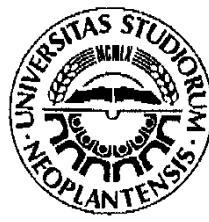




UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Izokonverzionalni model kinetike termički indukovanih procesa u
halkogenidnom staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$
- master rad -

mentor: student:
dr Goran Štrbac Radoš Raonić

Oktobar 2017.

Sadržaj

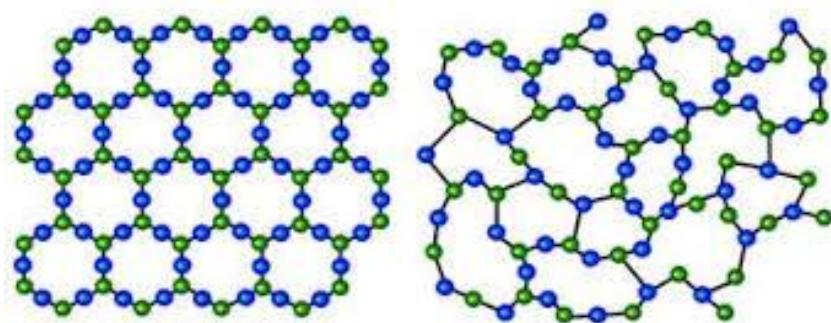
1.	Amorfni i kristalni materijali	3
2.	Halkogenidi	5
2.1.	Halkogenidna stakla sa antimonom	6
3.	Termički indukovani procesi u halkogenidnim staklima	8
3.1	Staklo i staklo-prelaz.....	9
3.2	Kristalizacija	13
3.3	Topljenje	17
4.	Osnovne postavke izokonverzionog principa.....	19
4.1	Izokonverzione metode	22
4.2	Primena izokonverzione metode na staklo-prelaz	27
4.3	Primena izokonverzione metode na kristalizaciju	30
4.4	Primena izokonverzione metode na topljenje	31
5.	Rezultati.....	33
5.1	Razmekšavanje stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$	35
5.2	Kristalizacija strukturnih jedinica u staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$	38
5.3	Topljenje iskristalisanih strukturnih jedinica u staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$	42
6.	Zaključak	48
7.	Literatura	49

1. Amorfni i kristalni materijali

Fizika kondenzovane materije je grana fizike koja se bavi proučavanjem fizičkih svojstava (makro i mikrosvojstava) materije, između ostalog načinom dobijanja i primenom postojećih, ali i otkrićem i dizajnom novih klasa materijala. Najopštija podela svih materijala bila bi na one sa uređenom (kristalnom) strukturu i one sa manje ili više neuređenom strukturu, amorfne materijale (slika 1).

Kristalni materijali su karakteristični po svojoj strogo uređenoj, trodimenzionalno-periodičnoj strukturi dugog dometa (dugodometnom uređenju). Struktura kristala se zapravo sastoji iz konstituenata (atoma, grupa atoma, molekula, jona) koji se periodično pravilno ponavljaju u prostoru, i na taj način se formira trodimenzionalno uređenje u prostoru. Rastojanje između dva strukturna motiva koji se ponavljaju u određenom pravcu se naziva period kristalne rešetke u datom pravcu. Element građe čijom bi se translacijom mogla reprodukovati celokupna kristalna rešetka se naziva elementarnaćelija.

Amorfni materijali, s druge strane, imaju kratkodometno uređenje - odsutna je dugodometna uređenost. Pod kratkodometnim uređenjem najčešće se podrazumeva uređenost u rasporedu prvih najbližih suseda. Ovo znači da, kod realnih amorfnih materijala, rastojanje do prvih susednih atoma od posmatranog atoma ispoljava uređenost nalik na kristale, dok se na većim rastojanjima sve više nagomilavaju razne nepravilnosti u rasporedu strukturnih motiva. Ove nepravilnosti obuhvataju odstupanja dužine veza između atoma od konstantnih vrednosti, promena uglova između veza od konstantnih vrednosti, izmene u prostornom rasporedu različitih atoma, grupa atoma i slično.



Slika 1: Desno – struktura kristala, levo – struktura amorfног materijala
(credits by <https://www.tes.com/lessons/oJGJBxW2J0KyHQ/unit-1-chapter-3-lesson-3>)

Amorfni materijali poseduju neke osobine tipične za kristale, kao i neke osobine karakteristične za tečnosti. Za raspored strukturnih jedinica kod idealno neuređenih struktura se uzima da je statistički ravnomeran, ali bez apsolutne periodične uređenosti. Neuređeni raspored konstituenata u amorfnim materijalima dovodi do sistema koji se ne nalaze na minimumu

energije. Za ovakve sisteme se kaže da se nalaze u metastabilnom stanju. Amorfni materijali se često opisuju u vidu zamrznute tečnosti. Oni se u ovakvom, neravnotežnom, zamrznutom stanju nalaze i na sobnoj temperaturi. Međutim, kao i svaki drugi sistem kojem ne odgovara minimum energije, podložni su naknadnim prostorno-strukturnim promenama koje vode ka daljoj stabilizaciji.

Stakla su jedna od formi neuređene faze, amorfni materijali kod kojih se javlja vremenski zavisan proces poznat kao staklo - prelaz (o čemu će biti reči kasnije). Najveću sposobnost za formiranje stakla imaju elementi i legure kod kojih se veza ostvaruje preko lokalizovanih elektronskih parova [1]. Ovakav tip veze naziva se kovalentna veza - formiraju je parovi valentnih elektrona (elektroni iz poslednje elektronske ljeske atoma), i njena suštinska odlika je usmerenost.

2. Halkogenidi

Halkogenidna stakla, halkogenidi, su ona stakla koja u sebi sadrže sulfide, selenide i teluride elemenata četvrte i pete grupe Periodnog sistema [2]. U njihov sastav, dakle, isključujući kiseonik, ulazi jedan ili više halkogena - hemijskih elemenata VI grupe Periodnog sistema elemenata. U halkogene spadaju kiseonik (O), sumpor (S), telur (Te), selen (Se), polonijum (Po) i livermorijum (Lv). Kako su izotopi polonijuma radioaktivni, nisu izvršena nikakva značajna istraživanja stakala koje sadrže polonijum. Za ekstremno radioaktivni, 2000. godine hemijski sintetisani livermorijum se takođe predviđa da je halkogen, ali ni za stakla sa livermorijumom ne postoje naučni radovi, moguće iz istog razloga kao i kod stakala sa polonijumom. Za kiseonik je bitno pomenuti da se od ostalih halkogena razlikuje po tome što je gas na sobnoj temperaturi, i po tome što može postojati kao individualni molekul O_2 , te se zbog toga i tretira različito. Rastopi selena i sumpora sadrže prstenove i lance koji mogu interagovati i dati strukturu stakla, dok rastop telura takođe sadrži lance sa strukturom sličnom strukturi rastopa selena, ali mnogo teže formira staklo [3].

Halkogenidi se istražuju pre svega zbog svojih električnih i optičkih osobina. Za njih je karakteristična električna provodljivost poluprovodničkog tipa, a može biti elektronskog ili šupljinskog tipa. Fermijev nivo se nalazi u blizini sredine procepa pokretljivosti i provodnosti halkogenidnih stakala je sopstvena [2]. Pojam procepa pokretljivosti se odnosi na oblast u zonskoj teoriji poluprovodnika sa skokovitom izmenom pokretljivosti kao posledicom različitog mehanizma transporta nosilaca nanelektrisanja. Sopstvena provodnost u slučaju kristalnih poluprovodnika predstavlja elektroprovodnost u određenom temperaturnom intervalu, u koju ne ulazi doprinos od primesa ili defekata. Nezavisnost Fermijeve energije od temperature kod nekristalnih poluprovodnika posledica je specifične prirode defektnih centara. Ovi centri obezbeđuju veliku gustinu donorskih i akceptorskih stanja. Gustina primesnih nivoa zavisi od uslova sinteze [2]. Ipak, legiranjem amorfne matrice prelaznim elementima - elementima kod kojih postoji interakcija preko elektrona iz d i f orbitale - moguće je modifikovati električne osobine, odnosno veličinu provodljivosti [4]. Bizmut kao primesa čak može da promeni tip provodljivosti matrice [5, 6]. Sledi da se dodatkom odgovarajućih primesa može manipulisati tipom i veličinom provodljivosti halkogenida.

Interesantna je primena memorijskih efekata i električnog prekidačkog efekta (switching) halkogenida, otkrivenog od strane Ovšinskog (Ovshinsky) 1968. [7], pri izradi različitih elektronskih elemenata i memorijskih uređaja, poput phase change memorijskih celija (PCM). Naime, halkogenidi poseduju svojstvo da mogu delimično transformisati strukturu iz amorfne u kristalnu fazu obrazovanjem kristalnih kanala provodljivosti duž kojih se nosioci nanelektrisanja lakše kreću, a sve pod dejstvom odgovarajućeg električnog signala [8]. U halkogenidima ustanovljen je električni prekidački efekat rezistivnog tipa, kao i memorijskog tipa [9]. U prekidačkom rezistivnom efektu ON stanje traje sve dok struja teče na određenoj vrednosti

naponu, dok u memorijskom tipu ON stanje traje sve dok se duž uzorka ne pusti resetujući signal.

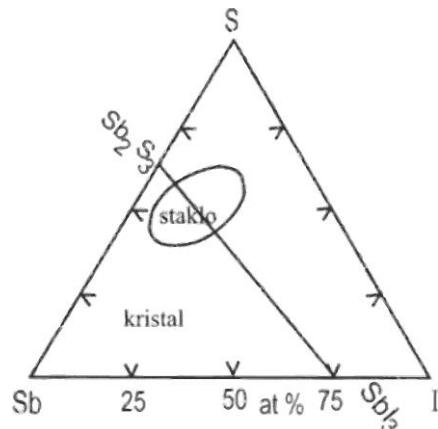
Za halkogenide je tipična i visoka vrednost indeksa prelamanja, i transparentnost u vidljivom i infracrvenom delu spektra. Posebno značajno za primenu u optici je mogućnost dobijanja optičkih sredina sa željenim vrednostima indeksa prelamanja, izborom vrste elementarnih komponenti, variranjem njihovih udela i promenom uslova sinteze. Halkogenidna stakla su osetljiva na apsorpciju elektromagnetskog zračenja i iskazuju niz fotoindukovanih efekata, poput fotoprovodljivosti. Fotoindukovane izmene optičkih parametara su osnova zapisa optičkih informacija i predstavljaju jedan od najznačajnijih aplikativnih potencijala ovih materijala (CD diskovi). Potencijalni su kandidati za primenu u izradi infracrvenih optičkih sočiva, antirefleksivnih premaza, reverzibilnog optičkog snimanja informacija, i, kako je već pomenuto, memorijskog prekidačkog efekta [10].

Takođe, veoma važna karakteristika halkogenidnih stakala, kada je reč o praktičnoj primeni je i njihova visoka hemijska stabilnost u odnosu na različite agresivne sredine. Nižu hemijsku stabilnost pokazuju u odnosu na baze, dok se u vodi i kiselinama praktično ne rastvaraju [2].

2.1. Halkogenidna stakla sa antimonom

Kako se u ovom radu proučavaju termički stimulisani procesi stakla sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$, potrebno je upoznati se sa svojstvima ovog stakla sa antimonom.

Binarna jedinjenja antimona sa halkogenidnim elementima veoma teško se mogu dobiti u neuređenom stanju, za razliku od binarnih jedinjenja tipa As-halkogen. Razlog verovatno leži u povećanom udelu jonskog karaktera veze [11]. Kod sistema As-halkogen razlika elektronegativnosti odgovara maksimalnom udelu jonske veze od svega 6 %. Stakla tipa Sb - S - I se mogu dobiti u relativno uskoj oblasti međusobnih koncentracija metodom kaljenja, što se po pravilu čini iz rastopa elementarnih komponenti velike čistoće. Na taj način se mogu sintetizovati relativno veliki, kompaktni i homogeni uzorci pogodni za termičke mehaničke i druge analize. Na osnovu ispitivanja egzistencije staklaste faze u trokomponentnom sistemu Sb - S - I zaključilo se da se kompaktno staklo može dobiti u uskoj oblasti ostrvskog karaktera, u okolini sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ [12]. Dijagram stanja iz ovog sistema odredili su Туриница и Коперлес [13] (slika 2).



Slika 2: Oblast formiranja stakla u trojnom sistemu Sb - S - I

Do sada su već izvršene brojne analize termičkih svojstva stakala sastava $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$. Pokazalo se da unutar ovog sistema dolazi do porasta temperature razmekšavanja sa povećanjem udela antimona u sastavu [14], da termička stabilnost opada, dok efekti kristalizacije rastu sa porastom udela antimona [11, 15, 16, 17], a analizirana je i zavisnost temperature razmekšavanja od brzine zagrevanja. Na osnovu DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) krivih dobijeno je da se sa povećanjem brzine zagrevanja temperature razmekšavanja, kao i temperature koje odgovaraju početku i samom piku procesa kristalizacije pomeraju ka višim vrednostima [11, 16, 17].

Sa porastom udela antimona u $Sb_xAs_{37-x}S_{48}I_{15}$, pikovi topljenja se pomeraju ka višim temperaturama, a procesi kristalizacije ka značajno nižim. Takođe, pokazano je da dolazi do približavanja procesa kristalizacije i razmekšavanja na temperaturnoj skali sa porastom udela antimona, i sve ranijeg otpočinjanja procesa kristalizacije sa porastom udela antimona. Drugim rečima, dolazi do pada termičke stabilnosti [16].

Vršena su istraživanja uticaja uvođenja antimona na termičku stabilnost stakala $Sb_xGe_{25-x}Se_{75}$ [18] i $Se_{100-x}Sb_x$ [19], i pokazalo se da sa povećanjem udela antimona dolazi do pada termičke stabilnosti. Kod stakala $Se_{100-x}Sb_x$, za vrednosti od $x = 0$ at. % do $x = 2$ at. % najpre je uočen porast termičke stabilnosti, a za veće vrednosti x termička stabilnost opada.

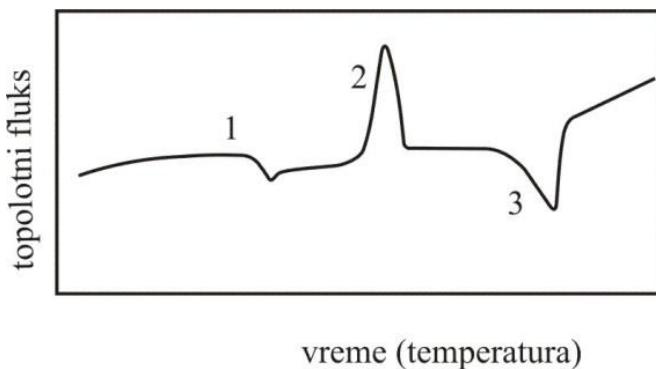
Proučavan je i efekat povećanja udela antimona od $x = 0$ at. % do $x = 25$ at. % u staklima $Se_{60}Ge_{40-x}Sb_x$ i utvrđeno je da ima štetne posledice po optičke osobine [20]. Sa povećanjem udela antimona, dolazi do sniženja temperature staklastog prelaza od oko 340 °C do oko 249 °C, a transparentnost u infracrvenom delu spektra, kao i širina optički zabranjene zone se smanjuju do nulte vrednosti.

3. Termički indukovani procesi u halkogenidnim staklima

Termički indukovani procesi su oni procesi koji se dešavaju usled promena u temperaturi, odnosno usled zagrevanja ili hlađenja. U ovom radu, razmatraju se termički indukovani procesi unutar kondenzovanog sistema iz klase amorfnih halkogenida.

Promena temperature uzrokuje niz promena i procesa u materijalu. Svi ovi procesi se mogu podeliti na fizičke i hemijske [21]. Fizički procesi su oni u kojima ne dolazi do kidanja veza među molekulima. Pri porastu temperature, dolazi do povećanja energije molekularnog kretanja, i kada se ta energija približi energiji intermolekularnih interakcija, kohezivne sile ne mogu više da održavaju molekule u polaznom kondenzovanom stanju. S druge strane, pri sniženju temperature, smanjuje se energija molekularnog kretanja, što može dovesti do formacije raznih struktura u procesima intermolekularnih interakcija. Na primer, dolazi do kristalizacije rastopa, ili pretvaranja rastvora u gel. Hemijski procesi su procesi tokom kojih dolazi do kidanja veza među molekulima. Kad je temperatura dovoljno visoka, energija molekularnog kretanja se bliži energiji hemijskih veza, koje mogu da se kidaju što vodi do hemijskih transformacija, kao što je termička dekompozicija.

