

Универзитет у Новом Саду Природно-математички факултет Департман за физику



Мастер рад

# Изоконверзиона анализа термички индукованих процеса у стаклима из система Cu-As-Se

*Кандидат:* Стефан Јарић *Ментор:* др Горан Штрбац

Нови Сад Септембар, 2019. Велику захвалност дугујем свом ментору, проф. др Горану Штрпцу, на пружању прилике да се детаљно упознам са темом и облашћу овог рада, на помоћи и пренесеном знању током реализације мастер рада, као и пружању података који су ми били неопходни да се овај рад напише.

Такође, захвалност дугујем и проф. др Светлани Лукић-Петровић, шефу Катедре за експерименталну физику кондензоване материје, због препознавања мојих амбиција и вештина за физику материјала, и због саветовања да своју научну будућност посветим физици материјала.

Не бих даље помињао имена којима би се бескрајно захвалио. Захвалност дугујем свим пријатељима који су ме подржавали током мог студирања.

На крају бих ипак поменуо породицу, која, по њиховим речима, није ни сумњала у моје амбиције и моје успешно досадашње школовање. У то име им се бескрајно захваљујем.

Стефан Јарић

# Садржај

Π	редго	овор		3						
1	Mar	Материјали неуређене структуре - стакла								
	1.1	ленидна стакла	7							
		1.1.1	Добијање халкогенидних стакада	8						
		1.1.2	Особине халкогенилних стакала	9						
		1.1.3	Примена халкогенидних стакада	12						
			r							
<b>2</b>	Tep	ермички индуковани процеси у стаклима								
	2.1	2.1 Термичке особине и термички индуковани процеси у стаклима								
	2.2	Стакл	о-прелаз	15						
		2.2.1	Релаксациони процеси повезани са стакло-прелазом	18						
		2.2.2	Вискозност	19						
	2.3	Крист	ализација растопа	24						
		2.3.1	Нуклеација	26						
		2.3.2	Раст кристала	30						
		2.3.3	Кинетика процеса кристализације у стаклоформирајућим растопима	i 33						
			Кинетика процеса кристализације	34						
3	Изо	воконверзиони молели								
0	3.1	Основ	не поставке	39						
	3.2	Изоко	не посталисти на постали	42						
	3.3	Приме	2на изоконверзионих метода на термички индуковане процесе у ста-							
		клима		46						
		3.3.1	Стакло-прелаз	46						
		3.3.2	Кинетика кристализационих процеса	48						
4	Лиференцијална скенирајућа калориметрија 51									
-	4 1	Врсте	DSC vpeňaja	53						
	1.1	4 1 1	DSC са флуксом топлоте	53						
		4.1.2	DSC са компензацијом снаге	54						
5	Рез	Резултати 56								
0	5 1	$A_{Ha}$ $M_{A}$ $A_{Sa}$ $Se_{a}$								
	5.2	Анали	ва стакло прелаза у систему $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$	70						
n	0.2	1110011	$= a_{\rm A}(102\times3)/100 = x$							
Зa	кљу	чак		78						
Л	Литература									
Биографија										

# Предговор

Термички индуковани процеси су они процеси у материјалима који настају услед промене температуре материјала приликом његовог излагања одређеном температурном програму, узрокујући процесе који се за одређени интервал температура активирају. Термичка индукција процеса рађена је у халкогенидним стаклима из групе арсен-селенида допираних са бакром.

Изконверзиона анализа у овом раду представља одређивање температурне промене енергије активације неког процеса у посматраном материјалу, при чему се она одређује за сваки степен конверзије, који је унапред дефинисан. Степен конверзије представља квантитативну меру дела процеса који се десио, односно завршио. На пример, посматрајући неку хемијску реакцију, одређеног временског трајања, може да се утврди да ће у неком тренутку изреаговати 50 % материје. Тих 50 % представља степен конверзије из једног стања система у друго стање.

Прва глава мастер рада говори о халкогенидним стаклима, најважнијим особинама неуређених система, њиховом добијању и примени.

У другој глави рада описани су термички индуковани процеси чија је карактеризација урађена за систем стакала Cu-As-Se. Описана је физичка основа термичког ширења материјала. Затим је дата теоријска основа стакло-прелаза, као специфичног процеса у стаклима и осталим неуређеним системима, заједно са процесима структурне релаксације и понашања параметра вискозности током овог процеса. Други део ове главе посвећен је кристализацији растопа, као процес који се дешава након стакло-прелаза у експериментима загревања стакала. Ту су описани механизми нуклеације, кристалног раста, као и најважнији теоријски модели кинетике кристализације. Неки од тих теоријских модела су употребљени за анализу и прорачун у овом раду, као што су метода Кисинџера и Мојнихана, како за процес стакло-прелаза, тако и за процес кристализације растопа током загревања.

Трећа глава описује изоконверзиону анализу, њену идеју, прве моделе, као и данашње моделе који се користе у термичкој анализи карактеризације материјала. Неки од тих модела, као што су изконверзиони приступ Кисинџера, изоконверзиони приступ Мојнихана и флексибилни модел Вјазовкина су коришћени у раду како би се анализирала промена енергије активације процеса стакло-прелаза и кристализације у систему Cu-As-Se.

У четвртој глави налази се основа диференцијалне скенирајуће калориметрије, технике која је коришћена за добијање експерименталних података, анализираних у овом раду.

На крају, у петој глави представљени су резултати изконверзионе анализе за посматрани систем, као и њихово упоређивање са досадашњим резултатима који су реализовани на Катедри за експерименталну физику кондензоване материје. Најпре је, за оба термички индукована процеса, дат класични приступ, потом изоконверзиони, а онда су извршена и поменута поређења.

# Глава 1

# Материјали неуређене структуре - стакла

Према унутрашњој структури, која подразумева распоред структурних конституената унутар материјала, материјали у чврстом агрегатном стању се деле на: кристалне (са уређеном унутрашњом структуром) и аморфне (са неуређеном унутрашњом структуром). У материјале чврстог агрегатног стања такође се убрајају и они који имају делимично уређену унутрашњу структуру (квазиуређену структуру).

Елементарни конституент или мотив структуре представља јединицу грађе чврстог тела, односно елементарни вид материје који се "удружује" помоћу хемијске везе и образује макроскопски чврсто тело. То могу да буду атоми, јони, групе атома или молекули. Из основа хемије је познато да се конституенти неке материје повезују помоћу тзв. хемијских веза, која сумарно представља привлачну интеракцију два атома (или јона, молекула). Даље су се са развојем хемије, хемијске везе класификовале према начину на који се оне формирају, тако да је у домену хемије остало да постоје јаке (ковалентна, јонска, метална) и слабе (водонична, ван дер Валсова) хемијске везе. Насупрот, квантна механика је кроз разне теоријске моделе успела да објасни природу хемијских веза, показавши да није било потребе за тражењем сила различите природе, како се мислило пре квантне теорије [1]. Веза између два конституента се остварује преко валентних електрона. Валентни електрони представљају оне електроне који се налазе на последњој непопуњеној енергетској љусци атома. Сваку хемијску везу карактерише смер (усмереност), дужина<sup>1</sup>, валентни угао<sup>2</sup> и јачина<sup>3</sup> [2].

Структурно уређена чврста стања су таква да се њени конституенти удружују помоћу хемијских веза формирајући транслаторно инваријантну структуру, односно структуру која је просторно периодична. Таква форма чврстих материјала се назива кристал. Са аспекта енергије система, за кристале се каже да поседују минимум слободне енергије. Конституенти се постављају у такав положај, посредством привлачних кохезионих сила, који је енергетски најпогоднији, односно у положај који захтева постојање минимума слободне енергије [3].

Неуређени системи су они код којих се јасно уочава одсуство периодичности и транслаторне инваријантности. Такви системи се називају аморфни материјали. Најважнија карактеристика неуређених система је постојање краткодометне уређености [1]. На слици 1.1 се налази схематски приказ уређене и неуређене структуре хипотетичког материјала. Нека је дата произвољна кристална структура - кристална решетка, у чијим се чворовима налази структурни мотив. Произвољни структурни мотив је окружен мотивима исте врсте са одстојањем које је дефинисано периодичним константама решетке и ти мотиви представљају прве суседе или тзв. прву координациону сферу. Следећа

 $<sup>^1 \</sup>ensuremath{\mathrm{Jy}}$ жина хемијске везе представља растојање између центара два мотива који су везани

 $<sup>^2 \</sup>mathrm{Baлентни}$ угао <br/>описује угао између праваца које заузимају везе између мотива

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Јачина хемијске везе је она енергија везе коју је потребно уложити да би се два мотива раздвојила, тј. да се хемијска веза прекине



Слика 1.1: Схематски приказ структуре (а) хипотетичког кристалног материјала A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (б) стакла истог састава [8]

група мотива која се опет налази на положајима дефинисаним константама решетке је за фиксирани мотив друга координациона сфера (други суседи), и тако даље. Код аморфних система фиксирани мотив може да има уређеност у првој координационој сфери, тј. да се први суседи налазе на положајима који могу да генеришу периодичност структуре, али већ наредна координациона сфера садржи мотиве који се налазе на нешто измењеним положајима услед малих одступања у дужини веза и углова између њих, па се смисао транслаторне инваријантности губи. Зато се каже да аморфни материјали имају краткодометно уређење.

Када се посматра дводимензионална пројекција аморфне микроструктуре (слика 1.1 (б)), види се да се неуређеност огледа у томе да су дужине хемијских веза, као и углови између њих неједнаки. Показало се да је услов за формирање овакве структуре доминантно везивање ковалентном везом, која се одликује јаком усмереношћу, краткодометношћу и високим енергијама везе [1, 3]. Ковалентна веза је таква да се на месту везивања налази локализован електронски пар за којег се сматра да је заједнички за оба атома у вези. С обзиром на чињеницу да је први пут виђена код истих атома у везивању у молекул, названа је и молекулском везом. Квантномеханички приступ објашњења ковалентне везе (па и генерално, хемијске везе) се огледа кроз следеће моделе: модел валентие везе<sup>4</sup> (VB, енг. Valence Bond) и модел молекулских орбитала<sup>5</sup> (MO, енг. Molecular Orbital). Да би молекул поседовао минимум слободне енергије, јасно је да ће веза између конституената имати следеће особине: јаку усмереност и велику јачину везе. Ово је последица усвојеног принципа максималног преклапања електронских орбитала валентних електрона, који каже да ће молекул бити у најстабилнијем могућем стању уколико се орбитале валентних електрона два атома максимално преклапају. За хемијске везе важи: што су њихове дужине краће, то је везивна енергија већа [2].

Утврђено је да је за формирање стакла неопходно ковалентно везивање, са малим уделом јонске везе (мањим од 30%). Ковалентне везе се карактеришу великим константама квазиеластичности. Приликом хлађења растопа, атоми који су везани ковалентним везама ће се померати (реорганизовати) уколико постоји велика енергија за то, пошто је у том случају неопходно да се савладају интензивне силе окарактерисане строгом просторном усмереношћу. Стога ће атоми који су везани ковалентним везама већ у растопу

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Модел валентне везе је такав да се полази од Шредингерове једначине у којој фигурише хамилтонијан система два атома који интерагују преко валентних електрона

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Модел молекулских орбитала полази од тога да се веза описује облаком електрона који је заједнички за цео систем - молекул, чија је расподела одређена квадратом одговарајуће таласне функције која се зове молекулска орбитала

тешко да се реорганизују у уређену структуру, јер се топлота (енергија) ослобађа из система довољном брзином да се то не догоди [3]. Смекал [4] (A. Smekal) је утврдио, на основу ранијих резултата и истраживања, да ће стакла да се формирају уколико је присутно мешано везивање, односно присутна је и ковалентна и јонска веза. Конкретно, за оксидна стакла, Стенворт [5] (J.E. Stanworth) је дао поделу оксида према електронегативности катјона у оксиду:

- 1. Градитељи мреже оксиди код којих је веза јонска са уделом близу 50% због велике електронегативности катјона и дају добра стакла;
- Интермедијари оксиди код којих је јонска веза са већим уделом због мање електронегативности катјона и они не могу сами да граде стакласту мрежу, али могу да мењају катјоне из прве групе и
- 3. Модификатори оксиди код којих је везивање јонско са великим процентом због веома мале електронегативности катјона и они никако не могу да граде стакла.



Слика 1.2: Зависност степена јонизације хемијске везе од разлике у електронегативности два јона А и В [9]

Дакле, уколико је у оксиду разлика у електронегативности катјона и анјона (кисеониковог јона) мања, доминираће ковалентна веза (слика 1.2). Винтер [6] (A. Winter) је показао да ће стакло да се формира уколико конституенти имају одређени број валентних p електрона (електрона у p орбиталама); најпогоднији број тих електрона је 4, међутим он може да варира од 2 до 4 по атому. Ове орбитале имају изричиту усмереност, што је својство самих ковалентних веза [7, 8, 9].

