data je podela termičke analize prema metodama koje se bave različitim problematikama ponašanja uzorka. Od tih metoda je izdvojena dilatometrija jer je to metoda koja se koristila za ispitivanje uzorka u ovom radu.

I na kraju su dati rezultati eksperimentalnih merenja koji su podrazumevali određivanje linearног koeficijenta termičkog širenja As_2S_3 , kao i As_2S_3-CdS za različite udele CdS (2% i 5%) i na taj način je utvrđeno kako utiče njegovo uvođenje u početni uzorak na koeficijent termičkog širenja. Kako je već rečeno, data je relacija između Poasonovog koeficijenta (μ) i zapremskog koeficijenta termičkog širenja, pa se na osnovu toga mogao i on izračunati i takođe videti kako utiče CdS -a na μ prilikom uvođenja u početni sastav.

1. Uvod

1.1. Amorfni materijali

Amorfni materijali predstavljaju posebnu vrstu materijala koji po nekim osobinama podsećaju na kristalne materijale, dok su po drugim osobinama bliži tečnostima. Uslovno se može reći da je amorfno stanje zamrznuto tečno stanje.

Ako se posmatraju tečnosti, zapaža se da se kod njih molekuli nalaze u stalnom haotičnom kretanju i u svakom trenutku menjaju svoj položaj u odnosu na susedne molekule.

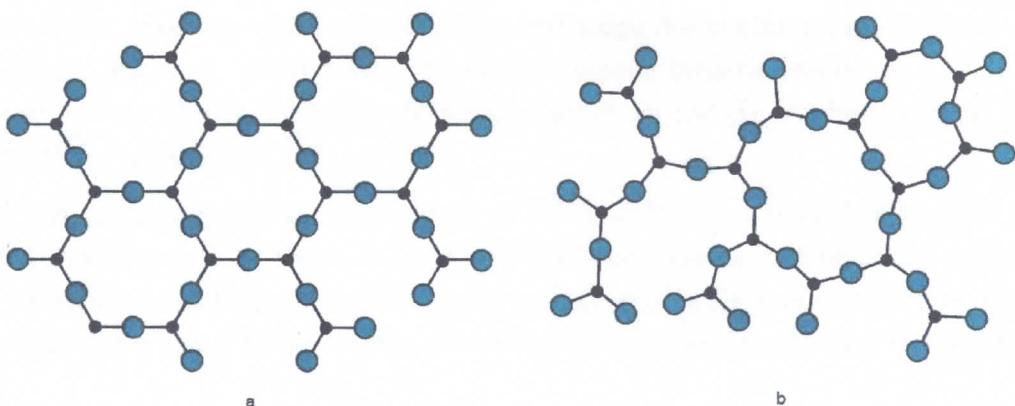
U amorfnim materijalima, slično kao kod kristala, atomi međusobno kako interaguju pa se može smatrati da su ovi materijali formirani od međusobno povezanih otvorenih celina, strukturnih jedinica kao elemenata građe.

Osnovna odlika strukture kristalnih materijala, koja implicira i odgovarajuće fizičke i hemijske karakteristike, jeste stroga prostorna uređenost njenih osnovnih motiva.

Brojna ispitivanja stakala difrakcijom X-zraka pokazala su da stakla imaju kratkodometnu uređenost i iz tog razloga se moraju svrstati u specifičnu vrstu čvrste materije. Kod njih je atomsko uređenje sličnije tečnostima nego kristalima što upućuje na to, da ako se tečnost dovoljno brzo ohladi, doći će do formiranja stakla. Dovoljno brzo hlađenje bi ovde podrazumevalo takvo hlađenje prilikom kojeg atomi nemaju dovoljno vremena da se urede u kristalnu formu. [1].

Kod većine tečnosti kada se ohlade do tačketopljenja, odnosno očvršćavanja, dolazi do formiranja kristalne čvrste forme. Transformacija tečnosti u kristal odigrava se formiranjem kristalne klice i njenim rastom. Kako ovi procesi zahtevaju izvesno vreme, može se zaključiti da će, ako je vreme odvođenja topote kraće od vremena potrebnog za kristalizaciju, doći do formiranja stakla.

Gledano mikroskopski amorfno stanje karakteriše kratkodometno uređenje strukture, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Elementarne ćelije, kod amorfног stanja su dezorientisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih vrednosti (slika 1.1). Zbog tog odstupanja u uređenju dugog dometa dolazi do značajnih poremećaja koji se ne mogu aproksimirati pa se zbog toga može govoriti samo o uređenosti u prvoj kordinacionoj sferi.



Slika 1.1. Primer dugodometnog (a) i kratkodometnog (b) uređenja strukture tipa A_2B_3

Raspored konstituenata u materijalima kondenzovanog stanja po pravilu ima uređen karakter, što je posledica održavanja distribucije unutrašnjih sila i spontane tendencije ka uspostavljanju geometrijskih uslova za ostvarivanje minimuma energijskog stanja u svakom sistemu. Tako se konstituišu kristalne strukture sa visokim stepenom reproducibilnosti svakog periodično uređenog sistema i određenim fizičkim karakteristikama koje se u principu održavaju u dugom vremenskom intervalu.

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

Ovaj problem pruža amorfnim materijalima i niz prednosti u perspektivama njihove primene, koje proističu pre svega iz mogućnosti promene bitnih fizičkih i fizičko-hemijskih parametara u okviru istog opšteg sastava. Do pomenute promene sastava može doći menjanjem odnosa komponenti, ili podešavanjem samog tehnološkog postupka sinteze. To se po pravilu može činiti u relativno širokim intervalima i gotovo u potpunosti programirano u skladu sa unapred definisanim zahtevima.

Amorfni poluprovodnički halkogenidi i halkohalidi spadaju upravo u ovakve materijale, sa izvanredno velikim bogatstvom specifičnih osobina i mogućnosti njihovog podešavanja za različite mogućnosti aplikacije.

Pri određenim uslovima velika grupa neorganskih supstanci može da se nalazi u staklastom stanju. Tako na primer, relativno lako se u neuređenoj fazi mogu dobiti elementarni sumpor, selen i telur. Pri određenim uslovima, stakla takođe formiraju i mnoga binarna jedinjenja: oksidi B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , halkogenidi arsena i antimona (As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2S_3), berilijum-fluorid BeF_2 i cink-hlorid $ZnCl_2$ [2].

Postoje različiti kriterijumi na osnovu kojih se vrši klasifikacija amorfnih materijala. Jedna od njih jeste podela u zavisnosti od forme i načina na koji se nekristalni sistem priprema na staklo ili balk i filmove. Najčešće se materijali neuređene strukture koji se dobijaju u masivnoj formi nazivaju stakla ili balk (bulk, eng.), a u formi slojeva debljine reda veličine do nekoliko μm nazivaju se filmovima.

Stakla se dobijaju hlađenjem iz rastopa. Osnovni cilj prilikom sintetisanja je da se u procesu hlađenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa. Drugim rečima, potrebno je onemogućiti formiranje kristalizacionih klica i odvijanje procesa kristalizacije. Ovo se, po pravilu, postiže brzinom hlađenja koja je dovoljno velika da onemogući poklapanje maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala, u oblasti gde je proces kristalizacije konkurent obrazovanju amorfognog stanja.

Podela amorfnih materijala se može izvršiti i na osnovu električne provodljivosti. Prema tom kriterijumu amorfni materijali se dele na: amorfne dielektrike, amorfne metale ili metalna stakla i amorfne poluprovodnike.

Amorfni poluprovodnici, odnosno amorfni materijali koji imaju provodljivost poluprovodničkog karaktera, se prema svom sastavu mogu podeliti na:

- oksidna stakla
- halkogenidna stakla (chalcogenide vitreous - CV)
- amorfne poluprovodnike, čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju.

Oksidna stakla grade bor, silicijum, fosfor, aluminijum i ova stakla ako u sebi nemaju primesa su dielektrici.

Halkogenidna stakla spadaju u grupu amorfnih materijala koje karakteriše kratkodometna uređenost strukture i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Najčešće ih grade sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe Periodnog sistema elemenata, a u kombinaciji može biti i većina drugih elemenata. Dvokomponentna stakla su tipa: A(IV) - B(V) ili A(V) - B(VI); trokomponentna: A(V)- B(VI) - C(VII) ili M - A(V) - B(VI); četvorokomponentna: M - A(V) - B(VI) - C(VII), ili još složenija: A(IV) - A(V) - B(VI)1 - B(VI)2 - C(VII), gde je M - bilo koji element Periodnog sistema elemenata; A(IV) - Si, Ge, Pb; A(V) - P, As, Sb, Bi; B(VI) - S, Se, Te; C(VII) - Cl, Br, I.

Binarni sistemi tipa As-B(VI) su veoma dobro istraženi, što je od velikog značaja za svako dalje usložnjavanje sistema. Oni se mogu razmatrati kao modeli pri ispitivanju strukture i osobina složenijih staklastih sistema, jer su praktično sastavni deo svih perspektivnih višekomponentnih

neuređenih materijala. Za praktične potrebe složeni staklasti sistemi su od ključnog značaja, budući da se kod njih može u značajnim razmerama menjati sastav i time uticati na strukturu i svojstva stakla.

Amplituda termičkih oscilacija strukturnih jedinica zavisi od hemijskog sastava materijala. Ako su hemijske veze između atoma sferno simetrične, odnosno jonskog karaktera ili su jako polarne metalne, amplituda oscilacija je velika. To se odražava na veliku pokretljivost čestica rastopa i malu viskoznost što dovodi do prelaza iz tečnosti u kristalno, uređeno stanje. U ovakvim materijalima, povećanje rastojanja između čestica dovodi do slabog i sporog smanjenja energije veze, što je uzrok brzog rearanžmana čestica tokom procesa kristalizacije rastopa uz mali gubitak energije [3]. U slučaju kovalentnih veza, a upravo one dominiraju između strukturnih jedinica u amorfnim materijalima, mala pomeranja atoma izazivaju značajan gubitak u energiji veze. Aranžman čestica tokom hlađenja rastopa je, prema tome, sprečen i neuređena struktura nalik tečnosti se zamrzava [3].

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

Upravo činjenica da sinteza najdirektnije može da utiče na strukturu, a struktura, naravno na osobine od značaja za savremena istraživanja u tehnici, tehnologiji i industriji doprinela je da halkogenidni amorfni poluprovodnici budu veoma aktuelni kao područje za nove pozitivne pomake.

Uvođenje primesnih atoma u amorfnu matricu ima značajan efekat na stabilnost stakala u smislu ubrzavanja procesa rekristalizacije, pa se stoga njihovo uvođenje ograničava na uslovno rečeno nižu oblast koncentracije (u zavisnosti od vrste primesnih atoma) [3]. Sa druge strane, legiranje halkogenidnih stakala atomima prelaznog metala dovodi do značajnih promena gotovo svih fizičkih osobina osnovnog stakla. Binarni halkogenidni sistemi su veoma dobro istraženi, pa se mogu razmatrati kao modeli pri ispitivanju strukture i osobina složenijih staklastih sistema, a naročito je interesantno ispitivanje sistema nastalih legiranjem binarnih sistema odgovarajućim primesnim atomima.

U ovom radu upravo je ispitivan uticaj primesnih atoma na fizičke karakteristike amorfne binarne matrice. U tu svrhu, izvršeno je legiranje sastava As_2S_3 atomima Cd u cilju ispitivanja promena u osobinama stakla u funkciji koncentracije Cd. Namera je prvenstveno bila da se ispita uticaj dodatka Cd na termičke osobine, a sve u cilju uspostavljanja korelacije između parametara koji karakterišu pomenute osobine za osnovnu matricu i određenih koncentracija primesnih atoma Cd.

2. Tehnologija dobijanja uzorka

Opšti principi za dobijanje amorfnih materijala su:

- hlađenje iz rastopa
- kondenzacija iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem).

Prvi se koristi kao metoda za dobijanje masivnih uzoraka, a drugi kod dobijanja tankih filmova. Po pravilu, ako se može dobiti amorfni materijal iz rastopa, može se pogodnim tehnološkim postupkom dobiti i odgovarajući film putem naparavanja.

Amorfni materijali koji su dobijeni iz rastopa nazivaju se u opštem smislu stakla. Kako se u ovome radu bavi ispitivanjem termičkih osobina halkogenidnog stakla u formi bulka, akcenat je stavljen na prvu metodu dobijanja pomenutih materijala, tj. hlađenjem iz rastopa.

2.1. Dobijanje stakala

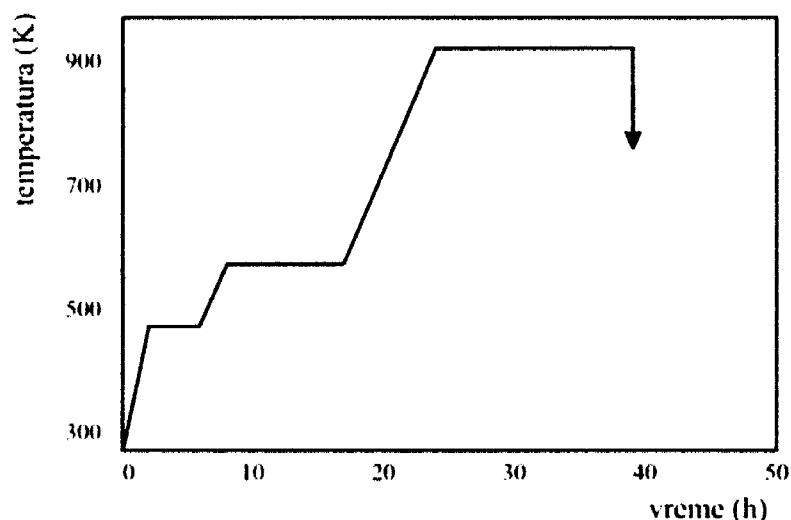
Neki autori smatraju da je uslov za formiranje stakala potpuno odsustvo kristalizacionih centara, pri čemu kritična brzina hlađenja zavisi od količine polaznog rastopa. Drugi međutim staklo određuju kao produkt topljenja u kome koncentracija kristalizacionih centara nije veća od jednog centra po kubnom centimetru. [4]

Sve ovo ukazuje da su za formiranje stakala iz rastopa neophodni takvi uslovi koji sprečavaju pojavu kristalizacionih centara ili barem bitno usporavaju rast kristala.

Eksperimentalno je utvrđeno da je veća sklonost ka nastanku amorfног stanja pri očvršćavanju rastopa ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i što viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature. U oblasti temperatura ostakljavanja postoji prelaz iz plastičnog neuređenog pothlađenog rastopa u čvrsto staklasto stanje koje karakteriše elastično očuvanje oblika. U termodinamičkom smislu pothlađeni rastop je metastabilan u poređenju sa kristalnim stanjem pa se može smatrati da je staklo "zaleđena" forma takvog rastopa.

Režim zagrevanja i hlađenja svakog pojedinačnog rastopa određuje se u zavisnosti od sastava, odnosno njihove kristalizacione sposobnosti. Maksimalna temperatura pri sintezi nekog sastava može se postići na dva načina: zagrevanjem uzorka u peći u nekoliko etapa ili kontinualno, odgovarajućom brzinom. U prvom slučaju se uzorka zagreva najoptimalnijom brzinom u svakom od temperaturnih intervala koji su određeni osobinama elementarnih komponenti u rastopu. Na kritičnim temperaturama, koje podrazumevaju temperaturu pogodnu za odvijanje reakcije između komponenti u cilju obrazovanja strukturalnih jedinica, se rastop održava nekoliko časova. Ukoliko se primenjuje drugi način zagrevanja tada je neophodno da se izvrši dopunsko odgrevanje dobijenog amorfног uzorka u cilju homogenizacije pri temperaturama koje su nešto ispod temperatura kristalizacije stakla datog sastava. Na slici 2.1 je prikazana takozvana tehnološka karta procesa

dobijanja nekristalnih poluprovodničkih materijala, kada se do maksimalne temperature dolazi kaskadnim zagrevanjem, koji se najčešće i koristi prilikom sinteze stakala.



Slika 2.1 Temperaturski režim procesa sinteze stakla

Proces hlađenja rastopa je takođe uslovljen i karakteristikama komponenti u sistemu. U nekim slučajevima je čak moguće dobiti staklo i u režimu sporog hlađenja. Međutim, pri sporom hlađenju dolazi do postepene izmene strukture i nastaje komplikovanija ravnoteža različitih strukturnih jedinica koja se ne može uvek reprodukovati, što bitno utiče na fizičko-hemiske osobine dobijenih stakala. [5]

Zato je prihvatljiviji metod brzog hlađenja rastopa (metod kaljenja). To podrazumeva izvlačenje ampula sa uzorkom pri maksimalnoj temperaturi iz peći na vazduh sa ciljem da se očuva određena struktura stakla koja odgovara građi rastopa na temperaturi sinteze. U slučajevima kada se dobijaju stakla koja lako kristališu neophodno je primeniti režim brzog hlađenja rastopa u hladnoj vodi ili mešavini vode i leda.

U svakom slučaju brzina zagrevanja, odnosno hlađenja, predstavlja najbitniji faktor procesa, mada je konkretan rezultat vezan za specifičnosti svakog sistema. Zato je dobijanje amorfnih poluprovodnika tehnološko majstorstvo u čijoj recepturi je režim promene temperature od posebnog značaja.

Programiranje dobijanja amorfног poluprovodnika se ne završava na problemu odabira jedne brzine nego se u nizu eksperimenata pokazalo da se radi o složenoj funkciji u raznim temperaturnim intervalima.

U amorfnoj konfiguraciji se ne moraju očuvati stehiometrijski odnosi komponenti ali isto tako nije moguća ni svaka proizvoljna kombinacija polaznih elemenata. Eksperimentalnim putem se na bazi iskustva i osobina pojedinih elemenata iz Periodnog sistema elemenata, određuju oblasti egzistencije amorfног stanja. Uobičajeno je da se ta područja pokazuju u tzv. faznim dijagramima.