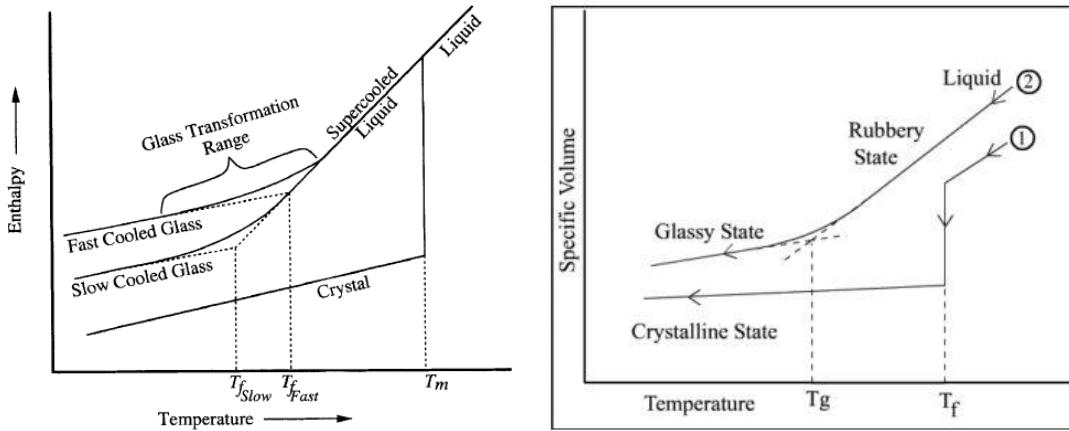
Na slici 3 je prikazan primer jednog tipičnog DSC snimka halkogenidnog stakla zagrevanog do temperatura na kojima još ne otpočinje termička dekompozicija.. Sa povećanjem temperature prvi proces koji se dešava je staklo - prelaz (na slici označen sa 1), potom kristalizacija (broj 2) i na kraju topljenje formiranih kristalnih centara (broj 3). Pri izuzetno visokim temperaturama otpočinje proces termičke dekompozicije - hemijskog razlaganja supstance pod dejstvom temperature.



Slika 3: Primer tipičnog DSC snimka halkogenidnog stakla

3.1 Staklo i staklo - prelaz

Kao što je već napomenuto, stakla su amorfni materijali koji ispoljavaju vremenski zavisnu transformaciju sa promenom temperature: staklo-prelaz (razmekšavanje), praćenu manjim ili većim promenama izvoda termodinamičkih veličina. Najjednostavnije rečeno, to je proces u kom se, pri povećanju temperature, dešava prelaz sa čvrstog „staklastog“ stanja u viskozno, gumoliko stanje. Ova transformacija se dešava u određenom temperaturnom intervalu, poznatom kao region staklaste transformacije. Radi što boljeg razumevanja ovog procesa, potrebno je proučiti dijagrame promene zapremine ili entalpije sa temperaturom (pri čemu se i jedan i drugi slično ponašaju).



Slika 4: Dijagram zavisnosti entalpije od temperature (levo) i zapremine od temperature (desno) prilikom staklo - prelaza

Sa slike 4 je moguće uočiti da je prelaz sa faze stakla u fazu tečnosti (rastopa) pri povećanju temperature okarakterisan postepenom promenom entalpije i zapremine, dok se za prelaz kristalnog stanja u tečno vezuje nagla promena u entalpiji i zapremini na temperaturi T_m ili T_f koja se naziva temperatura topljenja ili temperatura zamrzavanja (melting and freezing temperature), zavisno od toga koji se prelaz posmatra. Prelaz stakala ima kontinualnu promenu entalpije budući da amorfni materijali imaju znatno širu distribuciju dužina hemijskih veza i uglova među njima koje se prilikom povećanja temperature raskidaju za različite vrednosti energije. Dakle, promena atomske strukture je kontinualna. Kristali imaju uređenu strukturu, dužina veza je konstantna i one se istovremeno kidaju [22]. Ovim se objašnjava nagli pad vrednosti entalpije prilikom hlađenja i prelaska u kristalno stanje, odnosno nagli porast entalpije prilikom topljenja i prelaska u tečno stanje.

Stakla se najčešće dobijaju metodama brzog hlađenja rastopa. Hlađenjem rastopa do temperatura ispod temperature topljenja rezultuje konverzijom materijala u kristalno stanje. Međutim, ukoliko se rastop može hladiti do ispod temperature topljenja dovoljno brzo, tako da

prilikom toga ne dolazi do kristalizacije, dobija se pothlađena tečnost. Na to da li će doći do kristalizacije ili ne presudno je prisustvo ili odsustvo centara nukleacije oko kojih može da se formira kristal, odnosno vreme zadržavanja u oblasti temperaturama u kojima je proces kristalizacije konkurentan ostakljavanju. To je ona oblast temperatura u kojoj postoji značajna brzina formiranja kristalnih klica, kao i brzina njihovog rasta. Daljim sniženjem temperature dolazi do porasta u viskoznosti pothlađene tečnosti. Vremenom, viskoznost će se povećati do te mere da molekuli tečnosti više neće moći da se slobodno kreću i preuređuju jedan u odnosu na drugog. Kada viskoznost postane dovoljno visoka, struktura tečnosti postaje fiksirana, i više nije zavisna od temperature. Temperaturna oblast u kojoj se ovaj proces dešava se naziva oblast staklaste transformacije (staklo - prelaz).

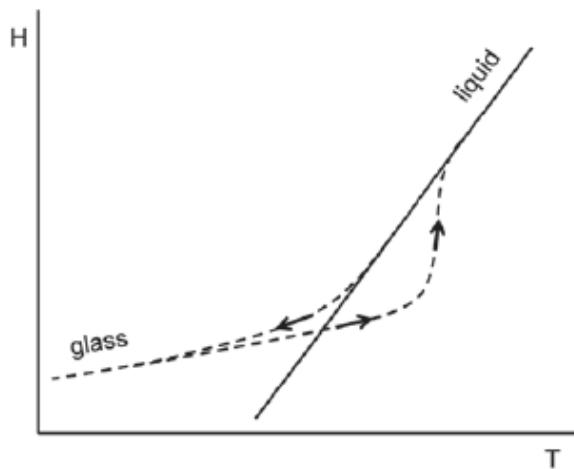
Kako je proces transformacije stakla usko povezan sa viskoznošću, odnosno kinetikom molekula unutar materijala, postoji razlika u tome kolika je brzina hlađenja prilikom dobijanja stakla [3]. Sporim hlađenjem (uslovno rečeno) se postiže transformacija u staklo na nižim temperaturama i vrednostima entalpije (usled sporije molekularne pokretljivosti), a brzim hlađenjem se postiže staklo transformacija na višim temperaturama i entalpiji (zamrznuto neravnotežno stanje). Ovde treba paziti da za materijale čije su viskoznosti prirodno izuzetno niske u oblasti staklo - prelaza, brzina hlađenja mora da bude visoka.

U principu, nije moguće jednoznačno definisati temperaturu na kojoj se proces staklo - prelaza odvija - ova transformacija se dešava u širem opsegu temperatura. Međutim, analizom promena raznih fizičkih karakteristika u funkciji temperature moguće je na različite načine definisati temperaturu staklaste transformacije, ili temperaturu razmekšavanja (ostakljavanja) T_g . To je osnovni parametar koji karakteriše proces staklo - prelaza. U suštini, ovaj parametar označava temperaturu ispod koje je struktura matrice stakla zamrznuta u smislu da ne može lako doći do konfiguracionih promena, a kojima bi sistem težio budući da mu ne odgovara minimum potencijalne energije. Iznad ove temperature amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije. S obzirom da T_g zavisi od primenjene eksperimentalne metode, brzine zagrevanja, termičke istorije materijala i spoljašnjih uticaja, ne može se smatrati isključivo svojstvom stakala u pravom smislu reči, te se u literaturi sreću različite vrednosti za ovaj parametar.

U termodinamici, sve fazne prelaze je moguće podeliti na prelaze prvog i drugog reda. Fazni prelazi prvog reda su karakteristični po naglim promenama u veličinama koje predstavljaju prve izvode Gibbsove slobodne energije po varijablama stanja (pritisku, temperaturi, zapremini). U faznim prelazima prvog reda, kao što je, na primer, isparavanje, moguće je uočiti diskontinuitet u entropiji (prvi izvod Gibbsove funkcije po temperaturi). S druge strane, kod faznih prelaza drugog reda uočavaju se diskontinuiteti u veličinama koje su drugi izvodi Gibbsove totalne energije po varijablama stanja. Kako na temperaturi staklastog prelaza veličine koje su proporcionalne drugom izvodu termodinamičkih parametara (Gibbsove energije) poput toplotnog kapaciteta, termalne ekspanzije i kompresije ispoljavaju skokovite promene [23], uobičajeno je da se staklo - prelaz smatra faznim prelazom drugog reda (mada ono to nije u

punom smislu reči, pošto je za takve prelaze neophodno ravnotežno postojanje obe faze na svakoj temperaturi prilikom prelaza [24]).

Pri ponovnom zagrevanju, entalpija se ne menja na isti način kao i prilikom hlađenja [21]. Po dolasku do ravnotežne linije tečnosti, materijal ne postaje pothlađena tečnost istog trenutka, već se neko vreme još uvek nalazi u fazi stakla, kao što je prikazano na slici 5. Vrednosti entalpije su niže usled efekta relaksacije stakla. Molekularna pokretljivost stakla je isuviše niska da bi se staklo transformisalo u tečnost na isti način kao što se taj fazni prelaz desio prilikom hlađenja. Staklasto stanje se stoga i dalje održava sve dok se sa porastom temperature ne poveća i molekularna pokretljivost konstituenata stakla, i omogući prelazak u tečno stanje. Pri ovome, razlika između entalpije pri zagrevanju i pri hlađenju je utoliko veća ukoliko je veća razlika u brzini promene temperature. Sve ovo dovodi do pojave karakterističnog pika pregrevanja na dijagramima promene fizičkih parametara u funkciji temperature (slika 5). Ukoliko se temperatura menja istom brzinom i prilikom hlađenja i prilikom zagrevanja, razlika u entalpiji između ova dva procesa je najmanja.



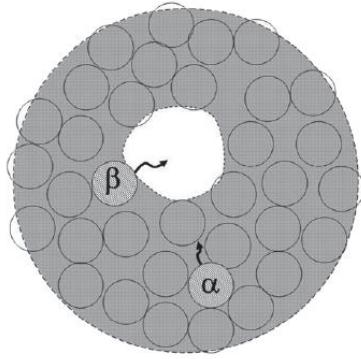
Slika 5: Razlika u promeni entalpije prilikom zagrevanja i prilikom hlađenja materijala tokom staklastog prelaza [21]

U fizici, relaksacioni procesi su oni procesi koji vraćaju sistem iz poremećenog, perturbovanog stanja u stanje ravnoteže. Postoje različite vrste procesa relaksacije, poput relaksacija stresa, dielektrične polarizacije, spinova. Međutim, kada se govori o staklima, relaksacija se najčešće vezuje za promenu termalnog kretanja molekula od onog u metastabilnom staklastom stanju ili stanju pothlađene tečnosti do onog tipičnog za kristale. Često se koristi i termin struktturna relaksacija.

Za svaki proces relaksacije karakteristično je relaksaciono vreme. U oblasti tečnosti, relaksacioni procesi su gotovo trenutni u poređenju sa vremenom posmatranja, merenja. U oblasti stakla, relaksacioni procesi su toliko spori da se ne mogu uočiti prilikom merenja. U

oblasti staklo - prelaza, relaksaciona vremena su uporediva sa vremenom posmatranja (eksperimenta).

Moguće je detaljnije razmotriti kinetiku procesa relaksacije stakla. Heterogena struktura stakla sadrži značajne fluktuacije u gustini. Oblasti sa manjom gustinom unutar stakla daju ostrva pokretljivosti [25]. Kao rezultat, molekuli unutar stakla se nalaze u različitim okruženjima. Oni koji se nalaze u pretrpanom, gustom okruženju se kreću kooperativno, odnosno zajedno sa najbližim susedima, i ovo kretanje se naziva α - proces (α - relaksacija). S druge strane, molekuli koji se nalaze u blizini ostrva pokretljivosti mogu da se kreću slobodno, na nekooperativan način (slika 6). Ovo kretanje se naziva β - procesom (β - relaksacijom) ili Johari - Goldstejn (Johari - Goldstein) procesom. Dok za α - relaksaciju važi da je spor proces sa visokom aktivacionom energijom (nekoliko stotina kJ), β - relaksacija je brz proces, sa nešto nižim vrednostima aktivacione energije.



Slika 6: Primeri kooperativnog i nekooperativnog kretanja unutar stakla, pri čemu beli krug predstavlja ostrvo pokretljivosti [21]

Pri prelasku iz staklaste faze u fazu pothlađene tečnosti dešavaju se procesi relaksacije. U ove procese spada i kooperativno i nekooperativno kretanje. Jedan od ova dva procesa je dominantan, zavisno od stadijuma relaksacije i temperature, i oni su konkurentni jedan drugom. Na to koji će proces dominirati utiče relaksaciono vreme, odnosno, proces sa najmanjim relaksacionim vremenom će biti i najzastupljeniji [21]. Relaksaciono vreme nekooperativnih procesa se može definisati Arenijusovim ponašanjem kao:

$$\tau = C e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (1)$$

gde je C temperaturno nezavisni predeksponecijalni faktor, E aktivaciona energija, R univerzalna gasna konstanta, a T temperatura.

Relacija za relaksaciono vreme kooperativnih procesa je data Vogel-Tamman-Fulcherovom relacijom (VTF relacija) kao:

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

pri čemu je ovde B temperaturno nezavisni predeksponecijalni faktor, A je konstanta, a T_0 je referentna temperatura, obično dosta manja od T_g . VTF relacija se u literaturi često zapisuje i preko viskoznosti, imajući u vidu vezu između viskoznosti i relaksacionog vremena $\eta = G \cdot \tau$ (ovde je G moduo smicanja). Aktivaciona energija kooperativnog kretanja je data kao:

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

3.2 Kristalizacija

Termin kristalizacija se obično odnosi na kombinaciju dva procesa: nukleacija i kristalni rast [3]. Nukleacija je početni proces u formiranju nove termodinamičke faze - kristala iz rastvora, rastopa ili iz gasovite faze, prilikom kog se mali broj atoma, molekula ili jona uređuje u obrazce karakteristične za kristalnu fazu kao posledica termičkih fluktuacija konstituenata. Rezultat nukleacije je formiranje kristalne klice, nukleusa. Rast kristala predstavlja deponovanje dodatnih čestica na nukleus. Ukoliko u materijalu ne postoji nukleus, ili je njihova koncentracija isuviše mala, rast kristala se neće dogoditi, i materijal će postati staklo. Takođe, da bi kristal mogao da raste iz klice ona mora imati neku minimalnu, kritičnu veličinu.

Nukleacija je stohastični, nasumični proces, izuzetno osetljiv na prisustvo nečistoća u materijalu. Kristalni nukleus može biti homogen - stvoren spontano unutar stare faze, ili heterogen - formiran na prethodno postojećoj površini (nečistoće, strane površine unete u rastop itd.). Heterogena nukleacija se javlja češće, i brža je od homogene. Prisustvo stranih površina u prvobitnoj fazi može poslužiti za veću kontrolu nad nukleacijom, uvezvi u obzir da je često interfajalna energija između kristalnog nukleusa i čvrstog supstrata manja nego interfajalna energija između kristalne klice u kontaktu sa rastopom [26]. Ovo je zbog toga što molekuli koji sačinjavaju nukleus mogu formirati jače veze sa supstratom nego sa okolnim rastopom (jače veze vode do manje interfajalne, površinske energije, što je pogodno za nukleaciju).

Dakle, da bi se kristalizacija desila, potrebno je prisustvo centra nukleacije, nukleusa - malog začetka nove faze unutar znatno veće zapremine stare faze. Proces zahteva i izvesnu energiju za savladavanje energetskih barijera. Postoje dve barijere pri formaciji nukleusa [3]. Prva, termodinamička barijera, se vezuje za promenu slobodne energije sistema prilikom stvaranja nukleusa. Druga, kinetička, difuziona barijera, se vezuje za potrebu da se masa pomera i preuređuje unutar neuređene tečnosti kako bi se stvorili uslovi za rast kristala.

Stopu, brzinu nukleacije moguće je definisati kao:

$$w(T) = w_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (4)$$

Ovde je w_0 konstanta, ΔG^* termodinamička barijera slobodne energije, R univerzalna gasna konstanta, a T temperatura. Stopa nukleacije data relacijom (4) ima Arenijusov oblik. Međutim, kako predeksponecijalni faktor ima složeniju zavisnost od temperature (što je posledica jake zavisnosti ΔG^* od ΔT), grafici zavisnosti $\ln(w)$ od T^l su nelinearni [21, 27].

Ispod tačketopljenja T_m , na grafiku temperaturne zavisnosti w od T (slika 7) uočava se porast stope nukleacije sa sniženjem temperature. Ona prolazi kroz maksimum, i potom opada sa daljim smanjenjem temperature. Ovo se dešava usled smanjenja molekularne pokretljivosti. Rastop postaje sve viskozniji i do izražaja dolazi difuziona energetska barijera E_D . Ispod temperature koja odgovara maksimumu, proces nukleacije se nalazi pod snažnim uticajem difuzione barijere i njegova brzina opada. E_D se može smatrati aktivacionom energijom procesa difuzije.