У општем случају, када се аморфни материјал добија из растопа процесом хлађења, онда се таква форма назива стакло. Међутим, стакло не мора да се добија само из растопа, иако је оно погодно за добијање масивних тела (енг. bulk), већ то могу да буду методе из течне фазе издвајањем стаклене масе (сол-гел технологије) или из гасовите фазе (методе таложења). Ипак, овим методама се добијају мали узорци или узорци у форми танких слојева и премаза, који се традиционално не називају стаклима [1, 7]. Веома битна карактеристика, поред оне да се стакласто (аморфно) стање добија захваљујући (доминантним) ковалентним повезивањем конституената, јесте да у термодинамичком смислу овакви системи не поседују минимум слободне енергије. Ово је оправдано самим неуређеним системом структурних мотива који би под нормалним околностима фазног прелаза течно-чврсто заузели најпогодније положаје спрам дистрибуције релевантних сила [1, 3, 7]. Пошто се хаотичан распоред мотива запажа код течности (растопа), онда се каже да је стакло залеђена форма течности. Трећа важна особеност свих стакластих (аморфних) материјала јесте одсуство дефинисане прелазне тачке из једне фазе у другу, као што то поседују кристална тела (тачка топљења<sup>6</sup>), већ има специфичан фазни прелаз који се назива стакло-прелаз (енг. glass transition) или процес размекшавања/остакљавања. То је процес у коме долази до постепеног прелаза из кртог у вискозно-пластично, па из вискозно-пластичног у капљично-течно стање, при чему се својства материјала непрекидно мењају [1, 7]. Последња, четврта, карактеристика стакала, која их разликује од кристалних материјала, се огледа у визуелном изгледу прелома. Сваки стакласти материјал поседује шкољкасти прелом [1, 3].

# 1.1 Халкогенидна стакла

Халкогениди су елементи VIA групе периодног система елемената и то су: кисеоник (O), сумпор (S), селен (Se), телур (Te), полонијум (Po) и лабораторијски добијени елемент ливермонијум (Lv), за којег се сматра да има халкогенидна својства. С обзиром на то да кисеоник има доста другачија својства од осталих, он се обично третира као засебан елемент из ове групе, па се тако и стакла добијена из оксида сврставају у засебну групу. Основу разлике кисеоника од осталих халкогенида чини: О је гас на собној температури и он може да се налази као слободан елемент у форми молекула (O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>). Такође, оксидна стакла поседују



Слика 1.3: Елементи који улазе у састав органских полимера (H, C и N), оксидних стакала и халкогенидних стакала [3]

доста другачија оптичка и електронска својства од халкогенидних стакала због широке забрањене зоне, тако да се они не сврставају у халкогенидна стакла [10]. Стакла са Ро и/или Lv нису синтетисана из разлога што је Ро радиоактиван, док је Lv недовољно истражен и изразито нестабилан. На слици 1.3 налази се део периодног система елемената повезан са структурним елементима халкогенидних и оксидних стакала, као и органских полимера.



Слика 1.4: Схематски приказ ланчане структуре растопа Se и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> стакла [7]

На тај начин остају три халкогенидна елемента: S, Se и Te који улазе у састав халкогенидних стакала. Растопи S и Se се састоје од прстенова и ланаца чијом интеракцијом може да се добије аморфна структура, што може да се види са слике 1.4 за растопе Se и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Са друге стране, растопи Te који теже граде аморфну структуру, исто садрже ланчану структуру налик на ону у растопима Se. Халкогенидна стакла ова три елемента чине обично смеше истих са елементима IVA и VA групе периодног система. Бинарни системи могу да буду:  $A^{IV} - B^{VI}$  или  $A^V - B^{VI}$ , затим трокомпонентни:

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Тачка топљења представља температуру при којој долази до фазног прелаза чврсто у течно или обрнуто, када се назива тачком очвршћавања

 $A^{V} - B^{VI} - C^{VII}$ ,  $M - A^{V} - B^{VI}$ , четворокомпонентни:  $M - A^{V} - B^{VI} - C^{VII}$ , или сложенији системи:  $A^{IV} - A^{V} - B_{1}^{VI} - B_{2}^{VI} - C^{VII}$ . Овде је M било који елемент из периодног система; A<sup>IV</sup>: Si, Ge, Pb; A<sup>V</sup>: P, As, Sb; B<sup>VI</sup>: S, Se, Te; C<sup>VII</sup>: Cl, Br, I [3, 7]. Kao и код оксидних стакала, основу аморфие структуре халкогенидних стакала чини већи процентуални удео ковалентие везе између халкогенидних елемената. Наиме, структура растопа S се састоји од прстенова које чини 8 атома S повезаних ковалентним везама; при вишим температурама растопа ти прстенови се трансформищу у ланце који могу да садрже и до  $10^6$  атома. Код растопа Se, ти ланци су нешто краћи (у смислу броја атома), док су код растопа Те они још краћи. Додавањем атома из IVA или VA групе ПСЕ долази до унакрсног повезивања тих ланаца (енг. crosslinking), дајући повезанију структуру. Повезивање ланаца свакако ће да зависи од координационог броја елемената у смеши и он је одређен правилом октета<sup>7</sup>. Тако ће елементи из VA групе имати координациони број 3 (5 валентних електрона), а елементи из IVA групе имати координациони број 4 (4 валентна електрона). Присуство халида (елементи VIIA групе) ће, са друге стране, формирати невезујуће тачке, односно на тим местима ће се завршавати ланци, јер је њихова валентност већа од валентности халкогенидних елемената [7]. Халкогенидни аморфни системи могу да се поделе у неколико група: чисти халкогениди (S, Se, Te), никтоген<sup>8</sup>-халкогениди ((V-VI): As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>Se, Se-Te-Sb, Se-Te-Bi), тетраген<sup>9</sup>халкогениди ((IV-VI): SiSe<sub>2</sub>, GeS<sub>2</sub>; (III-VI): B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, Se-Te-In), метал-халкогениди (MoS<sub>3</sub>, WS<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>) и халоген<sup>10</sup>-халкогениди (As-Se-I, Ge-S-Br, Te-Cl) [10].

## 1.1.1 Добијање халкогенидних стакала

Добијање халкогенидних стакала може да се подели у две групе: добијање балк материјала и добијање танких филмова.

Када је реч о добијању балк материјала веома је важно да се они синтетишу у висококвалитетним кварцним епруветама (ампулама) које без промене својстава могу дуго да се држе на температурама од преко 1200 °C, а такође их карактерише мали коефицијент термичког ширења, чиме се обезбеђује механичка постојаност током загревања и хлађења. Кварцие ампуле се најпре чисте у неколико поступака како би се елиминисала свака врста нечистоће која би могла да наруши структуру и особине халкогенидног стакла (у даљем тексту CVM, енг. Chalcogenide Vitreous Material). Полазни материјали захтевају веома висок степен чистоће, чак на четврту децималу (односно 99.9999% удела полазног елемента). Према унапред задатом стехиометријском или нестехиометријском саставу стакла, врши се прорачун полазних супстанци, најпре у атомским и масеним процентуалним уделима, а потом се врши одмеравање тих супстанци, према дефинисаној маси крајњег резултата синтезе, на аналитичким теразијама. Синтеза у ампули се врши под вакуумом до притисака  $\sim 10^{-4}$  Ра. Потом се затопљена и вакуумирана ампула са полазним супстанцама смешта у пећ за синтезу која има такве особине да се омогући што ефикаснија синтеза. Обично се процес топљења полазних супстанци врши каскадним загревањем, које подразумева загревање у етапама са одређеним брзинама загревања и одређеним одржавањем на унапред дефинисаној температури. Након растапања и одржавања на максималној температури која одговара температури растопа свих полазних компоненти заједно или вишој, врши се вађење ампуле са растопом из пећи на собну температуру или убацивање у воду (или мешавину воде и леда), као последицу основа добијања аморфних структура (брзо хлађење). У табели 1.1 налази се

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Правило октета или 8 — N правило је правило за одређивање координационог броја елемената који се везују на тај начин што се од броја 8 (максималан број валентних електрона код племенитог гаса) одузме број валентних електрона датог елемента

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Никтогени елементи су елементи VA групе, или по данашњој IUPAC-овој нотацији групе 15

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Тетрагени елементи су они који припадају ША и IVA групи ПСЕ, односно 13. и 14. групи

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Халогени елементи су елементи VIIA, односно 16. групе ПСЕ

преглед температура топљења  $(T_m)$  за одређене елементе и саставе у кристалном стању помоћу којих могу да се добију стакласти материјали [3].

Постоји више метода за добијање танких филмова. Неке од најважнијих метода су: термичко напаравање, флеш (енг. flash) напаравање, спатеровање (енг. sputtering), таложење хемијским напаравањем (CVD, енг. Chemical Vapor Deposition), декомпоновање тињавим пражњењем, ротационо премазивање, таложење помоћу пулсног ласера (PLD, енг. Pulsed Laser Deposition) [10].

елемент	$T_m$ [°C]	састав	$T_m$ [°C]		састав	$T_m$ [°C]	састав	$T_m [^{\circ}C]$
$_{16}\mathrm{S}$	115	$As_2S_5$	300	1	$GeSe_2$	707	$AgAsS_2$	421
$_{34}\mathrm{Se}$	220	$As_2S_3$	310	]	GeTe	725	$AgAsSe_2$	400
$_{52}\mathrm{Te}$	450	$As_2S_2$	320	]	CuS	500**	$\mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_3$	559
$_{33}As$	614*	AsSe	312	]	$Cu_2S$	1130	$Sb_2S_5$	75**
$_{53}I$	114*	$As_2Se_3$	360	]	CuI	605	SbSI	392
$_{26}\mathrm{Fe}$	1538	$As_2Te_3$	360	]	$Cu_2Se$	1113	$\mathrm{Sb}_2\mathrm{Se}_3$	611
$_{29}\mathrm{Cu}$	1085	$AsI_3$	141	]	$Ag_2S$	825	$SbI_3$	170
$_{32}\mathrm{Ge}$	938	$\operatorname{GeS}$	530	]	$Ag_2Se$	890	FeS	1193-1199
$_{47}\mathrm{Ag}$	962	${ m GeS}_2$	$\sim 800$	]	$Ag_7AsSe_6$	360	$\mathrm{FeS}_2$	1177-1188
$_{51}\mathrm{Sb}$	631	GeSe	667	]	$Ag_3AsSe_3$	396	FeSe	965

ТАБЕЛА 1.1: Температуре топљења одређених елемената и једињења у кристалном стању, из чијих растопа могу да се добију стакла [3]

\* - сублимација; \*\* - декомпозиција

## 1.1.2 Особине халкогенидних стакала

Када се погледа спектар елемената који могу да граде халкогенидна стакла, види се да су то елементи који имају чисто или делимично полупроводничка својста (слика 1.3). Из тог разлога и значајних апликативних могућности, карактеризација халкогенидних стакала је веома значајна. Показало се да за аморфне полупроводнике неће важити зонска теорија заснована на расејању Блохових таласа на периодичној решетки јер не постоји дугодометно уређење. Почетком друге половине XX века су дефинисани разни модели који су покушали да објасне електронска стања у аморфним полупроводницима. Андерсон [11] (P.W. Anderson), Мот [12] (N.F. Mott) и Коен [13] (М.Н. Cohen) су показали да у неуређеном систему постоје тзв. расплинута (енг. extended) (делокализована) стања чија се таласна функција простире на област макроскопских димензија и тзв. везана стања чија је таласна функција локализована у областима димензија нешто већим од међуатомских растојања. Та локализована стања продужују валентну и проводну зону на рачун забрањене зоне при чему се образују тзв. репови (енг. tails) густине стања. Напредак у формирању погодног модела за електронска стања у аморфним полупроводницима дали су Коен, Фриче и Овшински - модел CFO [14] (H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky), који дозвољава преклапање репова валентне и проводне зоне, али и увођење процепа по покретљивости (забрањене зоне по покретљивости) јер је откривено да се покретљивост електрона драстично мења у овој области. Дејвис и Мот [15] (Е.А. Davis) су предложили постојање уске зоне локализованих стања око средине процепа по покретљивости са великом густином стања. Та стања потичу од дефеката у структури. Локализована стања која се означавају као репови валентне и проводне зоне се представљају као флуктуациони нивои повезани са нарушавањем уређења дугог домета. Касније су проистекли модели који су се заснивали на теоријама наелектрисаних дефектних центара (незасићене хемијске везе, примесе,...) који су доста добро објашњавали електричну проводљивост у аморфним полупроводницима [1, 10, 16].