Kada se radi i trokomponentnim ili četvorokomponentnim sistemima najčešće se koriste trouglaste koordinate (slika 2.2). Koncentraciona ravan se sastoji iz ravnostranog trougla čije su sve tri strane podeljene na 100 delova. Tačke u temenima trougla odgovaraju čistim elementima a strane trougla odgovaraju trima graničnim dvojnim sistemima. Svaka tačka u unutrašnjosti ravni trougla predstavlja koncentraciju jedne trokomponentne legure, čiji se sastav dobija tako što se kroz datu tačku vuku tri prave paralelne stranicama trougla. [5]

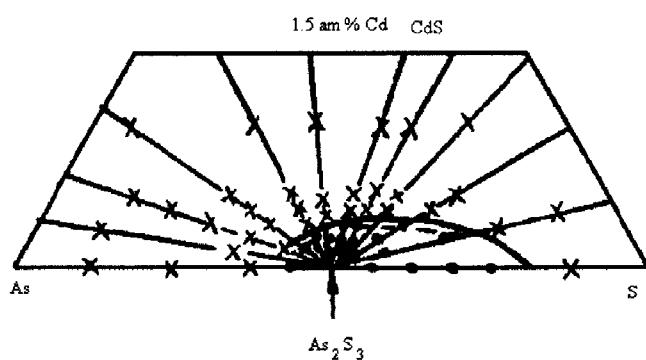
Kako se radi o jednakostraničnom trouglu, sastavi čije tačke koncentracije leže na nekoj pravoj koja je paralelna jednoj od strana trougla imaju uvek isti sastav komponente koja leži nasuprot te strane trougla. Sastavi čije koncentracione tačke leže na nekoj pravoj koja prolazi kroz jedan od uglova trougla sadrže uvek isti konstantan odnos obeju drugih komponenti.

Treba istaći da se unutar oblasti formiranja stakla relativno lako mogu dobiti uzorci proizvoljnog odnosa komponenti. Uzorci čiji bi sastav odgovarao graničnom području mogu se eventualno dobiti pod specijalnim uslovima (npr. metoda isparavanja u vakuumu).

Stakla sa većom tendencijom ka kristalizaciji najčešće se dobijaju naglim hlađenjem rastopa u vodi. Neka stakla se mogu dobiti i sporim hlađenjem što naravno zavisi od sastava i ispunjenosti uslova za proces ostakljavanja, odnosno kristalizaciju.[5]

Prva stakla u sistemu Cd-As-S su dobili Kolomuec i Šilov. Stakla su dobili po opšte prihvaćenoj metodici vakumske sinteze, pri čemu je maksimalna temperatura iznosila $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a brzina hlađenja je bila približno $200\text{ }^{\circ}/\text{s}$. [6]

Maksimalni sadržaj kadmijuma u Cd-As-S sistemu je izučavao Oleksejuh sa saradnicima. Stakla su dobijena kako od elementarnih tako i od binarnih jedinjenja metodama vakumske sinteze u dvostrukim kvaziampulama. Maksimalna temperatura sinteze je bila $650\text{-}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u zavisnosti od sastava uz održavanje na maksimalnoj temperaturi tokom $24\text{-}240\text{ h}$. Hlađenje od $(450\text{ - }400)\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $(100\text{ - }150)\text{ }^{\circ}\text{C}$ je obavljano sa brzinom $100\text{ }^{\circ}/\text{min}$. Od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ stakla su hlađena sporo sa ciljem smanjenja termičkog (unutrašnjeg) naprezanja. Granične oblasti formiranja stakla prikazane su na slici 2.2. [6]



Slika 2.2 Granice oblasti formiranja stakla u sistemu Cd-As-S

Istraživanja faznih ravnoteža po presecima Cd₃As₂-CdS, CdAs₂-CdS ukazala su na to da se trojna (ternarna) jedinjenja u sistemu Cd-As-S ne formiraju. Formirana je površina likvida trojnog sistema i osnovno polje na dijagramu topivosti pripada Cd-S. [6]

2.2. Provera amorfnosti dobijenih uzoraka

Poznato je da se kontrola strukturne neuređenosti može izvršiti na različite načine. Kao prvi pokazatelji staklaste forme je pojava školjkastih izloma koji su posledica zaostalih naprezanja u samom materijalu pri naglom hlađenju. Ovaj način provere mogao bi se nazvati vizuelna provera amorfnosti dobijenih uzoraka. [5]

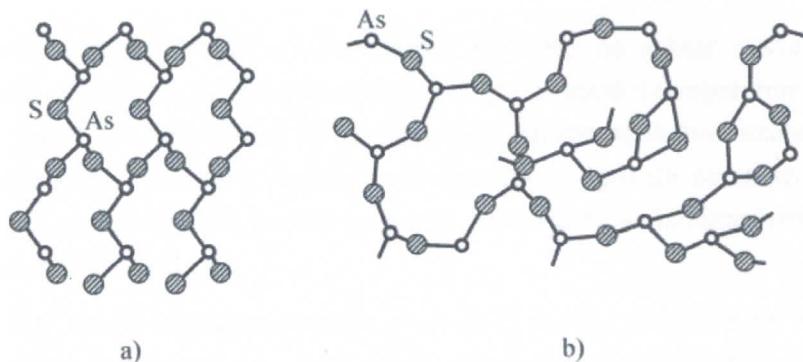
Svakako da ovo nije dovoljna potvrda neuređene unutrašnje strukture, pa je uobičajeno da se nakon sinteze izvrši rendgenska i optička kontrola neuređenosti. Ove dve metode se međusobno dopunjaju. Ukoliko postoje kristalni centri, rendgenska provera strukturne građe omogućuje da se najdirektnije odredi o kojim se kristalnim formama radi, ali se prisustvo kristalnih oblasti registruje sa sigurnošću tek ako ih ima preko nekoliko procenata. S druge strane, optička kontrola amorfnosti sintetisanih uzoraka metodom polarizacione mikroskopije može da ukaže na pojavu i najmanje anizotropije.

2.3. Arsen-sulfid

U radu su ispitivani uzorci čist As₂S₃, (As₂S₃)_{0,98}CdS_{0,02} i (As₂S₃)_{0,95}CdS_{0,05}. Vidi se da osnovnu matricu sačinjava As₂S₃, pa je zbog toga dat opis njegove strukture.

Elementarnu čeliju kristala As₂S₃ tipa čini skup od 20 atoma odnosno 4 molekula As₂S₃ (struktura minerala auripigmenta) [7]. Svaki atom arsena okružen je sa tri atoma sumpora, a svaki atom sumpora sa dva atoma arsena. Atom As ima pet valentnih elektrona od kojih tri grade vezu, a dva tzv. „usamljena“ (LP electrons), formiraju nevezujuću “lone- pair” orbitalu [8]. Od šest elektrona halkogena, dva formiraju vezu sa As, a četiri čine “lone- pair” veze. Na taj način, unutar sloja atomi su povezani jakom kovalentnom vezom. Na slici 2.2 prikazano je vezivanje strukturalnih grupa As₂S₃ u auripigmentu preko mostovnih atoma S u dvodimenzionalnu beskonačnu rešetku koja se sastoji od dvanaestočlanih izlomljenih prstenova [9]. Strukturne grupe AsS₃ imaju oblik piramide u kojima je atom As na vrhu, a atomi sumpora čine osnovu [10]. Šest takvih piramida vezanih preko mostovnih atoma sumpora čine pomenuti prsten.

Grada staklastog trisulfida arsena je slična građi auripigmenta, tj. kratkodometna uređenost se pri prelazu kristal-staklo za As₂S₃ ne menja [11].



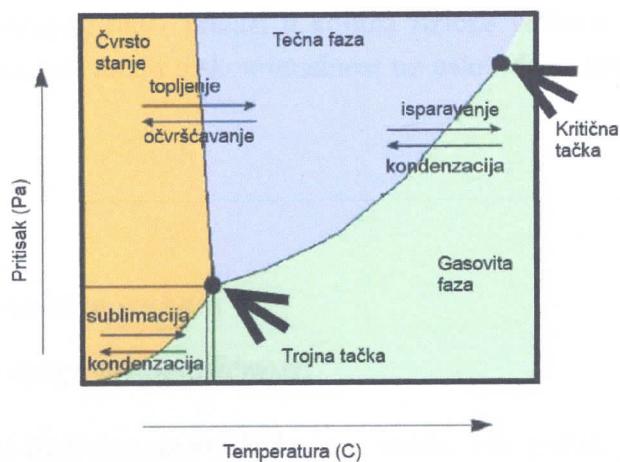
Slika 2.2 Prikaz strukture a) kristalnog As_2S_3 b) neuređene mreže staklastog As_2S_3

3. Faze i fazni prelazi

Da li će se neka supstanca naći u više modifikacija čvrstog stanja, a samo u jednoj modifikaciji čvrstog i tečnog stanja, zavisi od stepena uređenosti, odnosno od stepena neuređenosti čestica. Trojna tačka predstavlja temperaturu i pritisak pri kojima postoje sve tri faze, dok kritična tačka predstavlja graničnu temperaturu iznad koje se ne može preći u tečno stanje bez obzira na visinu pritiska (slika 2.1).

Kako se sa pojmom agregatnog stanja poistovećuje pojам faza onda je pojам faznog prelaza najčešće vezan za prelaz iz jednog agregatnog stanja u drugo.

U termodinamičkom smislu sistem karakterišu tri parametra: pritisak, zapremina i temperatura i njihove vrednosti određuju da li je sistem u ravnoteži ili nije.



Slika 2.1 Fazni dijagram

Kada se posmatra fazni dijagram može se videti da unutar svake fazne oblasti je sistem dvovarijantan što znači da se mogu nezavisno menjati pritisak i temperatura a da se faza pri tome ne promeni Na graničnim područjima mogu egzistirati istovremeno dve faze uz monovarijantan odnos parametara što znači da svakoj vrednosti temperature odgovara samo jedan pritisak. Izuzetak je trojna tačka gde egzistiraju sve tri faze pa je ona nepromenljiva karakteristika sistema jer je odlikuje odsustvo stepeni slobode.[5]

Različiti fizički sistemi poseduju energije različitog oblika, kao što su energija toplotnog kretanja, električna, magnetna,... Postojanje energije određenog oblika uslovljeno je prirodom sistema, odnosno vrstom čestica koje ulaze u njegov stastav i njihovim interakcijama. Svi oblici energije sadržani u jednom sistemu sačinjavaju njegovu unutrašnju energiju.

U oblastima koje proučava fizika kondenzovanog stanja materije od posebnog značaja su fazni prelazi u okviru jednog istog agregatnog stanja. Da bi se definisao jedan fazni prelaz potrebno je da se kvalitativno i kvantitativno utvrdi koja se i kako fizička osobina menja. Fazni prelazi za koje je karakteristično da pritisak i temperatura ostaju nepromenjeni u toku trajanja procesa a da pri tome dolazi do promene unutrašnje energije sistema nazivaju se fazni prelazi prve vrste ili prvog reda. S druge strane, odlika faznih prelaza druge vrste ili drugog reda je da se odigravaju bez izotermne razmene toplote faznog prelaza pri čemu iščezava niskotemperaturna modifikacija koju karakteriše veći stepen uređenosti, a obrazuje se manje uređena ili neuređena faza. Ovde je pojam uređenosti višeoznačan, može se odnositi na raspored atoma u kristalnoj rešetki ili orientaciju magnetskih momenata atoma.

Ukoliko se uvede pojam tačke faznog prelaza T_c kao tačke u kojoj za sistem postoji diskontinualnost termodinamičkog potencijala ili diskontinualnost izvoda termodinamičkog potencijala, onda su:

-Fazni prelazi prvog reda- prelazi u kojima fizičke veličine izražene kao prvi izvodi termodinamičkog potencijala imaju diskontinualnost.

-Fazni prelazi drugog reda- prelazi u kojima fizičke veličine definisane kao drugi izvodi termodinamičkog potencijala imaju diskontinualnost uz uslov da je latentna toplota jednaka nuli.[5]

4. Opšte termičke osobine stakala

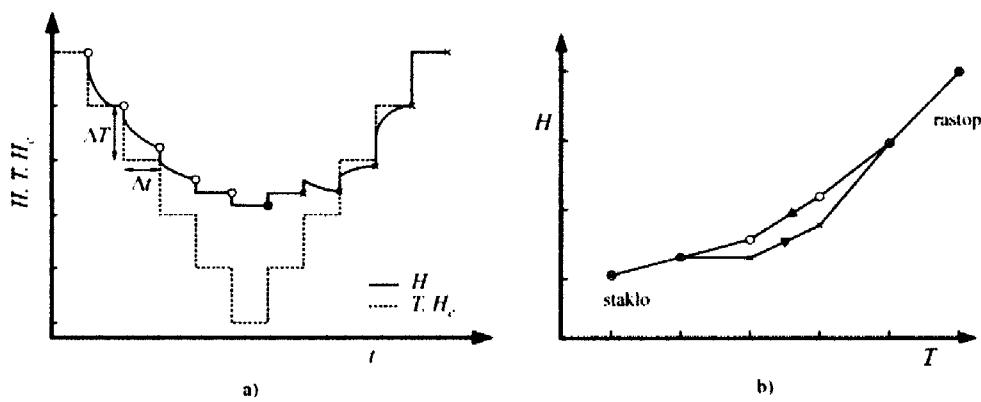
4.1. Staklo-prelaz i njegove specifičnosti

Kako su u ovome radu ispitivani uzorci halkogena stakla, više pažnje je posvećeno faznom prelazu koji je karakterističan za spomenute uzorke, dakle staklo-prelazu. [12,13,14]

Osnovna karakteristika stakala je postojanje posebnog faznog prelaza očvršćavanja pothlađenog rastopa prilikom njegovog hlađenja, odnosno omekšavanja stakla prilikom zagrevanja. Ostakljavanje i omekšavanje se mogu zajedničkim imenom nazvati "staklo-prelaz" (glass-transition) zbog međusobnog preklapanja veličina ovih pojava na temperaturnoj skali. Važno je napomenuti da treba razlikovati pojам "staklo" od pojma "amorfno", jer se u konvencionalnim termodinamičkim merenjima samo kod stakala, koja se ubičajeno dobijaju kaljenjem rastopa, zapaža "staklo-prelaz".

U pitanju je specifičan fazni prelaz koji se ne može u pravom smislu reći svrstati u fazne prelaze II reda jer je za takve prelaze neophodno ravnotežno postojanje obe faze na svakoj temperaturi prilikom prelaza[15]. Kao što je već spomenuto, stakla su zamrznuti neravnotežni sistemi koji nastaju očvršćavanjem termodynamički stabilnog pothlađenog rastopa. Procesi odgovorni za pojavu staklo-prelaza su strukturalna i termička relaksacija. Strukturalna relaksacija predstavlja pojavu kinetičkog zaustavljanja preuređivanja strukture rastopa koja se javlja kao posledica promene temperature ili nekih drugih termodinamičkih promenljivih, kao što su pritisak ili električno polje [16-22]. Manifestuje se kao vremenska zavisnost osobina kao što su entalpija H ili specifična zapremina v koje prate brze temperaturske promene. Staklo-prelaz je temperaturska oblast u kojoj strukturalno relaksaciono vreme¹ se nalazi u opsegu od nekoliko sekundi do nekoliko minuta.

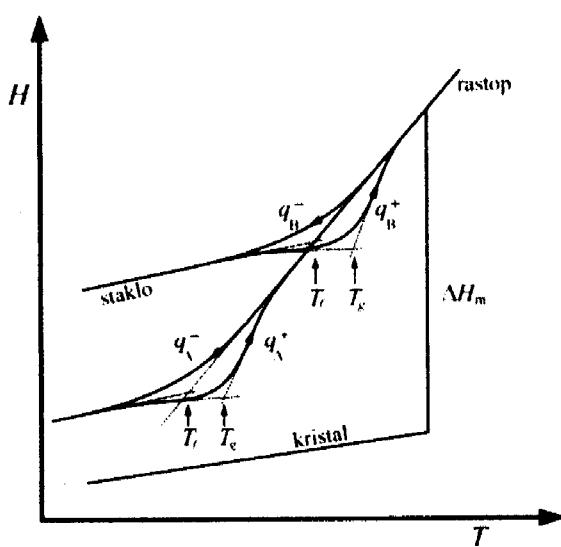
Hlađenje ili zagrevanje konačnom brzinom $q = dT/dt$ može se podeliti na niz uzastopnih temperaturskih skokova ΔT (slika 4.1) iza kojih sledi izotermno održavanje u trajanju $\Delta t = \Delta T/q$. Pri hlađenju rastopa sistem koji ostavlja u oblasti pothlađenja se u početku nalazi u termodinamičkoj ravnoteži, tj. raspodele unutrašnje energije i entalpije po stepenima slobode uspevaju da slede brzinu hlađenja. Broj i tip prekinutih i neprekinutih veza se menjaju i dešavaju se postepene strukturne promene. Ako brzina uspostavljanja novog ravnotežnog stanja pri beskonačno malom sniženju temperature postane manja od brzine hlađenja, dolazi do kašnjenja. Ovo se dešava na visokotemperaturnom kraju oblasti staklo-prelaza.



¹ Relaksaciono vreme- vreme potrebno sistemu za uspostavljanje novog ravnotežnog stanja pada u opseg od nekoliko sekundi do nekoliko minuta

Slika 4.1 Šematski prikaz (a) zavisnosti temperature T , ravnotežne entalpije H i eksperimentalne entalpije H_e od vremena i (b) funkcije $H(T)$ za vreme stepenastog hlađenja i naknadnog grejanja u oblasti staklo-prelaza [64].

U poređenju sa kristalnim stanjem pothlađeni rastop je metastabilan. Daljim hlađenjem $H(T)$ ili $v(T)$ slijedi monotonom opadajuću promenu sve do temperatura kada relaksaciono vreme τ postane u toj meri veliko da za vremenski interval Δt sistem ne ispolji merljiv stepen relaksacije. Time je određen niskotemperaturni kraj oblasti staklo-prelaza. Strukturalna relaksacija se "zamrzava" i pothlađeni rastop prelazi u staklasto stanje, koje je takođe metastabilno u odnosu na pothlađeni rastop. [23]



Slika 4.2 Šematski prikaz zavisnosti entalpije H za vreme hlađenja i naknadnog grejanja kroz oblast staklo-prelaza dvema različitim brzinama $q_B > q_A$

poznavanje temperature T_f omogućava određivanje veličine aktivacione energije (entalpije) relaksacije E_a .