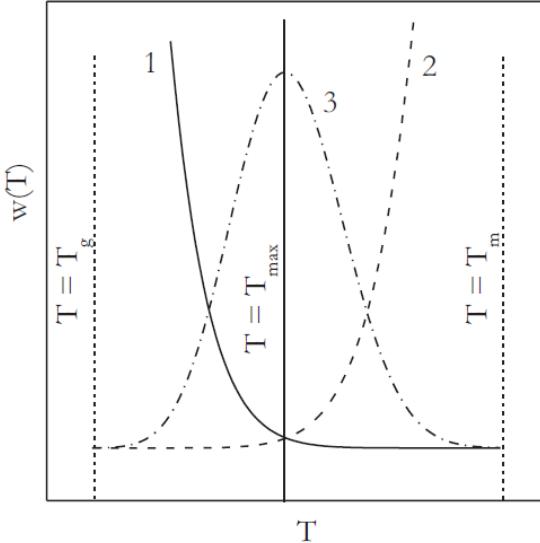
Ukoliko se u obzir uzmu obe barijere pri nukleaciji, dobija se Turnbull i Fisherova relacija [28]:

$$w(T) = w_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (5)$$

gde je E_D kinetička, difuziona barijera slobodne energije. ΔG^* može označavati i rad potreban za formaciju nukleusa kritične veličine, odnosno nukleusa koji se neće rastvoriti u rastopu. Predeksponecijalna konstanta w_0 se može zapisati i kao:

$$w_0 = 2n_v V^{\frac{1}{3}} \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{\gamma}{kT}\right)^{1/2} \quad (6)$$

gde je n_v broj faza kristalizujućih komponenti po jedinici zapremine rastopa, V je zapremina, h Plankova konstanta, a γ interfacijalna energija kristal - rastop.



Slika 7: Promena stope nukleacije sa temperaturom - krivoj 1 odgovara $e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$;
 krivoj 2 $e^{-\frac{E_D}{RT}}$, a krivoj 3 $e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} e^{-\frac{E_D}{RT}}$

Proces se možda najbolje može razumeti posmatrajući promene u totalnoj Gibbsovoj slobodnoj energiji prilikom formacije nukleusa. Ukupna Gibbsova slobodna energija je data kao [21]:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (7)$$

Ovde je ΔG_S promena površinske slobodne energije pri formiranju površine kristalne faze, a ΔG_V promena zapreminske slobodne energije između rastopa i kristala pri formaciji klice. Do stvaranja nukleusa dolazi onda kada je totalna promena energije ΔG negativna, odnosno, kada je negativna ΔG_V dovoljno velika da nadvlada pozitivnu ΔG_S promenu energije.

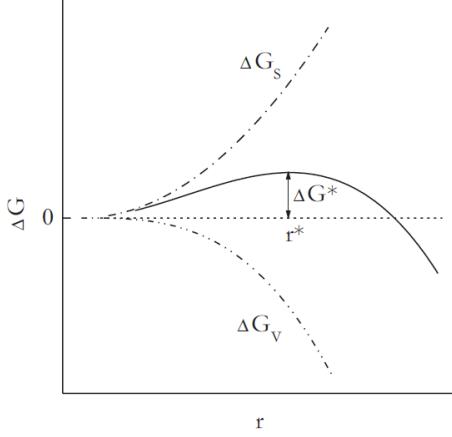
Uzevši da je nukleus sfernog oblika sa poluprečnikom r , interfacijalna, površinska energija σ , a ΔG_V^* pomea zapreminske energije po jedinici zapremine, za homogenu nukleaciju ukupna Gibbsova slobodna energija se može izraziti kao:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V^* \quad (8)$$

Na slici 8 prikazana je promena slobodne energije sa dužinom poluprečnika nukleusa. Isprekidanim linijama su predstavljene su promene energije sa pri formaciji površine i zapremine, dok je njihovo sumarno dejstvo prikazano punom linijom. Kritična vrednost radijusa

nukleusa r_c , ispod koje ne dolazi do formacije kristala, se izračunava kao izvod ukupnog izraza po r i izjednačavanjem sa nulom:

$$8\pi r\sigma - 4\pi r^2 \Delta G_V^* = 0, \quad r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V^*} \quad (9)$$



Slika 8: Zavisnost promene slobodne energije sa radiusom nukleusa [21]

Zamenom izraza za r_c u izraz (8), moguće je dobiti relaciju za visinu barijere slobodne energije (termodynamičke barijere):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V^*)^2} \quad (10)$$

Za heterogenu nukleaciju računica se izvodi na sličan način [26]. U ovom slučaju se moraju uzeti u obzir dve interfajalne energije - jedna između kristala i rastopa, i druga između kristala i supstrata. Radi jednostavnosti, za nukleus se uzima da je u obliku hemisfere radijusa r na površini. Dobija se sledeće:

$$\Delta G = \pi r^2(2\sigma_{lc} + \sigma_{sc} - \sigma_{ls}) - \frac{2}{3}\pi r^3 \Delta G_V^* \quad (11)$$

$$r_c = \frac{2\sigma'}{\Delta G_V^*} \quad (12)$$

$$\sigma' = \sigma_{lc}\{1 - (\sigma_{ls} - \sigma_{sc})/2\sigma_{lc}\} \quad (13)$$

U ovom slučaju indeksi kod površinskih energija znače: sc - supstrat - kristal, lc - tečnost - kristal i ls - tečnost - supstrat.

Opšta relacija za rast kristala je data kao [3]:

$$U = a_0 v e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \left[1 - e^{\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)} \right] \quad (14)$$

gde je a_0 međuatomsko rastojanje, v vibraciona frekvencija, a ΔE i ΔG kinetičke i termodinamičke barijere za rast kristala.

3.3 Topljenje

Topljenje je termički proces tokom kog dolazi do prelaska materijala iz čvrste u tečnu fazu sa povećanjem temperature.

Topljenje se može opisati na sličan način kao i kristalizacija [21]. Razmatra se energetska barijera za formiranje nukleusa topljenja (otopljenog nukleusa). Totalna slobodna energija je jednaka površinskoj i zapreminske komponenti koje se mogu dodatno razložiti, ukoliko se uzme da je nukleus cilindričnog oblika:

$$\Delta G = \Delta G_S S + \Delta G_V V \quad (15)$$

U ovom slučaju ΔG_V je slobodna energija po jedinici zapremine, ΔG_S slobodna energija po jedinici površine, S površina i V zapremina cilindričnog nukleusa koje su posledica linearnih dimenzija uzoraka.

Analogno slučaju kod kristalizacije, kako bi se dobila kritična vrednost nukleacije topljenja, potrebno je prethodnu relaciju razviti po linearnim dimenzijama, a potom napraviti izvod po r i izjednačiti ga sa nulom.

Zamenom tako dobijenog izraza za r_c u razvijeni oblik jednačine (15) moguće je dobiti relaciju za visinu termodinamičke barijere ΔG^* .

Toda i saradnici su dali izraz za celokupnu brzinu topljenja, prelaska kristala u rastop [29]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -w(T)\alpha \quad (16)$$

gde je α kristalna frakcija, koja se menja od 1 do 0 kako se kristal topi. Ukoliko se α zameni sa $(1-\alpha)$ dobija se izraz putem kog se može zaključiti o količini kristala koja je već prešla u rastop tokom procesa. Ta se relacija potom može koristiti pri izvođenju jednačine za pronalaženje izokonverzije aktivacione energije.

4. Osnovne postavke izokonverzionog principa

Kako je već ranije rečeno izlaganje nekog materijala, u ovom slučaju halkogenidnog stakla praćeno je pojavom niza transformacija u strukturi.

Pri promeni u temperaturi istovremeno dolazi do promena kinetike hemijskih i fizičkih procesa. Ova pojava se može iskoristiti za osnov niza eksperimentalnih metoda, kao što su: dilatometrija (postupak merenja promena u dimenzijama uzorka tokom zagrevanja) [30], termogravimetrijska analiza (TGA) (merenje promena u masi uzorka sa promenama temperature) [31] i derivaciona termogravimetrija (DTG) (analiza izvoda termogravimetrijske krive) [32], masena spektroskopija (analiza molekula na osnovu njihove mase tokom procesa ionizacije) [33, 34] i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), analiza promene oslobođene ili utrošene toplote pri promeni temperature u toku procesa, koja se primenjuje u ovom radu i o kojoj će više reći biti kasnije.

Brzina mnogih termički stimulisanih procesa se može opisati sledećom relacijom [21]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (17)$$

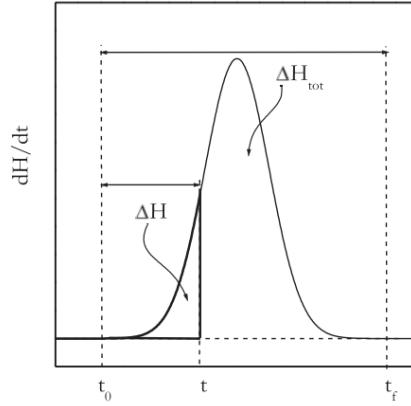
gde je α stepen konverzije, t vreme, $k(T)$ konstanta brzine, a $f(\alpha)$ reakcioni model. Parametar α odražava tok reakcije. Pre početka reakcije ima vrednost 0, a po završetku ima vrednost 1. Konstanta brzine se može opisati Arenijusovom jednačinom:

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (18)$$

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

Koeficijent konverzije se, u slučaju DSC eksperimentalne metode, može definisati kao odnos trenutne promene u toploti, i totalne promene toplotе (oslobođene ili apsorbovane) u toku procesa (slika 9):

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (19)$$



Slika 9: Princip putem kog se definiše koeficijent konverzije na DSC krivoj [21]

Problem identifikacije odgovarajućeg reakcionog modela se usložnjava budući da je reakcija neizotermna. U izotermnim uslovima oblik $f(\alpha)$ bi se lako pronašao pošto bi $\frac{d\alpha}{dt}$ bilo direktno proporcionalno $f(\alpha)$. U neizotermalnim uslovima, međutim, i stepen konverzije, i temperatura se istovremeno menjaju, usled čega je teško razdvojiti $k(T)$ i $f(\alpha)$. Nepreciznost u određivanju jednog parametra može biti kompenzovana nepreciznošću u određivanju drugog parametra. Statistički posmatrano postoji veliki broj setova $k(T)$ i $f(\alpha)$ koji se mogu iskoristiti za pravljenje fitova eksperimentalnih podataka [35]. Stoga, sledi da postoji i veliki broj različitih parova Arenijusovih parametara A i E , koji su međusobno povezani relacijom kompenzacionog efekta [36]:

$$\ln A_j = aE_j + b \quad (20)$$

gde indeks j označava određeni reakcioni model koji se primenjuje pri fitovanju. Setovi $f_j(\alpha)$, A_j i E_j se nazivaju kinetičkim tripletima. Eksperimentalne primere problema su razmatrali Vyazovkin i Wight [35].

Primenom izokonverzionog principa, moguće je eliminisati reakcioni model iz računice za brzinu termički stimulisanih procesa. Ovaj princip kaže da je brzina procesa, za konstantan stepen konverzije, funkcija samo od temperature. Do ovog zaključka se lako može doći polazeći od jednačine (17), ukoliko se ona logaritmuje i pronađe prvi izvod:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha \quad (21)$$

Drugi član izraza (21) je srazmeran nuli, uzevši da je za $\alpha = \text{const.}$ $f(\alpha)$ konstantno. Stoga, budući da je $k(T)$ dato sa relacijom (18), dobija se:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (22)$$

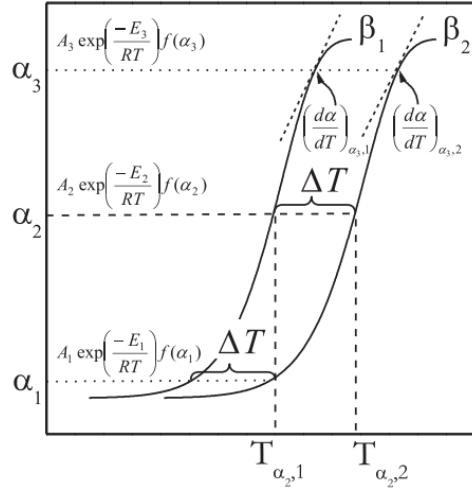
Iz (22) sledi da se aktivaciona energija može ustanoviti iz temperaturne zavisnosti izokonverzije brzine procesa, bez prethodnog utvrđivanja reakcionog modela. Ovo je razlog zašto se izokonverzije metode nazivaju i „metode nezavisne od modela“ („model free“ metode).

Do temperaturne zavisnosti izokonverzije brzine se dolazi nizom merenja na različitim temperaturnim programima, odnosno brzinama zagrevanja. Kao primer može poslužiti crtež sa slike 10, gde se izokonverziona brzina utvrdila na osnovu dva merenja, sa brzinama zagrevanja β_1 i β_2 [37]. Svakoj vrednosti α (i za jednu i za drugu brzinu zagrevanja) odgovara određena vrednost T_{α} , pri čemu bi se za određivanje nasumičnog T_{α} morala izvršiti interpolacija funkcije na osnovu eksperimentalnih podataka. Nagib krive za svaku T_{α} i odgovarajuće α bi dao vrednosti $\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha}$ koje se mogu iskoristiti za utvrđivanje temperaturne zavisnosti izokonverzije brzine (za odgovarajuću brzinu zagrevanja):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha} \beta \quad (23)$$

U slučaju diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, određivanje ove zavisnosti se vrši po istom principu, s tom razlikom što se tada razmatra toplotni tok za odgovarajuće T_{α} :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \left(\frac{dH}{dt} \right)_{T\alpha} \quad (24)$$



Slika 10: Promena koeficijenta konverzije sa temperaturom za dve različite brzine zagrevanja [37]

Ponavljanje merenja na više različitih brzina se vrši kako bi se parametrizovala izokonverziona brzina (pri čemu indeks i označava broj temperaturnog programa):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (25)$$

Ponavljanjem računice date relacijom (25) za svaku vrednost α se može proceniti zavisnost aktivacione energije od procenta konverzije procesa.

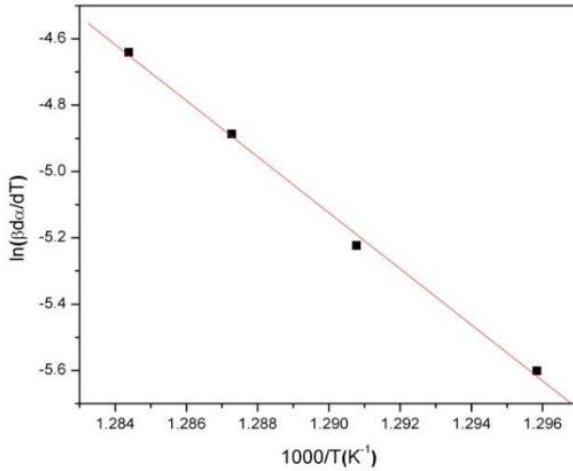
4.1 Izokonverzione metode

Izokonverzione metode su pogodne za sticanje informacija kako o neizotermalnim, tako i o izotermalnim procesima. Sve ove metode se mogu podeliti na diferencijalne i integralne [38]. Diferencijalne metode koriste analizu podataka izokonverzione brzine i podataka T_α za različite brzine zagrevanja, dok se integralne metode uglavnom zasnivaju na aproksimaciji temperaturnog integrala [39].

Dakle, izokonverzioni princip, dat relacijom (22), je polazni princip izokonverzionih metoda za procenu aktivacione energije duž čitavog intervala koeficijenata konverzije.

Friedman je 1964. godine predložio linearnu diferencijalnu izokonverzionu metodu [40], koja se zasniva na relaciji (25). Za konstantnu vrednost α , grafik zavisnosti $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha$ od $1/T$ bi

trebao biti prava linija (primer na slici 11), čiji nagib daje vrednost E_a . Kako se u ovoj metodi ne koristi nikakva matematička aproksimacija za $f(\alpha)$, procena E_a se smatra preciznom.



Slika 11: Zavisnost $\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha$ od $1/T$ koja se koristi za utvrđivanje E_a [41]

Gao i Wang su predložili metodu koja je zapravo specijalan slučaj Friedmenove [42]. Koristi se sledeći izraz kako bi se utvrdila aktivaciona energija procesa (ovde indeks p označava da se radi o temperaturi pika):

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT_p} \right) = -\frac{E}{RT_p} + const. \quad (26)$$

$$K_p = \frac{\beta E}{RT_p^2} \quad (27)$$

pri čemu je:

$$K_p = A e^{\left(-\frac{E}{RT_p} \right)} \quad (28)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_p = 0.37nK_p \quad (29)$$

Polaznu jednačinu (17) je moguće predstaviti u intergralnom obliku (sa $g(\alpha)$ je označena integralna forma reakcionog modela):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{(-\frac{E}{RT})} dt \quad (30)$$

Ukoliko je porast temperature konstantan, intergracija po vremenu se može zameniti integracijom po temperaturi:

$$T = T_0 + \beta t \quad (31)$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-\frac{E}{RT})} dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (32)$$

gde je β brzina zagrevanja, a T_0 temperatura za $t = 0$, kad zagrevanje počinje. Integral $I(E, T)$ - temperaturni integral, nema analitičko rešenje, te se zato pribegava aproksimujućim rešenjima.

Ozawa, Flynn i Wall su nezavisno jedno od drugog razvili linearne integralne izokonverzionalne metode (OFW metoda) u kom se temperaturni integral zamenjuje Dojlovom aproksimacijom za $\ln(P(z))$ [43]. Logaritamska forma relacije (32) nakon integracije je:

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \ln \beta + \ln P(z) \quad (33)$$

$$P(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz, \quad z = \frac{E}{RT} \quad (34)$$

Po primeni Dojlove aproksimacije:

$$\ln \beta_i = -1.0516 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} + const. \quad (35)$$

Ovde se E_α dobija kao nagib linearne zavisnosti $\ln \beta_i$ od $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$. Ponavljanjem računice za više različitih α dobija se zavisnost E_α od α .

Kissinger - Akahira - Sunose (KAS) linearna integralna metoda koristi aproksimaciju temperaturnog integrala koju su dali Coats i Redfern 1964. godine [44].