Cueros	Тачка	Индекс преламања	Апсорпција		
Систем	размекшавања [°С]	на $\sim 5~\mu{\rm m}$	$3 - 5 \ \mu m$	8 - 14 $\mu m$	
As-S	200	2.4	Сл	Ср	
As-Se	200	2.8	-	Сл	
Ge-S	420	2.3	Сл	J	
Ge-Se	360	2.6	-	J	
Si-P-Te	180	3.4	-	Ср	
Si-Sb-Se	270	3.3	J	J	
Si-Sb-S	280	-	J	J	
Ge-P-Se	420	2.4-2.6	Ср	J	
Ge-P-S	520	2.0-2.3	Сл	J	
Si-As-Te	475	2.9-3.1	-	Ср	
Ge-As-Te	270	3.5	-	-	
Ge-P-Te	380	3.5	-	-	
Ge-As-Se	450	2.9	-	-	
Ge-Sb-Se	325	2.6	-	-	
As-Se-Te	200	2.6-3.1	-	Ср	
As-S-Se-Te	195	2.1-2.9	-	Ср	
Si-Ge-As-Te	325	3.1	-	Ср	

ТАБЕЛА 1.2: Оптичке особине и температура размекшавања неких халкогенидних система у аморфном стању (Ознаке апсорпције: - = нема значајне апсорпције, Сл = слаба апсорпција, Ср = средња апсорпција, Ј = јака апсорпција) [18]

Халкогенидна стакла поседују унутрашњу структуру која представља нешто између структуре оксидних стакала и органских полимера. Оксидна стакла поседују тродимензионалну мрежу, док органски полимери имају структуру једнодимензионих ланаца. Као и код свих осталих аморфних материјала и CVM се карактеришу краткодометном и интермедијарном уређеношћу. Краткодометна уређеност се описује интеракцијама атома који су везани ковалентним везама и укључује прву и делимично другу координациону сферу, док се интермедијарна уређеност описује интеракцијама електронских парова на већим растојањима, Ван дер Валсовим интеракцијама и образују је атоми који се делимично налазе у другој координационој сфери и атоми који се налазе у вишим координационим сферама [17]. Када је реч о везивању различитих атома у стакленим смешама халкогенида неопходно је истицање два модела која дају статистику веза између различитих атома А и В у бинарним системима. Први је наизменична ковалентна мрежа (RCN, енг. Random Covalent Network) код које се у смеши од два различита елемента вероватноћа типа веза А-А, В-В или А-В даје статистичком вероватноћом која се базира на уделу сваког типа атома у смеши. Други модел је хемијски уређена ковалентна веза (COCN, енг. Chemical Ordered Covalent Network) код које ће доминирати везе А-В, док ће хомополарне везе типа А-А и В-В настајати само када постоји одступање од стехиометријског односа смеши [7].

CVM се одликују великим опсезима транспаренције у видљивој, али и IC области спектра. Мала енергија фотона у стандардној IC области је испод енергије која може да изазове пренос електрона из валентне у проводну зону код типичних CVM тако да је област значајне транспаренције (више од 2/3 интензитета упадне светлости) доста широк - од видљивог дела спектра до дубоког IC подручја спектра ( $\lambda > \sim 12000$  nm). Апсорпција упадних фотона јасно постаје већа уколико се смањује таласна дужина истих (повећава се енергија), пошто расте активација електрона из валентне у проводну

Хемиіски састав	Трансмисиона	Индекс преламања		
	област [µm]	на 5 $\mu$ m		
$\mathrm{Si}_{25}\mathrm{As}_{25}\mathrm{Te}_{50}$	2-9	2.93		
$\mathrm{Ge}_{10}\mathrm{As}_{20}\mathrm{Te}_{70}$	2-20	3.55		
$\mathrm{Si}_{15}\mathrm{Ge}_{10}\mathrm{As}_{25}\mathrm{Te}_{50}$	2-12.5	3.06		
$Ge_{30}P_{10}S_{60}$	2-8	2.15		
$\mathrm{Ge}_{40}\mathrm{S}_{60}$	0.9-12	2.30		
$Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$	1-15	2.62		
$Ge_{33}As_{12}Se_{55}$	1-16	2.49		
$As_{50}S_{20}Se_{30}$	1-13	2.53		
$\mathrm{As}_{50}\mathrm{S}_{20}\mathrm{Se}_{20}\mathrm{Te}_{10}$	1-13	2.51		
$As_{35}S_{10}Se_{35}Te_{20}$	1-12	2.70		
$As_{38.7}Se_{61.3}$	1-15	2.79		
$As_8Se_{92}$	1-19	2.48		
$As_{40}S_{60} (As_2Se_3)$	1-11	2.41		
Si	1.2-15	3.42		
Ge	2-23	4.02		

ТАБЕЛА 1.3: Оптичке особине одређених аморфних смеша са халкогенидима [18]

зону, јер је тада енергија упадних фотона приближнија енергији ширине забрањене зоне. Ова граница транспаренције у области краткоталасних дужина се назива ивица оптичке апсорпције и одговара тзв. ширини оптички забрањене зоне. Са друге стране, дуготаласну границу транспаренције чини апсорпција која настаје услед комбинованих и сложених осцилација (вишефононска апсорпција) у групама блиског окружења. Даље повећавање таласних дужина води ка спектру фононске апсорпције као последице одсуства дугодометне уређености. За аморфне полупроводнике, какви су CVM, посебно је интересантно одређивање краткоталасне апсорпционе границе, због оптичких својстава и могућности примене ових материјала [1, 3].

CVM се карактеришу доста високим индексима преламања чије вредности могу да иду и преко 3.5. У табелама 1.2 и 1.3 налазе се оптички параметри: индекс преламања (n), апсорпција и област транспаренције за одређене халкогенидне системе (табела 1.2) и халкогенидна стакла (табела 1.3).

Халкогенидна стакла су углавном високоомска, са опсегом специфичне проводљивости  $10^{-3}$ - $10^{-18} \ \Omega^{-1} m^{-1}$  и оно што је својствено свим полупроводницима јесте да и овде специфична проводљивост расте са температуром експоненцијално. Нпр., у систему Ge-As-S-I специфична проводљивост се мења у интервалу од  $10^{-8}$  до  $10^{-10} \ \Omega^{-1} m^{-1}$ , а за халкогенидна стакла са Си тај интервал је од  $10^{-4}$  до  $10^{-10} \ \Omega^{-1} m^{-1}$ . Стакла у чијем се саставу налази Те имају ниже вредности отпора, тако да су они погодни за експерименте везане за електрична својства. На основу низа експеримената је утврђено да је електрична проводљивост код халкогенидних стакала сопствена<sup>11</sup>, при чему се Фермијев ниво налази у близини средине процепа по покретљивости, померен више ка валентној зони. Електропроводљивост може да буде електронска (*n*) или шупљинска (*p*). *n*-тип проводљивости се уочава код система Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> и Ge-Se-Te, док се *p*-тип проводљивости уочава код нпр. система Cu<sub>x</sub>(AsSe<sub>1.4</sub>I<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub> и Ge<sub>20</sub>As<sub>14</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>52</sub>I<sub>14</sub>. Такође, код халкогенидних стакала је уочена јонска проводљивост, која може да настане убацивањем оксида у њих или код халкогенида алкалних метала. Сама електронска

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Сопствена проводљивост је таква да у одговарајућој температурој области примесе и дефекти у решетки немају удела у електропроводности

(шупљинска) проводљивост халкогенидних аморфних полупроводника настаје као последица снижавања ширине забрањене зоне убацивањем оних елемената који смањују енергију и поларност веза [1, 16, 19].

CVM се одликују високом стабилношћу у воденој пари, не растварају се у киселинама, док су нешто нестабилнији у базама [1].

### 1.1.3 Примена халкогенидних стакала

СVМ допирани са јонима ретких земаља су веома погодни за добро функционисање ласера који раде у режиму IC спектра, као и за влакнаста оптичка појачала, јер сама стакла поседују ниску мултифононску релаксацију (MPR, енг. MultiPhonon Relaxation) за разлику од оксидних стакала. Нпр. стакло  $As_2Se_3$  се користило као масивно тело за јоне ретких земаља као  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , док рецимо системи Ge-Ga-S ипак имају повећану MPR, што је у неким случајевима од практичног значаја. У многим случајевима је откривено да се додавањем алкалних халида појачава интензитет емитоване светлости код влакнастих појачала. Са друге стране, ласери који раде у подручју средњег IC спектра имају важну примену у детекцији гасова, спектроскопији, праћењу хемијских процеса и војсци<sup>12</sup> [20].

Стакла халкогенида представљају добре системе за прављење специјалних влакана, који се користе за FEWS (енг. Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) спектроскопску методу. Поред тога, они се користе за хемијску детекцију и разне еколошке и биомедицинске сврхе. Нпр. смеша типа  $Te_2As_3Se_5$  је веома добра за прављење оваквих влакнастих сензора, не само због добрих физичких особина везаних за спектроскопију, него и због добрих механичких особина. Ови сензори се, дакле, користе у мониторингу разних хемијских реакција као што су ферментација, реакције у микроталасној пећници, полимеризација индустријске смоле, затим у еколошке сврхе, као што су детекција полутаната у води, мониторинг  $CO_2$  и у биомедицинске сврхе, као што су FEWS раних дијагноза, анализа ткива, анализа серума, мониторинг бактеријских биофилмова [21].

Последњих година све већу пажњу CVM материјали привлаче у производњи микроструктурних оптичких влакана (MOFs, енг. Microstructured Optical Fibers). Халкогенидна стакла базирана на S, Se и/или Te поседују IC "прозор" од 0.5 до 1  $\mu$ m и од 8 до 12  $\mu$ m, зависно од састава, као и изразите нелинеарне појаве, што даје велику предност у конверзији таласних дужина, регенерацији података или временском демултиплицирању у телекомуникационим мрежама. Нелинеарност се одржава смањивањем језгра MOF-a [22].

Такође, употреба халкогенидних танких филмова је постала веома значајна у фотозаписивању, односно примени фотоиндукованих измена оптичких параметара халкогенидних танких филмова, као и примени ових форми у виду слојева за преношење шаблона у техникама литографије. У фотолитографији ови материјали се користе за добијање: оптичких решетки коришћењем фотоструктурних измена, система Френелових сочива коришћењем фотоструктурних измена, холографских решетки, фотонских кристала, тракастих таласовода коришћењем фоторастварања сребра, наношаблона коришћењем дифузије сребра индукованог електричним пољем,... [1, 23].

CVM могу да се користе као чврсти електролити, јер рецимо S-стакла за великом концентрацијом  $Li^+$  јона поседују много већу  $Li^+$  проводљивост од оксидних стакала. Такви чврсти електролити улазе у састав батерија које су по агрегатном стању чврсте [24].

 $<sup>^{12}</sup>$ CVM допирани јонима ретких земаља  $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , су веома добри за функционисање ласера који раде у режиму средњег IC спектра, јер ови јони имају 4f-4f прелазе, чије таласне дужине одговарају овом делу спектра као и енергетска стања која су погодна за стварање инверзне популације

# Глава 2

# Термички индуковани процеси у стаклима

# 2.1 Термичке особине и термички индуковани процеси у стаклима

Стакла, односно аморфни материјали су, како је речено, системи са неуређеном структуром и непостојањем минимума слободне (потенцијалне) енергије, што их чини различитим од кристалних структура. Ипак, термичка својства стакала се могу описивати истим параметрима као и код кристала, а најважнији су: термичко ширење (коефицијент термичког ширења), моларни топлотни капацитет и топлотна проводљивост. Поред тога, њихова термичка својства су одређена и облашћу егзистенције стакласте фазе, температурним интервалом размекшавања (остакљавања), температуром размекшавања (остакљавања), тенденцијом ка кристализацији, механизмом термичке декомпозиције [1].