Strukturalna relaksacija rastopa koji ostakljava ima značajan uticaj, ne samo na veličinu temperature ostakljavanja nego i na druge karakteristike materijala, kao što su gustina ρ , molarna zapremina V_m ili molekularna refrakcija n .

Temperatura koja reprezentuje oblast ostakljavanja, tj. omekšavanja može biti definisana kao temperatura na kojoj srednje relaksaciono vreme u ravnotežnom rastopu iznosi blizu 100 s [26] ili temperatura na kojoj ravnotežni rastop ima viskoznost 10^{12} Pa s (tačnije, od 10^{11} – 10^{13} Pa s).[27] Međutim, prema Alba-i saradnicima ova vrednost za viskoznost nije univerzalna; staklo-prelaz nije

Sa sniženjem temperature, prema tome, vreme relaksacije se povećava i u zavisnosti od brzine njene promene proces zamrzavanja počinje na različitim temperaturama. Pri bržim hlađenjima (na slici 4.2 to je predstavljeno sa q_B^-) očvršćavanje počinje ranije, tj. na višoj temperaturi. Upravo odavde proizilazi pojava različitih strukturalnih konfiguracija kod stakala istog sastava, ali sa različitom termičkom predistorijom².[17,18,21]

Takođe je interesantno napomenuti da je predloženo da temperatura na kojoj se struktura rastopa zamrzava ima naziv "fiktivna temperatura ostakljavanja" T_f (temperatura Tool-a) [24], a Davies i Jones [25] pod njom podrazumevaju parametar unutrašnjeg poretku. Samo

² Pod različitom termičkom predistorijom podrazumevaju se različite brzine hlađenja rastopa i maksimalne temperature sinteze

izoviskozni fenomen i neki rastopi imaju viskoznosti na temperaturi T_g manje od 10^{10} Pa s. [28] Osim ove temperature, u literaturi se mogu naći podaci i za neke druge karakteristične temperature oblasti staklo-prelaza: T_h —temperatura iščezavanja krtosti, T_ω —temperatura početka deformisanja materijala usled sopstvene težine, ili tzv. dilatometarska temperatura omekšavanja nekad se obeležava sa T_s i predstavlja maksimum na dilatometarskoj krivi.

4.2. Temperatura ostakljavanja

Dva veoma važna parametra pri karakterizaciji staklastog stanja su temperatura ostakljavanja T_g i temperatura početka deformacije amorfног materijala usled sopstvene težine T_ω . Proučavanje tendencije ka formiranju stakla i određivanje tačne ili aproksimativne vrednosti temperature ostakljavanja ima, sa stanovišta aplikativnih potencijala, vrlo konkretni značaj, posebno ako se odnosi na optimalizaciju procesa dobijanja stakla.

Dakle, temperatura ostakljavanja T_g je osnovni parametar faznog prelaza ostakljavanja rastopa, odnosno omekšavanja stakla. Ona predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturalna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu [29]. Upravo zato je logična veza ovog parametra sa jačinom kohezionih sila između elemenata građe stakla. Poslednjih decenija od strane različitih autora pojavio se niz pokušaja da se poveže veličina T_g sa nekim parametrima koji strogo zavise od jačine povezanosti strukturne mreže, kao što su srednji koordinacioni broj [30,31], ukupna srednja energija veze [32] ili procep pokretljivosti, odnosno širina optički zabranjene zone [30]. Za niz kovalentnih stakala, uključujući organske i neorganske polimere, Tanaka [33] je, polazeći od pretpostavke da viskoznost rastopa ima temperaturnu zavisnost Arrhenius-ovog tipa:

Može se uspostaviti empirijska relacija T_g i srednjeg koordinacionog broja što je Tanaka i učinio. Ova empirijska relacija u velikoj meri zadovoljava oksidna, halkogenidna i organska stakla i ima sledeći oblik:

$$\ln T_g \approx 1.6 <r> + 2.3$$

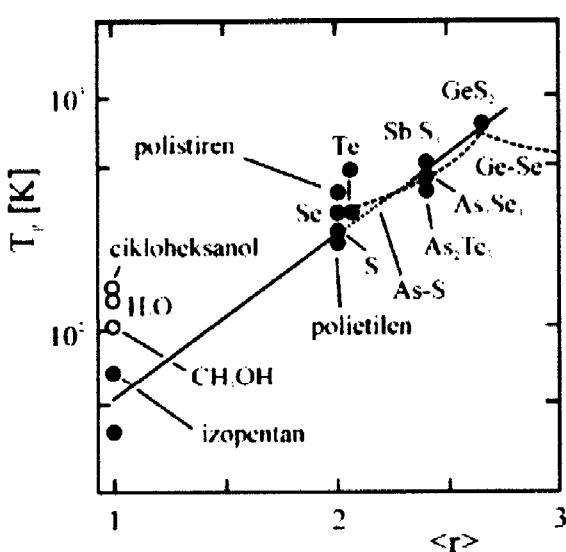
4.1.1

gde $<r>$ predstavlja srednji koordinacioni broj stakala koga čine kovalentni molekuli međusobno vezani Van der Valsovim silama. [34,35]

Amorfni materijali se pored već pomenute podele na balk forme i filmove vrlo često se (stakla) dele na različite tipove prema načinu vezivanja njihovih konstituenata građe, odakle će uslediti podela na "metalna", "jonska" i "kovalentna" stakla. Većina kovalentnih stakala, kao što je npr. staklasti selen, pripada grupi molekulskih stakala s obzirom da se sastoje od kovalentnih molekula ili strukturnih elemenata koji su međusobno povezani intermolekularnim silama ovog karaktera. Molekularna stakla mogu biti okarakterisana srednjim koordinacionim brojem kovalentnih veza po atomu $<r>$, čime je okarakterisana struktura. Tako, npr. $<r>=2$ za staklasti selen, ukazuje na strukturu koja se sastoji od dvostruko vezanih atoma koji formiraju molekulski

lanac, a $\langle r \rangle = 2.4$ za staklasti As_2Se_3 i za njega se pretpostavlja da je građen od iskrivljenih (uvijenih) molekula. Stakla sa $\langle r \rangle = 2$ i $\langle r \rangle = 3$ su izgrađena od jedno- i dvodimenzionalnih molekula, respektivno, koji su povezani slabim međumolekularnim silama Van der Valsovog tipa.

Na slici 4.3 je prikazana zavisnost T_g od srednjeg koordinacionog broja za razne tipove molekulskih stakala uključujući halkogenide i organske polimere



Slika 4.3 Zavisnost T_g od srednjeg koordinacionog broja za razne tipove molekulskih stakala

Rezultati ukazuju na jednostavnu korelaciju između T_g i $\langle r \rangle$ (slika 5.1) koja važi za stakla gde je $1 \leq \langle r \rangle \leq 2.7$. Većina podataka uzetih iz literature za halkogenidna stakla zadovoljava distribuciju oko prave linije kao na slici 4.3.

Važnost termodinamičkih faktora pri formiraju stakla proučavali su i Adama i Gibbsa i DiMarcia koji sugerisu da se ostakljavanje manifestuje kao fazni prelaz drugog reda gde i Gibbsova energija i njen izvod ostaju neprekidni. Na temperaturi

topljenja kad tečnost kristališe izvod Gibbsove energije trpi prekid, dok se ne može reći isto za Gibbsovu energiju. Primenjujući ovu teoriju na tečnosti čiji molekuli grade lančanu strukturu, autori su pronašli relaciju između temperature prelaza i gustine vezujućih elemenata (supstanci) ubačenih u sistem. Kasnije je ova relacija prilagođena za halkogenidna stakla i data je kao Gibbs-DiMarciov izraz [36]:

$$T_g = \frac{T_o}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)} \quad 4.1.2$$

gde je T_o – temperatura ostakljavanja elemenata lančane strukture (na primer, T_o za staklasti selen je 316 K), β – parametar koji zavisi od sistema, a $\langle r \rangle$ – srednji koordinacioni broj. Za sistem koji se sastoji od M različitih atoma čije su valentnosti m_i parametar β je dat relacijom [37]:

$$\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^{M-k} (m_i - m_k) \ln \left[\frac{m_i}{2} \right] \quad 4.1.3$$

gde je k – ukupan broj onih atoma koji samostalno grade lančanu strukturu i čiji je koordinacioni broj $m_k = 2$. Dakle, ovde se sumiranje vrši samo za one atome koji ne grade lančanu strukturu, odnosno čiji je koordinacioni broj različit od 2.

Kada se izračuna parametar β za dati sistem, može se dati korelacija između temperature ostakljavanja T_g i srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$. Zapažena je dobra saglasnost Gibbs-DiMarcio zakona sa eksperimentalnim podacima za brojne sisteme koji obrazuju stakla. Ali, treba napomenuti da Gibbs-DiMarcio zakon veoma dobro opisuje zavisnost T_g od $\langle r \rangle$ samo u slučajevima kada je $\langle r \rangle \leq 2.7$.

Osim sa srednjim koordinacionim brojem, uočena je veza temperature ostakljavanja i sa nekim drugim parametrima. DeNeufville i Rockstad [30] su ukazali na postojanje linearne zavisnosti između T_g i širine optički zabranjene zone, čiji nagib je funkcija srednjeg koordinacionog broja, a Lasocka [31] je povezala veličinu T_g sa srednjom entalpijom atomizacije. Međutim, ovi modeli ne predviđaju pojavu hemijskog praga pri kojem broj heteronuklearnih veza u poređenju sa homonuklearnim pokazuje maksimum [26].

Kako bi se razumela priroda staklastog prelaza (ostakljavanja) i staklasto stanje materije težilo se da se temperatura ostakljavanja T_g poveže sa drugim fizičkim i hemijskim osobinama stakala. Jedna od najpoznatijih relacija je poznato empirijsko pravilo Kauzmana, tzv. pravilo "2/3":

$$T_g \approx \frac{2}{3} T_m \quad 4.1.4$$

gde je T_m – temperatura topljenja odgovarajuće kristalne faze. Ova relacija je rezultat mnogobrojnih eksperimenata i primenljivo je na mnogobrojne sisteme stakala i u širokom intervalu temperatura (100–2000 K). [38]

Bitno je naglasiti da temperature ostakljavanja T_g nije samo svojstvo materijala, već zavisi od mnogih parametara. Kao prvo, izbor eksperimentalne metode utiče na izmerenu vrednost. Kalorimetrijska, mehanička ili električna i dielektrična merenja na istim uzorcima daju različite rezultate. Zatim, brzina grejanja stakla [39–41], brzina hlađenja rastopa [41], fizičko starenje materijala praćeno opadanjem entalpijskog sadržaja [40,42,43] takođe opredeljuju T_g . Veće brzine grejanja ili hlađenja, kao i duži periodi starenja znače i više vrednosti temperature ostakljavanja. Osim pomenutog, i različite vrste stresova, kao što je izloženost spoljašnjim fizičkim uticajima (odgrevanje, osvetljavanje [44,45], ...), može uticati na kinetiku starenja, pa tako i na temperaturu T_g . Kada se uzme u obzir i termička predistorija materijala, broj činilaca koji opredeljuju T_g je još veći i jasno je zašto se u literaturi često nailazi na različite rezultate.

4.3. Viskoznost

Kako viskoznost dolazi do izražaja u procesima sinteze, homogenizacije i ostakljavanja rastopa i s obzirom da veličina energije aktivacije viskoznog strujanja odražava silu interakcije između atoma, može se primetiti da je za staklo prelaz vezana ova veličina. Viskoznost se najčešće spominje pri definisanju temperature T_g . Kod rastopa koji ostakljavaju ona menja čak i do 15 redova veličine između rastopa i staklastog stanja. Da bi se objasnila ova izuzetna promena veličine η u oblasti ostakljavanja, razvijen je niz teorija koje se baziraju na mikroskopskim modelima, kao što su

model "slobodne zapremine" [46-49], model "kooperativnog preuređivanja" grupa molekula [50,51], ili drugi modeli koji opisuju procese na molekularnom nivou [52-56]. Samim tim, postojali su brojni pokušaji da se definiše funkcionalna zavisnost između viskoznosti i temperature zasnovani na izvesnim teorijskim prepostavkama ili čisto empirijski [3]. Među prvim takvim uspešnim pokušajima je model Frenkela [57] i Andradea [58], koji polazi od sličnosti stanja rastopa i čvrstog stanja i koji ima oblik Arrheniusove zavisnosti:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$

4.3.1

gde je η_0 – konstanta, koja iznosi $100-10^{-5}$ Pa·s, E_a – aktivaciona energija neophodna za pokretanje molekula, T je apsolutna temperatura k_B Boltzmanova konstanta. Ako se tečnost dovede u oblast pothlađenja izbegavši kristalizaciju, Braunovo kretanje atoma je značajno otežano, a slobodna zapremina opada. Kao rezultat toga javlja se drastično povećanje viskoznosti. Empirijski je poznato da kada je vrednost koeficijenta dinamičke viskoznosti $\eta \approx 10^{13}$ Pa·s, što može odgovarati vremenu strukturne relaksacije kretanja atoma, dešava se ostakljavanje. Prepostavka je da se na temperaturi T_g Van der Valsove sile unutar strukturalnih jedinica zamrzavaju.[34,35]

Ovakav tip zavisnosti veoma dobro opisuje promenu viskoznosti u širokom temperaturnom intervalu, ali samo za neasocirane rastope sa česticama sfernog oblika, većom koncentracijom neusmerenih hemijskih veza i čija se struktura ne menja sa vremenom, tj. na višim temperaturama.

U širem temperaturskom intervalu viskoznost tečnosti koje formiraju stakla se može opisati jednačinom Kornelisena: [5]

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{T^n}},$$

4.3.2

gde je $n > 2$. Konstante η_0 , B i n se određuju eksperimentalno za dati rastop.

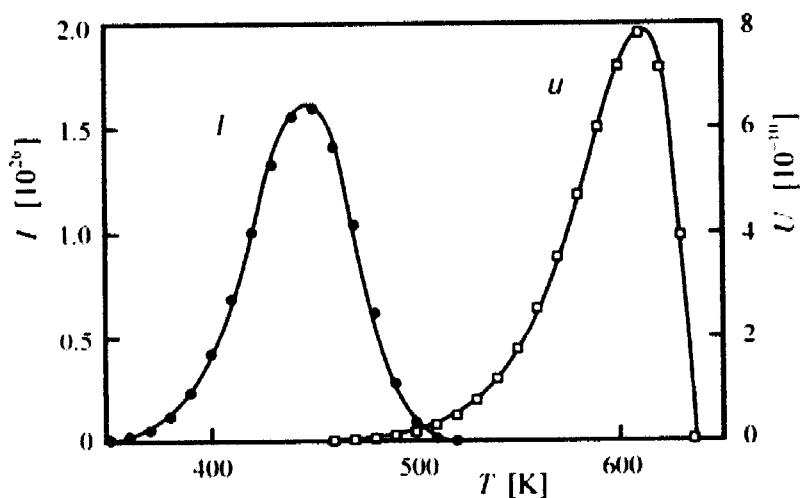
Visoka viskoznost rastopa koji ostakljavaju može se objasniti prirodom sila koje deluju između atoma. Veličina energije aktivacije viskoznog strujanja odražava silu interakcije između atoma i određena je radom koji treba da utroši atom da bi prešao iz jednog položaja u drugi. To znači da ukoliko su slabije sile međuatomske interakcije, tada je viskoznost materijala manja [5]. Pri ostalim jednakim uslovima, ukoliko su sile interakcije između atoma (jona, molekula) jače, viskoznost je veća. Kod rastopa sa izraženim usmerenim međuatomskim vezama, prelaz atoma iz jednog u drugi položaj je veoma otežan i takvi rastopi imaju veliku viskoznost i shodno tome i visoku sklonost ka formiranju staklaste strukture[59]. Veličina energije aktivacije viskoznog toka E_a je kod njih velika i ima složenu temperaturnu zavisnost [60-64].

4.4. Ostakljavanje

Bitan podatak prilikom procesa očvršćavanja upravo jeste ponašanje viskoznosti u oblasti staklo-prelaza u procesima očvršćavanja bez kristalizacije. Formiranje staklastog stanja se, kao što je već spomenuto, svodi na problem izbegavanja kristalizacije pri hlađenju rastopa. Kristalizacija u režimu pothlađenja može biti prinudna (stimulisana) i/ili spontana. Prema Tammannu osnovni faktori koji utiču na pojavu kristalizacije [65-67] su:

- brzina formiranja kristalnih klica (centara), u jedinici zapremine rastopa, I .
- linearna brzina kristalizacije, U .

Što se tiče brzine formiranja kristalnih klica, radi se o stacionarnom ili nestacionarnom procesu homogene nukleacije koja nastaje na račun termičkih fluktuacija. Centri kristalizacije mogu nastati i u procesu heterogenog stvaranja koji je posledica nekontrolisanog prisustva nečistoća i odvija se uglavnom na površini ili na mestima kontakta rastopa sa zidovima suda u kojem se rastop pothlađuje [23]. Na slici 4.4. su prikazani primeri grafika brzine nukleacije I i brzine rasta kristala U u funkciji sniženja temperature za jedan halkogenidni materijal [4]. Neposredno ispod temperature likvidusa postoji metastabilna oblast u kojoj se kristalne klice praktično ne formiraju, dok je rast kristala praktično moguć zbog prisutnih primesa i nečistoća. Tek kada se dostigne izvesno pothlađenje, moguće je spontano formiranje centara kristalizacije. Krive brzine rasta klica U i brzine njihovog formiranja I ispoljavaju po jedan izraženi maksimum, koji se, u principu, ne poklapaju. Što je manje prekrivanje ovih zavisnosti i što su na temperaturnoj skali pothlađenja pomenuti maksimumi udaljeniji međusobno, veća je verovatnoća da će rastop preći u čvrsto stanje bez uređivanja unutrašnje strukture, tj. formiranja kristalne faze. Brojni eksperimenti su pokazali da za zaustavljanje procesa i/ili sprečavanje kristalizacije u pothlađenom rastopu veliku ulogu ima ograničavanje pokretljivosti strukturnih jedinica, što je moguće jedino u uslovima ekstremnog porasta viskoznosti rastopa. Sa druge strane, kristalizacija se može izbeći ili brzim hlađenjem rastopa ili, čak i pri sporom hlađenju, egzistencijom izvesnog nesklada u prisutnim hemijskim vezama. U ovom drugom slučaju, raznolikost veza i strukturnih jedinica i konkurencija u rastu istih sprečava formiranje kristalnih centara, a takođe i rast kristala.