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{-2}}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} = const. - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (36)$$

Pravi se grafik zavisnosti $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{-2}}\right)$ od $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ za svako α . Kao i u slučaju OFW metode, zavisnost bi trebala biti linearna, i njen nagib predstavlja aktivacionu energiju.

Li i Tang su 1999. godine osmislili linearni integralni metod u kom se ne koristi nikakva aproksimacija kinetičkog modela temperaturnog integrala [45]:

$$\int_0^\alpha \left(\ln \frac{d\alpha}{dt} \right) d\alpha = G(\alpha) - \frac{E_\alpha}{R} \int_0^\alpha \left(\frac{1}{T} \right) d\alpha \quad (37)$$

$$G(\alpha) = \alpha \ln A + \int_0^\alpha (\ln f(\alpha)) d\alpha \quad (38)$$

Pronalazi se zavisnost i pravi grafik $\int_0^\alpha \left(\ln \frac{d\alpha}{dt} \right) d\alpha$ od $\int_0^\alpha \left(\frac{1}{T} \right) d\alpha$ za set vrednosti β pri konstantnoj vrednosti stepena konverzije α , i koeficijent pravca grafika ima vrednost $-E/R$.

Integral $I(E,T)$ se može rešiti zasebno kao što je slučaj u prethodno pomenutim metodama, ili u okviru procene E_α , kao što se radi u Vyazovkinovoj nelinearnoj integralnoj izokonverzionoj metodi (koja bi se zbog toga mogla nazivati i metoda fleksibilnog integrala) [46, 47, 48]. Ova metoda pruža alternativu aproksimirajućim linearnim jednačinama u vidu egzaktne nelinearne jednačine. Kao što je i slučaj sa ostalim metodama, prepostavlja se da reakcioni model $g(\alpha)$ ostaje nepromenjen za dato α prilikom promene brzine zagrevanja β . Dakle, $g(\alpha)$ je nezavisno od programa zagrevanja. Može se zapisati:

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A_\alpha}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = \frac{A_\alpha}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (39)$$

Za strogu jednakost prethodni izraz bi se mogao predstaviti kao [18]:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1) \quad (40)$$

Međutim, kako je pri merenju nemoguće postići absolutnu tačnost, leva i desna strana nisu jednake. Najmanja razlika između leve i desne strane se postiže za minimum vrednosti izraza sa leve strane jednakosti.

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} = \min \quad (41)$$

Minimalnoj vrednosti funkcije $\Phi(E_\alpha)$ odgovara E_α . Stoga, nelinearna jednačina (41) može poslužiti za nalaženje E_α . Postupak nalaženja minimuma funkcije se ponavlja za svako α , i na taj način pronalazi zavisnost aktivacione energije od koeficijenta konverzije. Temperaturni integral se može rešavati numerički, ili primenom odgovarajuće aproksimacije.

Procena temperaturnog integrala iz relacije (41) se može izvršiti pomoću aproksimacije koju je predložio Gorbachev [49]:

$$I(E, T) = \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{RT^2}{E} \left(\frac{1}{1 + \frac{2RT}{E}} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (42)$$

Nedostatak metode predstavlja to što se prepostavlja da je temperatura procesa određena isključivo brzinom zagrevanja β (za koju je uzeto da je konstantna po (31)). Prepostavlja se da je temperatura peći srazmerna temperaturi procesa i ne uzima u obzir samohlađenje ili samozagrevanje materijala usled termičkih efekata. Stoga je Vijazovkinova metoda u ovoj formi primenjiva samo na linearne programe zagrevanja. Međutim, ukoliko se izvrši modifikacija tako što se integral po temperaturi zameni integralom po vremenu, moguća je analiza kinetike termičkih procesa i pri nelinearnoj brzini zagrevanja β :

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] \beta_j}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)] \beta_i} \quad (43)$$

Ovde je $J[E_\alpha, T(t_\alpha)]$ definisano kao:

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_0^{t_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{RT(t)}} dt \quad (44)$$

U računici se pretpostavlja da je vrednost E_α konstantna duž čitavog integrala. Ukoliko E_α varira sa α , može doći do pojave značajne greške u proceni vrednosti E_α . Greška se eliminiše tako što se integracija vrši u malim temperaturnim ili vremenskim segmentima kojima odgovaraju male vrednosti koeficijenta konverzije, $\Delta\alpha$:

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} e^{\left(-\frac{E_\alpha}{RT(t)}\right)} dt \quad (45)$$

4.2 Primena izokonverzione metode na staklo - prelaz

Da bi se izokonverziona metoda primenila na staklo-prelaz, najpre je potrebno pronaći stepen konverzije u funkciji temperature. On je prema opštoj relaciji (19) definisan kao odnos trentune i totalne promene toplove tokom procesa. Do sličnog izraza za staklo se može doći polazeći od normalizovanog toplovnog kapaciteta - čije se vrednosti kreću od 0 do 1, kao što je slučaj i sa koeficijentom konverzije [21]:

$$c_p^N = \frac{(c_p - c_{pg})|_T}{(c_{pl} - c_{pg})|_T} \quad (46)$$

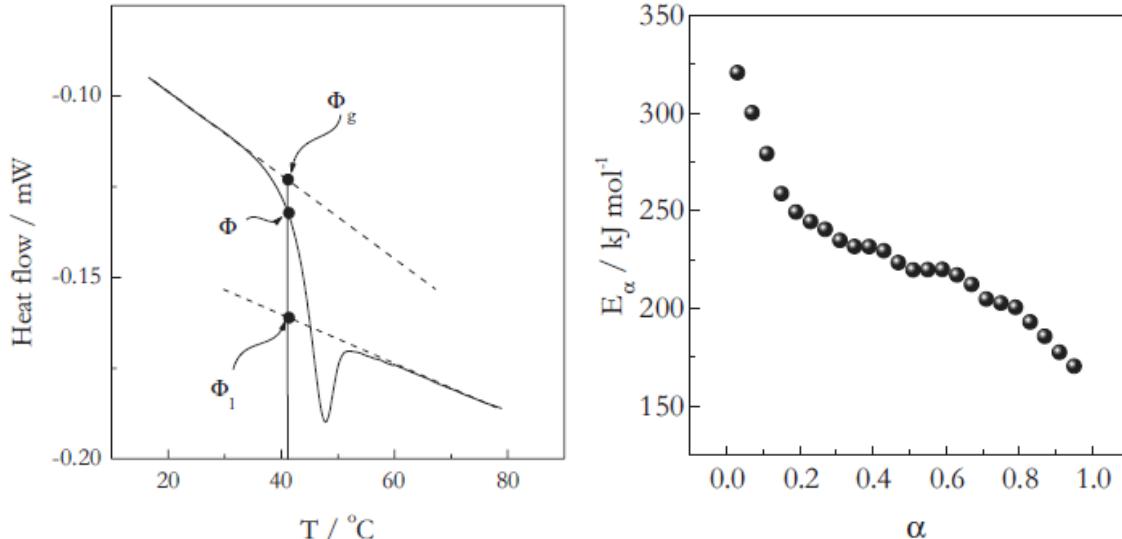
gde je c_p trenutni toplotni kapacitet, a c_{pl} i c_{pg} su toplotni kapaciteti tečnosti i stakla, za zadatu temperaturu T . Po analogiji sa ovom jednačinom, koeficijent konverzije se može zapisati:

$$\alpha = \frac{(\Phi - \Phi_g)|_T}{(\Phi_l - \Phi_g)|_T} \quad (47)$$

gde indeksi l i g odgovaraju toplovnim protocima tečnosti i stakla, za zadatu temperaturu. Na levom grafiku $\Phi = \Phi(T)$ slike 12 prikazan je endotermni pik koji odgovara stakl-prelazu. Tangente na delove krive pre i posle transformacije odgovaraju toplovnom protoku u staklastoj i tečnoj fazi.

Ukoliko se razmekšavanje posmatra kao endotermni efekat na DSC snimku praćen pikom pregrevanja, tada se stepen konverzije može odrediti kako je prikazano na slici 9, i ovaj metod je primenjivan u radu.

Procena aktivacione energije se vrši jednom opisanih metoda. U ovom radu su primjenjeni Kissingerov i Vyazovkinov izokonverzionalni integralni linearni metod. Tipična opadajuća kriva zavisnosti aktivacione energije od koeficijenta konverzije je prikazana na slici 12 desno. Ovaj opadajući trend je uočen kod velikog broja sistema. U skladu je sa predviđanjima VTF teorije za kooperativno kretanje (relacija (3)), na osnovu čega se može izvesti nekoliko zaključaka. Stanje stakla je okarakterisano malom količinom slobodne zapremine, usled čega je jedino moguće nekooperativno kretanje (β relaksacija, proces). Sa porastom temperature, slobodna zapremina se povećava i dolazi do pojave kooperativnog kretanja (α relaksacija, proces) u početku procesa staklastog prelaza, za koju važi da je proces sa visokom aktivacionom energijom. Daljim povećanjem temperature, slobodna zapremina još više raste, a molekuli su slobodniji i više mogu da se kreću jedni u odnosu na druge. Usled ovoga, ponovo se pojavljuje izvesna količina nekooperativnog kretanja, sa nižom aktivacionom energijom, čime se objašnjava opadanje aktivacione energije u toku procesa.



Slika 12: Levo - topotni protoci koji odgovaraju staklastoj i tečnoj fazi, tokom staklo prelaza; desno - primer izgleda tipične krive $E_\alpha = E_\alpha(\alpha)$ za staklo - prelaz [21]

U različitim staklima, primećena je velika varijacija u energiji aktivacije. Kako bi se ovo okarakterisalo, odnosno kako bi se varijabilnost energije aktivacije u toku procesa mogla porebiti za različite sisteme, uvodi se parametar varijabilnosti [50]:

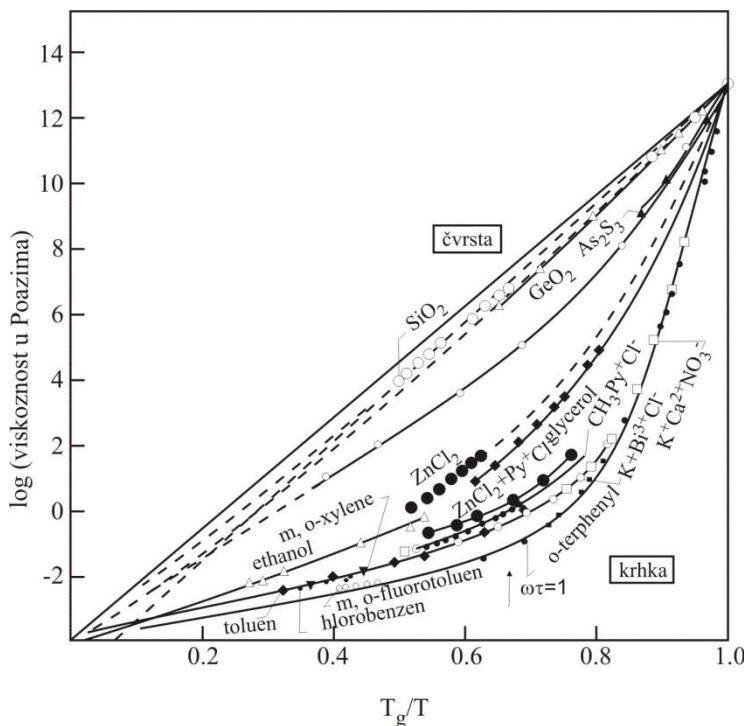
$$\Delta_E = \frac{E_{0.25} - E_{0.75}}{T_{0.25} - T_{0.75}} \quad (48)$$

Ovde su $E_{0.25}$ i $E_{0.75}$ vrednosti aktivacione energije na $\alpha = 25\%$ i $\alpha = 75\%$, a $T_{0.25}$ i $T_{0.75}$ vrednosti temperature za odgovarajuće α .

Angell je uveo pojam krhkosti [51]. Krhkost je mera otpora molekularne građe na termički indukovane lomove.

Posmatrajući zavisnost logaritma viskoznosti od inverzne vrednosti temperature (Angellov grafik), moguće je izvršiti podelu tečnosti od kojih se formiraju stakla na čvrste i krhke. Čvrstim tečnostima odgovara Arenijusova zavisnost viskoznosti od temperature (linearna na Angelovom grafiku - slika 13), i krhke, kojima odgovara VTF zavisnost (data relacijom (2) koja se može primeniti i na viskoznost). Ovde treba obratiti pažnju da se termini čvrsta i krhka tečnost nemaju veze sa mehaničkom čvrstinom. Krhke tečnosti ispoljavaju velike konfiguracione promene u uskom temperaturnom intervalu oko temperature razmekšavanja, što se naprimer ogleda i u skokovitim promenama u topotnom kapacitetu.

Na slici 13 može se primetiti da stakla sa većom krhkošću imaju i „krivlju“ zavisnost $\log \eta$ od $1/T$, dok je kod čvrstih stakala ista zavisnost prikazana pravom linijom.



Slika 13: Zavisnost logaritma viskoznosti od inverzne vrednosti temperature - Angellov grafik [51]

U cilju kvantifikacije krhkosti uveden je parametar (indeks) krhkosti. Indeks dinamičke krhkosti definiše brzinu kojom se dinamičke karakteristike menjaju kako se približava temperaturi razmekšavanja i dat je relacijom (x označava viskoznost ili neki drugi dinamički parametar) [52]:

$$m = \left[\frac{d \log x}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right]_{T=T_g} \quad (49)$$

Uz primenu VTF teorije, moguće je dobiti sledeći izraz za m [12]:

$$m = \frac{\frac{B}{T_g}}{\ln 10 \left(1 - \frac{T_0}{T_g} \right)^2}, \quad E_g = \frac{RB}{\left(1 - \frac{T_0}{T_g} \right)^2} \quad (50)$$

$$\rightarrow m = \frac{E_g}{\ln 10 RT_g} \quad (51)$$

gde je T_0 referentna temperatura, a B je parametar karakterističan za materijal.

Veza između dinamičke krhkosti i parametra varijabilnosti proizilazi iz činjenice da su i jedna i druga veličina mera odstupanja zavisnosti $\log \eta$ od $1/T$ od linearne, Arenijusove zavisnosti. Veća vrednost Δ_e odgovara većoj varijabilnosti E i većoj zakriviljenosti $\log \eta = f(1/T)$ grafika, dok je za linearnu zavisnost E nezavisno od T i $\Delta_e = 0$. Eksperimentalno je za razne polimerne materijale pronađena veza između ova dva parametra oblika:

$$\log(-\Delta_e) = -0.438 + 0.0145m \quad (52)$$

4.3 Primena izokonverzione metode na kristalizaciju

Pronalaženjem izvoda po inverznoj temperaturi logaritmovane opšte relacije koja se koristi za brzinu termičkih procesa (u kojoj u slučaju kristalizacije figuriše relacija (5) za brzinu nukleacije $w(T)$) moguće je dobiti izraz za izokonverzionu aktivacionu energiju. Uvezši u obzir i temperaturnu zavisnost termodinamičke barijere ΔG^* dobija se izraz (53):

$$E_\alpha = \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \left[\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} = w(T)\alpha \right) \right] = E_D - A \left[\frac{2T}{(\Delta T)^3} - \frac{1}{(\Delta T)^2} \right] \quad (53)$$

gde je $\Delta T = T_m - T$ razlika temperature topljenja i trenutne temperature. Temperaturna zavisnost energije aktivacije pokazuje da je aktivaciona energija pozitivna kad se kristalizacija dešava iz faze stakla (pri zagrevanju), a negativna kad se dešava iz rastopa (pri hlađenju) ($E \rightarrow -\infty$ za $\Delta T \rightarrow 0$). Takođe treba imati na umu da je pri izvođenju izraza za nukleaciju uzeto da je nukleus sfernog oblika, i da je nukleacija homogena. Pri drugačijim oblicima nukleusa ili pri heterogenoj nukleaciji moguće je dobiti izraze drugačijeg oblika.

4.4 Primena izokonverzionate metode na topljenje

Primenom izokonverzionog principa datog relacijom (22) na izraz za topljenje dat sa (16) (pri čemu je α zamjenjeno sa $(1-\alpha)$), odnosno, nalaženjem izvoda logaritma brzine topljenja dobija se izraz za aktivacionu energiju [53]:

$$E_\alpha = -R \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = A \left[\frac{1}{\Delta T} + \frac{2T}{(\Delta T)^2} \right] \quad (54)$$

Izraz koji se dobije ukazuje na to da aktivaciona energija opada sa porastom temperature. Ovde je $\Delta T = T - T_m$ razlika trenutne i temperature topljenja neravnotežnog stanja. U ranoj fazi topljenja, kad se materijal nalazi tek iznad T_m , vrednost ΔT može postati izuzetno mala, te zato aktivaciona energija u početku ima velike vrednosti. Daljim povećanjem temperature, energija se snižava, pošto i razlika ΔT raste u toku razmekšavanja.