Све термичке особине материјала потичу од термичког кретања конституената, односно мотива решетке или аморфне мреже. С обзиром на то да конституенти стакла не поседују минимум потенцијалне енергије, онда није згодно започињати опис узајамне интеракције честица са минимумом потенцијалне енергије. Довољно је само истаћи да честица која осцилује у односу на другу честицу, поред неке потенцијалне енергије U(r), поседује и кинетичку енергију,  $E_k$ :

$$E = U(r) + E_k \tag{2.1}$$

Износ потенцијалне енергије зависи од међусобне интеракције два конституента, док кинетичка енергија зависи од износа термичке енергије коју у датом тренутку конституент поседује. Што је термичка енергија конституента већа, већа ће бити и кинетичка енергија, као и њена максимална вредност. Квантитативни опис термичке енергије даје температура. У случају да су осцилације хармонијске, тада би потенцијална енергија осцилујућег конституента, U, у односу на конституент који по претпоставци мирује, зависила од међусобног растојања r на следећи начин:

$$U(r) = -U_0 + a_2 x^2, (2.2)$$

где је  $U_0$  вредност потенцијалне енергије коју конституент има у равнотежном положају,  $a_2$  је коефицијент пропорционалности, а x је растојање конституента од равнотежног положаја. То је симетрична парабола, чија симетрала пролази управо кроз равнотежни положај. Средње растојање два конституента би се одржавало са повећањем температуре због симетрије, тако да не би постојало термичко ширење материјала, што није реалан случај. У реалном случају ове осцилације су анхармонијске, а крива зависности U = U(r) је несиметрична, што за последицу има промену средњег растојања конституената са повећавањем температуре. Резултат овога је термичко ширење на макроскопском нивоу. На слици 2.1 приказана је зависност потенцијалне енергије узајамне интеракције два атома од међусобног растојања истих, тако што је један атом фиксиран, а други се помера. Испрекиданом линијом означена је зависност у случају хармонијских осцилација (симетрична парабола), док је пуном линијом означена реална, анхармонијска зависност (асиметрична крива). Приликом међусобне интеракције два атома деловаће одбојна сила у току приближавања једног атома другом ( $r < r_0$ ) и привлачна сила у току удаљавања једног атома од другог ( $r > r_0$ ). Интензитет одбојне силе доста брже расте од пораста интензитета привлачне силе, односно, атом који се креће више времена проводи у области истезања међуатомске везе,  $r > r_0$ , него у области сабијања везе,  $r < r_0$ . Просечно растојање између честица више није исто равнотежном, него је веће од њега и расте са порастом температуре, због тога што тада расте и кинетичка енергија атома који осцилује, па су му самим тим и амплитуде осцилација веће.



Слика 2.1: Крива потенцијалне енергије узајамне интеракције између атома у чврстом телу U(r); испрекидана линија - хармонијске осцилације, пуна линија - анхармонијске осцилације [16]

Да би се описао овај ефекат, уводи се термички коефицијент ширења материјала  $\alpha$ , који може експериментално да се утврди посматрањем линеарне промене димензије материјала са температуром:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\delta l}{\delta T},\tag{2.3}$$

где је  $l_0$  равнотежна дужина. Ипак, термички коефицијент ширења је особина материјала: директно зависи од анхармоничности криве U(r), као и топлотног капацитета материјала, а индиректно је пропорционалан запреминском модулу еластичности<sup>1</sup> [16].

Аморфни, односно стакласти материјали, се одликују изотропношћу величина, тј. одређена величина је једнака у свим правцима. Са тим у вези, термички коефицијент запреминског ширења  $\gamma$  приближно је једнак трострукој вредности термичког коефицијента линеарног ширења ( $\gamma \approx 3\alpha$ ) [1, 16].

Када се материјал термички третира у циљу одређивања понашања карактеристичних величина са температуром онда су разлике између кристалних и некристалних структура готово неприметне. Значајнија разлика се уочава када температура достигне вредност која је специфична за дати систем. Код кристала се на тој температури раскидају хемијске везе уређене структуре и долази до наглог ширења узорка, односно

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Запремински модул еластичности представља квантитативну меру колико је тешко издужити или сабити хемијску везу

повећања запремине. Та температура се назива тачка топљења кристала  $(T_m)$ . Код аморфних материјала је другачија ситуација, јер се одликују неуређеном структуром, чије су карактеристике: неједнаке дужине хемијских веза и углова између њих. Не постоји дискретан (у једној тачки) фазни прелаз, већ долази до постепеног преласка из чврсте у тзв. вискозно-пластичну фазу. Такав постепени прелаз се назива процес размекшавања (остакљавања) или стакло-прелаз [1, 16].

# 2.2 Стакло-прелаз



Слика 2.2: Графици промене термодинамичких величина G(T), H(T), S(T) и  $C_p(T)$  са температуром, који описују фазне прелазе: (а) прве врсте и (б) друге врсте;  $T_m$  је температура топљења (кристализације), док је  $T_{e2}$  температура прелаза из уређеног у неуређено структурно стање [26]

Процесу стакло-прелаза могуће је прићи на више начина. У општем случају, стакло-прелаз је једна од главних карактеристика аморфних материјала. Загревањем одређеног чврстог материјала могуће је да се остваре два процеса:

- 1. директан прелаз из чврстог у течно (или гасовито - сублимација) или
- 2. постепен прелаз из чврстог, преко вискозно-пластичног у капљичнотечно стање.

Други процес је управо карактеристика аморфних материјала, односно материјала који поседују неуређену микроструктуру.

Када се неки систем описује са термодинамичког аспекта, обично се то ради помоћу термодинамичких функција које на универзалан начин могу да опишу све термодинамичке системе. То могу да буду температура (T), запремина (V), притисак (P), унутрашња енергија (U), енталпија (H), ентропија (S), Хелмхолцова слободна енергија (F), Гибсова слободна енергија (G). С обзиром на то да је стакло-прелаз могући фазни прелаз, потребно је да се дефинише којој врсти прелаза он припада [3].

Еренфест (P. Ehrenfest) је дефинисао две врсте фазних прелаза:

- Фазни прелаз прве врсте је онај прелаз код којег је слободна енергија (G), у функцији од неке променљиве стања (V, P, T) континуална, док први извод ове величине од истих ових променљивих садржи прекид;
- Фазни прелаз друге врсте је онај прелаз код којег је функција слободне енергије, као и њен први извод од променљивих датог стања континуалан, док други изводи ове функције по истим тим променљивама садрже прекид [25, 26].

Стакло-прелаз се обично карактерише као прелаз друге врсте јер постоје преломи на функционалним кривама енталпије (H), линеарне димензије (l), електричне проводљивости  $(\sigma)$ , конфигурационе ентропије  $(S_c)$  и вискозности  $(\eta)$ , а скоковите промене се дешавају код термичког коефицијента линеарног ширења ( $\alpha$ ), специфичне топлотне капацитивности ( $c_p$ ) или изотермске стишљивости ( $\kappa_T$ ), а то су други изводи термодинамичке функције G. Међутим, проблем се јавља у самој валидности коришћења термина фазног прелаза друге врсте за стакло-прелаз, јер је стакло неравнотежно стање, које не поседује минимум слободне енергије, тако да заправо постоји прелаз из равнотежног у неравнотежни систем, што се коси за Еренфестовом дефиницијом фазног прелаза [16, 26, 27].

Свакако најважнији параметар који се тиче стакло-прелаза је температура размекшавања T<sub>q</sub>. Због тога што је стакло-прелаз постепен процес, температура размекшавања може да се дефинише на различите начине, зависно од тога који се услов узима приликом одређивања. Најпогодније методе које се користе за термичку индукцију разних процеса, па и стакло-прелаза, jecy DTA (енг. Differential Thermal Analysis) и DSC (енг. Differential Scanning Calorimetry), па се на основу кривих које се добијају помоћу њих одређује температура размекшавања у области у којој се то дешава. DSC криве репрезентују зависност топлотног флукса (протока топлотне енергије у јединици времена) од температуре или времена. Температура размекшавања представља ону температуру изнад које аморфна матрица може да трпи одређене структурне промене, а испод које те промене нису могуће. Исто тако, може да се закључи да ће овакве промене у структури зависити првенствено од кохезивних сила које учествују у стварању аморфне мреже, тако да се параметар  $T_q$  лако повезује са параметрима који веома зависе од јачине кохезивне везе или крутости мреже [16, 28]. Ти параметри могу да буду средњи координациони број [29], енталпија атомизације [30], укупна средња енергија везе [31], ширина забрањене зоне за полупроводничка стакла [29] или средњи број групе [30].



Слика 2.3: DSC крива у области стакло-прелаза, на којој су конструисане различите дефиниције температуре размекшавања [16]

Температура размекшавања се одређује на основу неколико тачака у области размекшавања на DSC дијаграму, што може да се види на слици 2.3:

- 1. Онсет тачка тачка пресека базне линије пре размекшавања и тангенте повучене на мерену криву у тачки превоја.
- 2. Бисектор тачка (STARe тачка на слици 2.3) тачка пресека мерене криве и симетрале угла између базне линије пре и после размекшавања.
- 3. Тачка превоја.
- Ендсет тачка тачка пресека базне линије мерене криве након процеса размекшавања и тангенте повучене кроз превојну тачку мерене криве која одговара енталпији релаксације.
- 5. Ендпоинт тачка тачка пресека базне линије након размекшавања и тангенте повучене на мерену криву у тачки превоја.
- 6. ASTM тачка налази се на средини одсечка тангенте повучене кроз превојну тачку мерене криве између екстраполисаних делова мерене криве пре и након размекшавања. У том случају су растојања од базних линија (б1 и б2 на слици 2.3) пре и после размекшавања једнаки (б1 = б2).
- DIN тачка налази се на мереној кривој и на једнаком вертикалном растојању од екстраполисаних делова мерене криве пре и након размекшавања (растојања в1 и в2 на слици 2.3).
- 8. Ричардсонова тачка тачка која одговара пресеку мерене криве и вертикале постављење тако да важи једнакост површина A + C = B (слика 2.4) [16, 32].

Пошто температура размекшавања није добро дефинисана (као нпр. тачка топљења кристала  $T_m$ ), понекад се користи други параметар, као што је фиктивна температура коју је увео Тул (A.Q. Tool). Она се дефинише као пресечна тачка екстраполисаних кривих течне и стакласте фазе. То би била температура на којој би стакло било у метастабилној равнотежи, ако би се у то стање довело тренутно (слика 2.5) [33, 34, 35, 36]. У прилог томе да  $T_g$  није добро дефинисана иду и зависности  $T_g$  од многих параметара: начин на који се она одређује, брзине хлађења потхлађене течности у



Слика 2.4: Схематски приказ DSC криве и одређивања Ричардсонове тачке [16]

процесу остакљавања (витрификације) [37], брзине загревања у процесу размекшавања [37, 38], физичког старења материјала праћеног опадањем енталпије [39]. Поред овога, излагање материјала различитим спољашњим утицајима (одгревање, осветљавање,...) може да утиче на  $T_g$  [40, 41].



Слика 2.5: Схематски приказ одређивања фиктивне температуре  $T_f$  [33]

### 2.2.1 Релаксациони процеси повезани са стакло-прелазом

Приликом хлађења растопа у циљу стварања стакла до испод температуре  $T_g$  систем ће се наћи у неравнотежном стању, које након неког времена спонтано да прелази у равнотежно [42].

Ковач [43] (A.J. Kovacs) је показао на који начин се мења специфична запремина у току процеса размекшавања/остакљавања дефинисавши параметар  $\delta$ , као параметар одступања запремине од исте у равнотежном стању:  $\delta = (v - v_{\infty})/v_{\infty}$ , где је v специфична запремина у датом тренутку, а  $v_{\infty}$  је специфична запремина у равнотежном стању (бесконачно време). Са слике 2.6 се види да је  $\delta$  веома зависно од коначне температуре експеримента, односно време које је потребно да би се достигла равнотежа ( $\delta = 0$ ) расте, уколико је коначна температура експеримента нижа. Обично када се разматрају структурне релаксације, онда се то односи на кинетику стакло-прелаза.

У току процеса хлађења потхлађеног растопа, конфигурационе промене које изазивају релаксационе процесе постају толико споре са, наравно, опадањем температуре, тако да на одређеној температури (температура  $T_g$ ) он постаје чврст; ако се дефинише неко време посматрања  $t_0$ , онда се каже да ће материјал да се понаша као течност уколико је  $t_0 > \tau_r$ , а уколико је  $t_0 < \tau_r$ , онда се материјал понаша као чврста супстанца (овде је  $\tau_r$  време структурне релаксације) [33].