Slika 4.4 Zavisnost brzine nukleacije I i brzine rasta kristala U na skali pothlađenja za slučaj ostakljavajućeg rastopa $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SbI}_3$.

U pogledu sprečavanja kristalizacije brzim hlađenjem, treba reći da kraće vreme boravka rastopa između temperatura likvidusa i ostakljavanja vodi većoj verovatnoći izbegavanja kristalizacije. Ova činjenica je dobro proučena kod ostakljavanja u sistemima eutektičkog tipa [32]. Teorijski gledano, morala bi postojati mogućnost da se u staklasto stanje mogu prevesti ne samo rastopi koji ostakljavaju, već i sve druge tečnosti, i to ekstremno brzim pothlađivanjem. Kritične brzine hlađenja, tj. minimalne brzine snižavanja temperature pri kojima je još moguće formiranje stakla, naravno, teže manjim vrednostima ako rastop sadrži veću količinu materijala sklonih ostakljavanju. Sargeant i Roy [68] su, na primer, predložili poluempirijski izraz za približnu procenu kritične brzine hlađenja na osnovu temperature topljenja T_m i viskoznosti η (odnosno, vremena relaksacije τ):

$$q_k = \frac{cRT_m^2}{\eta V} \quad 4.4.1$$

Drugi način je preko temperature topljenja T_m , temperature T_N (na dijagramu vreme-temperatura-transformacija – istureni deo krive) i najkraćeg vremena u toku kojeg iskristališe 10^{-6} zapreminski deo rastopa, t_N [23,69]:

$$q_k = \frac{T_m - T_N}{t_N} \quad 4.4.2$$

Veličina q (brzina) može varirati u širokom intervalu vrednosti, tako da za tipične ostakljavajuće materijale iznose reda $10-8$ K/s, dok za elementarna metalna stakla dostižu čak 10^9 K/s [1]. Međutim, podaci izuzetno zavise od metodike proračuna i od autora do autora se dosta razlikuju.

4.5. Kristalizacija u staklima

Da bi se mogao bolje razumeti proces ostakljavanja od najvećeg je značaja analiza procesa tzv. hladne kristalizacije ili devitrifikacije. Ona se dešava pri temperaturama iznad temperature ostakljavanja i podrazumeva procese nukleacije (formiranja kristalnih centara) i rasta kristala, bilo u izotermiskom ili dinamičkom termičkom režimu (pri zagrevanju). Proučavanje kristalizacije u staklima podrazumeva određivanje karakterističnih temperatura, entalpija i odgovarajućih aktivacionih energija pomenute transformacije [70,71]. Za takve analize najpogodnije su termoanalitičke metode, kao što su diferencijalna termička analiza (DTA), a posebno diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), metoda koja se bazira na merenju toplotnog fluksa koji materijal apsorbuje ili emituje u poređenju sa referentnim standardom.

Istraživanje kinetike procesa kristalizacije se bazira prvenstveno na klasičnom teorijskom modelu koji su dali Johnson, Mehl i Avrami [72-75]. Taj model opisuje širok spektar izoternih transformacija čvrste faze i definiše zapreminski deo χ koji je pretrpeo transformaciju (na primer kristalizaciju) kao funkciju vremena t preko relacije:

$$\chi(t) = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad 4.5.1$$

gde je n – kinetički Avramijev eksponent koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti rasta kristala i daje frekvenciju nukleacije i/ili morfologiju rasta kristala [76]. Često se analitički definiše kao $n=a+mp$, pri čemu je a parametar vezan za procese nukleacije (ima vrednosti između $a=0$ za konstantan broj kristalnih klica i $a=1$ za konstantnu brzinu nukleacije), a p je parametar vezan za mehanizam kristalizacije (može imati vrednosti $p=0.5$ za difuzno-kontrolisane procese i $p=1$ za procese na granici sredina). Veličina K je konstanta brzine reakcije i ima Arrheniusov oblik zavisnosti od temperature:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad 4.5.2$$

gde je K_0 frekventni faktor (ukazuje na broj pokušaja da se pređe energijska barijera), a E je ukupna efektivna aktivaciona energija procesa fazne transformacije. U heterogenim reakcijama, kao što je kristalizacija, aktivaciona energija je, u stvari, zbir više aktivacionih energija vezanih za nukleaciju (E_N) i rast kristalnih klica (E_G) [77]. Izražena je opštom relacijom [76]:

$$E = \frac{E_N + mE_G}{n} \quad 4.5.3$$

Poslednjih decenija je pokazano [78] da ovaj model, uz odgovarajuća ograničenja, može dati sasvim zadovoljavajuće rezultate i ako se primeni u neizotermnim eksperimentima, tj. u uslovima ravnomernog zagrevanja materijala brzinom β , pri čemu temperatura uzorka raste prema:

$$T = T_0 + \beta t \quad 4.5.4$$

gde je T_0 početna temperatura. U realizaciji relacija za analizu mehanizama kristalizacije u uslovima kontinualnog zagrevanja uzeto je da brzina reakcije ne zavisi od thermalne istorije uzorka i da se može izraziti kao proizvod dve odvojene funkcije, funkcije apsolutne temperature i funkcije transformisane frakcije:

$$\frac{d\chi}{dt} = Kf(\chi) = K_0 f(\chi) e^{-\frac{E}{RT}} \quad 4.5.5$$

Uzimajući da je brzina grejanja $\beta = dT/dt$, jednačina (8.5) se integrali metodom odvajanja promenljivih, pri čemu se dobija:

$$g(\chi) = \int_0^{\chi} \frac{d\chi'}{f(\chi')} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT'}} dT'. \quad 4.5.6$$

Problem analize reakcija kristalizacije se sad svodi na izbor prave kinetičke jednačine koja opisuje kristalizacioni proces. Korektni mehanizam reakcije se dobija izražavanjem logaritamskog oblika raznih kinetičkih jednačina (funkcija transformisane frakcije $g(\chi)$) u zavisnosti od $1/T$ i izborom one funkcije koja daje grafik najpribližniji pravoj liniji [79].

Kinetička analiza reakcije kristalizacije znači određivanje njene ukupne energije aktivacije E , kao i konstante brzine reakcije K . Ako se uzme da i brzina rasta kristala i frekvencija stvaranja kristalizacionih centara imaju Arrheniusovu temperaturnu zavisnost u nekom užem temperaturnom intervalu (a to je praktično uvek zadovoljeno u eksperimentima termičke analize) u kojem se simultano odvijaju ta dva procesa, ukupna efektivna aktivaciona energija kristalizacije E je sačinjena od doprinosu energije aktivacije procesa nukleacije E_N i energije aktivacije rasta kristala E_G [76,80].

Sa druge strane, česta je pojava da se nukleacija dešava u vrlo uzanom temperaturnom intervalu, i pri dovoljno velikim brzinama grejanja skoro da se može tvrditi da se nukleacija praktično ne dešava za vreme neizoternog eksperimenta. Prema nekim autorima [81], kada se staklo zagreva u DSC peći, brzina formiranja kristalnih klica dostiže svoj maksimum nešto iznad temperature omekšavanja i onda brzo pada sa daljim porastom temperature. Istovremeno, brzina kristalnog rasta dostiže maksimum na temperaturama znatno višim od temperature maksimuma brzine nukleacije. Drugim rečima, temperaturni intervali u kojima su značajne brzine nukleacije, odnosno rasta kristala, jasno su razdvojeni. Kada se staklo greje konstantnom brzinom, kristalne klice se formiraju samo na nižim temperaturama ili čak i ne dolazi do značajnijeg povećanja njihovog broja, a kristali rastu po veličini na višim temperaturama i to bez prisutne nukleacije [82,83]. Pretpostavka da nukleacija ne utiče na ukupne efekte kristalizacije, tj. da je aktivaciona energija formiranja kristalnih klica zanemarljiva u celom ispitivanom temperaturnom intervalu, što je pokazano u nizu članaka [83-88], vodi zaključku da se ukupna aktivaciona energija svodi na doprinos samo energije aktivacije kristalnog rasta i ona je data izrazom:

$$E \approx \frac{m}{n} E_G \quad 4.5.7$$

Veličina n uzima vrednosti 1, 2, 3 ili 4 u zavisnosti od mehanizma kristalizacije [86]: $n=1$ predstavlja površinsku nukleaciju, jednodimenzionalni rast od površine ka unutrašnjosti; $n=2$, zapreminska nukleacija, jednodimenzionalni rast; $n=3$, zapreminska nukleacija, dvodimenzionalni rast; $n=4$, zapreminska nukleacija, trodimenzionalni rast. Takođe, i veličina m u slučaju difuzno-kontrolisanog rasta kristala, kada brzina rasta ne zavisi od vremena, uzima celobrojne vrednosti: 1, 2, odnosno 3 za slučaj jedno-, dvo- i trodimenzionalnog rasta kristala, respektivno [80]. U slučaju da brzina rasta opada sa $t^{-1/2}$, koeficijent m ima vrednosti 1/2, 1 ili 3/2 u procesima jedno-, dvo-, odnosno trodimenzionalnog rasta kristala, respektivno. Sa druge strane, kada staklo prethodno ne sadrži kristalne klice, tj. kada se one formiraju pretežno u toku termoanalitičkog eksperimenta pri zagrevanju konstantnom brzinom, veličina n je jednaka $m+1$. Ukoliko amorfni materijal i pre eksperimenta već sadrži dovoljno veliki broj centara kristalizacije, odnosno kada se njihov broj ne uvećava u značajnoj meri za vreme procesa rasta kristala, imamo slučaj označen kao "site saturation", i tada je $n=m$ [89]. Pored ova dva slučaja, mogu se razlikovati još dva, u praksi veoma česta, kada parametar n ne uzima celobrojnu vrednost: kada je brzina nukleacije opadajuća funkcija vremena, $m < n < m+1$; ili kada brzina nukleacije raste, $n > m+1$ [90].

4.6. Tendencija ka ostakljavanju i termička stabilnost

Pored određivanja kritične brzine hlađenja i veličina vezanih za kristalizaciju, bilo je niz pokušaja da se na neki način eksplicitno izrazi tendencija ka formiranju staklastog stanja. Neki od njih se odnose na povezivanje osobine sposobnosti formiranja staklastog stanja sa prirodnom hemijskim vezama koje uslovjavaju pojavu strukturalnih grupa u visokoviskoznim pothlađenim rastopima. Iako su eventualno ograničeni na pojedine grupe jedinjenja, značaj ovih pokušaja za razvoj teorije o tendenciji ka ostakljavanju nije zanemarljiv. Dietzel, na primer, uvodi za oksidna stakla tzv. koncepciju "jačine polja" [91] u kojoj definiše parametar koji predstavlja odnos nai elektrisanja katjona i dužine veze. Za tipične materijale koji ostakljavaju vrednost ovog parametra iznosi od 1–2. Smekal [92] je nadogradio ovu koncepciju "jačine polja" i uzeo je u obzir i pojave polarizacije i deformacije jona u staklu tako da prisustvo mešovitih veza u materijalu smatra karakterističnim za stakla. Stanworth [93] je svoju ideju o afinitetu ka ostakljavanju bazirao na razlici u elektronegativnosti prisutnih komponenti, a Sun [94] uzima u razmatranje energiju veze pri određivanju tendencije ka formiranju staklastog stanja kod oksidnih stakala. Konačno, Winter [95] je definisala kriterijum da kod tipičnih ostakljavajućih materijala broj p-elektrona u spoljašnjoj elektronskoj ljudsci (u atomskom stanju) varira u intervalu od 2–4. Savremenije teorije uzimaju u obzir i ulogu nepodeljenih parova p-elektrona u skupu strukturalnih konfiguracija stakla [23].

Iz navedenog se zaključuje da za pojavu staklaste faze najviše odgovaraju strukturalni motivi koji predstavljaju oblasti kratkodometne uređenosti sa malim koordinacionim brojem (3 ili 4). Najizraženiju sklonost ka formiranju strukture stakla imaju jedinjenja sa usmerenim hemijskim vezama u oblastima kratkodometne uređenosti, odnosno sa povećanom kovalentnošću veza. Postojanje velike asimetrije molekularnih grupa omogućava formiranje stakla čak i kod organskih

tečnosti (rastopa) u kojima postoje Van der Waals-ove interakcije [96], pa čak i kod vode u prisustvu vodonjčne veze [97] pri dovoljno velikim brzinama hlađenja.

Sa druge strane, pojedini autori su pokušali da povežu tendenciju ka ostakljavanju sa temperaturom ostakljavanja T_g , karakterističnom tačkom na temperaturnim funkcijama nekih fizičkih veličina u intervalu ostakljavanja, odnosno omekšavanja. Kauzmann [98] je, na primer, definisao empirijsko pravilo za tipične jednokomponentne ostakljavajuće rastope pri normalnim brzinama hlađenja.

Ovo pravilo je potvrđeno kod brojnih jedinjenja i generalizovano za višekomponentne sisteme zamenom T_m sa temperaturom likvidusa T_l [99]. Odstupanje ka manjim vrednostima pomenutog odnosa ($T_g/T_m < 2/3$) jasno ukazuje na smanjenje sklonosti ka formiranju neuređene strukture u posmatranim sistemima, što je i potvrđeno kod niza metalnih stakala [100,101]. Koristeći koncept slobodnih zapremina, Gutzow je dobio opštiju relaciju za sisteme koji ostakljavaju [102,103]:

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{2}{3} + F \quad 4.6.1$$

gde je F parametar koji je funkcija zamrznute viskoznosti i uzima vrednosti od 0.1–0.2. James i Zanotto [102,103] su ustanovili relaciju između tipa kristalizacije i odnosa T_g/T_m . U staklima sa $T_g/T_m < 0.58$ javlja se kristalizacija po celoj zapremini uzorka, po balku (bulk), dok za vrednosti $T_g/T_m > 0.58$ tipična je pojava površinske kristalizacije.

Temperatura ostakljavanja T_g , kao i druge temperature karakteristične za pojedine fazne transformacije koje se dešavaju u staklima prilikom zagrevanja, osim za procenu tendencije ka ostakljavanju, mogu poslužiti i za procenu termičke stabilnosti. Razlika između onset³ temperature kristalizacije T_{ons} i temperature T_g je značajan pokazatelj termičke stabilnosti i velike sposobnosti ostakljavanja [104]. Što je veća vrednost $\Delta T = T_{ons} - T_g$, odnosno što je proces kristalizacije udaljeniji na temperaturnoj skali od procesa omekšavanja stakla, a istovremeno manja razlika $T_m - T_{ons}$, veća je i termička stabilnost. Drugi kriterijum koji se zasniva na temperaturnim razlikama i objedinjuje prethodne stavove je relacija Hraby-ja [105]:

$$H_r = \frac{T_{ons} - T_g}{T_m - T_p} \quad 4.6.2$$

gde je T_p – temperatura maksimuma egzotermnog efekta kristalizacije 1. Veće vrednosti parametra H_r ukazuju na veću usporenost procesa formiranja kristalnih klica i kristalizacije, a time i na veću stabilnost i sklonost ka ostakljavanju

Neki autori [106,107] su pokušali uspostaviti vezu između aktivacione energije kristalizacije E i termičke stabilnosti, međutim ovakav kriterijum nije pokazao najbolje rezultate. Zato su Surinach [108] i Hu [109] uveli kriterijume za određivanje stabilnosti stakala koji su zasnovani na

³ Onset temperatura kristalizacije se dobija u preseku ekstrapolisanih delova DSC ili DTA krive pre i nakon početka kristalizacije.

vrednosti konstante brzine reakcije kristalizacije na temperaturi ostakljavanja $K(T_g)$ i na temperaturi maksimuma egzoternog efekta kristalizacije $K(T_p)$, respektivno:

$$K(T_g) = K_0 e^{-\frac{E}{RT_g}} \quad K(T_p) = K_0 e^{-\frac{E}{RT_p}} \quad 4.6.3$$

Manje veličine ovih parametara znače i manju sklonost ka devitrifikaciji, odnosno veću termičku stabilnost pri grejanju. Kasnije su, međutim, uočeni izvesni nedostaci ovih kriterijuma, jer su veličine $K(T_g)$ i $K(T_p)$ zavisne od brzine grejanja i nisu uvek u saglasnosti sa drugim, gore pomenutim kriterijumima. Zato je izvršena modifikacija ovih relacija uvođenjem Hruby-jevog parametra kao faktora stabilnosti u izraz za konstantu brzine reakcije [110]:

$$K_r(T) = K_0 e^{-\frac{H_f E}{RT}} \quad 4.6.4$$

Manje vrednosti veličine K_r znače i veću termičku stabilnost stakala. Velika prednost ovog kriterijuma je mogućnost određivanja stabilnosti materijala u nekom odabranom temperaturnom opsegu umesto na određenoj temperaturi, T_g ili T_p . Sve ovo ukazuje na nemogućnost izdvajanja nekog posebnog kriterijuma za ocenu termičke stabilnosti, odnosno tendencije ka formiranju staklastog stanja, koji bi se odnosio na veći broj raznovrsnih materijala. Pokazalo se da je svrsishodnije uzeti u obzir više faktora istovremeno, koji bi upoređivanjem tačnije ukazali na veličinu stabilnosti i na moguću sklonost ka devitrifikaciji.

4.7. Toplotno širenje

Koefficijent toplotnog širenja je važan parametar koji karakteriše termičke osobine kondenzovanih sistema, pa i stakala. Povezan je sa tačkom omekšavanja i može se zapaziti da zavisi od jačine i vrste hemijskih veza u strukturalnim elementima, kao i veza između samih strukturalnih elemenata. Njegova važnost se ogleda u tome da njegova vrednost α i karakteristična promena u oblasti transformacije pomažu u razumevanju unutrašnje povezanosti strukturne mreže stakala i uticaja pojedinih sastavnih komponenti na njegovu stabilnost.