Sa promenom brzine zagrevanja β pik temperature topljenja se malo pomera - promene u T_α su uporedive sa varijacijom T_α koja proizilazi iz odabira bazne linije pri obradi podataka. Ovo je nezgodno zato što za uspešnu primenu izokonverzionate metode zahteva se porast T_α pri povećanju β za svaku vrednost α . Problem se može rešiti primenom Kisindžerove metode na temperaturi pika. Kissingerovim metodom se može izvršiti brza procena aktivacione energije na temperaturi pika topljenja za različite brzine zagrevanja, i potom se posmatrati njena promena sa položajem pika. Tačnije, iz relacije (36) aktivaciona energija na temperaturi pika se određuje kao:

$$E_\alpha = -R \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)}{dT_p^{-1}} \quad (55)$$

Ovde treba napomenuti da se Kissingerov metod primjenjen na ovaj način ne može smatrati u potpunosti izokonverzionim, budući da temperatura pika ne odgovara istom stepenu konverzije za sve brzine zagrevanja. Ovo se lako može proveriti određivanjem koeficijenta konverzije α na temperaturi pika T_p . Ukoliko zavisnost $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ od T_p^{-1} odstupa od linearne tada znači da dolazi do promene energije aktivacije topljenja u toku samog odvijanja ovog procesa.

5. Rezultati

U radu je razmatrano halkogenidno staklo sastava $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ koje je sintetisano metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenja na vazduhu. Izvršena je izokonverziona analiza termički indukovanih procesa razmekšavanja, kristalizacije i topljenja. Za svaki proces određene su vrednosti aktivacione energije za različite vrednosti stepena konverzije. Analizirana je promena aktivacione energije sa temperaturom, odnosno stepenom konverzije, i na osnovu dobijenih zavisnosti tumačena je kinetika procesa.

Kalorimetrijska merenja su vršena na DSC uređaju Mettler Toledo 822 (slika 14). Uređaj radi na opsegu temperatura od sobne, do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, i pruža mogućnost odabira brzine zagrevanja u intervalu od 0 K min^{-1} do 100 K min^{-1} . Preciznost merenja temperature iznosi 0.2 K . Prvobitna obrada snimka je odrađena preko ugrađenog Star Software programa. Ovaj softver omogućava određivanje temperature, entalpije i drugih bitnih veličina u toku procesa, ali i matematičku obradu dobijenih krivih (oduzimanje i sabiranje krivih, utvrđivanje bazne linije, postavljanje tangent i itd.). Naknadne analize i računice su izvršene u programima Wolfram Mathematica i Origin.



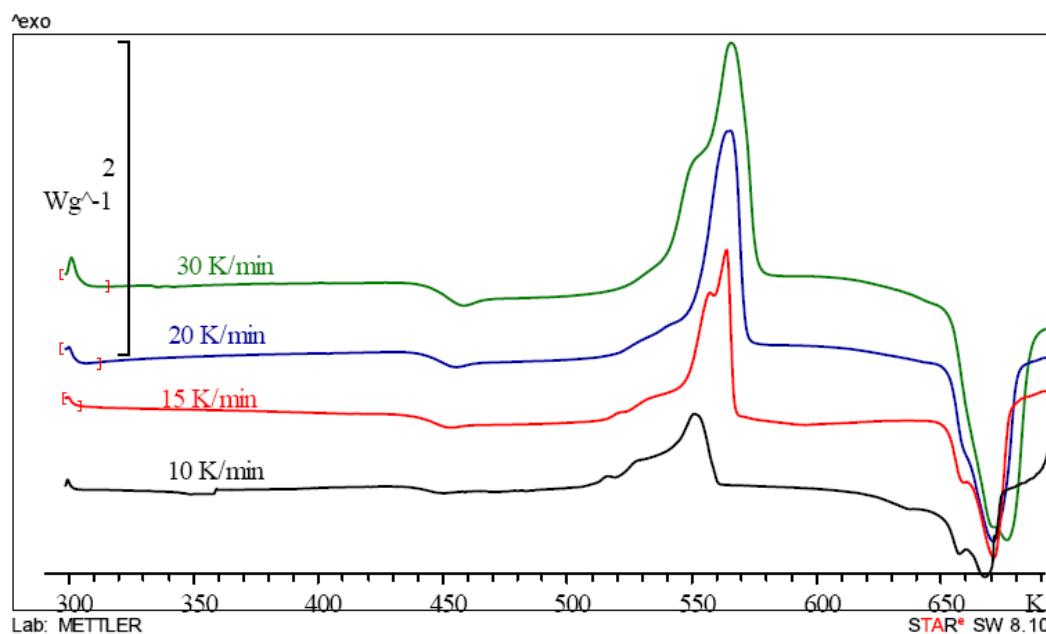
*Slika 14: DSC Mettler Toledo 822 uređaj putem kog je izvršeno merenje
(credits by <https://www.mt.com>)*

Merenja su realizovana tako što su uzorci mase oko 10 mg stavljeni u aluminijumske penove zapremine $40\text{ }\mu\text{l}$ i potom vršilo snimanje za četiri različite brzine zagrevanja. Protok azota tokom merenja iznosio je 50 ml min^{-1} . Odabir uzorka je bio takav da su birani uzorci sa barem jednom ravnom površinom kako bi se ostvario dobar kontakt sa dnom pena, i preko njega sa keramičkim senzorom uređaja.

Ovde treba napomenuti da je DSC tehnika jedna od najčešće korišćenih tehnika za termičku analizu procesa kod raznih klasa materijala, kako zbog svoje jednostavnosti, tako i zbog male potrebne količine uzorka i gotovo nikakve preparacije. Tehnika prati topotni tok do uzorka pri promeni njegove temperature u kontrolisanim uslovima. Korišćeni tip DCS uređaja

sadrži jedan senzor sa pozicijama za uzorak i referentnu supstancu (prazan pen u ovim merenjima). Senzor se nalazi u peći čija se temperatura može menjati na željeni način. Kako se temperatura menja javlja se razlika temperatura na mestu između reference i uzorka usled razlika u topotnim kapacitetima i ta razlika se preračunava na osnovu kalibracije u topotu potrebnu da se ostvari nulta razlika temperatura. Odvijanjem nekog procesa u uzorku dolazi do dodatnog oslobođanja/apsorpcije topote što uslovljava dodatne razlike u temperaturi koje se opet prebacuju u odgovarajuće topotne tokove. Ovaj tip DSC uređaja se najčešće koristi u praksi mada mu princip rada više odgovara DTA, nego DSC tehniči.

Na slici 15 su prikazane DSC krive halkogenidnog stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$. Četiri krive odgovaraju brzinama zagrevanja od 10 K min^{-1} , 15 K min^{-1} , 20 K min^{-1} i 30 K min^{-1} . Oznaka \wedge exo na termogramu označava da su egzotermni efekti usmereni naviše.



Slika 15: DSC krive stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ za različite brzine zagrevanja

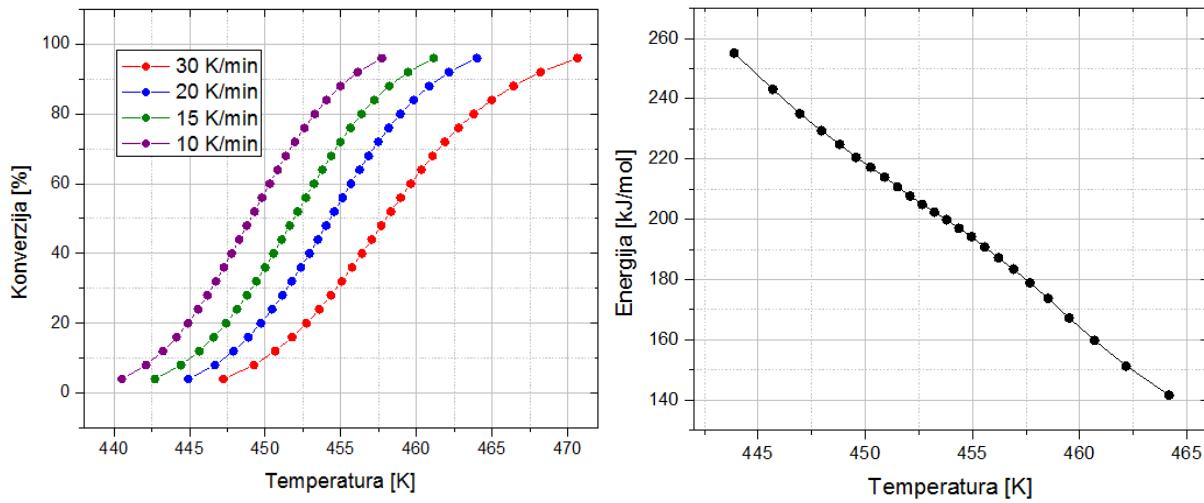
Na termogramu je moguće primetiti endotermni pik na temperaturi od oko $T = 450\text{ K}$, pa egzotermni pik na oko $T = 560\text{ K}$ i, na kraju, još jedan endotermni pik na oko $T = 670\text{ K}$. Prvi endotermni pik odgovara utrošku energije tokom razmekšavanja stakla. Sa porastom temperature, materijal prelazi iz staklenog u viskozno - plastično stanje okarakterisano većom pokretljivošću molekula. Daljim porastom temperature dolazi do prelaska strukturnih jedinica iz neuređenog u uređeno stanje i oslobođanja energije (prelaz iz stanja više energije u stanje sa minimumom energije), što se registruje kao topotni tok iz uzorka, odnosno egzotermni pik. Ovom egzoternom piku odgovara proces kristalizacije. Daljim zagrevanjem molekularna pokretljivost sve više raste, i polako dolazi do prelaska formiranih kristalnih centara iz čvrste u

tečnu fazu u kojoj se molekuli slobodno kreću jedni u odnosu na druge. Dešava se proces topljenja, i to se registruje kao utrošak energije, odnosno drugi endotermni pik.

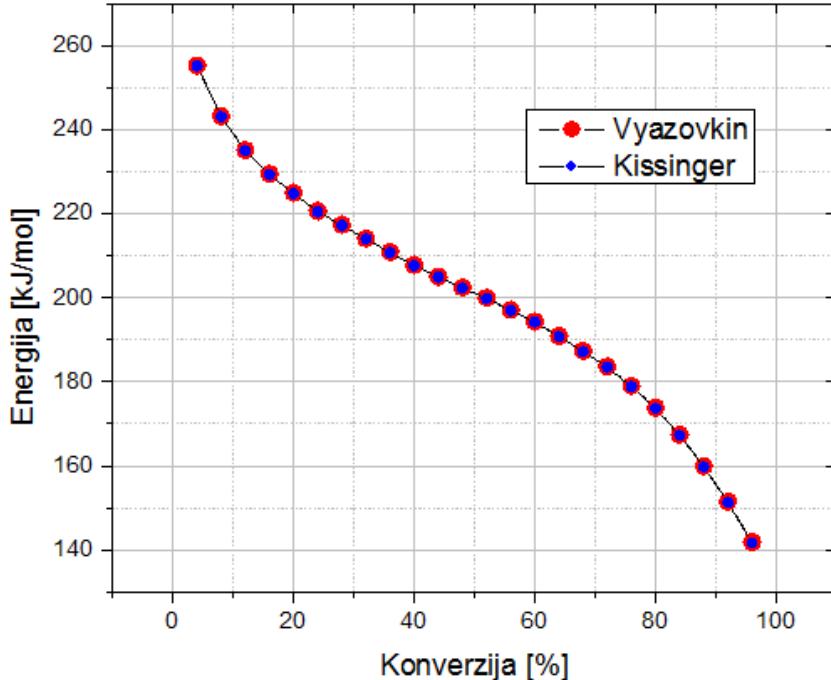
5.1 Razmekšavanje stakla $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

Najpre je izvršena izokonverziona analiza procesa razmekšavanja. Prvi korak u analizi sastojao se u određivanju stepena konverzije u funkciji temperature. Stepen konverzije je određivan načinom ilustrativno prikazanim na slici 9, što ukazuje da je sa samim procesom razmekšavanja analiziran, sa njim gotovo uvek nerazdvojno povezani, efekat pregrevanja, mada u slučaju ovog stakla i primenjivanih brzina zagrevanja ne radi se velikom efektu pregrevanja. Najpre je određena bazna linija (kao prava koja povezuje početak i kraj procesa) u odnosu na koju je sproveden račun. Na slici 16 levo prikazan je stepen konverzije kao funkcija temperature na različitim brzinama zagrevanja β sa kog je moguće očitati T_α za različite vrednosti α .

Aktivaciona energija se računala u programu Wolfram Mathematica na dva načina: pomoću Vyazovkinove linearne izokonverzione metode date relacijom (41) (pri čemu se koristila Gorbacheva aproksimacija (42)), i pomoću Kissingerove linearne izokonverzione metode date izrazom (36). Na slici 16 desno se može videti očekivano opadanje aktivacione energije sa porastom temperature. Zavisnost energije aktivacije od temperature preračunata je iz zavisnosti prikazane na slici 17 tako što je za svaki stepen konverzije uzimana srednja vrednost temperature.



Slika 16: Levo - promena stepena konverzije sa temperaturom za različite β ; desno - opadanje aktivacione energije sa porastom temperature



Slika 17: Promena aktivacione energije sa stepenom konverzije, računata Vyazovkinovom i Kissingerovom metodom

Na slici 17 je prikazana promena aktivacione energije procesa razmekšavanja za stepen konverzije u intervalu od $\alpha = 4\%$ do $\alpha = 96\%$, sa korakom od 4 %. Niže vrednosti od 4 % i više od 96 % se ne uzimaju u razmatranje pri izokonverzionoj analizi zbog značajnih grešaka u određivanju konverzije u repovima pikova. Kao što se to predviđa za većinu tipičnih krivih za stakla, aktivaciona energija opada. Sa slike se može videti da se vrednosti dobijene sa obe korišćene metode dobro slažu (što se može očitati i sa tabele 1). Skoro jednake vrednosti energije ukazuju na to da su obe metode pouzdan način određivanja aktivacione energije razmekšavanja.

Na osnovu promene aktivacione energije u funkciji stepena konverzije bilo je moguće doneti zaključke o dinamici strukturne relaksacije u toku procesa. Kako su aktivacione energije visoke u početku, a radi se o stotinama kJ, što je odlika zajedničkog, kooperativnog kretanja strukturnih jedinica, može se reći da je α relaksacija dominantna u ranim fazama procesa razmekšavanja. Kako se proces dalje odvija, slobodna zapremina raste i preuređivanje strukturnih jedinica postaje sve lakše. Aktivaciona energija se smanjuje skoro dva puta, i to je znak da pred kraj procesa dominira nekooperativno kretanje, odnosno β procesi.

Neizokonverzionim metodama su ranije određene vrednosti energije aktivacije za onset temperaturu razmekšavanja (tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja) i dobijene su vrednosti oko 300 kJ mol^{-1} [11]. Budući da ovako definisanoj temperaturi razmekšavanja odgovara mali stepen transformacije (ona predstavlja sam početak staklo-prelaza) može se zaključiti da se izokonverzione vrednosti dobro slažu sa njima.

Ovo je ujedno i potvrda dobro odabranog postupka za analizu stepena konverzije sa temperaturom odnosno ograničavanja pika staklo - prelaza.

Tabela 1: Vrednosti temperatura za različite β i energija dobijenih na dva različita načina, u intervalu stepena konverzije od 4% do 96%

$\alpha[\%]$	$T_1 [K] (\beta=10 K/min)$	$T_2 [K] (\beta=15 K/min)$	$T_3 [K] (\beta=20 K/min)$	$T_4 [K] (\beta=30 K/min)$	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Vyzovkin)	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Kissinger)
4	440,52	442,71	444,91	447,24	255	255(11)
8	442,12	444,43	446,67	449,25	243	243(9)
12	443,23	445,64	447,9	450,66	235	235(8)
16	444,13	446,59	448,88	451,78	229	229(8)
20	444,89	447,41	449,71	452,73	225	225(8)
24	445,56	448,13	450,46	453,58	221	220(8)
28	446,17	448,8	451,14	454,34	217	217(8)
32	446,74	449,41	451,76	455,06	214	214(8)
36	447,27	449,99	452,36	455,74	211	211(8)
40	447,78	450,55	452,93	456,4	208	208(8)
44	448,28	451,09	453,48	457,04	205	205(8)
48	448,78	451,62	454,03	457,67	202	202(9)
52	449,29	452,15	454,57	458,31	200	200(9)
56	449,79	452,68	455,12	458,96	197	197(9)
60	450,3	453,22	455,67	459,62	194	194(10)
64	450,82	453,78	456,24	460,33	191	191(10)
68	451,36	454,36	456,84	461,07	187	187(11)
72	451,96	454,97	457,48	461,88	184	183(12)
76	452,59	455,64	458,17	462,78	179	179(13)
80	453,28	456,37	458,93	463,79	174	174(14)
84	454,05	457,21	459,81	464,98	167	167(15)
88	454,97	458,2	460,85	466,42	160	160(16)
92	456,12	459,44	462,16	468,22	151	151(17)
96	457,71	461,14	464	470,65	142	142(18)

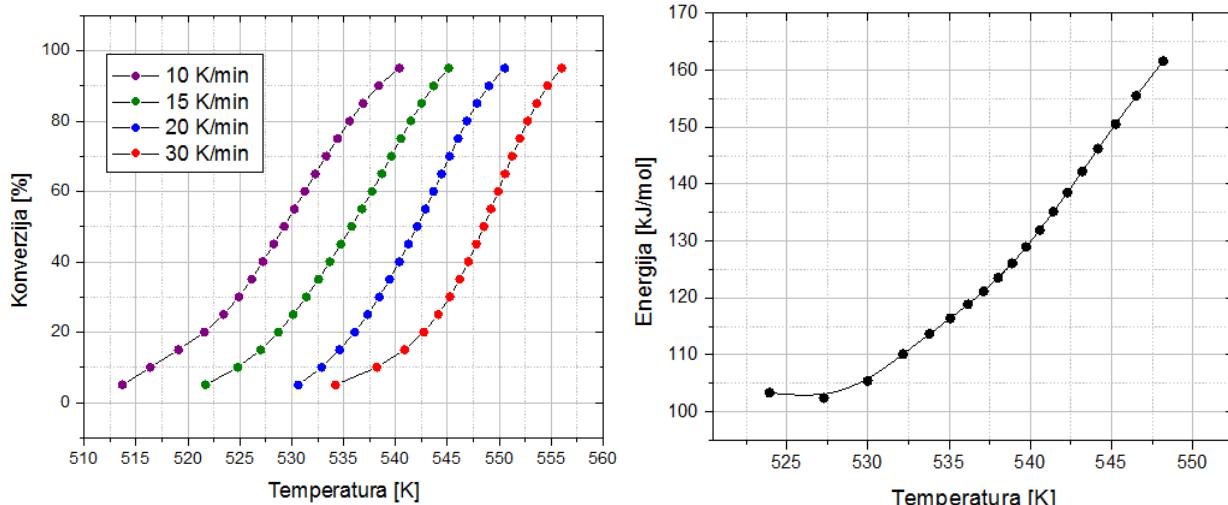
Koristeći podatke koji se moguочitati sa grafika na slikama 16 i 17, za ispitivano halkogenidno staklo se može izračunati parametar varijabilnosti (relacija (48)). Za staklo $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ se dobija $A_e \approx -5.1$ (24) $kJ mol^{-1} K^{-1}$. Na osnovu veze dinamičkog indeksa krhkosti i parametra varijabilnosti (52) moguće je izračunati da dinamička krhkost ovog stakla iznosi $m = 142$ (32). Ovako visoka vrednost nije karakteristična za halkogenidna stakla i ona se ne uklapaju u relaciju (52) koja je savakako dobijena mahom za polimere koji pripadaju klasi značajno krhkih rastopa. Parametar krhkosti se može proceniti iz relacije (51), pri čemu se za energiju aktivacije i temperaturu razmekšavanja mogu odabrati vrednosti sa grafika 16, a koje odgovaraju stepenu konverzije od $\alpha = 0.5$. Na taj način dobija se $m = 23.2$ (10), što ispitivano staklo

svrstava u kategoriju stakala koja ne trpe značajne konfiguracione promene u blizini razmekšavanja, ali se ne mogu smatrati klasom čvrstih rastopa za koje je $m = 16$.