Слика 2.6: Серија својствених изотерми за поли(винил-ацетат) у downjump експериментима (снижавање температуре са почетне, изнад  $T_g$ , на коначну, испод  $T_g$ ), где је почетна температура  $T_0 = 40$  °C, а крајње су назначене на графику [42, 43]



Слика 2.7: Зависност  $\delta$  од времена у случају асиметријског приступа за поли(винил-ацетат): почетна температура за down-jump је  $T_i = 40$  °C, а за up-jump (подизање температуре са почетне, испод  $T_g$ , на крајњу, изнад  $T_g$ ) је  $T_i = 30$  °C; крајња температура је  $T_f = 35$  °C [42, 43]

Тул [36, 44] је показао да процеси који се дешавају током хлађења, односно загревања материјала који гради стакло неће бити исти (слика 2.7). Разлог је што кретање конституената не зависи само од температуре система, већ и од термодинамичког стања у коме се они налазе (неравнотежно - стакласто, равнотежно - течно). У том случају, приликом процеса хлађења структура је таква да су вредности  $\delta$  позитивне, али се смањују са временом, чиме долази до постепеног пораста процеса, којег је Ковач [43] назвао "ауторетардованим". Са друге стране, приликом загревања, уочава се велика негативна вредност  $\delta$ , која се смањује са временом праћена порастом мобилности конституената. Ово је дало довољан доказ да су процеси структурне релаксације (опоравка) нелинеарни. Са слике 2.7 уочава се очигледна асиметрија у погледу загревања и хлађења система, где се пореде две врсте експеримената - down-jump и up-jump. Следећи експерименталне доказе, настали су разни математички модели који (делимично) решавају проблем структурне релаксације система након стакло-прелаза. У општем случају, у стаклима се уочавају две врсте структурне релаксације:  $\alpha$ -релаксација примарна релаксација, која представља преструктуирања која воде неравнотежном стању и  $\beta$ -релаксација - секундарна релаксација, која представља преструктуирања која задржавају систем у стању термичке равнотеже. Обично  $\alpha$ -релаксација траје до стаклопрелаза (изнад  $T_g$  у процесу остакљавања), а  $\beta$ -релаксација постоји и у стакластом стању [45]. Процеси  $\alpha$ -релаксације се за већину стакластих растопа описују са Колраушовом (R. Kohlrausch) "развученом" експоненцијалном функцијом [46, 47]:

$$\varphi(t) = e^{-\left(\frac{z}{\tau_{\alpha}}\right)^{1-n_{\alpha}}}, \quad 0 \le n_{\alpha} < 1,$$
(2.4)

где је z редуковано време описано са једначином [42]:

$$z = \int_{0}^{t} \frac{\mathrm{d}\xi}{a_{T} a_{T_{F}}} \tag{2.5}$$

 $(a_T$  је температурни изменски фактор, а  $a_{\tau_F}$  је структурни изменски фактор),  $\tau_{\alpha}$  је време релаксације, а  $1 - n_{\alpha} = \beta_{\alpha}$  је Колраушов експонент, који зависи од температуре. Често се ова функција назива и Колрауш-Вилијамс-Вотс, KWW функција (G. Williams, D.C. Watts) [42, 48, 49]. Са друге стране, процеси структурног опоравка, који се везују за процесе испод  $T_g$ , се описују помоћу модела, од којих се најчешће користи Тул [36, 44] - Нарајанасвами [50] - Мојнихан [51] модел. Овај модел се заснива на KWW функцији и Туловој релацији за релаксационо време коју је проширио Нарајанасвами (O.S. Narayanaswami), а тестирао Мојнихан (C.T. Moynihan) [52]:

$$\tau(T, T_F) = A e^{x \frac{\Delta h^*}{RT} + (1-x) \frac{\Delta h^*}{RT_F}},$$
(2.6)

где је A предекспоненцијални фактор, x је нелинеарни параметар,  $\Delta h^*$  је активациона енергија структурне релаксације, R је универзална гасна константа, T је температура, а  $T_F$  је фиктивна температура. Модел је показао добра слагања са експерименталним резултатима код халкогенидних стакала [53, 54, 55].

Сви релаксациони процеси у кондензованој материји се каракатеришу неекспоненцијалношћу и нелинеарношћу [56]. Структурна релаксација, која се овде описује, може да се повеже са енталпијском релаксацијом. У термодинамичком смислу, енталпија је први извод Гибсове слободне енергије по реципрочној вредности температуре, међутим, њена промена током стакло-прелаза је континуална. У том смислу, не говори се о стакло-прелазу као о прелазу прве врсте. Промена енталпије је погодна, јер је она уско повезана са специфичном топлотном капацитивношћу, која опет трпи наглу промену током стакло-прелаза. Веза између ове две величине је:  $C_p = \partial H / \partial T$ , P = const, одакле се види да је специфична топлота други извод Гибсове слободне енергије по температури. Управо се због овога стакло-прелаз доводи у везу са фазним прелазом друге врсте.

## 2.2.2 Вискозност

Стакло је замрзнути неравнотежни систем настао очвршћавањем термодинамички потхлађеног растопа и обично се процес размекшавања са термодинамичког аспекта сматра прекидом ергодичности<sup>2</sup> система [27]. Да би се погодно објаснили процеси који су везани за стакло-прелаз у оба смера (остакљавање-размекшавање) потребно је да се уради карактеризација растопа који формира стакло, тј. да се посматра понашање параметара вискозности током стакло-прелаза.

Познато је да ће стакло лако да се формира уколико је вискозност веома висока у тачки топљења (систем у чврстом стању је кристалне структуре пре топљења) и уколико вискозност расте веома брзо са снижавањем температуре [1, 3, 7]. Вискозност може да се опише са Максвеловом једначином вискозности [1, 57]:

$$\eta = G\tau \tag{2.7}$$

где је G модул смицања [Pa], а  $\tau$  је време релаксације<sup>3</sup>.

Битна карактеристика коефицијента вискозности је његова температурна зависност, која потиче од тога што већа количина термичке енергије условљава брже кретање конституената, па самим тим и њихов мањи међусобни отпор. Често је та зависност Аренијусовог (S.A. Arrhenius) облика [1, 7, 26]:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{kT}},\tag{2.8}$$

где је  $\eta_0$  предекспоненцијални фактор,  $E_{\eta}$  је активациона енергија вискозног тока, k је Болцманова константа<sup>4</sup>, а T је температура и ова једначина важи само за узак интервал температура високовискозних течности [1]. Модификована зависност вискозности од температуре се приказује Фогел-Фалчер-Тамановом (D.H. Vogel, G.S. Fulcher, G. Tammann), VFT једначином [7, 26, 57, 58, 59, 60, 61]:

$$\eta = \eta_0 \mathrm{e}^{\frac{B}{T-T_0}} \tag{2.9}$$

где је *В* константа и  $T_0$  тзв. Фогелова температура [61]. Постоје растопи чија је температурна зависност вискозности готово Аренијусовог типа, а постоје и они растопи чија температурна зависност вискозности доста одступа од Аренијусовог типа. Енџел [7, 61, 62, 63] (С.А. Angell) је, у том смислу, поделио стакла на јака и слаба, односно крхка (енг. *fragile*).

С обзиром на чињеницу да је структурна релаксација уско повезана са вискозношћу стакла, односно вискозношћу вискозно-пластичне и течне фазе материјала на температурама изнад стакло-прелаза, помоћу времена структурне релаксације  $\tau$  (Максвелова једначина), покушало се да се на основу вискозности у домену стакло-прелаза разуме структурна релаксација. У том смислу је фон Олдекоп [64] (W. von Oldekop) први упоређивао зависности логаритма вискозности од редуковане температуре  $T/T_g$  за неколико материјала и утврдио да је на  $T = T_g$  понашање вискозности готово исто за све узорке. Касније, Лафлин и Улман [65] (W.T. Laughlin, D.R. Uhlmann) су упоређивали више група материјала који формирају стакла по истом принципу као и Олдекоп, показавши да је крива зависности различита. Тек Енџел [62, 63, 66] уводи појам "крхкости" материјала који формирају стакла (слика 2.8). Наиме, материјали који формирају стакла, а

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Термодинамичка хипотеза ергодичности сматра да је, током дугих временских интервала, потрошено време система у некој области фазног простора микростања са истим енергијама пропорционално запремини те области, односно да су сва доступна микростања подједнако вероватна током дугог временског интервала; у макроскопским системима временска размера, током које систем може заиста да "искуси" целокупност свог фазног простора, може да буде изузетно велика да термодинамичко стање може да показује неку врсту прекида ергодичности

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>У општем случају, време релаксације представља време потребно систему да се врати из неког пертурбованог стања у почетно, равнотежно стање

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Често се уместо k узима R - универзална гасна константа, у радовима који се везују за стаклопрелаз и физичку хемију, али тада енергија активације има јединице J mol<sup>-1</sup>; насупрот томе, у физици је пракса да се узима Болцманова константа, па се тада енергија активације обрачунава по атому

којима се придружује назив крхк, су они код којих се уочава брза промена логаритма вискозности или релаксационог времена са редукованом инверзном температуром  $T_g/T$ у одређеном домену (близу  $T = T_g$ ). То су материјали који граде неусмерене међуатомске/међумолекулске везе као што су растопи соли, код којих се уочава јонски или ароматични карактер везе. У току стакло прелаза, они показују велике промене специфичне топлотне капацитивности (60-80% [66]). Са друге стране, "јаки" материјали поседују постепену, спору промену логаритма вискозности са редукованом инверзном температуром која је готово линеарног облика (Аренијусова зависност). Такви материјали поседују самоојачавајућу (енг. self-reinforcing) тетраедарску мрежу, која је доста отпорна према структурној деградацији (SiO<sub>2</sub>). При стакло-прелазу, промене специфичне топлотне капацитивности су готово занемарљиве ( $C_p^{\text{течност}}/C_p^{\text{стакло}} \approx 1.1$  [66]).



Слика 2.8: Аренијусово представљање зависности вискозности од температуре:  $\ln(\eta) = f(1/T)$ , с тим што је температура редукована температуром размекшавања  $T_g$  за различите стаклоформирајуће растопе [62]

За опис крхкости уведен је појам индекса нагиба или индекс крхкости, m. Он може да се дефинише на више начина. Један од њих је [67, 68, 69]:

$$m = \frac{\mathrm{d}\log x}{\mathrm{d}\left(\frac{T_g}{T}\right)}, \quad \mathrm{sa} \ T = T_g,$$

$$(2.10)$$

где x може да буде  $\eta$  или  $\tau$ . Уколико  $\tau$  има VFT зависност написану као:

$$\frac{\tau}{\tau_{\infty}} = e^{\frac{DT_0}{T - T_0}},\tag{2.11}$$

где је D, на основу једначине (2.9) очигледно  $B/T_0$ , а  $\tau_{\infty} = 10^{-14}$  s (физички прихватљива вредност; период осцилације квазирешетке) [69], онда је:

$$m = \frac{1}{\ln 10} \frac{DT_0 T_g}{(T_g - T_0)^2}$$
  
=  $0.434 \frac{DT_0 T_g}{(T_g - T_0)^2}.$  (2.12)

Уколико  $\tau$  има Аренијусову зависност, следи да је:

$$m = \frac{1}{\ln 10} \frac{E}{kT_g}$$
$$= 0.434 \frac{E}{kT_g}.$$
(2.13)

Друга дефиниција је [70]:

$$S = \frac{\mathrm{d}\log a_T}{\mathrm{d}\left(\frac{T}{T_g}\right)},\tag{2.14}$$

где је  $a_T$  температурни фактор помераја који се дефинише као однос релаксационих времена на температурама  $T_0$  и  $T_g$ .



Слика 2.9: Такозвана Каузманова зависност  $\Delta S/\Delta S_m$  од  $T/T_m$  за неке растопе који формирају стакла искоришћена да покаже термодинамичку крхкост, као и другачија верзија зависности,  $\Delta S_{T_g}/\Delta S$  од  $T_g/T$ , која представља већу повезаност са кинетичком зависношћу (горе лево) [72]

На основу једначина (2.10) и (2.14) види се да крхкост не мора да се везује само за вискозност, већ је то уопштена релација за промену неке кинетичке величине  $(\eta, \tau, a_T)$ са температуром у T<sub>q</sub>. У том смислу, касније се дошло до сазнања да и термодинамичке величине можда могу да описују крхкост материјала који формирају стакло, тако да је уведен појам "термодинамичке крхкости". Ито и сарадници [71] (К. Ito) су представили следећу зависност (слика 2.9):  $\Delta S(T_q) = f(T_q/T)$ , где је  $\Delta S$  промена (вишак) ентропије током хлађења растопа за три материјала који су типични чврсти, интермедијарни и крхки стакласти материјали. Уочили су сличност са зависношћу која показује крхкост стакла, па су претпоставили да ентропија може такође да дефинише крхкост. Оно што је био проблем, то је да је уочена разлика између кинетичке и термодинамичке крхкости за воду у области близу тачке топљења материјала  $(T_m)$ . Веза између кинетичке и термодинамичке крхкости је доста дискутабилна, посебно из разлога што су је неки аутори уочили [72, 73], док су, пак, други потпуно искључили могућност ове корелације [74]. Применом разних модела долазило се до неких закључака који су могли да дефинишу неку врсту корелације између ове две величине, али и даље изостаје генерална слика о овоме.