Za halkogena stakla je karakterističan kovalentan tip veze. Ukoliko se staklo zagreva doći će do promene rastojanja između atoma što u suštini znači da je došlo do promene dužine hemijskih veza. Poznato je da termičke oscilacije atoma, molekula i motiva strukturne mreže imaju za posledicu povećanje dimenzija, odnosno širenje svih čvrstih tela, pa i staklastih. [6] Kako je termičko širenje čvrstih tela posledica anharmoničnosti u oscilacijama atoma (ili molekula) koji ga čine, ono predstavlja jednu kompleksnu osobinu povezану са veličinom i distribucijom sila koje deluju na sistem i reflektuje sve promene u toj distribuciji pri povećanju amplituda termičkih oscilacija. Izraz koji aproksimativno opisuje potencijalnu energiju atoma u polju dejstva elastičnih sila drugog, susednog atoma [23] (pri međuatomskom rastojanju x):

$$E_p(x) = bx^2 - cx^3 \quad 4.7.1$$

U gornjoj jednačini, član b opisuje elastičnu komponentu povratne sile, koja je odgovorna za harmonijske oscilacije, dok koeficijent c predstavlja meru anharmoničnosti i uslovljava širenje. Procena tog širenja pri porastu temperature je izražena preko termičkog koeficijenta linearne širenja, koji se u opštem obliku može izraziti preko izvoda međuatomske potencijalne energije [61]:

$$\alpha \approx \frac{kE_p'''}{2x_0(E_p'')^2} = \frac{\text{const.}}{(E_p'')^2} \quad 4.7.2$$

gde je x_0 rastojanje između atoma koje odgovara minimumu potencijalne energije, a k je Boltzmanova konstanta.

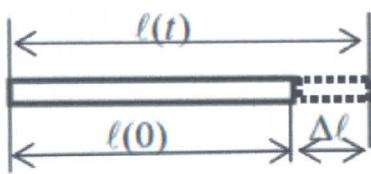
Velike promene veličini energije veze ($E_v(x)$) pri malim promenama međuatomskog rastojanja x (dužine veza) koje su karakteristične za kovalentne veze, usloviće velike vrednosti drugog izvoda potencijalne energije, $E_p''(x)$.

Iz prethodne relacije se može videti da komponenta koeficijenta termičkog širenja α koja karakteriše širenje samih oblasti kratkodometnog uređenja ima malu vrednost. To bi značilo da promena rastojanja između atoma unutar samih strukturalnih jedinica, ima mali udeo u veličini α . Sa druge strane, energija slabih međumolekulskih (Van der Valsovih) sila koje deluju između strukturalnih jedinica se malo menja sa promenom rastojanja (kao $1/r^6$) i to uslovljava male vrednosti $E_p''(x)$. Upravo te male vrednosti $E_p''(x)$ znače velike vrednosti α i posledica svega toga je da se termičko širenje stakala dešava zbog promene dužina međumolekulskih veza. [62]

Najniže vrednosti koeficijenta linearne termičke širenja imaju stakla sa najjače povezanom trodimenzionalnom strukturalnom mrežom atoma. Nešto veće vrednosti imaju materijali u kojima se oblasti kratkodometne uređenosti sjedinjavaju u slojevite strukture, dok najveću vrednost imaju stakla kod kojih se atomi ili molekuli povezuju u lance i prstenove. Bitno je napomenuti da na povećanje koeficijenta termičkog širenja može uticati i povećanje broja prekinutih veza u strukturalnom skeletu što se javlja kod stakala koji sadrže modifikatore.

Pored linearne, definiše se i termički koeficijent zapreminskog širenja. Ovo je moguće zbog izotropnosti fizičkih svojstava koja je karakteristika neuređenih struktura. Termički koeficijenti se određuju merenjem efekata relativne promene linearnih dimenzija (ili zapreme) pri povećanju temperature za interval ΔT .

Naime, linearni koeficijent izduženja a neke supstance, pa i stakala daje relativnu promenu izduženja pri povišenju temperature za 1K.



Slika 4.5 Linearna promena dimenzija

uzorka

Dakle, prema klasičnoj termodinamici može se reći da tela menjaju svoje dimenzije sa povećanjem temperature. Eksperimentalno je utvrđeno da je izduženje Δl metalne šipke (slika 4.5) dužine l pri zagrevanju, pri povećanju temperature za Δt , srazmerno dužini šipke pre zagrevanja i promeni temperature, tj. da je:

$$\Delta l = \alpha \cdot l \cdot \Delta t \quad 4.7.3$$

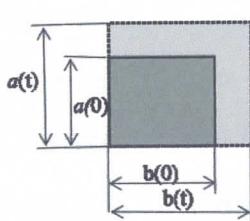
Ako je dužina šipke na temperaturi od 0°C jednaka $l(0)$, a na nekoj temperaturi t jednaka $l(t)$, tada se može napisati da je

$$\begin{aligned} l(t) &= l(0) + \Delta l = l(0) + \alpha \cdot l(0) \cdot \Delta t = l(0)(1 + \alpha \cdot \Delta t) \\ &= l(0)(1 + \alpha(t - 0^\circ\text{C})) = l(0)(1 + \alpha \cdot t) \end{aligned} \quad 4.7.4$$

Ovakav način termičkog širenja tela naziva se linearne termičko širenje i izraženo je kod tela kod kojih je jedna dimenzija tela mnogo veća od ostalih. Koeficijent srazmernosti α se naziva koeficijent linearog termičkog širenja i na osnovu prethodnih izraza je jednak:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta t} \quad 4.7.5$$

i njegova jedinica je $[\alpha] = \left[\frac{\Delta l}{l} \right] \frac{1}{[\Delta t]} = \frac{1}{^\circ\text{C}} \text{ ili } \frac{1}{K}$.



Slika 4.6 Površinska promena dimenzija uzorka

Pored linearne može se definisati i površinski koeficijent termičkog širenja. Ako je telo u obliku tanke ploče, pri promeni temperature mu se menja površina (slika 4.6). Neka su dužina i širina pravougaone ploče na 0°C jednake $a(0)$ i $b(0)$, a na nekoj temperaturi t , $a(t)$ i $b(t)$. Površina tela na temperaturi 0°C je

$$S(0) = a(0) \cdot b(0),$$

a na temperaturi t je

$$S(t) = a(t) \cdot b(t) = a(0)(1 + \alpha \cdot t) \cdot b(0)(1 + \alpha \cdot t), \text{ tj.}$$

$$S(t) = a(0) \cdot b(0) \cdot (1 + \alpha \cdot t)^2 = V(0) \cdot (1 + 2\alpha \cdot t + \alpha^2 t^2)$$

Kako je $\alpha^2 t^2 \ll 1$ dobija se

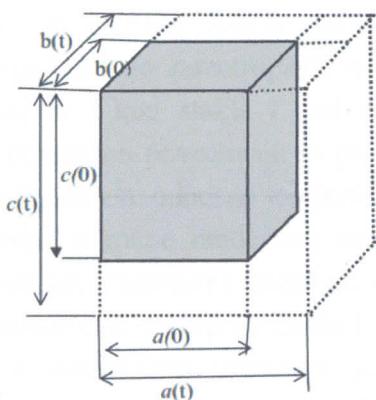
$$S(t) = S(0) \cdot (1 + 2\alpha \cdot t) = S(0) \cdot (1 + \gamma \cdot t) \quad 4.7.6$$

Ovakva vrsta termičkog širenja se naziva površinsko termičko širenje, a koeficijent γ je koeficijent površinskog termičkog širenja i jednak je

$$\gamma = \frac{\Delta S}{S} \frac{1}{\Delta t}$$

4.7.7

i njegova jedinica je $\frac{1}{^{\circ}C}$ ili $\frac{1}{K}$.



Takođe se definiše i zapreminska koeficijent širenja što bi značilo da ako su sve dimenzije tela približno istog reda veličine, tada pri promeni temperature dolazi do slične promene svih dimenzija tela (slika 4.7). U tom slučaju se određuje promena zapremine tela. Ako je telo oblika kvadra i ako su mu dužina, širina i visina na $0^{\circ}C$ jednaki $a(0)$, $b(0)$ i $c(0)$, a na temperaturi t se menjaju na $a(t)$, $b(t)$ i $c(t)$, tada je zapremina tela na temperaturi t , $V(t)$ jednaka:

Slika 4.7 Zapreminska promena dimenzija uzorka

$$V(t) = a(t) \cdot b(t) \cdot c(t) = a(0)(1 + \alpha \cdot t) \cdot b(0)(1 + \alpha \cdot t) \cdot c(0)(1 + \alpha \cdot t), \text{ tj.}$$

$$V(t) = a(0) \cdot b(0) \cdot c(0) \cdot (1 + \alpha \cdot t)^3 = V(0) \cdot (1 + 3\alpha \cdot t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3)$$

Kako su članovi izraza $3\alpha^2 t^2 \ll 1$ i $\alpha^3 t^3 \ll 1$ tada se može napisati da je

$$V(t) = V(0) \cdot (1 + 3\alpha \cdot t) = V(0) \cdot (1 + \beta \cdot t)$$

$$\Delta V = V(t) - V(0) = V(0) \cdot \beta \cdot t \quad 4.7.8$$

Koeficijent β predstavlja koeficijent zapreminskog širenja tela i on je jednak

$$\beta = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{\Delta t}$$

4.7.9

i njegova jedinica je $\frac{1}{^{\circ}C}$ ili $\frac{1}{K}$.

Kod čvrstih tela koeficijenti α, β i γ su povezani, pa je na osnovu prethodnih izraza:

$$\gamma = 2\alpha, \text{ a } \beta = 3\alpha. \quad 4.7.10$$

Kod tečnih i gasovitih tela dimenzije tela zavise od suda u kojima se tečnost ili gas nalazi, pa postoji samo zapreminska širenje, tj. imaju samo koeficijent zapreminskog širenja β .

Usled temperaturske promene zapreminе tela dolazi do promene njegove gustine. Gustina tela mase m na nekoj temperaturi t je jednaka

$$\rho(t) = \frac{m}{V(t)} = \frac{m}{V(0)(1+\beta \cdot t)} = \frac{m}{V(0)} \frac{1}{(1+\beta \cdot t)} = \frac{\rho(0)}{(1+\beta \cdot t)} \quad 4.7.11$$

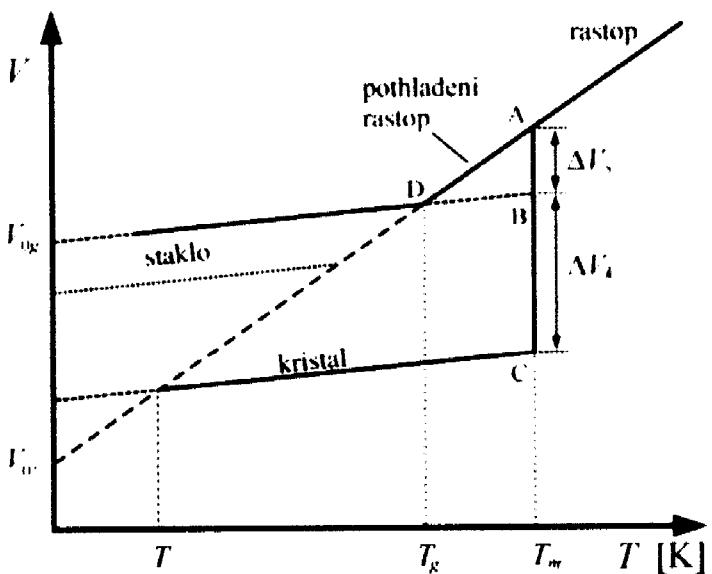
gde je $\rho(0)$, gustina tela na 0°C .

Ako se uporede veličine termičkih koeficijenata širenja stakala i kristala istog sastava (ukoliko nije posebno anizotropan), vrlo često se uočava da se oni zanemarljivo malo razlikuju. U čvrstoj fazi se i kod stakla i kod odgovarajuće kristalne strukture amplitude anharmonijskih oscilacija postepeno povećavaju sa porastom temperature. Nasuprot tome, u temperaturnoj oblasti omekšavanja stakala, odnosno topljenja kristala zapažaju se velike razlike u ponašanju [1]. Dok kod kristala, usled potpune uređenosti strukturne mreže, do istovremenog kidanja hemijskih veza i naglog povećanja zapreminе dolazi pri tačno definisanoj temperaturi topljenja T_m , kod stakala to nije slučaj. Neuređenost strukturne mreže i nepostojanost hemijskog povezivanja u pogledu dužine veza i prostorne usmerenosti imaju za posledicu postepeno povećanje zapreminе stakla u oblasti omekšavanja, tj. staklo- prelaza i karakterističnu skokovitu promenu koeficijenta termičkog širenja (slično promeni specifične toplice na temperaturi T_g).

Ovakvo ponašanje koeficijenta termičkog širenja se može tumačiti, na primer, odmrzavanjem konfiguracionih stepeni slobode strukturne mreže stakla. Prema tome, pri omekšavanju stakla njegova strukturalna mreža se očuvava u celini. Uz očuvanje koordinacionog broja i srednjih međatomskih rastojanja dinamika toplotnog kretanja u staklu i njegovom rastopu u principu mora biti približno jednak. Iznad temperature omekšavanja T_g pojavljuju se efekti, koji dovode do skoka koeficijenta toplotnog širenja i toplotnog kapaciteta, koji mogu biti na određen način povezani sa pokretljivošću mreže stakla. Na osnovu toga koeficijent toplotnog širenja rastopa stakla u prvoj aproksimaciji se sastoji od koeficijenta toplotnog širenja stakla i njegove promene $\Delta\beta$ na temperaturi T_g .

$$\beta_t = \beta_g + \Delta\beta \quad 4.7.12$$

Kako bi se slobodna zapremina (ili tačnije "fluktuaciona slobodna zapremina") mogla definisati kao zapremina unutar koje se težišta čestica tela pomeraju iz svojih položaja ravnoteže usled toplotnog kretanja, onda u saglasnosti sa tom teorijom, prilikom zagrevanja, na temperaturi T_g dolazi do odmrzavanja fluktuacionih lokalnih deformacija mreže stakla. Drugim rečima dolazi do odmrzavanja procesa formiranja i kretanja fluktuacionih mikropraznina. Zato se $\Delta\beta$ izjednačava sa termičkim koeficijentom širenja slobodne zapremine pri čemu se prepostavlja da se formiranje i popunjavanje mikropraznina dešava na račun lokalnih širenja i sažimanja mreže stakla. [60]



Slika 4.8 Zavisnost zapremine materijala koji ostakljava od temperature

Sa grafika (slika 4.8) se lako može videti da je:

$$\beta_l T_g = \frac{V(T_g) - V_{0l}}{V(T_g)}, \text{ a } \beta_g T_g = \frac{V(T_g) - V_{0g}}{V(T_g)}, \quad 4.7.13$$

gde su V_{0l} i V_{0g} zapremine rastopa i stakla na temperaturi 0 K, a $V(T_g)$, zapremina na temperaturi T_g .

Kako je $\Delta\beta = \beta_l - \beta_g$, oduzimanjem jednačina dobija se da je:

$$\Delta\beta T_g = \frac{V_{0g} - V_{0l}}{V(T_g)}. \quad 4.7.14$$

Od velikog je značaja odrediti odnos koeficijenta širenja u čvrstoj i viskozno-plastičnoj fazi. Posle male transformacije, izraz (4.7.12) se može predstaviti u obliku:

$$\beta_l = \beta_g \left(1 + \frac{\Delta\beta \cdot T_g}{\beta_g T_g} \right) \quad 4.7.15$$

gde su proizvodi $\Delta\beta T_g$ i $\beta_g T_g$ funkcije samo Poasonovog koeficijenta [63] μ :

$$\beta_l \cdot T_g = a_1 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) + a_2 \quad 4.7.16$$

$$\beta_g T_g = b_1 \left(\frac{1+\mu}{1+2\mu} \right) + b_2. \quad 4.7.17$$

Iz toga proizilazi da odnos β_l/β_g mora biti funkcija samo μ .

$$\frac{\beta_l}{\beta_g} = \phi(\mu). \quad 4.7.18$$

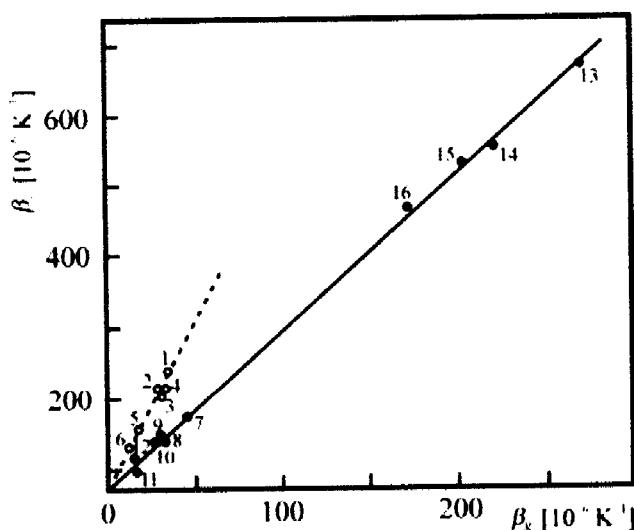
Kod neorganskih stakala vrednost Poasonovog koeficijenta se menja u relativno malim granicama ($\mu=0.2-0.3$). Zato za stakla jedne klase kod kojih je $\mu=\text{const.}$, postoji linearna korelacija među koeficijentima topotognog širenja stakala i njihovih rastopa β_l/β_g . Na taj način Poasonov koeficijent μ i odnos β_l/β_g određuje se uglavnom tipom strukture stakla i prirodom modifikatora.[5]

Sa druge strane β_l/β_g , $\Delta\beta T_g$ i $\beta_g T_g$ zavise od μ važno je objasniti i njegov fizički smisao. Ovo zahteva određivanje mehanizma poprečne kompresije strukture stakla pri jednoosnoj deformaciji pa je još i poznat pod nazivom koeficijent poprečne deformacije.