5.2 Kristalizacija strukturnih jedinica u staklu $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$

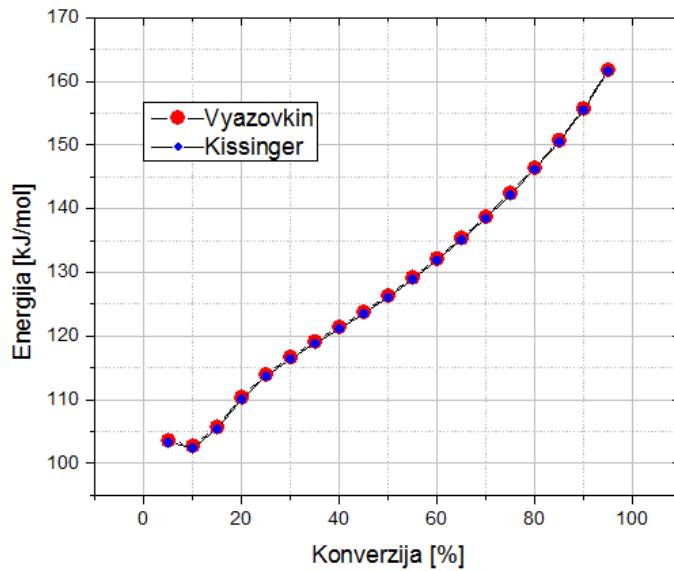
Na osnovu izgleda pika kristalizacije koji se uočava na oko 560 K (odnosno, otpočinje nešto iznad 500K, slika 15), jasno je da je kristalizacija $\text{Sb}_{37}\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ složen proces. Dekonvolucijom pika u Star softwareu dobijena su dva nova pika koja ukazuju na postojanje barem dva procesa u okviru egzoternog efekta na DSC krivama. Radi se o kristalizaciji strukturnih jedinica SbSI (pik na nižoj temperaturi) i Sb_2S_3 (pik na višoj temperaturi) [11, 16, 17]. Na samom početku pika kristalizacije, pri manjim brzinama zagrevanja, uočava se još jedna egzotermna „grba” koja odgovara nekoj trećoj transformaciji. Budući da je reč o malom energetskom efektu i da je uočljiv samo pri malim brzinama zagrevanja ovaj proces nije se uspeo izdvojiti i zasebno analizirati, već je posmatrana u okviru prvog pika. Za mogućnost dekonvolucije neophodno je da pikovi na DSC krivama budu značajno uočljivi, budući da oblik pikova nije dat nekom matematičkom formom, već zavisi od mehanizma kristalizacije.

Dakle, prvi pik koji se u okviru kristalizacije posmatrao je zapravo sačinjen od dva preklopljena pika koja se nisu uspela razdvojiti i odgovara složenom procesu u kojem dominira kristalizacija SbSI. Na slici 18 levo je za prvi pik prikazana promena stepena konverzije kao funkcija temperature u intervalu od 5 % do 95 % sa korakom od 5 % za različite brzine zagrevanja, a na slici 18 desno aktivaciona energija u funkciji temperature.



Slika 18: Levo - promena stepena konverzije sa temperaturom za različite β ;
desno - porast aktivacione energije sa porastom temperature

Na slici 19 prikazana je promena energije aktivacije sa stepenom konverzije. Kao što je to slučaj za razmekšavanje, sa slike 19 i tabele 2 vidi se da se aktivacione energije kristalizacije obračunate Vyazovkinovom i Kissingerovom metodom dobro slažu.



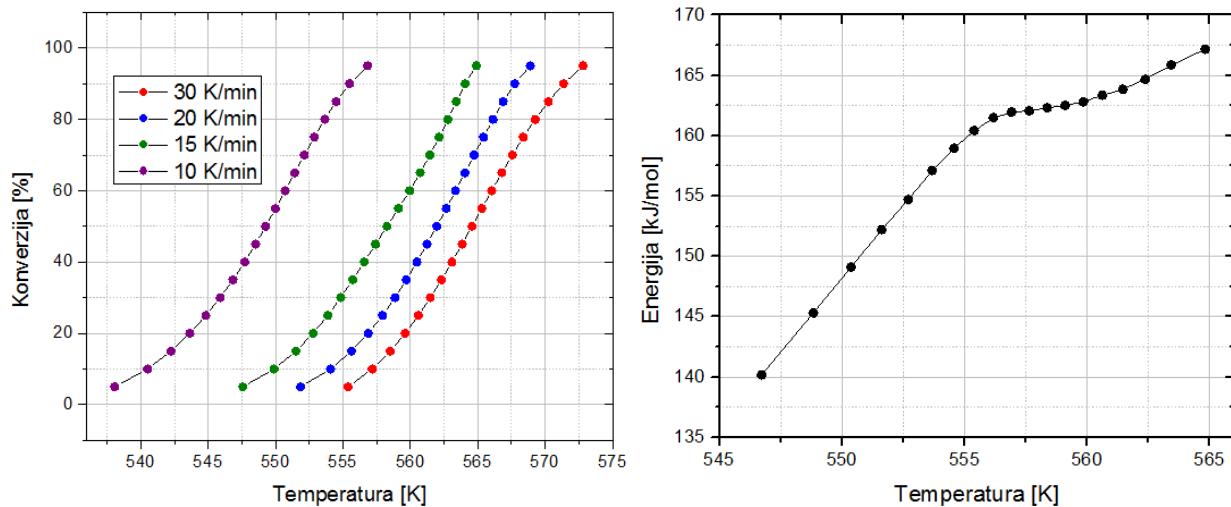
Slika 19: Porast aktivacione energije sa stepenom konverzije

Tabela 2: Vrednosti temperatura za različite β i energija dobijenih na dva različita načina, u intervalu stepena konverzije od 5% do 95%, za prvi pik procesa kristalizacije

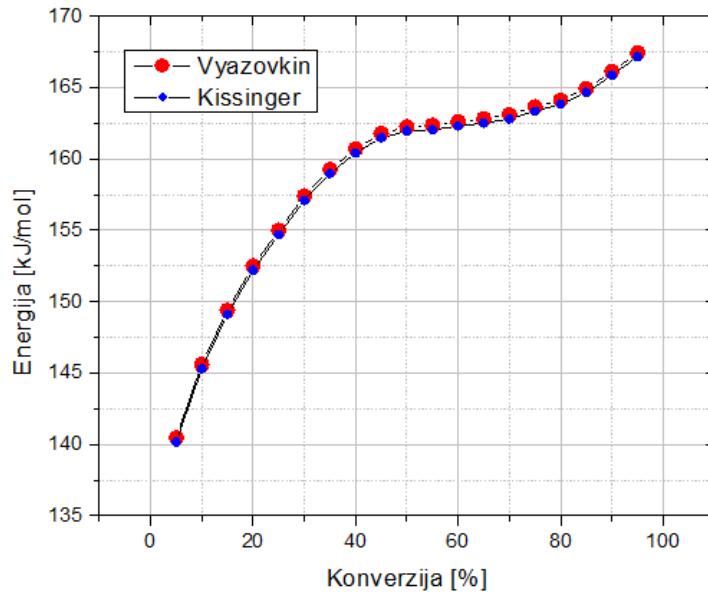
$\alpha[\%]$	$T_1 [K] (\beta=10 K/min)$	$T_2 [K] (\beta=15 K/min)$	$T_3 [K] (\beta=20 K/min)$	$T_4 [K] (\beta=30 K/min)$	$E_a [kJ/mol]$ (Vyazovkin)	$E_a [kJ/mol]$ (Kissinger)
5	513,68	521,69	530,64	534,21	103	103(17)
10	516,39	524,8	532,87	538,2	102	102(11)
15	519,09	527,03	534,61	540,87	105	105(8)
20	521,58	528,73	536,07	542,74	110	110(7)
25	523,45	530,15	537,33	544,12	113	114(7)
30	524,91	531,42	538,44	545,24	116	116(7)
35	526,14	532,58	539,44	546,18	119	119(7)
40	527,23	533,69	540,37	547,02	121	121(6)
45	528,26	534,74	541,25	547,79	123	123(6)
50	529,27	535,76	542,09	548,52	126	126(6)
55	530,27	536,76	542,89	549,21	129	129(6)
60	531,27	537,72	543,67	549,89	132	132(6)
65	532,28	538,67	544,44	550,56	135	135(5)
70	533,32	539,59	545,22	551,25	139	138(5)
75	534,42	540,52	546,03	551,97	142	142(5)
80	535,59	541,48	546,89	552,74	146	146(5)
85	536,88	542,51	547,85	553,61	151	150(6)
90	538,39	543,67	548,99	554,64	156	155(7)
95	540,36	545,13	550,54	556,01	162	162(10)

Primena različitih neizokonverzionih modela pokazala je da se kod ovog stakla kristalizacija strukturne jedinice SbSI odvija kroz zapreminsку nukleaciju i trodimenzionalni rast, ali da se broj centara kristalizacije ne menja značajno u toku eksperimenta [11, 16]. Sa grafika zavisnosti aktivacione energije od stepena konverzije (slika 19) i temperature (slika 18) se može uočiti da je promena E_a u toku procesa kristalizacije značajno veća nego što se to očekivalo s obzirom da se kristalizacija mahom svodi na kristalni rast. Ovo je najverovatnije posledica toga što je proces koji pik predstavlja složen u smislu da sadrži dve transformacije, a nije razdvojen na dva dela. Pojava „grbe” na samom početku prvog pika može protumačiti kao promenu mehanizma kristalizacije ili je ipak reč o nekoj novoj kristalizaciji. Takođe treba napomenuti da se vrednosti energije aktivacije dobijene primenom neizokonverzionih metoda na maksimum pika procesa (oko 130 kJ mol^{-1} [11, 16]) dobro slažu sa vrednostima izokonverzionate analize od 126 kJ mol^{-1} koja odgovara stepenu konverzije od $\alpha = 0.5$, što je približno ispunjeno za sam maksimum pika kristalizacije.

Relevantni grafici za drugi pik kristalizacije su predstavljeni na slikama 20. i 21. Podaci dobijeni Vyazovkinovom i Kissingerovom metodom se dobro slažu i u ovom slučaju (slika 21 i tabela 3).



Slika 20: Levo - promena stepena konverzije sa temperaturom za različite β ;
desno - promena aktivacione energije sa porastom temperature



Slika 21: Promena aktivaciona energija sa stepenom konverzije

Tabela 3: Vrednosti temperatura za različite β i energija dobijenih na dva različita načina, u intervalu stepena konverzije od 5% do 95%, za drugi pik procesa kristalizacije

$\alpha [\%]$	$T_1 [K] (\beta=10 K/min)$	$T_2 [K] (\beta=15 K/min)$	$T_3 [K] (\beta=20 K/min)$	$T_4 [K] (\beta=30 K/min)$	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Vyazovkin)	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Kissinger)
5	538,06	547,56	551,85	555,37	140	140(26)
10	540,49	549,88	554,07	557,17	146	145(29)
15	542,23	551,5	555,63	558,5	149	149(31)
20	543,63	552,78	556,87	559,61	152	152(32)
25	544,82	553,87	557,93	560,59	155	155(33)
30	545,88	554,83	558,85	561,47	157	157(33)
35	546,83	555,72	559,69	562,3	159	159(34)
40	547,7	556,57	560,48	563,08	161	160(34)
45	548,51	557,41	561,23	563,83	162	161(35)
50	549,26	558,26	561,95	564,57	162	162(36)
55	549,98	559,12	562,66	565,3	162	162(36)
60	550,7	559,94	563,35	566,04	163	162(37)
65	551,41	560,72	564,04	566,78	163	162(37)
70	552,13	561,45	564,73	567,56	163	163(37)
75	552,87	562,13	565,42	568,37	164	163(36)
80	553,64	562,78	566,13	569,26	164	164(34)
85	554,49	563,41	566,88	570,24	165	165(31)
90	555,49	564,06	567,74	571,36	166	166(28)
95	556,82	564,89	568,89	572,82	167	167(23)

Na osnovu podataka iz tabele 3 i sa slike 21 se vidi da je promena aktivacione energije mala. Promene su ispod 10 % vrednosti aktivacione energije, posebno ako se vodi računa da su greške pri malim procentima transformacije najveće usled preklapanja sa kristalizacijom SbSI, odnosno usled kvaliteta dekonvolucije, te se može energija aktivacije smatrati približno konstantnom.

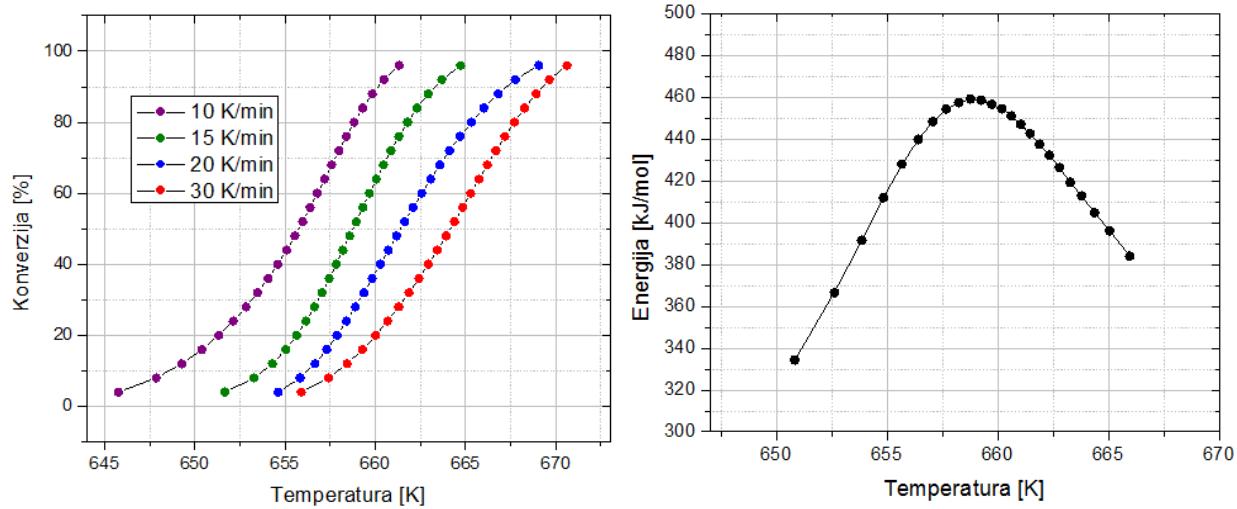
Kako je rečeno, drugom piku odgovara kristalizacija strukturne jedinice Sb_2S_3 . Ranije analize stakala sa antimonom [11, 16] su pokazala da je u ispitivanom staklu i za ovu strukturnu jedinicu zastupljena zapreminska nukleacija sa konstantnim brojem nukleusa i svaka čestica kristala u balku tokom kristalizacije raste trodimenzionalno, dok bi se, u slučaju površinske nukleacije, nukleusi formirali samo na površini i kristal bi rastao jednodimenziono, ka unutrašnjosti stakla. Kako se broj centara nukleacije ne menja značajno, sledi zaključak da se izmerena vidljiva aktivaciona energija odnosi pre svega na energiju kristalnog rasta, a ne nukleaciju. Stoga ni ne treba očekivati značajne promene u aktivacionoj energiji, a što je i detektovano kod drugih halkogenidnih sistema [54].