У табели 2.1 налази се преглед неких халкогенидних састава који формирају стакла и њихове промене индекса кинетичке крхкости са уделом допираног елемента или брзине загревања. Показано је да код многих материјала видљива активациона енергија енталпијске релаксације,  $\Delta h$ , и калориметријски одређена  $T_g$  могу да се искористе за одређивање тзв. енталпијске крхкости [77] (видети табелу 2.1 за једначину за  $m_{ent}$ ).

ТАБЕЛА 2.1: Индекс крхкости *m* за различита халкогенидна стакла у зависности од удела одређеног допанта (у at.%), као и у зависности од брзине загревања (у K min<sup>-1</sup>) применом DSC анализе

Састав	x	Метод	m	Реф.	
	0		40.89		
$(As_2Se_3)_{100-x}(CdS)_x$	2	$m = \frac{E_a}{RT_a \ln 10}$	39.28	[75]	
	5	- 9 -	36.98		
	0		16.47		
	1	$m = \frac{E_a}{RT_g \ln 10}$	19.13		
See Te Sn	2		21.29	[76]	
$50092 \pm 0.000$	3		22.81		
	4		26.81		
	5		28.13		
Se	-	$\begin{array}{l} m_{ent} = \\ \Delta h^* / RT_g \ln 10 \end{array}$	59.6	[77]	
	10	F	51.7	[77]	
$Te_xSe_{100-x}$	20	$m = \frac{E_a}{RT_g \ln 10}$	47.9		
	30		45.2		
	2		68.3	[77]	
	4		57.0		
Ge-Seloo	6	$m_{ent} = \frac{\Delta h^*}{RT_g \ln 10}$	41.5		
	8		38.1		
	10		33.9		
	15		27.7		
	2	$m_{ent} = \frac{\Delta h^*}{RT_g \ln 10}$	71.3	[77]	
	4		69.8		
$As_xSe_{100}$ x	6		69.6		
x	8		68.2	[]	
	10		54.0		
	15		28.13		
	β				
	5		33.29	[78]	
	10	$m = \frac{E_a}{RT_g \ln 10}$	22.99		
${ m (As_{50}Se_{50})_{90}Ag_{10}}$	20		17.46		
	30		15.23		
	40		13.98		
	5	$m = \frac{E_a}{RT_g \ln 10}$	33.41	[79]	
Sezo Tete Inte	10		23.08		
001010191112	15		19.47		
	20		17.49		

# 2.3 Кристализација растопа

Један од најважнијих параметара, када је реч о формирању стакла, јесте одговарајућа брзина хлађења растопа. Микроскопски неуређен систем - стакло се формира уколико се потхлађени растоп хлади довољном брзином како би се избегла кристализација растопа, односно како би се формирала аморфна структура. У току контролисаног загревања, применом DSC (или DTA) технике, након области стакло-прелаза на кривој уочава се један егзотермни пик (ослобађање топлоте), који означава да је дошло до смањења унутрашње енергије система. Једини физички процес који може да одговара тој појави јесте процес преструктуирања конституената у уређенију структуру (са мањом потенцијалном енергијом од претходне, стакласте структуре), што значи да је на неки начин активирана кристализација. То се јасно уочава и на слици 2.10, где је приказан DSC снимак састава (Se<sub>50</sub>As<sub>50</sub>)<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> за различите вредности атомског удела x: након области стакло-прелаза, појављују се егзотермни пикови, који одговарају процесу кристализације. Овом процесу јасно претходи повећана мобилност конституената због повећане термичке енергије система, па самим тим они као такви имају већу способност да се природно уређују. Међутим, како процес тече у температурно позитивном смеру (ка вишим температурама), овај процес не опстаје дуго, јер термичка енергија убрзо превазилази границу задржавања конституената везама карактеристичним за кристалну структуру - дешава се фазни прелаз топљење, чиме систем коначно прелази у течно стање.

Многи параметри утичу на процесе образовања стакласте структуре и, како је већ речено, циљ је постизање довољне брзине хлађења како би се избегао процес кристализације. Процес кристализације је конкурент процесу формирања аморфне структуре, а под њом се подразумева образовање кристализационих центара (нуклеација) и раст кристалних клица [7, 16].

Тенденција ка формирању стакла и избегавању процеса кристализације може да се опише помоћу тзв. ТТТ дијаграма (енг. *timetemperature-transition*) [7, 61, 80]. На овом дијаграму се одређени део трансформације представља временско-температурном зависношћу. Један од начина дефинисања и тумачења ТТТ дијаграма састоји се у одређивању криве која



Слика 2.10: DSC криве на којима се јасно уочавају езготермни пикови који означавају процес кристализације [78]

дефинише област кристализације, како би се у даљој анализи управо та област избегавала, када је реч о формирању стакла.

Дефинише се запремински удео кристалне фазе у узорку,  $V_x/V$ , где је  $V_x$  запремина кристалне фазе, а V је запремина узорка [7]:

$$\frac{V_x}{V} = 1 - e^{-\int_0^t J_v \left(\int_{t'}^t U d\tau\right) dt'},$$
(2.15)

при чему је  $J_v$  брзина нуклеације по јединици запремине, а U је линеарна брзина кристалног раста. У току хлађења/загревања ове две величине постају временски зависне, поред температурне зависности. Током изотермних услова, горња једначина може да се поједностави помоћу следеће релације (Џонсон-Мел-Аврами једначина, видети поглавље 2.3.3):

$$\frac{V_x}{V} = 1 - e^{-\frac{\pi J_v U^3 t^4}{3}},\tag{2.16}$$

где је t време за које је дати узорак одржаван на датој температури. Уколико су вредности  $J_v$  и U познате, могуће је одређивање времена потребног за формирање одређеног кристалног удела, док је познавањем ових вредности у функцији температуре могуће конструисање криве у простору температура-време, а која се управо назива TTT крива.



Слика 2.11: Приказ TTT криве за растоп SiO<sub>2</sub> при вредности искристалисаног запреминског удела од  $10^{-6}$  [81]

Специфичност криве у T-t простору јесте њен облик "носа" или облик латиничног слова "С", што може да се види на слици 2.11. Такав облик зависи од конкуренције силе која покреће процес кристализације, а која расте са опадањем температуре, и атомске покретљивости, која опада са опадањем температуре [81]. Када температура достигне вредност  $T_m$  (тачка топљења), вредности  $J_v$  и U су једнаке нули, с обзиром на то да тада нема метастабилног стања које би покренуло неки од ова два процеса, док је на температурама изнад  $T_m$  систем у течном стању. У том случају време потребно да се образује одређени удео кристалне фазе тежи бесконачности. Слично, при ниским температурама ( $T \ll T_q$  или  $T_m$ ),  $J_v$  и U поново имају вредности нула, пошто због веома високе вискозности конституенти немају довољну енергију да би се регруписали у смислу кристализације, тако да и тада време потребно за формирање одређеног удела кристалне фазе тежи бесконачности. За анализу ТТТ дијаграма, код технологије стакала, најважнији део TTT криве представља њен врх који одговара температури  $T_n$  и времену t<sub>n</sub>. Обично се за најнижи могући мерљиви удео кристалне фазе узима вредност  $V_x/V = 10^{-6}$  [7, 80, 81], па се ТТТ крива углавном црта за ту вредност, мада се за неке друге потребе могу цртати ТТТ криве са неким већим процентуалним уделима. Критична брзина хлађења, тј. минимална брзина хлађења која обезбеђује формирање стакла може да се добије из коефицијента правца тангенте на ТТТ криву, уз почетне услове:  $T = T_m$  и t = 0 [7, 81]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_c \approx \frac{\Delta T_n}{t_n},$$
(2.17)

где је  $\Delta T_n = T_m - T_n$ ,  $T_n$  је температура врха ТТТ криве, а  $t_n$  је одговарајуће време врха ТТТ криве.

Критеријуми за образовање стакласте структуре на основу TTT дијаграма нису једнозначни, већ зависе од почетних услова који се постављају. У том смислу они представљају само модел за боље разумевање формирања стакла.

# 2.3.1 Нуклеација

По дефиницији, нуклеација је почетни корак образовања нове термодинамичке фазе или нове структуре помоћу самоуређивања или самоорганизовања конституената. Гибс [82] (J.W. Gibbs) је уочио да је за образовање нове фазе неопходан одређени "прекурсор" у виду малих кластера конституената (атома или молекула) у запремини презасићене тренутне фазе (пара, растоп). Он је те кластере, односно нуклеусе (језгра), дефинисао као капљице или мале кристалите, односно мале комплексе атома или молекула који имају исте особине као и фаза која треба да настане.





Нуклеација се дели на процесе хомогене и хетерогене нуклеације. Хомогена нуклеација се дешава спонтано, формирањем нуклеуса у чистом растопу од материјала од којег се формира балк стање. Хетерогена нуклеација настаје уз присуство центара нуклеације, у виду примеса, нечистоћа или деформација. У природи, али и у лабораторијским условима, хомогена нуклеација се готово и не дешава, због присуства страних честица у растопу и зидова суда у ко-

јима се процес одвија. Да би се она покренула, неопходно је да се обезбеде одговарајући услови како би се у растопу формирали бројни центри кристализације, који су склони даљем расту, при чему је потребно савладавање енергетске баријере граничне површине клица-растоп. То се у пракси обезбеђује већом разликом између равнотежне и стварне температуре очвршћавања, односно великим потхлађењем растопа. Код хетерогене нуклеације потребно је савладавање мање енергетске баријере из разлога што страни центри нуклеације већ поседују своју граничну површину. У том смислу, потхлађење потребно за покретање хетерогене нуклеације може да буде знатно ниже од оног које је потребно за реализацију хомогене нуклеације. На слици 2.12 је управо ово и описано: за хомогену нуклеацију је потребно веће потхлађење, како би настале мале кристализационе клице, док је за хетерогену нуклеацију потребно доста мање потхлађење, како би настале доста веће кристализационе клице [3].

Процес нуклеације, како хомогене, тако и хетерогене, може да се посматра из више теоријских углова. Најзначајније теорије нуклеације које се користе за опис проблема су: класична теорија нуклеације (CNT, енг. Classical Nucleation Theory), проширени модификовани модел капљице (EMLD, енг. Extended Modified Liquid Drop), динамичка теорија нуклеације (DNT, енг. Dynamic Nucleation Theory), функционална теорија густине (DFT, енг. Density Functional Theory), површинска теорија дифузије (DIT, енг. Diffuse Interface Theory) [84]. Најопштија и теорија која је прва настала јесте CNT и на основу ње биће приказан процес нуклеације.

Квантитативно, нуклеација се описује са брзином нуклеације, J, која представља број нуклеуса који настане у јединици запремине и јединици времена [3, 7]. Пре него што се започне са квантитативним описом нуклеације, најпре се нуклеус узима као савршена сфера полупречника r. Да би настао нуклеус, конституенти који се удружују у исти треба да савладају две врсте баријера, термодинамичку и кинетичку. Термодинамичка баријера се односи на промену Гибсове слободне енергије у систему када долази до формирања нуклеуса, док кинетичка баријера потиче од захтева за померањем или преуређивањем масе у циљу раста микроструктурно уређене честице. На основу овога, дефинише се брзина хомогене нуклеације у стационарном стању [7, 85, 86, 87]:

$$J = A e^{-\frac{W_c + \Delta G_D}{kT}} \tag{2.18}$$

где је A предекспоненцијални фактор,  $W_c$  је термодинамичка енергетска баријера, док је  $\Delta G_D$  кинетичка енергетска баријера. Постоји неки критични полупречник нуклеуса,  $r_c$ , изнад којег ће он да се одржи и наставиће да расте у процесу раста кристала. Вредност  $W_c$  се односи на рад потребан да се формира један нуклеус полупречника  $r_c$ . Предекспоненцијални фактор зависи од неколико параметара, а Џејмс [86, 87] (P.F. James) је утврдио да је A приближно константно у температурном интервалу у коме се посматра нуклеација, тако да може да се апроксимира са:

$$A = n_v \frac{kT}{h}.$$
(2.19)

Образовање нуклеуса последично изазива промену енергије (термодинамичке баријере) на два начина: образовање кристалне структуре смањиће слободну енергију по јединици запремине, због тога што кристално стање, као уређенија структура, има нижу вредност слободне енергије од растопа и, са друге стране, услед раста граничне површине чврсто-течно, рашће и површинска енергија. Стога је укупна промена енергије, W, дата са:

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma, \qquad (2.20)$$

где је  $\Delta G_v$  промена слободне енергије по јединици запремине, а  $\gamma$  је површинска енергија (енергија по једници површине). Физички смисао W се огледа у следећем (слика 2.13). Члан везан за промену запреминске енергије је негативан, пошто се ослобађа енергија (егзотерман процес), док је члан везан за промену