Po analogiji sa topnjom kristala, može se pretpostaviti da se linearna korelacija između β_l i β_g može očekivati kod stakala, kod kojih "polazna mreža" u rastopu ima istu strukturu kao i realna mreža stakla do samog razmekšavanja. [63]

Na slici 4.9 je za niz neorganskih i organskih stakala predstavljena zavisnost β_l i β_g koje se odnose na oblasti ostakljavanja. Ta zavisnost je linearna pri čemu se stakla dele na dve grupe. U prvu grupu spadaju stakla koja se karakterišu prostornom mrežnom strukturu (1-6), a u drugu spadaju amorfni materijali (organski polimeri, alkalno-boratna i tehnička stakla) koji imaju lančanu strukturu (7-16).

Temperatura ostakljavanja T_g nalazi se u preseku ekstrapoliranih pravih delova zavisnosti $V=f(T)$. Njoj odgovara vrednost koeficijenta dinamičke viskoznosti od $\eta \approx 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.



Slika 4.9 Grafik zavisnosti veličina β_l i β_g

5. Termička analiza

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

Termička analiza je opšti pojam za tehnike koje omogućavaju praćenje različitih fizičko-hemijskih promena u materijalu kao funkcije temperature. Osnovni cilj primene ovih metoda je proučavanje fizičkih i hemijskih promena u uzorku koji je izložen programiranom topotnom režimu, pa se i interpretacija termoanalitičkih podataka zasniva na povezivanju merenih svojstava sa odigravanjem fizičkih i/ili hemijskih transformacija u uzorku u određenom temperaturnom režimu.

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

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

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

Pri tome treba reći da nijedna metoda, po pravilu ne daje konačno rešenje tj. nije dovoljna sama za sebe prilikom ispitivanja materijala, već je potrebna kombinacija različitih tehnika i to ne samo termičkih metoda nego i iz drugih metoda karakterizacije materijala.

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

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

Kako amorfni materijali predstavljaju sisteme u čvrstom agregatnom stanju sa neuređenom unutrašnjom strukturom, logično se nameće potreba da se kao termičke karakteristike uvedu neki fizički parametri koji bi mogli da budu uporedivi sa analognim za kristale. Zato se kao osnovna termička svojstva stakala i drugih strukturno neuređenih materijala izdvajaju:

- termičko širenje, odnosno koeficijent termičkog širenja;
- molarni toplotni kapacitet;
- toplotna provodljivost;
- oblast egzistencije staklaste faze;
- temperaturni interval omekšavanja (ostakljavanja);
- temperatura omekšavanja (ostakljavanja);
- tendencija ka kristalizaciji;
- mehanizam termičke dekompozicije

Poznato je da termičke oscilacije atoma, molekula i motiva strukturne mreže imaju za posledicu povećanje dimenzija, odnosno širenje svih čvrstih tela, pa svakako i staklastih. Za ocenu tog efekta definisan je koeficijent termičkog širenja.

Razlika u ponašanju kristalne i nekristalne faze se uočava kada temperatura dostigne vrednost specifičnu za dati sistem, a kada on prelazi iz čvrstog u tečno, odnosno viskozoplastično stanje. Naime, za kristalnu fazu je karakteristično da na temperaturi topljenja dolazi do istovremenog kidanja hemijskih veza uređene strukture, pa prema tome i naglog povećanja zapremine. Odgovarajuće razmatranje neuređenog strukturnog skeleta sa svim pratećim karakteristikama stakla (dozvoljena razlika u dužinama hemijskih veza i uglovima između njih) omogućuje da se tumači postepeno povećanje zapremine stakla u oblasti omekšavanja.

U temperaturnom intervalu ostakljavanja (omekšavanja) anomalne izmene pokazuje i toplotni kapacitet. Nastajanje vakancija pri prelazu stakla u stanje pothladenog rastopa dovodi do skokovitog rasta molarnog toplotnog kapaciteta definisanog u uslovima konstantnog pritiska, što se eksperimentalno relativno lako detektuje metodama termičke analize.[4]

5.1. Dilatometrija

Dilatometrija je, kako je već u uvodu napomenuto, jedna u nizu metoda termičke analize materijala. Ona u osnovi predstavlja određivanje promene dimenzija uzorka u funkciji temperature. Kod čvrstih uzoraka po pravilu se misli na jednu dimenziju i aproksimativno se za najveći deo temperaturnog opsega promena dužine uzorka izražava u obliku:

$$l = l_0(1 + \alpha(T - 273.16))$$

5.1.1

gde je: l - dužina uzorka na temperaturi T , izraženo u (K), l_0 - dužina uzorka na temperaturi 273.16 K, α - linearni koeficijent temperaturnog širenja ispitivanog materijala. Vidi se da je $l=l(T)$ prava linija čiji nagib odgovara koeficijentu topotognog širenja. Međutim, ako u ispitivanom temperaturnom intervalu postoji fazni prelaz, linearna zavisnost se gubi i tada savremene aparature omogućuju da se analizom ovog efekta izvode zaključci od velikog značaja za određivanje niza, pre svega mehaničkih, karakteristika na različitim temperaturama. Ovaj metod je poznat i pod pojmom termomehanička analiza (TMA).[5]

Ispitivanja se vrše u intervalu od sasvim niskih temperatura pa do 2500K, pri čemu objekti ispitivanja mogu biti najrazličitiji materijali.

Kod kristalnih supstanci ona obuhvataju detekciju temperature topljenja, analize deformacija pri zagrevanju opterećenjem, karakterizaciju modula elastičnosti i niz drugih parametara.

Kod neuređenih sistema osnovni fazni prelaz se ne registruje na određenoj temperaturi, već se radi o intervalu razmekšavanja. U tom procesu dolazi do brzih promena fizičkih svojstava pri čemu se kroz egzistenciju viskoznog stanja mogu detektovati temperature:

- početka isčezavanja krtosti materijala
- tačka razmekšavanja sa naglim promenama fizičkih parametara)
- granica viskozno plastične i tečne faze
- temperatura početka pune fluidnosti

Za donju granicu oblasti razmekšavanja uslovno se uzima temperatura početka isčezavanja krtosti, a za gornju granicu temperatura isčezavanja poslednjih znakova čvrstog stanja, npr. isčezavanje zaostale sposobnosti ka povratnim deformacijama pri malim opterećenjima. Temperatura razmekšavanja određuje se kao tačka preseka ekstrapoliranih zavisnosti fizičkih veličina od temperature zapaženih u oblasti ostakljavanja i viskozno-plastičnoj oblasti. Ako se za određivanje temperature omekšavanja koristi metoda dilatometrije, onda je ta posmatrana fizička veličina promena dužine uzorka sa temperaturom.[5]

Treba istaći da se na opisani način najčešće ispituju fazni prelazi unutar čvrste faze, mada postoje i takve eksperimentalne postavke gde je moguće detektovati pelaze iz čvrstog stanja u tečnu ili gasovitu fazu.

Na fazne prelaze pri ovakvim merenjima posebno ukazuje pristup diferencijalne dilatometrije (DDT), odnosno diferencijalne termomehaničke analize (DTA). Radi se o tome da se diferenciranjem jednačine 5.1 po vremenu može dobiti relacija

$$\frac{dl}{d\tau} = l_0 \alpha \left(\frac{dt}{d\tau} \right) \quad 5.1.2$$

Veličina $\frac{dl}{d\tau}$ imaće ekstreme u tačkama gde dolazi do nagle promene dilatometrijske krive, odnosno, kriva DDT ukazuje na temperature faznih prelaza.

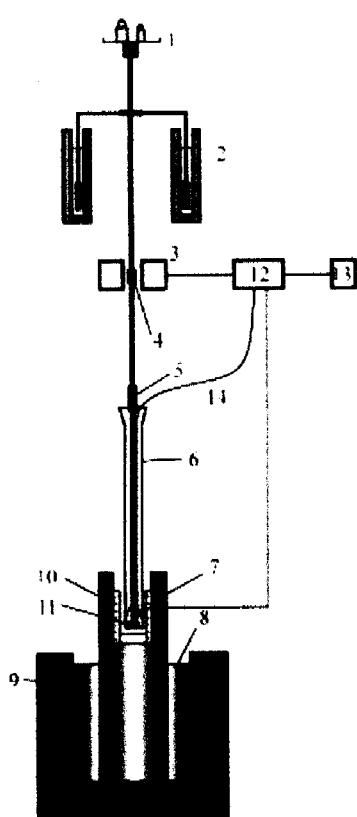
Savremeni derivatografi imaju takva rešenja kojima se korišćenjem posebnih adaptera omogućuje i dilatometrijsko ispitivanje.

Na ovaj način se sa promenom temperature može pratiti entalpija procesa (DTA), promena dimenzija uzorka Δl (TD) i brzina promene dimenzije uzorka $\Delta l / \Delta \tau$ (DTD).

5.2. Dilatometrijska merenja kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS

Dilatometrijska merenja su izvršena na čistom As_2S_3 a potom i na sistemu $(As_2S_3)_{100-x}(CdS)_x$ pri čemu je x iznosilo 0,02 i 0,05, kako bi se odredili termomehanički parametri α_g , α_l , T_g i T_ω , utvrdila njihova zavisnost od sastava stakala ispitivanog sistema, izveli zaključci o jačini hemijskih veza između strukturnih jedinica.

Merenja su vršena na Perkin-Elmer dilatometru TMA7 (principijelna šema je data na slici 5.1). Pre merenja vrši se kalibracija uređaja, i to kalibracija mase, dužine i temperature. Pogodnim kombinovanjem snage grejača i vodenog hlađenja, kontrolna jedinica, pomoću termoelementa, određuje temperaturu i diktira režim zagrevanja prostora unutar peći. Unutar peći nalazi se uzorak i sonda koja registruje promene njegove dužine.



- 1 – opterećenje;
- 2 – amortizeri;
- 3 – induktivni pokazivač položaja;
- 4 – magnetno jezgro;
- 5 – spoj merne sonde sa detektorm;
- 6 – cev za držanje uzorka;
- 7 – telo peći;
- 8 – protočna voda za hlađenje;
- 9 – spoljašnja izolacija;
- 10 – grejač peći;
- 11 – uzorak;
- 12 – kontrolna jedinica;
- 13 – računar za vođenje mernog procesa, prijem i obradu podataka;
- 14 – termoelement.

Slika 5.1. Principijelna šema termomehaničkog analizatora za merenje efekata linearnog širenja materijala.

Priprema uzorka se sastoji u tome da se pomoću abraziva naprave dve planparalelne strane, jedna na kojoj će ležati uzorak i druga na koju će nalegati sonda čiji je prečnik 3.66 mm .

Visine uzorka su značajne za ovaj tip aparata i iznose nekoliko milimetara (1 do 3 mm) u cilju povećanja osetljivosti merenja i to 2,776 mm za As_2S_3 i 1 mm za $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.98}\text{CdS}_{0.02}$ i $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}\text{CdS}_{0.05}$.

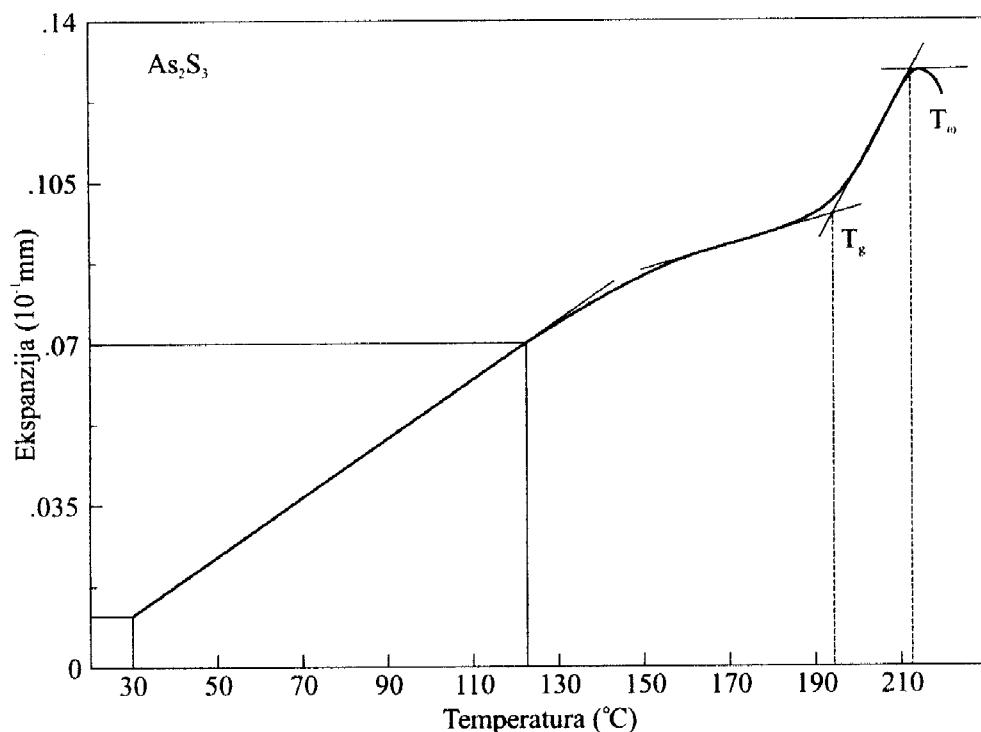
Promene dimenzije uzorka uzrokuju podizanje merne sonde, što se preko induktivnog pokazivača položaja registruje u kontrolnoj jedinici i zajedno sa trenutnom temperaturom prosleđuje računaru.

Ispitivanja termičkog širenja su vršena u intervalu temperatura od sobne do temperature deformacije pri kojoj počinje obrušavanje uzorka pod sopstvenom težinom.

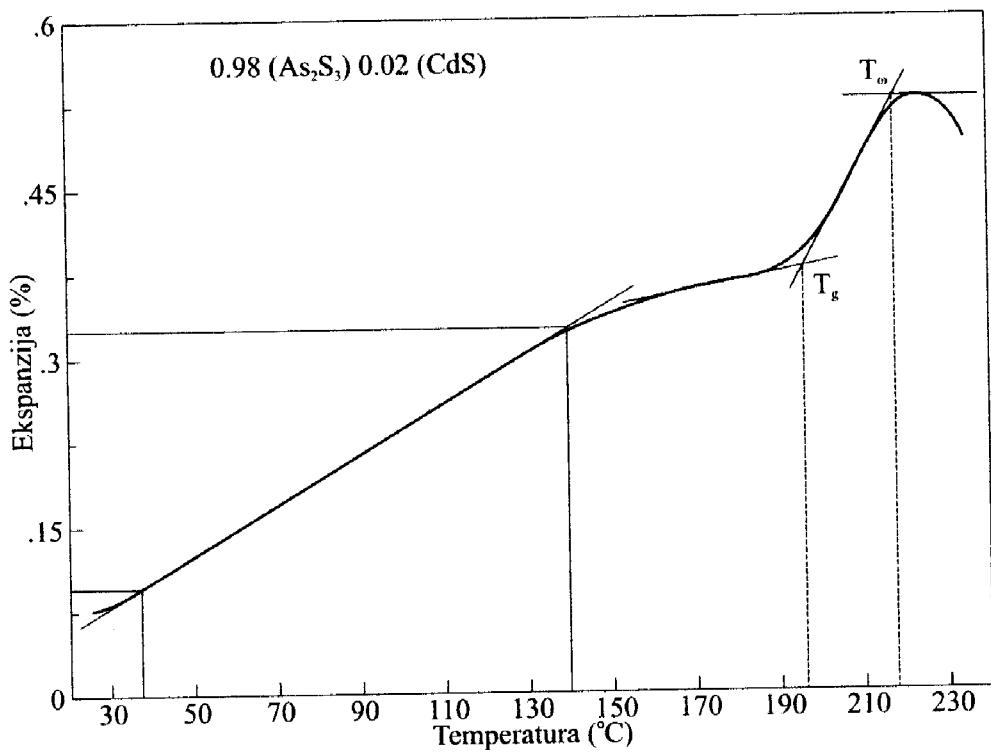
Brzine zagrevanja su kod svih uzorka bile identične (2 K/min), kao i sile opterećenja (10 mN). Vrednost sile opterećenja je tako odabrana da obezbedi stalni kontakt sonde sa uzorkom, ali da ne utiče na vrednosti registrovanih termomehaničkih parametara.

Greške merenja linearног pomeranja sonde, odnosno osetljivost detekcije je iznosila 3 nm, a tačnost definisanja temperatura unutar peći je $\pm 1 \text{ K}$.

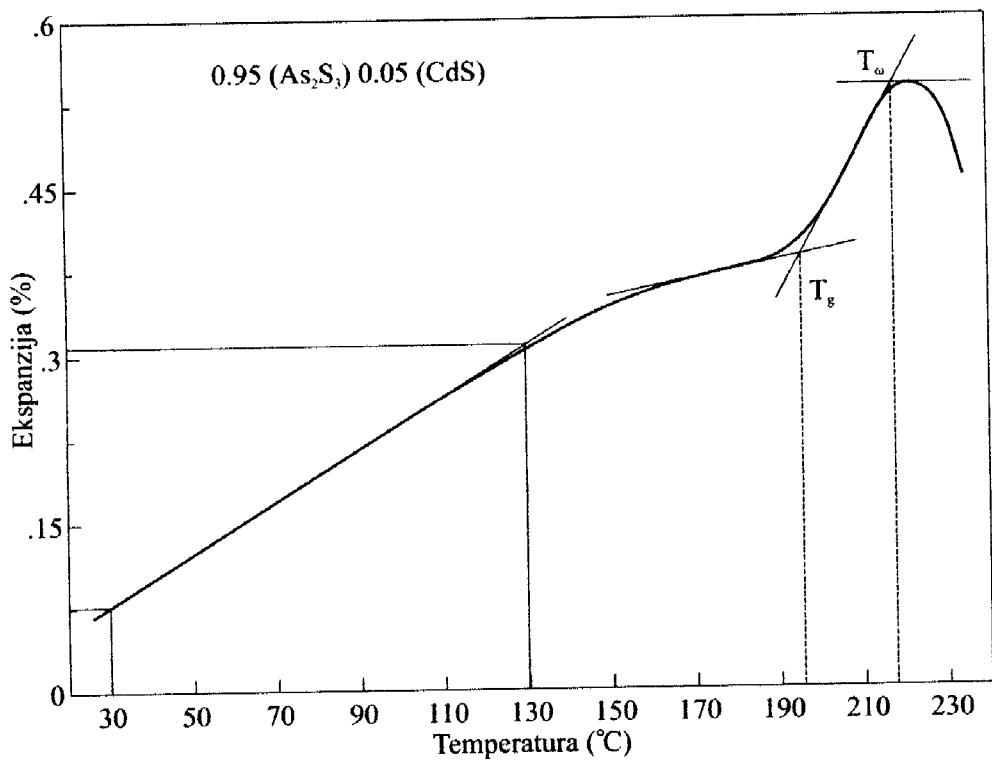
Na slikama 5.2-5.4 prikazane su dobijene dilatometrijske krive stakala ispitivanih uzorka.