Činjenica da se energija aktivacije ne menja značajno pretstavlja bitan podatak koji pruža potvrdu opravdanosti primene različitih neizokonverzionih metoda u analizi mehanizma kristalizacije, a koje su zasnovane na pretpostavci da je energija aktivacije konstantna.

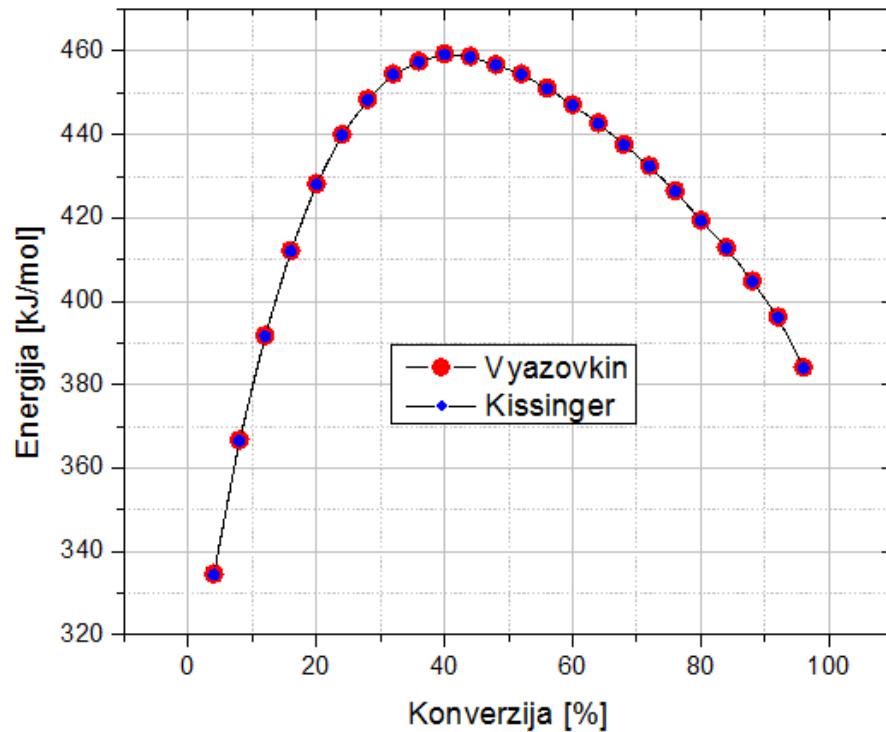
I u ovom slučaju postoji dobro poklapanje u vrednostima aktivacione energije dobijenim neizokonverzionim metodama za pik kristalizacije ($\sim 170 \text{ kJ mol}^{-1}$ [11, 16]) i izokonverzionim metodama $E_{\alpha=0.5} = 162 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.3 Topljenje iskristalisanih strukturnih jedinica u staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$

Termički proces topljenja iskristalisanih strukturnih jedinica stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ se na DSC snimku (slika 15) uočava na temperaturi oko 670 K. Slično, kao što je to situacija kod kristalizacije, i za topljenje se može reći da je složen proces, sastavljen od više transformacija, pri čemu dominira topljenje iskristalisanog SbSI. Izvršena je dekonvolucija i dobila su se dva nova razdvojena pika. Upravo postojanje prvog, manjeg endoternog efekta predstavlja potvrdu da „grba” ispred prvog pika kristalizacije nije slučajna pri malim brzinama zagrevanja već predstavlja zasebnu transformaciju. Za prvi proces grafici zavisnosti stepena konverzije i energije od odgovarajućih veličina, kao i izračunati podaci su predstavljeni na slikama 22 i 23 i tabeli 4.



Slika 22: Levo - promena stepena konverzije sa temperaturom za različite β ; desno - promena aktivacione energije sa porastom temperature



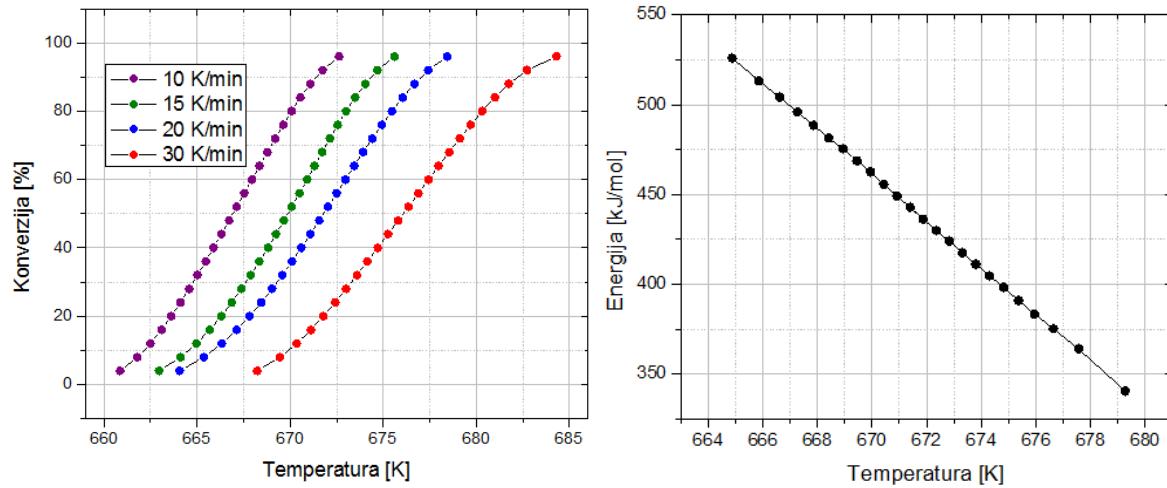
Slika 23: Promena aktivacione energije sa stepenom konverzije

Tabela 4: Vrednosti temperatura za različite β i energija dobijenih na dva različita načina, u intervalu stepena konverzije od 4% do 96%, za prvi pik procesa topljenja

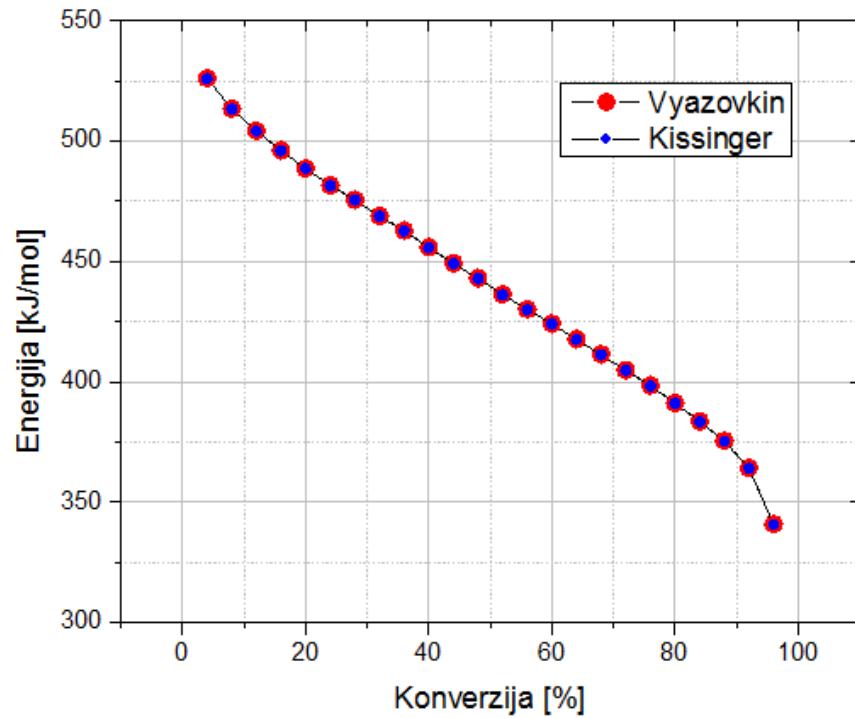
$\alpha[\%]$	$T_1 [K] (\beta=10 K/min)$	$T_2 [K] (\beta=15 K/min)$	$T_3 [K] (\beta=20 K/min)$	$T_4 [K] (\beta=30 K/min)$	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Vyazovkin)	$E_\alpha [kJ/mol]$ (Kissinger)
4	645,77	651,67	654,62	655,9	335	334(77)
8	647,86	653,29	655,84	657,41	367	366(75)
12	649,28	654,3	656,66	658,44	392	392(70)
16	650,4	655,04	657,31	659,29	412	412(62)
20	651,33	655,65	657,88	660,02	428	428(54)
24	652,13	656,16	658,41	660,68	440	440(46)
28	652,84	656,63	658,9	661,3	448	448(38)
32	653,48	657,05	659,37	661,87	454	454(30)
36	654,06	657,45	659,83	662,42	457	457(24)
40	654,6	657,84	660,28	662,94	459	459(19)
44	655,09	658,21	660,73	663,44	459	458(17)
48	655,55	658,58	661,18	663,93	457	457(17)
52	655,98	658,95	661,63	664,39	454	454(18)
56	656,39	659,31	662,1	664,84	451	451(21)
60	656,79	659,68	662,58	665,29	447	447(24)
64	657,19	660,06	663,07	665,75	443	443(27)
68	657,58	660,45	663,58	666,21	438	437(30)
72	657,98	660,87	664,12	666,68	432	432(33)
76	658,4	661,31	664,7	667,18	426	426(36)
80	658,83	661,79	665,33	667,71	419	419(40)
84	659,31	662,32	666,02	668,27	413	413(44)
88	659,84	662,94	666,81	668,91	405	405(49)
92	660,48	663,69	667,76	669,65	396	396(54)
96	661,32	664,73	669,06	670,62	384	384(63)

Neobičajen izgled promene aktivacione energije sa stepenom konverzije na slici 23 je najverovatnije posledica toga što je i ovako izdvojen prvi pik topljenja složenog oblika. Zbog male veličine pika nije bilo moguće izvršiti njegovo dalje razdvajanje na dve komponente i detaljnu analizu procesa. Kao što je već rečeno, ovaj proces je povezan sa malim egzotermnim efektom u okviru kristalizacije SbSI.

Grafici koji opisuju izokonverzionalni tretman drugog procesa povezanog sa topljenjem SbSI iskristalisanog unutar stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$, kao i odgovarajuće izmerene i izračunate vrednosti, su prikazani na slikama 24 i 25, i tabeli 5.



Slika 24: Levo - promena stepena konverzije sa temperaturom za različite β ; desno - opadanje aktivacione energije sa porastom temperature



Slika 25: Promena aktivacione energije sa stepenom konverzije

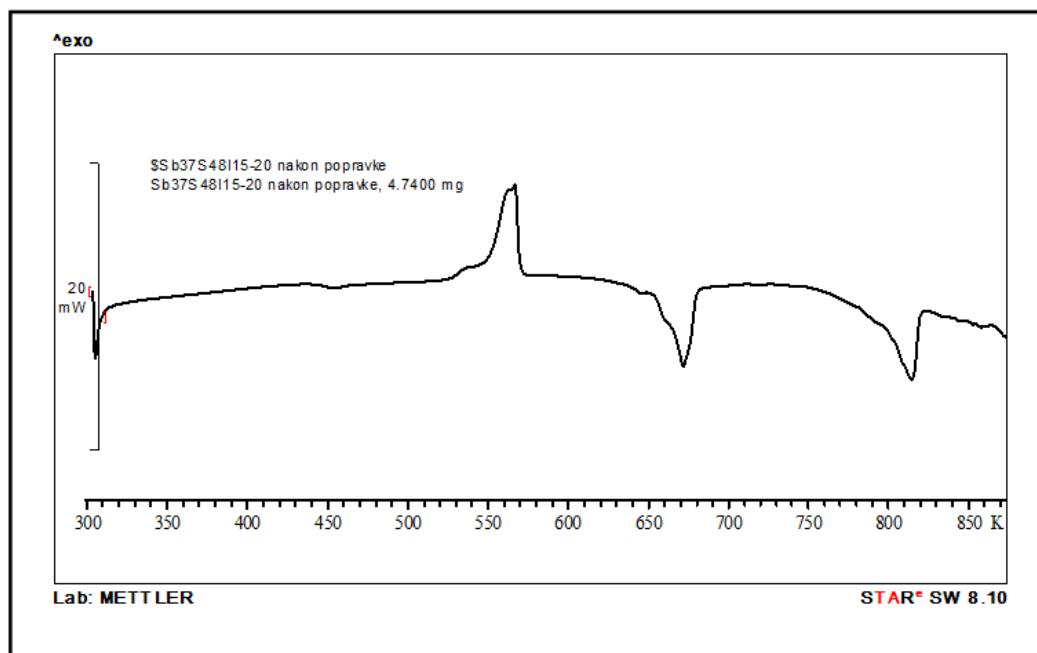
Tabela 5: Vrednosti temperatura za različite β i energija dobijenih na dva različita načina, u intervalu stepena konverzije od 4% do 96%, za drugi pik procesa topljenja

$a[\%]$	$T_1 [K] (\beta=10 K/min)$	$T_2 [K] (\beta=15 K/min)$	$T_3 [K] (\beta=20 K/min)$	$T_4 [K] (\beta=30 K/min)$	$E_a [kJ/mol]$ (Vyzovkin)	$E_a [kJ/mol]$ (Kissinger)
4	660,87	662,96	664,07	668,23	526	526(84)
8	661,8	664,12	665,37	669,45	513	513(68)
12	662,5	664,97	666,33	670,35	504	504(58)
16	663,09	665,68	667,13	671,11	496	496(50)
20	663,62	666,3	667,82	671,79	489	488(45)
24	664,11	666,87	668,45	672,42	482	481(41)
28	664,58	667,39	669,03	673,01	475	475(39)
32	665,03	667,88	669,58	673,59	469	469(37)
36	665,47	668,35	670,1	674,15	463	463(35)
40	665,89	668,81	670,6	674,71	456	456(35)
44	666,31	669,24	671,09	675,26	449	449(34)
48	666,72	669,67	671,56	675,8	443	443(34)
52	667,13	670,09	672,03	676,35	436	436(34)
56	667,54	670,5	672,5	676,89	430	430(35)
60	667,95	670,91	672,97	677,43	424	424(35)
64	668,36	671,31	673,44	677,98	418	417(35)
68	668,78	671,72	673,92	678,54	411	411(35)
72	669,2	672,13	674,41	679,11	405	405(36)
76	669,63	672,55	674,93	679,69	398	398(36)
80	670,08	673	675,47	680,32	391	391(36)
84	670,55	673,49	676,05	680,99	383	383(36)
88	671,09	674,04	676,68	681,75	375	375(36)
92	671,75	674,69	677,42	682,72	364	364(38)
96	672,63	675,61	678,43	684,31	341	341(41)

Izračunate aktivacione energije za drugi pik topljenja pokazuju očekivani, karakteristični pad ovog parametra sa povećanjem temperature odnosno povećanjem stepena konverzije koji je primećen i kod drugih materijala [21], a vrednosti energija izračunate sa obe metode se, kao što je to i do sada bio slučaj, poklapaju. Promene energije aktivacije u toku topljenja iznosile su oko 30 %, ukazujući da je ipak reč o komplikovanom, a ne *single step* procesu kod koga svi reaktanti bivaju pretvoreni u proekte prelaskom iste energetske barijere. Ukoliko se temperatura na kojoj se odvija ovaj proces proceni sa termograma i potom uporedi sa tabličnom temperaturom topljenja strukturne jedinice SbSI od 392 °C (665.15 K) [55], dobija se zadovoljavajuće preklapanje.

Kako se topljenje Sb_2S_3 odvija na značajno višim temperaturama na kojim dolazi do termičke dekompozicije materijala, analiza ovog procesa nije rađena kako bi se peć uređaja i DSC senzori sačuvali od kontaminacije. Tablična temperatura topljenja Sb_2S_3 iznosi 550 °C(823.15 K) [54]. Ipak je urađen jedan kontrolni snimak (slika 26), samo sa jednom brzinom

zagrevanja koji je potvrdio postojanje topljenja strukturnih jedinica SbSI i Sb₂S₃, što je posredno dokaz da su ove komponente i iskristalisale u procesu kristalizacije. Otpočinjanje termičke dekompozicije detektovano je merenjem masa penova sa uzorkom pre i neposredno nakon snimanja.



Slika 26: Kontrolni snimak zagrevanja stakla Sb₃₇S₄₈I₁₅

6. Zaključak

U ovom radu je izvršena izokonverziona analiza kinetike termički indukovanih procesa razmekšavanja, kristalizacije i topljenja iskristalisanih centara halkogenidnog stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$, na bazi merenja diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom.

Aktivaciona energija je računata pomoću Vyazovkinove i Kissingerove izokonverzione integralne linearne metode, za različite stepene transformacije u toku procesa. Pokazano je da obe metode daju biblično iste vrednosti za energiju aktivacije, što govori o tome da se i jednom, i drugom metodom može doći do pouzdanih vrednosti energije i njene promene.