Слика 2.13: Зависност укупне промене енергије, W, са полупречником клице (нуклеуса), r током процеса нуклеације [83]

површинске енергије позитиван, јер је неопходно улагање енергије на савладавање површинског напона фазе која окружује клице које расту. До стварања нуклеуса долази онда када је тотална промена енергије, W, негативна, тј. када је промена запреминског члана по модулу већа од промене површинског члана. Све док вредност W расте (ово се дешава за мале вредности полупречника клице, r), клица је нестабилна; када вредност W почне да опада, клица постаје стабилна и опстаје као нуклеус. Дакле, постоји нека критична вредност полупречника  $r, r_c$ , при којој вредност W достиже максимум, односно при којој клица прелази из нестабилног у стабилно стање. Њена вредност је:

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}.\tag{2.21}$$

Уврштавајући једначину (2.21) у једначину (2.20), добија се:

$$W_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left(\Delta G_v\right)^2}.\tag{2.22}$$

Гибсова слободна енергија по јединици запремине која се ослободи приликом стварања нуклеуса,  $\Delta G_v$ , може да се израчуна са термодинамичког аспекта. Шмелцер и Абизов [88, 89, 90] (J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov) су показали да та промена зависи како од температуре, тако и од притиска:

$$\Delta G_v = -\int_{T_m}^T \Delta s(T, p_m) \mathrm{d}T + \int_{p_m}^p \Delta v(T, p) \mathrm{d}p, \qquad (2.23)$$

где је  $\Delta s = s_{\text{теч}} - s_{\text{крист}}$  промена специфичне ентропије (промена ентропије по јединици запремине кристалне фазе),  $\Delta v = v_{\text{теч}} - v_{\text{крист}}$  промена специфичне запремине (промена запремине по јединици запремине кристалне фазе), а  $p_m$  је притисак растопа на температури  $T_m$ . Уводећи неке апроксимације и основне дефиниције долази се до следеће релације:

$$\Delta G_v(T,p) \cong \Delta h_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \left[1 - \frac{\Delta C_p^m}{2\Delta s_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)}\right] + p_m \Delta v_m \left(\frac{p}{p_m} - 1\right) \cdot \left[1 - \frac{p_m \Delta \kappa_T^m}{2\Delta v_m \left(\frac{p}{p_m} - 1\right)}\right] \quad (2.24)$$

У једначини (2.24) су следеће ознаке:  $\Delta h_m$  је енталпија топљења (промена енталпије при топљењу) по јединици запремине кристалне фазе на  $T_m$  и  $p_m$ ,  $\Delta C_p^m$  је промена специфичне топлотне капацитивности у тачки  $(T_m, p_m)$ ,  $\Delta s_m$  је ентропија топљења (промена ентропије при топљењу) по јединици запремине обе фазе,  $\Delta v_m$  је специфична запремина топљења (промена запремине по јединици кристалне фазе) и  $\Delta \kappa_T^m$  је промена изотермског коефицијента компресије у тачки  $(T_m, p_m)^5$ .

Са друге стране, специфична површинска енергија може да се израчуна помоћу Стефан-Скапски-Тарнбул (J. Stefan, A.S. Skapski, D. Turnbull) једначине [90, 91, 92, 93]:

$$\gamma(T_m, p_m) = \chi \frac{\Delta h_{mol}(T_m, p_m)}{N_A^{1/3} v_{mol}^{2/3}(T_m, p_m)},$$
(2.25)

где је  $\chi$  параметар фита који је различит за различите системе, а обично узима вредности  $\cong 0.3 - 0.6, \Delta h_{mol}(T_m, p_m)$  моларна топлота топљења (промена топлоте при топљењу) током равнотежне коегзистенције кристалне и течне фазе на планарној површини,  $N_A$  је Авогадров број, а  $v_{mol}(T_m, p_m)$  је моларна запремина кристалне фазе. С обзиром на то да је у овој једначини узета у обзир капиларна апроксимација<sup>6</sup>, за коју се испоставило да је погрешна, онда се ова једначина најпре препише за неравнотежно стање [90]:

$$\gamma(p, T, p_{\alpha}, T_{\alpha}) = \chi \frac{\Delta h_{mol}(p, T, p_{\alpha}, T_{\alpha})}{N_A^{1/3} v_{mol}^{2/3}(p_{\alpha}, T_{\alpha})},$$
(2.26)

при чему се индекс  $\alpha$  односи на кристално стање. Уколико се узме да је  $v_{mol} \cong v_{mol}(T_m, p_m) =$  константа, и  $T_{\alpha} \to T$  и  $p_{\alpha} \to p$ , онда је [89]:

$$\frac{\gamma(T,p)}{\gamma(T_m,p_m)} \cong \frac{T}{T_m} \left[ 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta s_m} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) - \frac{p_m \Delta \alpha_T}{\Delta s_m} \left( \frac{p}{p_m} - 1 \right) \right], \tag{2.27}$$

где је  $\Delta \alpha_T$  разлика у коефицијентима термичког ширења кристалне и течне фазе (позитивна је величина).

 $^{5}$ По дефиницији изотермски коефицијент компресије је:  $\kappa_{T} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Претпостављено је да кристални кластер критичне величине у растопу садржи исту вредност специфичне површинске енергије као и систем кристал-растоп који коегзистира у равнотежи на планарној површини

Кинетичка баријера може да се израчуна помоћу једначине за ефективни коефицијент дифузије [7, 87]:

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-\frac{\Delta G_D}{kT}},\tag{2.28}$$

где је  $D_0 = \frac{kT\lambda^2}{h}$  предекспоненцијални фактор, у коме је  $\lambda$  тзв. дужина скока конституента. Углавном се дифузија повезује са вредношћу вискозности преко Стокс-Ајнштајнове релације:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta},\tag{2.29}$$

где је  $\eta$  коефицијент вискозности. На основу ових релација, вредност кинетичке баријере,  $\Delta G_D$ , је:

$$\Delta G_D = -kT \ln\left(\frac{h}{3\pi\lambda^3\eta}\right),\tag{2.30}$$

па је на основу тога брзина нуклеације:

$$J = \frac{A_c T}{\eta} \mathrm{e}^{-\frac{W_c}{kT}},\tag{2.31}$$

Показало се да се стационарна брзина нуклеације J у потхлађеној течности не достиже одмах на датој температури. Потребно је одређено време да би се достигла стационарна дистрибуција величина кристалних кластера у течности [7, 87]. Прелазна брзина нуклеације J у тренутку t је дата једначином Кашчијева [94] (D. Kashchiev):

$$J'(t) = J\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) e^{-\frac{n^2 \pi^2 \kappa D_k t}{16}}\right),$$
(2.32)

или

$$J^{i}(t) = J\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n} e^{-\frac{n^{2}t}{\tau}}\right),$$
(2.33)

где је  $\tau=\frac{4}{\pi^2\kappa D_k}$ време индуковања стационарног стања, <br/>аnцео број.



Слика 2.14: Зависност односа J'/J од редукованог времена  $t/\tau$  [94]

Број нуклеуса N(t) у времену t је [85, 86, 87, 94]:

$$\frac{N(t)}{J\tau} = \frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{n^2 t}{\tau}}.$$
(2.34)

Асимптота једначине (2.34) има вредност:

$$N_{as}(t) = J\left(t - \frac{\pi^2 \tau}{6}\right) \tag{2.35}$$

и показало се да за вредности  $t > 5\tau$  број нуклеуса прати ову вредност. На слици 2.14 налази се зависност односа J'/J од редукованог времена, да би се показао тренутак преласка из нестационарне у стационарну хомогену нуклеацију.



Слика 2.15: Схематски приказ формирања кристалног нуклеуса на субстрату - хетерогене нуклеације [80]

Сада се посматра хетерогена нуклеација, која је доста чешћи процес, пошто је присуство примеса (центара кристализације) готово неизбежно, када се ради о технологијама стакала. Речено је да је за хетерогену нуклеацију потребно савладавање ниже енергетске баријере. Брзина хетерогене нуклеације,  $J_{het}$ , је дата једначином [85]:

$$J_{het} = n_s \frac{kT}{h} e^{-\frac{W_{het}^* + \Delta G_D}{kT}}, \qquad (2.36)$$

где је  $n_s$  број атома или број јединица течне фазе у контакту са субстратом (примесом) по јединици површине, а  $W_{het}^*$  је термодинамичка енергетска баријера за хетерогену нуклеацију, која износи:

$$\frac{W_{het}^*}{W^*} = f(\theta) = \frac{2 - 3\cos(\theta) + \cos^3(\theta)}{4},$$
(2.37)

при чему је  $\theta$  угао додира између кристалног нуклеуса и примесе (субстрата), како је приказано на слици 2.15, тако да је  $f(\theta) < 1$  за  $0 \le \theta \le \pi$ . Дакле, брзина хетерогене нуклеације по јединици запремине течности зависи од укупне површине катализујућег субстрата по јединици запремине, тј. од дисперзије субстрата у растопу, што укључује дистрибуцију величина честица. Показало се да ће и закривљеност површине утицати на вредности  $W_{het}^*$  [85].

Цејмс [87] и Заното [95, 96] (Е.D. Zanotto) су на основу експерименталних података закључили да ће стакла која имају редуковану температуру размекшавања  $(T_g/T_m)$ вишу од 0.58-0.60 показивати само површинску (већином хетерогену) кристализацију, док она која имају нижу вредност од 0.58-0.60 ће приказивати запреминску (хомогену) кристализацију.

## 2.3.2 Раст кристала

Уколико се формирају кристалне клице у потхлађеном растопу, према теорији нуклеације, вероватноћу за даљи раст имаће само оне клице чији је радијус већи од критичног, тј.  $r > r_c$ , док се оне чији је радијус мањи од критичног ( $r < r_c$ ) растапају и прелазе у растоп [3]. Сам процес раста кристала представља померање конституената из области течне фазе на граничну површину нуклеус (чврсто)-растоп (течно). Као и код процеса нуклеације, и овде могу да се разликују термодинамичка и кинетичка баријера. Термодинамичка баријера се односи на разлику слободних енергија течне фазе и нуклеуса,  $\Delta G_v$ . Кинетичка баријера се односи опет на савладавање површинских сила течности и преласка на граничну површину,  $\Delta G_D$ . Исто тако, конституент може да напусти површину нуклеуса и пређе у течност (растварање/растапање) уколико му је енергија већа од збира  $\Delta G_v + \Delta G_D$ . Стога може да се дефинише брзина кристалног раста, U, обрачунавајући подједнако процесе солидификације и десолидификације (растапања) [80]:

$$U = \lambda \nu \left( e^{-\frac{\Delta G_D}{kT}} - e^{-\frac{\Delta G_v + \Delta G_D}{kT}} \right)$$
$$= \lambda \nu e^{-\frac{\Delta G_D}{kT}} \left( 1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \right), \qquad (2.38)$$

где је  $\lambda$  растојање скока конституента (растојање између два места, обично међуатомско растојање), а  $\nu$  је осцилаторна фреквенција (број "покушаја" конституента да "скочи" са

једног места на друго у јединици времена). Да би се пронашла вредност  $\Delta G_D$ , поново може да се искористи једначина која описује дифузију [7]:

$$D = \frac{kT\lambda^2}{h} e^{-\frac{\Delta G_D}{kT}}$$
(2.39)

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta},\tag{2.40}$$

тако да се добија:

$$U = \frac{kT}{3\pi\lambda^2\eta} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}}\right).$$
(2.41)

Постоје три стандардна модела за кристални раст: SDG (енг. Screw Dislocation Growth), NG (енг. Normal Growth) и 2DG (енг. 2D Surface Nucleation Growth) који се базирају на кинетици површине течност-кристал [97]. Цексон [98] (К.А. Jackson) је увео модел површине течно-чврсто у коме је разматрао промену слободне енергије додавањем конституената. Користећи модел везивања најближих суседа и узимајући у обзир да "пристигли" конституенти насумично формирају неку структуру, он је поставио једначину промене слободне енергије услед додавања конституената у односу на удео x N могућих места на иницијалној равној површини на равнотежној температури  $T_m$ :

$$\frac{\Delta F}{NkT_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \ \exists a \ \alpha = \frac{L\xi}{RT_m},$$
(2.42)

где је L латентна топлота трансформације, R је универзална гасна константа, а  $\xi$  је удео укупне везујуће енергије која веже конституент за остале конституенте у слоју, који је паралелан равној површини и он је увек мањи од 1. Показало се да за вредности  $L_f/RT_m < 2$ , где је  $L_f$  (латентна) топлота топљења по молу (односно, промена енталпије по молу при топљењу), површина чак и најгушће пакованих конституената бива груба на атомској скали, тако да анизотропија раста кристала остаје мала. За такве грубе површине, модел нормалног раста (Вилсон-Френкелов модел) даје следећу релацију [97]:

$$U = \nu \lambda \left( 1 - e^{-\frac{\Delta H_{fv} \Delta T}{kTT_m}} \right), \qquad (2.43)$$

где је  $\Delta H_{fv}$  је топлота топљења по јединици запремине. Наиме, у овој једначини је искоришћена једноставна веза између енталпије (топлота топљења) и термодинамичке баријере [7, 80, 85, 97]:

$$\Delta G_v = \Delta H_{fv} \frac{\Delta T}{T_m}, \quad \Delta T = T_m - T, \qquad (2.44)$$

која се показала као успешна апроксимација за одређивање брзине раста кристала у халкогенидним системима [99]. Са друге стране, за материјале са односом  $L_f/RT_m > 4$  површине гушће пакованих конституената су атомистички глатке, а површине мање густо пакованих конституената су грубе, па се услед тога јавља анизотропија раста; раст на глатком делу може да буде осетљив на дефекте као што је завртањска (хеликоидална) дислокација. Брзина раста на ивицама дислокација је [97]:

$$U = f\nu\lambda \left(1 - e^{-\frac{\Delta H_{fv}\Delta T}{kTT_m}}\right), \qquad (2.45)$$

где је f удео фаворизованих места за раст на површини и апроксимира се са:  $f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m}$ . За глатке површине без дислокација, раст може да се моделира са 2D нуклеацијом на површини [97]:

$$U = C\nu e^{-\frac{B}{T\Delta T}},\tag{2.46}$$

где је C функција која се споро мења са температуром, а B функција која зависи од неколико параметара.