Slika 5.2 Promene dimenzije uzorka stakla sastava As_2S_3



Slika 5.3 Promene dimenzije uzorka stakla sastava $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.98}\text{CdS}_{0.02}$



Slika 5.4 Promene dimenzije uzorka stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}\text{CdS}_{0.05}$

Sa dobijenih krivi mogu se očitati bitni podaci koji će poslužiti za izračunavanje traženih veličina: linearog koeficijenta širenja u čvrstoj i viskozno plastičnoj fazi, temperata razmekšavanja i temperatura početka deformacije.

U temperaturnom intervalu od približno 30-160 °C kriva ima linearan oblik pa se može povući tangenta. Iz nagiba krive se, prema tome, dobija linearni koeficijent širenja u čvrstoj fazi kao koeficijent pravca tangente $\alpha_g = \frac{\Delta l}{l_0} \frac{1}{\Delta T}$.

Kada se uporede grafici (prikazani na slikama 5.1-5.3) treba voditi računa da je na prvom grafiku data zavisnost ekspanzije u jedinicama 10^{-1}mm , dok je na druga dva grafika data u procentima. Zbog toga, prilikom izračunavanja promene dužine u odnosu na početnu, u prvom slučaju se mora podeliti očitana razlika u dužinama sa grafika sa početnom dužinom uzorka koja iznosi 2,776 mm. Na druga dva grafika je promena dužina data u procentima pri čemu je početna dužina 1 mm, što znači da je normirana, pa se direktno sa grafika očitava bez dodatnog deljenja sa početnom dužinom.

Na isti način se odredi i linearni koeficijent širenja u viskozno plastičnoj fazi. Vrednosti potrebne za to izračunavanje se nalaze u oblastima viših temperatura od otprilike 190-210 °C, gde se na linearni deo krive takođe povlači tangenta čiji koeficijent pravca upravo jeste traženi koeficijent širenja.

Za sve vrednosti, koje se određuju eksperimentalno, potrebno je izračunati i greške.

Greška za termički koeficijent računa se po sledećem izrazu (standardna devijacija):

$$\sigma(\alpha) = \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta l)}\right)^2 \Delta(\Delta l)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial (l_0)}\right)^2 \Delta l_0^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta T)}\right)^2 \Delta(\Delta T)^2} \quad 5.2.1$$

Vrednosti određenih termomehaničkih parametara linearog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj (α_g) i viskozno-plastičnoj fazi (α_l) zajedno sa greškama prikazane su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Vrednosti linearog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj (α_g) i viskozno-plastičnoj (α_l) fazi

Uzorak	$\alpha_g (\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1})$	$\alpha_l (\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1})$
As ₂ S ₃	22,06(4)	60,68(28)
(As ₂ S ₃) _{0,98} CdS _{0,02}	22,45(4)	60,90(20)
(As ₂ S ₃) _{0,95} CdS _{0,05}	23,61(5)	61,79(13)

Sledeće što se sa grafika (slike 5.2-5.4) može odrediti je tačka razmekšavanja i temperatura početka deformacije.

Tačka razmekšavanja se dobija tako što se na deo krive u temperaturnoj oblasti 160-190 °C povuče tangenta koja će se seći sa tangentom iz koje se određuje koeficijent širenja u viskozno-plastičnoj fazi. Tačka preseka te dve krive je upravo tražena temperatura razmekšavanja.

Temperatura početka deformacije se dobija na sličan način, samo što se sada povlači tangenta na maksimum krive. Pri tome će se tangenta seći sa gornjim delom tangente i upravo ta tačka preseka je tražena temperatura.

U tabeli 5.2 prikazane su vrednosti temperature razmekšavanja (T_g) i temperature početka deformisanja (T_ω) dobijene iz dilatometrijskih merenja.

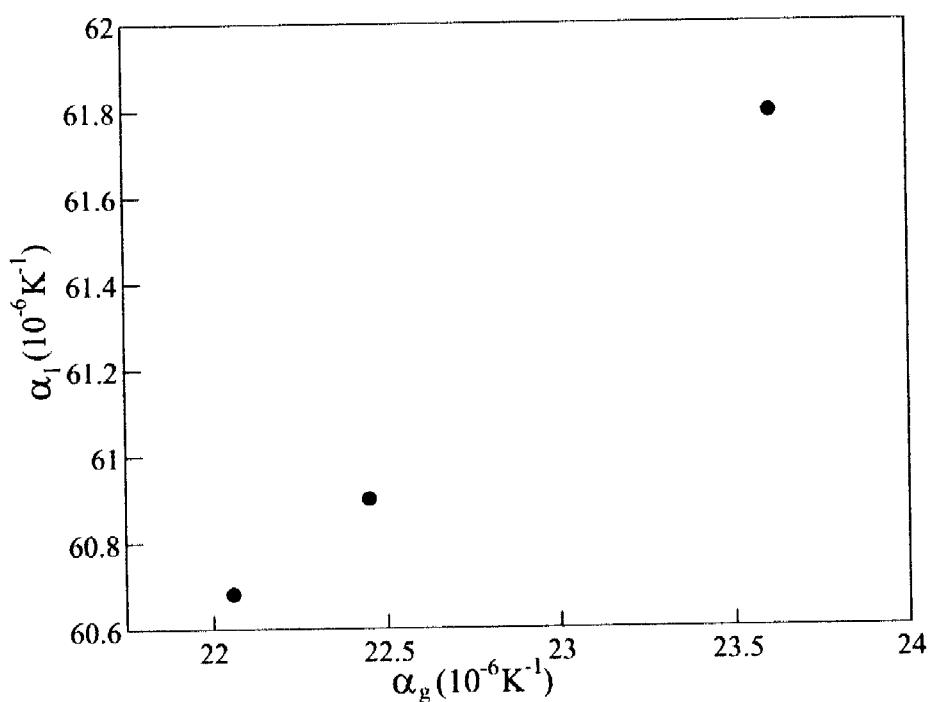
Tabela 5.2 Vrednosti temperature razmekšavanja (T_g) i temperature početka deformisanja (T_ω)

Uzorak	T_g (K)	T_ω (K)
As_2S_3	193,0(5)	212,0(5)
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,98}\text{CdS}_{0,02}$	194,0(5)	214,0(5)
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,95}\text{CdS}_{0,05}$	197,0(5)	215,0(5)

Kao što se može primetiti, linearni koeficijent termičkog širenja, temperatura razmekšavanja i temperatura deformacije pod sopstvenom težinom pokazuju značajnu zavisnost od sastava stakla i to:

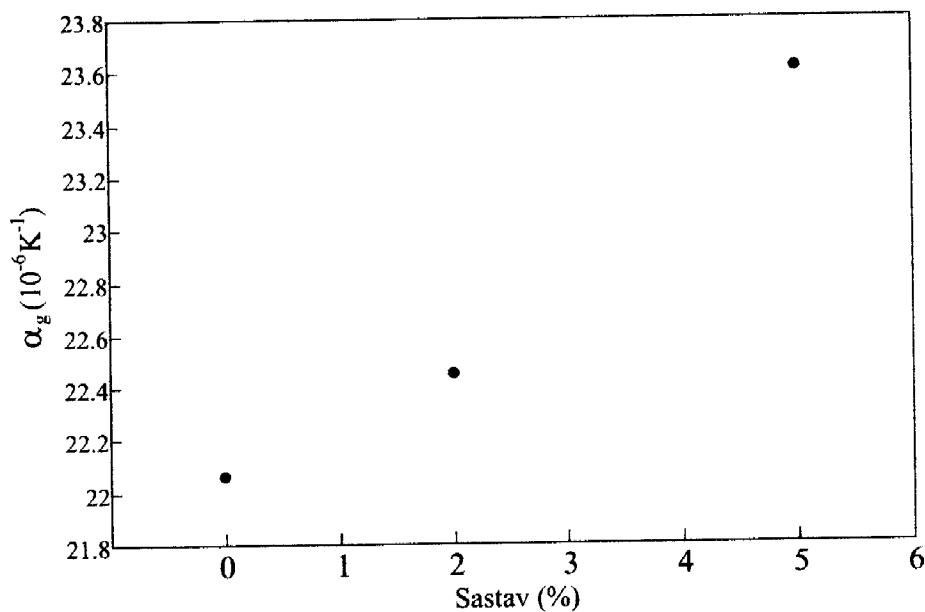
- linearni koeficijent termičkog širenja u čvrstoj fazi raste sa povećanjem udela kadmijum sulfida
- linearni koeficijent termičkog širenja u viskozno-plastičnoj fazi takođe pokazuje tendenciju rasta sa povećanjem udela kadmijum sulfida, ali sama metoda uslovljava da su greške pri određivanju ovog parametra znatno veće
 - temperatura razmekšavanja raste sa porastom udela kadmijum sulfida
 - temperatura deformacije pod sopstvenom težinom takođe raste sa povećanjem udela kadmijum sulfida .

Na slici 5.5 je dat grafički prikaz zavisnosti linearnog koeficijenta termičkog širenja u viskozno-plastičnoj fazi (α_l) od linearnog koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj fazi (α_g).



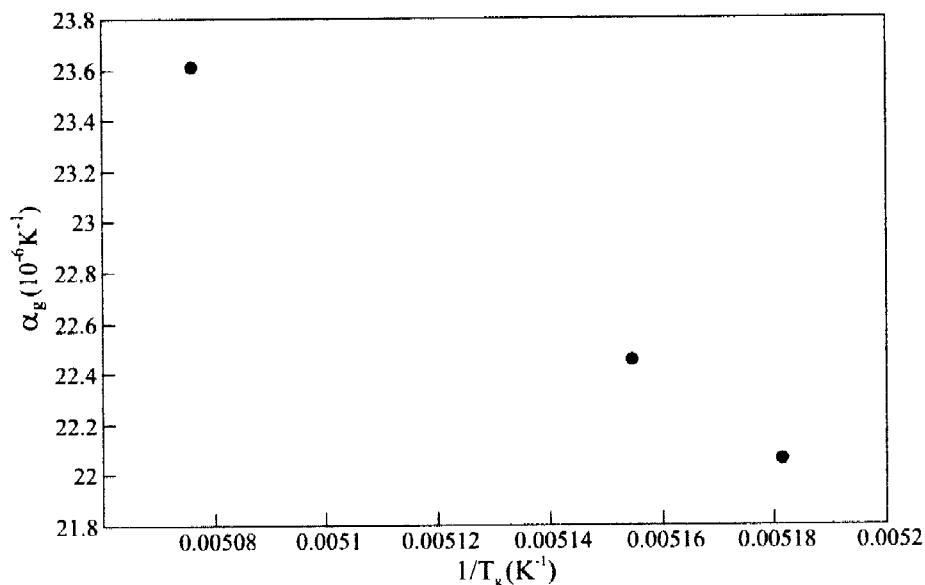
Slika 5.5 Grafički prikaz zavisnosti $\alpha_l = f(\alpha_g)$

Na slici 5.6 je dat grafički prikaz zavisnosti linearog koeficijenta termičkog širenja u u čvrstoj fazi (α_g) u zavisnosti od sastava.



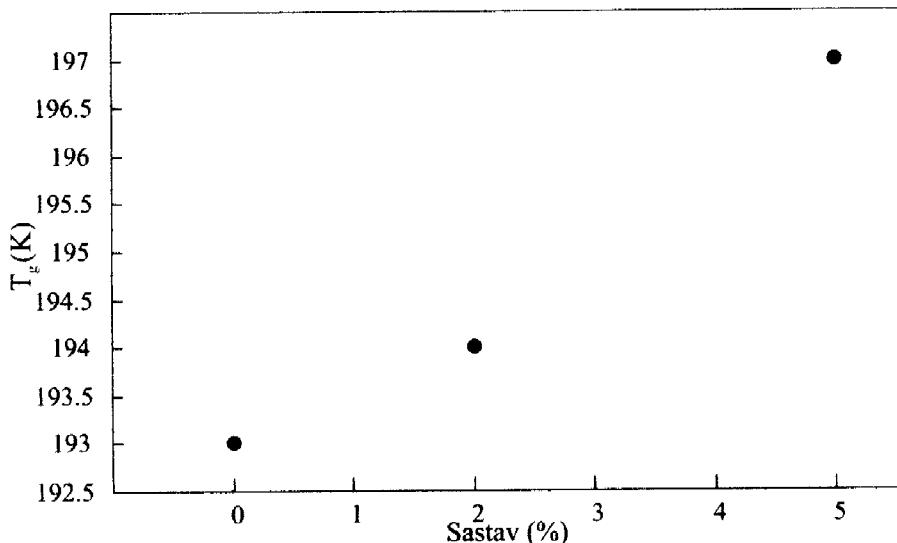
Slika 5.6 Grafik zavisnosti α_g od sastava sistema i to za čist As_2S_3 , za udeo CdS koji iznosi 2% i za za udeo CdS koji iznosi 5%

Na slici 5.7 je dat grafički prikaz zavisnosti linearne koeficijenta termičkog širenja u čvrstoj fazi (α_g) od recipročne vrednosti temperature razmekšavanja (T_g).



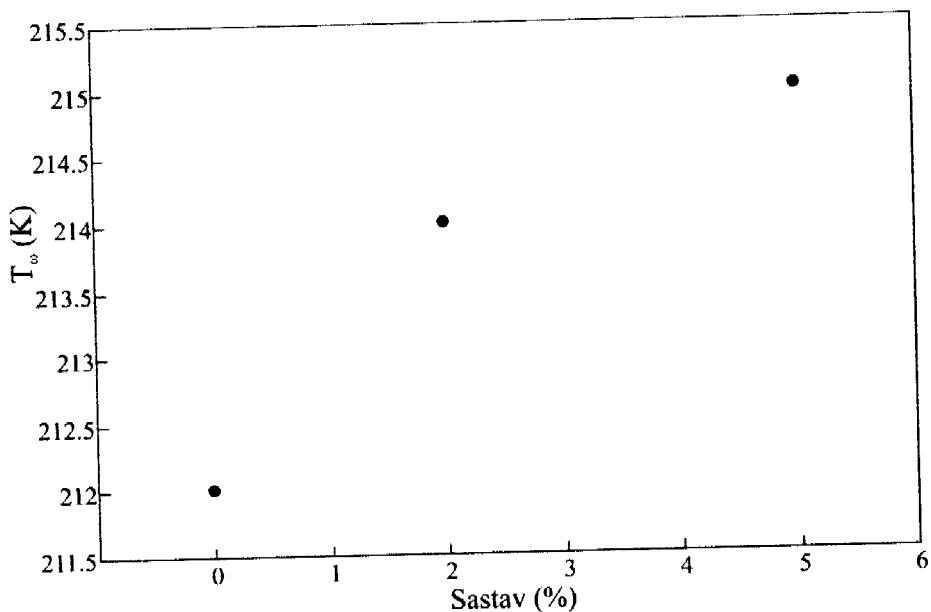
Slika 5.7 Grafički prikaz zavisnosti $\alpha_g = f(1/T_g)$

Na slici 5.8 je dat grafički prikaz zavisnosti temperature razmekšavanja (T_g) od sastava sistema.



Slika 5.8 Grafik zavisnosti T_g od sastava sistema i to za čist As_2S_3 , za udeo CdS koji iznosi 2% i za za udeo CdS koji iznosi 5%

Na slici 5.9 je dat grafički prikaz zavisnosti temperature razmekšavanja (T_ω) od sastava sistema.



Slika 5.9 Grafik zavisnosti T_ω od sastava sistema i to za čist As_2S_3 , za udeo CdS koji iznosi 2% i za za udeo CdS koji iznosi 5%

Sa grafika (slike 5.5-5.9) može se primetiti da za date veličine važi međusobna funkcionalna zavisnost koja je približno linearна.

Još jedna veličina koja bi se mogla izračunati iz dobijenih podataka (koeficijenata termičkog širenja) jeste Poasonov koeficijent i to prema sledećoj formuli:

$$\beta_g T_g = \frac{2B\mu}{3(1-2\mu)}, \text{ odakle se kraćim računom dobija relacija } \mu = \frac{3\beta_g T_g}{2(B+3\beta_g T_g)}, \text{ gde je}$$

$$\beta_g = 3\alpha_g, \text{ a } B \text{ iznosi } 0,07. [60]$$

Dobijeni rezultati su dati u tabeli 5.3.

Tabela 5.3 Dobijene vrednosti Poasonovog koeficijenta za ispitivane uzorke

Uzorak	Poasonov koeficijent μ
As_2S_3	0,285(4)
$(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$	0,286(3)
$(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$	0,294(5)

Vidi se da i Poasonov koeficijent raste sa porastom udela kadmijum sulfida.

Na osnovu ovih rezultata i znanja iz teorije da je kod amorfnih materijala zastupljena kovalentna veza i da termički koeficijent širenja zavisi od dužine veze, od uglova pod kojima se uspostavlja veza kao i od broja prekinutih i neprekinutih veza, moglo bi se zaključiti da uvođenje CdS-a menja dužinu kovalentnih veza, ili uglova ili čak dovodi do prekidanja veza što bi za posledicu dalo povećanje koeficijenta termičkog širenja. To znači da bi se stabilnost ovog sistema blago narušila što bi opet dovelo do pojave kristalizacionih centara i to bi moglo biti predmet nekih novih istraživanja.