Za razmekšavanje halkogenidnog stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$, kriva zavisnosti aktivacione energije od stepena konverzije je opadajuća i karakterističnog oblika za najveći broj stakala. Promena E_a u toku odvijanja procesa ukazuje da je reč o složenom mehanizmu. Smanjenje aktivacione energije objašnjeno je promenom mehanizma strukturne relaksacije, od α relaksacije za koju su tipične visoke vrednosti aktivacione energije i kooperativno kretanje, prema β relaksaciji i sve slobodnjem (nezavisnjem) kretanju strukturalnih motiva sa nešto nižim vrednostima ovog parametra. Utvrđeni su parametri varijabilnosti i dinamičke krhkosti stakla, i pokazano je da ispitivano staklo spada u relativno čvrsta stakla koja ne ispoljavaju značajne konfiguracione promene u oblasti razmekšavanja.

Kristalizacija u staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ se pokazala težom za analizu, budući da se ispostavilo da se kod ovog stakla pri veoma bliskim temperaturama odigrava kristalizacija barem dve strukturne jedinice, $SbSI$ i Sb_2S_3 . Pri tome uočeno je prisustvo još jedne transformacije na samom početku kristalizacije, ali se ovaj efekat, budući da je energetski mnogo manji i da se uočava samo pri malim brzinama zagrevanja, nije mogao odvojiti od pika kristalizacije strukturne jedinice $SbSI$. DSC tehnika je u ovom slučaju dozvoljavala da se posmatraju dva pika. Dakle, ustanovljeno je da prvi pik dominantno odgovara kristalizaciji $SbSI$ strukturne jedinice, a za drugi pik se utvrdilo da odgovara kristalizaciji strukturne jedinice Sb_2S_3 . Kod Sb_2S_3 detektovana je relativno mala promena energije aktivacije u toku odvijanja procesa, ne veća od 10 %, te se može smatrati da je ona konstantna i vezana je za proces kristalnog rasta. Značajniji porast energije aktivacije u toku procesa kristalizacije $SbSI$ objašnjen je nemogućnošću potpunog izdvajanja samog efekta kristalizacije ove strukturne jedinice.

U temperaturnoj oblasti u kojoj su realizovana DSC merenja uočen je jedan endotermni efekat topljenja složenog oblika iz kojeg je uspešno izdvojen pik koji odgovara topljenju iskristalisane strukturne jedinice $SbSI$ što je i potvrđeno poređenjem temperature topljenja na termogramu sa tabličnim vrednostima. Primena izokonverzionog modela na topljenje $SbSI$ ukazala je na značajnu promenu (pad) u vrednosti energije aktivacije u toku procesa, što je ukazalo da se radi o složenom, a ne single-step mehanizmu. Analiza procesa topljenja strukturne jedinice Sb_2S_3 nije bila moguća, budući da se ona odvija na visokim temperaturama na kojima dolazi do termičke dekompozicije stakla.

7. Literatura

- [1] З. У. Борисова: *Химия стеклообразных полупроводников*, Изд. Ленинградского Университета, Ленинград, (1972)
- [2] Svetlana R. Lukić, Dragoslav M. Petrović, *Složeni amorfni halkogenidi*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno - matematički fakultet, Novi Sad (2001)
- [3] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology, Second Edition*, New York State College of Ceramics at Alfred University School of Engineering, Alfred, NY, USA (2005)
- [4] Mirjana Šiljegović, *Korelacija između sastava i svojstava amorfognog As_2S_3 dopiranog bizmutom*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2015)
- [5] J. C. Schottmiller, D. L. Bowman, C. Wood, *J. Appl. Phys.* 39, 1663 (1968)
- [6] N. Tohge., Y. Yamamoto, T. Minami, M. Tanaka, *J. Appl. Phys. Lett.* 34, 640 (1979)
- [7] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968)
- [8] M. Nardone, M. Simon, I. V. Kaprov, V. G. Kaprov, *Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory*, *J. Appl. Phys.* 112, 071101 (2012)
- [9] Miloš P. Slankamenac, Svetlana R. Lukić - Petrović, Miloš B. Živanov, Kristina Čajko, *Electrical switching behaviour of bulk $Cu_x(As Se_{1.4} I_{0.2})_{100-x}$ glasses: Composition dependence and topological effects*, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Centre for Integrated Microsystems and Components, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia (2012)
- [10] S. Xu, R. P. Wang, Zh. Yang, L. Wang and L. Barry, *Homopolar bands in Se-rich Ge As Se chalcogenide glasses*, *China Physics B*, 255 , 057105 (2016)
- [11] Goran Šrbac, *Karakterizacija termoindukovanih procesa i strukturne jedinice u nekim halkogenidnim staklima*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno - matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad (2013)
- [12] Г. З. Виноградова: *Стеклообразование и фазовы равновесия в халькогенидных системах*, Издательство Наука, Москва (1984)
- [13] И. Д. Туряница, Б. М. Коперлес, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 9 5851 (1973)
- [14] G. R. Šrbac, F. Skuban, S. R. Lukić, D. D. Šrbac, *J. Optoelect. And Adv. Mat.* 9(6) (2007)
- [15] G. Šrbac, Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu (2007)
- [16] G. R. Šrbac, S. R. Lukić - Petrović, D. D. Šrbac, D. M. Petrović, *J. of Non - Cryst. Solids* vol. 358, Issue 8, Pages 1146-1152 (2012)
- [17] Ana F. Kozmidis-Petrović, Goran R. Šrbac, Dragana D. Šrbac, *J. of Non - Cryst. Solids*, vol. 353 br. 18 - 21, Suppl., str. 2014 - 2019 (2007)

- [18] E. R. Shaaban, I. B. T. Tomash, *J. Therm. Anal. Chalorim.* 105(1) 191 (2011)
- [19] N. Mehta, R. S. Tiwari, A. Kumar, *Mater. Res. Bull.*, 41 1664 (2006)
- [20] M. Ghayebloo, M. Rezvani, M. Tavoosi, A. Rahimian, M. Rezazadeh, *The Effect of Antimony on Structural and Optical Properties of Se - Ge Chalcogenide Glasses*, Department of Materials Science and Engineering, University of Tabriz, Iran
- [21] Sergey Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Department of Chemistry, University of Alabama at Birmingham, Birmingham, Alabama, USA (2015)
- [22] Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija (2000)
- [23] K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, India (2002)
- [24] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Wiley, New York (1989)
- [25] G.P. Johari, M. Goldstein, *Viscous liquids and glass transition. II. Secondary relaxation in glasses of rigid molecules*. *J. Chem. Phys.* 53:2372-2388 (1970)
- [26] James J. De Yoreo, Peter G. Velikov, *Principles of Crystal Nucleation and Growth*, Chemistry and Materials Science Directorate, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California 94551 U.S.A., Department of Chemical Engineering, University of Houston, Houston, Texas 77204 U.S.A. (2003)
- [27] S. Vyazovkin, *Isoconversional kinetics*. In: Brown ME, Gallagher PK (eds). *The handbook of thermal analysis & calorimetry, vol 5: recent advances techniques and applications.*, Elsevier, pp 503-538, Amsterdam, (2008)
- [28] J. Turnbull, J. C. Fisher, *Rate of nucleation in condensed systems*. *J. Chem. Phys.* 17:71-73, (1949)
- [29] A. Toda, M. Hikosaka, K. Yamada, *Superheating of the melting kinetics in polymer crystals: a possible nucleation mechanism*. *Polymer* 43:1667–1679 (2002)
- [30] N. Bouras, M. A. Madjoubi, M. Kolli, S. Benterki, M. Hamidouche, *Thermal and mechanical analysis of borosilicate glass*, Laboratoire des matériaux non métalliques, Elsevier, OMP, Université Farhat Abbas, Sétif, Algérie (2009)
- [31] M. D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. M. Antolinos, F. Segovia, A. Vicente, C. Sanz, *Thermal analysis of polymer resin matrix reinforced with e - glass fibers degraded in neutral environment*, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, (46022) Valencia, Spain; AIMPLAS. Parque Tecnológico de Paterna. C/ Gustave Eiffel, 4 Apdo. 51 - 46980
- [32] Anil K. Sircar, *Analysis of elastomer vulcanizate composition by TG - DTG techniques*, Center for basic and applied polymer research, University of Dayton (1991)

- [33] S. Vyazovkin, V. Goryachko, V. Bogdanova, V. Guslev, *Thermolysis kinetics of polypropylene on rapid heating*. *Thermochim Acta* 215:325–328 (1993)
- [34] E. Bonnet, R. L. White, *Species-specific isoconversion effective activation energies derived by thermogravimetry - mass spectrometry*. *Thermochim Acta* 311:81–86 (1998)
- [35] S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*. *Thermochim Acta*, 340/341:53–68 (1999)
- [36] S. Vyazovkin, W. Linert, *False isokinetic relationships found in the nonisothermal decomposition of solids*. *Chem. Phys.* 193:109–118 (1995)
- [37] S. V. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers*. *Macromol. Rapid. Commun.* 27:1515–1532 (2006)
- [38] A. A. Joraid, A. A. Abu-sehly, M. Abu El-oyoun, A. H. Mohamed, *A study of Se - Te - Sn glasses based on advanced kinetics modelling and modulated DSC*, Department of Physics, Taibah University, Madinah, Saudi Arabia. Department of Physics, Assiut University, Assiut, Egypt. Department of Physics, Faculty of Science, Beni-Suef University, Beni-Suef, Egypt (2013)
- [39] A. Pratap, T. Lilly Shanker Rao, K. N. Lad and Heena D. Dhurandhar, *Isoconversional vs model fitting methods - a case study of crystallization kinetics of a Fe - based metallic glass*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 89 2, 399–405, Condensed Matter Physics Laboratory, Applied Physics Department, Faculty of Technology and Engineering, M. S. University of Baroda, Vadodara 390001 India; Narmada College of Science and Commerce, Zadeshwar, Bharuch 392 011, India (2007)
- [40] H. L. Friedman, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. *J. Polym. Sc.i Part C* 6:183–195 (1964)
- [41] Arun Pratap and Ashmi T. Patel, *Crystallization Kinetics of Metallic Glasses*, Condensed Matter Physics Laboratory, Applied Physics Department, Faculty of Technology and Engineering, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Vadodara, India (2012)
- [42] Y. Q. Gao and W. Wang, *J. Non-Cryst.* 87, 129. (1986)
- [43] C. D. Doyle, *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. *J. Appl. Polym. Sci.* 6:639–642 (1962)
- [44] A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, 201 68. (1964)
- [45] C. R. Li and T. B. Tang, *Thermochim. Acta*, 325 43. (1999)
- [46] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of thermally induced reactions in solids*. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* 36:42–45 (1996)
- [47] S. Vyazovkin, *Evaluation of the activation energy of thermally stimulated solid - state reactions under an arbitrary variation of the temperature*. *J. Comput. Chem.* 18:393–402 (1997)
- [48] S. Vyazovkin, *Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy*. *J. Comput. Chem.* 22:178–183 (2001)

- [49] V.M. Gorbachev, *J. Therm. Anal.* 8 349 (1975)
- [50] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzouli, I. Dranca, *Variation in activation energy of the glass transition for polymers of different dynamic fragility*. *Macromol. Chem. Phys.* 207:1126-1130 (2008)
- [51] C. A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*. *Science* 267: 1924 - 1935. (1995)
- [52] D. J. Playek, K. L. Ngai, *Macromol.* 24 1222 (1991)
- [53] S. Vyazovkin, B. Yancey, K. Walker, *Nucleation driven kinetics of poly(ethylene terephthalate) melting*. *Macromol. Chem. Phys.* 214:2562 - 2566 (2013)
- [54] M. Abu El - Oyoun, *Mater. Chem. Phys.* 131, 495 - 506 (2011)
- [55] Editor R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press (1994)

Biografija

Radoš Raonić je rođen 22. novembra 1992. u Somboru. U Somboru je završio osnovnu školu „Avram Mrazović“ i gimnaziju „Veljko Petrović“. Godine 2011. je upisao osnovne studije fizike na Prirodno - matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Fakultet je završio 2016. godine, i po završetku osnovnih studija upisao master studije iz oblasti eksperimentalne fizike kondenzovane materije.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Radoš Raonić

dr Goran Šrbac, docent

Izokonverzionalni model kinetike termički indukovanih procesa u halkogenidnom staklu $Sb_{37}S_{48}I_{15}$
srpski (latinica)

srpski/engleski

Republika Srbija

Vojvodina

2017.

Autorski reprint

Prirodno - matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića
4, Novi Sad
7 poglavlja/ 52 strane/ 55 referenci/ 5 tabela/ 26 slika

Fizika

Fizika kondenzovane materije

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

Biblioteka departmana za fiziku, PMF, Novi Sad

Rad je realizovan u okviru istraživanja vezanih za projekte
MNTR „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala“
(ON171022) iz oblasti osnovnih istraživanja i „Materijali
redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju
svetlosti i konverziju energije“ (III 45020) iz oblasti
integralnih i interdisciplinarnih istraživanja i projekta koji
finansira Vlada Autonomne Pokrajine Vojvodine:

„Osobine i električna svojstva dopiranih amorfnih halkogenidnih materijala i nanostrukturne keramike”

Izvod:

IZ

U ovom radu izvršena je izokonverziona analiza procesa razmekšavanja, kristalizacije i topljenja halkogenidnog stakla $Sb_{37}S_{48}I_{15}$. Procesi su analizirani neizotermnom diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom pri različitim brzinama zagrevanja. Na bazi dobijenih krivih određena je aktivaciona energija i njena promena izokonverzionim pristupom pomoću relacija Vyazovkina i Kissingera. Energija aktivacije se u toku staklo - prelaza menjala u skladu sa sve većom dominacijom nekooperativnog kretanja (β - procesa). Takođe je određen parametar krhkosti, na osnovu kog je staklo svrstano u stakla koja ne trpe značajne konfiguracione promene u blizini razmekšavanja. Izokonverziona analiza pokazala je da energija aktivacije procesa kristalizacije strukturne jedinice Sb_2S_3 ostaje približno konstantna u toku samog procesa. Mala promena aktivacione energije strukturne jedinice Sb_2S_3 ukazuje na postojanje zapreminske nukleacije sa konstantim brojem nukleusa. Analiza procesa topljenja strukturne jedinice SbSI pokazala je da nije reč o single step procesu i da energija opada sa porastom stepena konverzije. Vrednosti aktivacione energije dobijene primenom obe metode pokazale su dobro slaganje.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

12.10.2017.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

član:

član:

dr Svetlana Lukić - Petrović, redovni profesor Prirodno - matematičkog fakulteta u Novom Sadu

dr Goran Štrbac, docent Prirodno - matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor

dr Petar Mali, docent Prirodno - matematičkog fakulteta u Novom Sadu

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

<i>Accession number:</i>	
ANO	
<i>Identification number:</i>	
INO	
<i>Document type:</i>	Monograph publication
DT	
<i>Type of record:</i>	Textual printed material
TR	
<i>Content code:</i>	Final paper
CC	
<i>Author:</i>	Radoš Raonić
AU	
<i>Mentor/comentor:</i>	dr Goran Šrbac, assistant professor
MN	
<i>Title:</i>	Isoconversional model of kinetics of thermally induced processes in chalcogenide glass Sb ₃₇ S ₄₈ I ₁₅
TI	
<i>Language of text:</i>	Serbian (Latin)
LT	
<i>Language of abstract:</i>	English/Serbian
LA	
<i>Country of publication:</i>	Republic of Serbia
CP	
<i>Locality of publication:</i>	Vojvodina
LP	
<i>Publication year:</i>	2017.
PY	
<i>Publisher:</i>	Author's reprint
PU	
<i>Publication place:</i>	Faculty of sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
PP	
<i>Physical description:</i>	7 chapters/ 53 pages/ 55 references/ 5 tables/ 26 pictures
PD	
<i>Scientific field:</i>	Physics
SF	
<i>Scientific discipline:</i>	Physics of condensed matter
SD	
<i>Subject/ key words:</i>	chalcogenide glass, glass transition, crystallization, melting, activation energy, differential scanning calorimetry (DSC)
SKW	
UC	
<i>Holding data:</i>	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
HD	
<i>Note:</i>	This work was supported by the Serbian Ministry, within projects "Physics of amorphous and nanostructural materials" (ON171022) and "Materials of reduced dimensionality for efficient absorption of light and conversion of energy Materials of reduced dimensionality for efficient absorption of light and conversion of energy"
N	

(III45020) and by the Government of the Autonomous Province of Vojvodina within project “Properties and electrical characteristics of doped amorphous chalcogenide materials and nanostructured ceramics”

Abstract:

AB

This paper presents the results of an analysis of the processes of glass transition, crystallization and melting of chalcogenide glass $Sb_{37}S_{48}I_{15}$. Processes were analysed by non-isothermal differential scanning calorimetry at different heating rates. Based on the obtained curves, the activation energy and its changes were determined using isoconversional approach and equations given by Vyazovkin and Kissinger. The change in the activation energy of the glass transition was in accordance with the increasing domination of non-cooperative movements (β -process). The values of the fragility parameter indicate that the $Sb_{37}S_{48}I_{15}$ glass does not exhibit large configuration changes near the glass transition temperature. Isoconversional analysis of crystallization of Sb_2S_3 structural unit has shown that the activation energy remains approximately constant during the process. The slight variation of energy throughout the entire interval of transformation indicates the existence of volume nucleation with constant number of nuclei. Analysis of the melting process of the SbSI structural unit has shown that it is not a single step process and that the energy decreases with the increase in the extent of conversion. The values of activation energy obtained by using the Vyazovkin method are in accordance with those obtained by the Kissinger method.

Accepted by the scientific board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Member:

Member:

12.10.2017.

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

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

dr Petar Mali, assistant professor at Faculty of Sciences in Novi Sad