Istraživanja faznih ravnoteža po presecima Cd_3As_2 -CdS, CdAs₂-CdS ukazala su na to da se trojna (ternarna) jedinjenja u sistemu Cd-As-S ne formiraju. Formirana je površina likvida trojnog sistema i osnovno polje na dijagramu topivosti pripada Cd-S. [6]

6. Zaključak

Usled poznavanja teorijskih pojmove, koji su dati u prvom delu rada, moglo se izvršiti određeno ispitivanje termičkog širenja kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS i izvesti bitni zaključci.

Da bi izvršili merenje, prvo je bilo potrebno da se uzorak pripremi tako što su se pomoću abraziva napravile dve planparalelne strane (jedna na kojoj će ležati uzorak i druga na koju će nalegati sonda za postavljanje u dilatometar). Usled termičke obrade, koja je podrazumevala zagrevanje uzorka u peći do $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, uzorak se širio i preko sonde koja je naslonjena na njega se taj podatak zabeležio u kontrolnoj jedinici (PC računaru). Podatak koji je dobijen na taj način predstavlja dilatometrijsku krivu sa koje su očitavani:

- linearni koeficijent termičkog širenja u čvrstoj fazi koji je dobijen određivanjem pravca tangente povučene na linearni deo krive snimka α_g je $22,06(4)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $22,45(4)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$ i $23,61(5)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$ za As_2S_3 , $(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$, $(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$ respektivno.
- linearni koeficijent termičkog širenja u viskozoplastičnoj fazi koji je takođe određen povlačenjem tangente na drugi linearni deo krive snimka α_l je $60,90(20)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $60,68(28)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$ i $61,79(13)\cdot10^{-6}\text{ K}^{-1}$ za As_2S_3 , $(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$, $(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$ respektivno.
- temperatura razmekšavanja T_g je $193,0(5)$, $194,0(5)$ i $197,0(5)$ za As_2S_3 , $(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$, $(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$ respektivno.
- temperatura deformacije pod sopstvenom težinom T_w je $212,0(5)$, $214,0(5)$ i $215,0(5)$ za As_2S_3 , $(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$, $(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$ respektivno.

Na osnovu ovih dobijenih vrednosti vidi se da:

- linearni koeficijent termičkog širenja u čvrstoj fazi raste sa povećanjem udela kadmijum sulfida
- linearni koeficijent termičkog širenja u viskozoplastičnoj fazi takođe pokazuje tendenciju rasta sa povećanjem udela kadmijum sulfida, ali

sama metoda uslovljava da su greške pri određivanju ovog parametra znatno veće

- *temperatura razmekšavanja raste sa porastom udela kadmijum sulfida*
- *temperatura početka deformacije amorfognog stanja pod sopstvenom težinom*
- *temperatura deformacije pod sopstvenom težinom takođe raste sa povećanjem udela kadmijum sulfida*

Dakle, usled dobijenih rezultata eksperimenta mogao bi se izvući opšti zaključak: uvođenje CdS-a menja dužinu kovalentnih veza, ili uglova između veza ili čak dovodi do prekidanja hemijskih veza što za posledicu daje povećanje koeficijenta termičkog širenja. Dakle, povećanje udela kadmijuma u sastavu doprinosi smanjenju jačine strukturne povezanosti u matrici stakla, što dovodi do pojave kristalnih centara u posmatranom sistemu.

Sa grafika zavisnosti $\alpha_l = f(\alpha_g)$, $\alpha_g = f(sastava sistema)$, $\alpha_g = f(1/T_g)$, $T_g = f(sastava sistema)$, $T_\omega = f(sastava sistema)$, vidi se da je veza između pomenutih veličina približno linearна.

Takođe je izračunata i vrednost Poasonovog koeficijenta μ koji iznosi 0,285(4), 0,285(3), 0,294(5) za As_2S_3 , $(As_2S_3)_{0,98}CdS_{0,02}$, $(As_2S_3)_{0,95}CdS_{0,05}$ respektivno.

Na osnovu toga se može zaključiti da i Poasonov koeficijent raste sa povećanjem udela kadmijum sulfida.

7. Literatura

- [1] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1997
- [2] A. Feltz, *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*, Akademie – Verlag, Berlin, 1983
- [3] З. У. Борисова, *Химия стеклообразных полупроводников*, Изд. Ленинградского Университета, Ленинград, 1972
- [4] Добош М.В., Пинзеник В.П., Туряница И.Д., *Физика и химия стекла*, 5, 1, 1979, 117
- [5] Dragoslav Petrović, Svetlana Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Novi Sad, 2000
- [6] Г.З.Виноградова, *Стеклообразние и фазовые равновесия в халькогеидных системах*, Изд. Наука, Москва, 1984.,114-115
- [7] Б.Т. Коломиец, Н.А Горюнова, В.П Шило Стеклообразное состояние в халькогенидах.-В кн.: „*Стеклообразное состояние*“. Москва; Изд-во АН СССР, 456-460, 1960
- [8] M.H.R.Lankhorst, J.Non-Cryst. Solids, 297, 210, 2002
- [9] D.J.E. Mullen, W. Nowacki, Z. Kristall.,136, 48,1972
- [10] N Morimoto, X-Rays, 5, 115,1949
- [11] A.A. Вайполин, А.А. Порай-Кошиц, *Физика твердого тела*, 5, 1, 246, 1963
- [12] Zarzycki J., *Materials Science and Technology*, ed-s Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., VCH, New York, (1991), Vol. 9, Chap. 2
- [13] Suzuki M., Masaki Y., Kitagawa A., Phys. Rev. B, 53, 6, (1996), 3124
- [14] Senapati U., Varshneya A.K., J. Non-Cryst. Solids, 197, (1996), 210
- [15] Elliott S.R., *Physics of amorphous materials*, Longman, London, 1990
- [16] Moynihan C.T., J. Am. Ceram. Soc., 76, 5, (1993), 1081
- [17] Moynihan C.T., Macedo P.B., Montrose C.J., Gupta P.K., DeBolt M.A., Dill J.F., Dom B.E., Drake P.W., Easteal A.J., Elterman P.B., Moeller R.P., Sasabe H., Wilder J.A., Ann. NY Acad. Sci., 279, (1976), 15
- [18] Scherer G.W., *Relaxation in Glass and Composites*, Wiley-Interscience, New York, (1986)
- [19] Rekhson S.M., J. Non-Cryst. Solids, 95-96, 1987, 131
- [20] Gupta P.K., Rev. Solid. State. Sci., 3, 3-4, 1989, 221
- [21] Scherer G.W., J. Non-Cryst. Solids, 123, 1990, 75
- [22] Moynihan C.T., Crichton S.N., Opalka S.M., J. Non-Cryst. Solids, 131-133, 1991, 420
- [23] Feltz A., *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983
- [24] Tool A.Q., J. Am. Ceram. Soc., 29, 1946, 240

- [25] Davies R.D., Jones G.O., *Adv. Phys.*, 2, 1953, 370
- [26] Laughlin W.T., Uhlmann D.R., *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, 2317
- [27] Alba C., Busse L.E., List D.L., Angell C.A., *J. Chem. Phys.*, 92, 1990, 617
- [28] Аппен А.А., *Химия стекла, Химия*, Ленинград, 1970
- [29] Lankhorst M.H.R., *J. Non-Cryst. Solids*, 297, 2002, 210
- [30] DeNeufville J.P., Rockstad H.K., Proc. of 5 th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed-s Stuke J., Brenig W., Vol. 1, Taylor and Francis, London, 1974, 419
- [31] Lasocka M., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 156, 1988, 123
- [32] Tichy L., Ticha H., *J. Non-Cryst. Solids*, 189, 1995, 141
- [33] Tanaka K., *Solid State Commun.*, 54, 10, 1985, 867
- [34] Stevels J.M., *Encyclopedia of Physics*, Ed. Flugge S., Vol. 13, Springer-Verlag, Berlin, 1962, p. 510
- [35] Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [36] Sreeram A.N., Swiler D.R., Varshneya A.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 127, 1991, 287
- [37] Kerner R., Micoulaut M., *J. Non-Cryst. Solids*, 210, 1997, 298
- [38] Sakka S., Mackenzie J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 6, 1971, 145
- [39] Avramov I., Gutzow I., *J. Non-Cryst. Solids*, 104, 1988, 148
- [40] Grenet J., Larmagnac J.P., Michon P., Vautier C., *Thin Solid Films*, 76, 1981, 53
- [41] Kovacs A.J., Hutchinson J.M., *J. Polym. Sci.*, 17, 1979, 2031
- [42] Grenet J., Saiter J.M., Vautier C., Bayard J., *J. Thermal Anal.*, 38, 1992, 557
- [43] Derrey T., Saiter J.M., Larmagnac J.P., vautier C., *Mater. Lett.*, 3, 1985, 308
- [44] Larmagnac J.P., Grenet J., Michon P., *Philos. Mag. B*, 45, 1982, 627
- [45] Vautier C., Derrey T., Saiter J.M., Lebaudy P.H., *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133, 1991, 520
- [46] Cohen M.H., Turnbull D., *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, 1164
- [47] Turnbull D., Cohen M.H., *J. Chem. Phys.*, 34, 1960, 120
- [48] Turnbull D., Cohen M.H., *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, 3038
- [49] Cohen M.H., Grest G.S., *Phys. Rev. B*, 20, 1979, 1077
- [50] Adam G., Gibbs J.H., *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, 139
- [51] Angell C.A., Sichina W., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 279, 1976, 53
- [52] Goldstein M., *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, 3728
- [53] Moynihan C.T., Gupta P.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 29, 1978, 143
- [54] Brawer S.A., *J. Chem. Phys.*, 81, 1984, 954
- [55] Ngai K.L., Rendell R.W., Rajagopal A.K., Teitler S., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 484, 1986, 150
- [56] Hansen J.P., McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed., Academic Press, London, 1986)

- [57] Frenkel J.I., *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publ., New York, 1955
- [58] Andrade E.N., *Philos. Mag.*, 17, 1934, 497; 698
- [59] Тверьянович А.С., Касаткина Е.Б., *Физика и химия стекла*, 18, 1, 1992, 86
- [60] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск, 1982
- [61] Френкель Я.И., *Введение в теорию металлов*, Москва, 1958.
- [62] Протасова Л.Г., Кулешов А.А., Булер П.И., Власова С.Г., *Физика и химия стекла*, 12, 2, 1986, 168
- [63] Сандитов Д.С., Мантатов В.В., *Физика и химия стекла*, 10, 1, 1984
- [64] Moynihan C.T., Lee S.-K., Tatsumisago M., Minami T., *Themochim. Acta*, 280-281, 1996, 153
- [65] Tammann G., *Kristallisieren und Schmelzen*, Barth, Leipzig, 1903
- [66] Tammann G., *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, 1933
- [67] Tammann G., *Aggregatzustände*, 2. auflage, Voss, Leipzig, 1923
- [68] Sargeant P.T., Roy R., *Mater. Res. Bull.*, 3, 1968, 265
- [69] Uhlmann D.R., *J. Non-Cryst. Solids*, 7, 1972, 337
- [70] Henderson D.W., *J. Non-Cryst. Solids*, 30, 1979, 301
- [71] Altounian Z., Stro-Olsen J.O., in: *Thermal Analysis in Metallurgy*, Eds. Shull R.D., Joshi A., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1992, p. 155
- [72] Johnson W.A., Mehl R.F., *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engng.*, 135, 1939, 416
- [73] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, 1103
- [74] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, 212
- [75] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, 177
- [76] Yinnon H., Uhlmann D.R., *J. Non-Cryst. Solids*, 54, 1983, 253
- [77] Predeep P., Saxena N.S., Saksena M.P., Kumar A., *Physica Scripta*, 54, 1996, 207
- [78] Kemeny K., Granasy L., *J. Non-Cryst. Solids*, 68, 1984, 193
- [79] López-Alemany P.L., Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., *Mater. Chem. Phys.*, 65, 2000, 150
- [80] Vázquez J., Wagner C., Villares P., Jiménez-Garay R., *Acta Mater.*, 44, 1996, 4807
- [81] Matusita K., Sakka S., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 59, 1981, 159
- [82] Matusita K., Tashiro M., *Phys. Chem. Glasses*, 14, 1973, 77
- [83] Matusita K., Komatsu T., Yokota R., *J. Mater Sci.*, 19, 1984, 291
- [84] Ranganathan S., Von Heimendahl M., *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, 2401
- [85] Von Heimendahl M., Kuglstatter G., *J. Mat. Sci.*, 16, 1981, 2405
- [86] Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 88, 1986, 11
- [87] Matusita K., Sakka S., *Phys. Chem. Glasses*, 20, 1979, 81

- [88] Ozawa T., Polymer, 12, 1971, 150
- [89] Cahn J.W., Acta Metall., 4, 1956, 449; 573
- [90] Jain R., Saxena N.S., Bhandari D., Sharma S.K., Rao K.V.R., Physica B, 301, 2001, 341
- [91] Dietzel A., Z. Elektrochem., 48, 1942, 9
- [92] Smekal A., Glastechn. Ber., 22, 1949, 278
- [93] Stanworth J.E., J. Soc. Glass Technol., 32, 1948, 366
- [94] Sun K.H., J. Am. Ceram. Soc., 30, 1947, 277
- [95] Winter A., J. Am. Ceram. Soc., 40, 1957, 54
- [96] Suga H., Seki S., J. Non-Cryst. Solids, 16, 1974, 171
- [97] Sugisaki M., Suga H., Seki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1968, 2591
- [98] Kauzmann W., Chem. Rev., 43, 1948, 219
- [99] Sakka S., Mackenzie J.D., J. Non-Cryst. Solids, 6, 1971, 145
- [100] Turnbull D., Contemporary Phys., 10, 1969, 473
- [101] Donald I., Davies H.A., J. Non-Cryst. Solids, 30, 1978, 77
- [102] Gutzow I., *Amorphous Materials*, Proc. 3rd Int. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids, ed-s Douglas R.W., Ellis B., Sheffield 1970, Wiley, London, 1972
- [103] Гутцов И., Физика и химия стекла, 1, 1975, 431
- [104] Dietzel A., Glasstechn. Ber., 22, 1968, 41
- [105] Hruby A., Czech. J. Phys. B, 22, 1972, 1187
- [106] Zhao X., Sakka S., J. Non-Cryst. Solids, 95-96, 1987, 487
- [107] Branda F., Marotta A., Buri A., J. Non-Cryst. solids, 134, 1991, 123
- [108] Surinach S., Baro M.D., Clavaguera-Mora M.T., Clavaguera N., J. Mater. Sci., 19, 1984, 3005
- [109] Hu L., Jiang Z., J. Chin. Ceram. Soc., 18, 1990, 315
- [110] Dong D.K., Bo Z.L., Zhu J.Q., J. Non-Cryst. Solids, 208, 1996, 282

Biografija

Maja Vučkovač je rođena u Zagrebu 11.05.1987. godine. Gimnaziju je završila 2006. godine u Rumi kao čak generacije i te iste godine upisala je studije na Departmanu za fiziku pri Prirodno-matematičkom Fakultetu.



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

Izvod:

IZ

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Maja Vučkovač

Dr Fedor Skuban

Termičko širenje u staklima kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija i Crna Gora

Vojvodina

2011.

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

7/50/110/3/23/0

Fizika

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

Halkogenidna poluprovodnička stakla, uzorak As_2S_3-CdS , dilatometrija, koeficijent termičkog širenja

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Ovaj master rad je realizovan u okviru naučno istraživačkih projekata »Fizika amorfnih i nanostrukturmih materijala« i »Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i koverziju energije« Ministarstva republike Srbije

Cilj ovog rada je određivanje koeficijenta termičkog širenja kvazibinarnog sistema As_2S_3-CdS dilatometarskom metodom. To podrazumeva određivanje linearног koeficijenta širenja, temperature razmekšavanja i temperature početka deformacije amorfног stanja za matricu sistema As_2S_3 , a potom za sisteme u kojima je uveden CdS u određenim procentima (2% i 5%) i upoređivanje tih veličina. Utvrđeno je

da ove veličine rastu sa povećanjem udela CdS u početnu matricu što dovodi do smanjenja jačine strukturne povezanosti u matrici stakla. Na osnovu linearnih koeficijenata širenja izračunat je Pasonov koeficijent. Sa grafika zavisnosti koeficijenata termičkog širenja međusobno, kao i njihove zavisnosti od temperature razmekšavanja i početka deformacije amornog stanja sastava može se videti da je veza približno linearna.

Datum prihvatanja teme od NN veća: 12.10.2011.
DP

Datum odbrane: 19.10.2011.
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik: dr Svetlana Lukić Petrović
član: dr Radomir Kobilarov
član: dr Dragoslav Petrović

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

Abstract:

AB

Monograph publication

Textual printed material

Master's thesis

Maja Vučkovac

dr Fedeor Skuban

Thermal expansion in glasses of quasi-binary system As₂S₃-CdS

Serbian (Latin)

English

Serbia and Montenegro

Vojvodina

2011.

Author's reprint

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

7/50/110/3/23/0

Physics

Experimental physics of condensed matter

Chalcogenide semiconducting glasses, sample As₂S₃-CdS, dilatometry, coefficient of thermal expansion

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" and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion"

The aim of this study is to determine the coefficient of thermal expansion of quasi-binary system As₂S₃-CdS. Measurement were done using dilatometry method. This includes determining the linear coefficient of expansion, softening temperature and the temperature of beginning of deformation of amorphous system for the matrix As₂S₃, then for systems in which CdS was introduced in a certain percentage (2% and 5%) and compare to those values. It was found that the values of these properties increase with increasing the share of CdS in the initial matrix which leads to a reduction of structural strength of the correlation matrix of glass. Based on the

coefficients of linear expansion the Passon's coefficient was calculated. From the graph of the thermal expansion coefficients and their dependence of temperature softening and of composition, also temperature softening and beginning deformation of amorphous state dependence of the composition, can be seen that the connection is approximately linear.

Accepted by the Scientific Board: 12.10.2011.

ASB

Defended on:

19.10.2011.

DE

Thesis defend board:

DB

President:

dr Svetlana Lukić Petrović

Member:

dr Dragoslav Petrović

Member:

dr Radoslav Kolbilarov