Често се механизми раста описују са тзв. редукованом брзином раста кристала,  $U_R$ :

$$U_R = \frac{U\eta}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\Delta G_v}{kT}}}.$$
(2.47)

Нормални модел и модел завртањских дислокација могу да се обједине у једну формулацију [99]:

$$U = f \frac{kT}{3\pi\lambda^2 \eta^{\xi}} \left( 1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} \right), \qquad (2.48)$$

тако да је за NG f = 1, а за SDG  $f = \frac{\Delta T}{2\pi T_m}$ . У горњој релацији  $\xi$  не треба мешати са оним дефинисаним у Џексоновом моделу; то је параметар декупловања брзине раста кристала и вискозности. Стандардни модели раста кристала се базирају на самодифузији конституената на површину кристал-течност, али се дошло до сазнања да то и није баш случај, као што су показали Едигер и сарадници [100]. Они су најпре одвојили термодинамички и кинетички део брзине раста,  $U_{mep}$  и  $U_{\kappa un}$ , па су показали да кинетички део брзине зависи од вискозности на следећи начин:

$$U_{\kappa u \mu} \sim \eta^{-\xi}, \tag{2.49}$$

где је  $\xi$  управо фактор декупловања. На слици 2.16, коју су добили Едигер и сарадници, уочава се раздвајање кинетичког од термодинамичког утицаја на раст кристала. Ипак, не показују сви системи ово декупловање. Утврђено је за, рецимо, систем Ge-Sb-Se-Te да је фактор  $\xi$  приближно једнак јединици [99].



Слика 2.16: Зависност логаритма брзине кристалног раста од редуковане температуре  $T/T_m$ ; при вишим температурама доминира процес диктиран термодинамичким процесима, док при нижим температурама та зависност бива диктирана кинетичким процесима, па је брзина апроксимирана са  $U_{\kappa un}$  [100]

Вискозност игра велику улогу код кристалног раста у стаклоформирајућим растопима. У потхлађеном растопу, вискозност ће нагло да расте у току стакло-прелаза, што је неопходно за формирање стакласте структуре. У том случају се спречава кристализација материјала, па је јасно да ће и брзина раста кристала опадати. Дакле, пораст вискозности снижава брзину раста кристала до нуле.

## 2.3.3 Кинетика процеса кристализације у стаклоформирајућим растопима

У процесима добијања стакала за различите намене (научне или комерцијалне), најважнији аспект јесте формирање што "стакластије" структуре, чиме би се обезбедила жељена примена. Једноставан пример у свакодневном животу је добар показатељ за ово. Најобичније прозорско стакло је провидно јер се показало да је то последица неуређене структуре. Процес кристализације је конкурент процесу остакљавања, па би самим тим било каква прогресија кристализације у прозорском стаклу током његове производње нарушила жељену форму. Стога је важно детаљно испитивање услова и квантитативно описивање могуће кристализације растопа, како би се она избегла.



Слика 2.17: Приказ зависности брзина нуклеације и кристалног раста са температуром, где су назначене метастабилна зона потхлађења, испод температуре топљења  $T_m$ , и температура размекшавања,  $T_g$  [7]

На кристализацију утичу два фактора: број кристализационих центара (J) који настају у јединици запремине и времена (описана брзина нуклеације из поглавља 2.3.1) и линеарна брзина кристализације (U) тих клица у cm s<sup>-1</sup> (описана у поглављу 2.3.2) [3]. Све док је материјал на температури изнад температуре топљења  $T_m$  (растоп), неће постојати услови са нуклеацију, јер су термичка кретања довољно интензивна да би се конституенти удруживали у кластере чврстог стања. На слици 2.17 се види типична зависност брзина нуклеације и раста кристала са температуром. Снижавањем температуре испод  $T_m$  промена слободне енергије система иде у том правцу да ће бити омогућено формирање нуклеуса. Уколико је температура веома близу  $T_m$  (али нижа од ње) вредност  $\Delta G_v$  је веома мала. То значи да ће према једначини (2.21), критични радијус за формирање стабилног нуклеуса бити доста велики. Последица је да ће вероватноћа за формирање стабилних нуклеуса бити мала, тако да ће у овој области растоп бити готово без кристалних клица. Даљим опадањем температуре,  $\Delta G_v$  ће да расте, уз смањивање вредности критичног радијуса. У неком тренутку, вредност критичног радијуса постаје толико мала (просечно неколико десетина нанометара), да вероватноћа образовања нуклеуса величине веће од критичне постаје значајна, тако да нуклеуси почињу да се стварају у значајној мери. У суштини, неопходо је постојање метастабилне зоне, која се постиже потхлађењем растопа. У неком тренутку, температура опада испод доње границе метастабилие зоне, што за последицу има опадање термодинамичке баријере,

дозвољавајући нуклеусима да се стварају при повећаним брзинама нуклеације. Уколико је вискозност растопа ниска, постојаће мала кинетичка баријера за образовање нуклеуса, тако да ће брзина нуклеације брзо да расте са опадањем температуре, уз пораст  $\Delta G_v$ . Међутим, због тога што вискозност веома зависи од температуре (расте са опадањем исте), онда ће кинетичка баријера исто тако да расте са опадањем температуре, доводећи брзину нуклеације на мале вредности, па чак и на нулу. Због овакве природе односа термодинамичке и кинетичке баријере, величина J ће имати максимум у зависности од времена [7].



() Брзйна нуќлеације или раста кристала

Слика 2.18: Приказ области преклапања кривих брзина нуклеације и кристалног раста [80]

Температурна зависност функције брзине раста кристала, U, је слична зависности брзине нуклеације. Разлика је у томе што се одређене вредности брзине раста јављају и на температурама изнад доње границе метастабилне зоне (уколико постоји нуклеус). Када је вискозност мала (ниска кинетичка баријера) брзина раста кристала ће да расте и биће одређена термодинамичком баријером. Снижавањем температуре, вискозност, као и кинетичка баријера, расте чиме се успорава раст кристала до нулте вредности. Функција U такође има максимум на одређеној температури (или тренутку времена) [7].

На основу упоређивања ове две криве, може да се закључи квалитет композиционог састава стаклоформирајућег растопа (слика 2.18). Уколико постоји мало преклапање ових кривих, за растоп се каже да је добар за формирање стакла. Мало преклапање функција значи малу суперпозицију два кристализациона детерминатора (брзина ну-

клеације и брзина раста кристала), што за последицу има стварање нуклеуса значајније величине (односно, већих запремина са уређеном структуром). Веће преклапање ових функција се, по аналогији, односи на лошије растопе за формирање стакла, јер постоји дужи временски период (или, већи температурни интервал) у коме формирани нуклеуси могу да се развију до значајних величина и тиме фаворизују кристализацију, уместо остакљавање.

### Кинетика процеса кристализације

У процесима загревања стакала у циљу термичке индукције процеса у њима, изнад температуре размекшавања доћи ће до значајних промена код ових материјала. Повећана мобилност структурних јединица (конституената) омогућиће њихово преструктуирање и формирање кристалне јединице, као енергетски најстабилније структуре. На DSC снимку се ово уочава као егзотермни пик. При томе, веома је важно да се одреде границе пика унутар којих ће се вршити интеграција, као и облик базне линије интеграције.

За температурну карактеризацију пика овог процеса уобичајено је да се користе две температуре: температура пика и онсет температура кристализације која се добија као температура пресечне тачке тангенте на DSC линију пре почетка кристализације и тангенте повучене на криву кристализације [3].

Одређивање енергије активације и кинетике процеса кристализације захтева мерења са различитим брзинама загревања. Постоје различите методе које се при томе

користе. Све кинетичке методе засноване су на следећој полазној зависности [3, 83]:

$$\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}t} = f(\chi, t), \qquad (2.50)$$

при чему је  $\chi$  запремински удео трансформисане материје, односно  $\chi = \frac{V_c}{V_u}$ , где је  $V_c$  запремина кристалне фазе, а  $V_u$  укупна запремина узорка, док је t време за које је искристалисала дата запремина  $V_c$ .

Цонсон и Мел [101] (W.A. Johnson, R.F. Mehl) су одредили функционалну зависност  $\chi$  од времена користећи следеће услове: брзина нуклеације, J, је константна у времену и радијус честице расте линеарно са временом при константној брзини v, при чему добијају следећу једначину:

$$\chi = 1 - e^{-\frac{\pi}{3}v^3 J t^4},\tag{2.51}$$

па се каже да запремински уде<br/>о $\chi$ расте са четвртим степеном времена при малим вредностима времена, а сатурира<br/>  $(\chi=1)$  при великим вредностима времена.

Нешто касније, Аврами [102, 103, 104] (М. Avrami) модификује претходну једначину тако што је као почетни услов узео неки фиксни број почетних нуклеационих места по јединици запремине,  $N_0$ , док се број нуклеационих места (нуклеација), N, мења по експоненцијалном закону:

$$N = N_0 \mathrm{e}^{-\vartheta t},\tag{2.52}$$

где је  $\vartheta$  временска константа. Брзина нуклеације је потом промена броја нуклеационих места са временом. За мале вредности  $\vartheta$ , добија се Џонсон-Мел једначина. У случају великих вредности  $\vartheta$ , број нуклеационих места веома брзо опада, тако да ће доминирати  $t^3$ , а у случају средњих вредности  $\vartheta$ , степен ће бити између 3 и 4. Стога, у општем случају, Џонсон-Мел-Аврами (JMA) једначина гласи [3, 98]:

$$\chi = 1 - e^{-(Kt)^n},\tag{2.53}$$

где је n тзв. Аврамијев експонент, који узима следеће вредности у зависности од механизма и димензионалности раста кристала:

- константна брзина нуклеације: n = 4,
- брзина нуклеације опада: n = 3 4,
- нуклеација на ивицама гранула: n = 1,
- нуклеација на дислокацијама:  $n = \frac{2}{3}$ ,
- константна брзина нуклеације и дифузијом контролисаним растом: n = 2.5.

Параметар K је константа брзине реакције, која зависи од температуре по Аренијусовој зависности:

$$K = K_0 \mathrm{e}^{-\frac{D_c}{kT}},\tag{2.54}$$

где је  $K_0$  фреквентни фактор, а  $E_c$  је енергија активације кристализације. Одређивањем параметара  $E_c$ , n и  $K_0$  процес кристализације у стаклима се сматра добро одређеним. Дакле, циљ квантитативне анализе је одређивање енергије активације, као и механизам и димензионалност раста кристала унутар стакла. Постоји више техника за одређивање ових параметара, које унапређују и побољшавају једна другу. Једну групу метода чине оне које користе само температуре пика (максимума енталпијске промене на DSC снимку) кристализације за одређивање енергије активације. Поступак је такав да се врши више снимања са различитим брзинама загревања, да би се забележиле температуре на којима се уочава пик кристализације, а потом се из предложених зависности одређују
кинетички параметри кристализације [3].

Један од метода јесте Кисинџеров (Н.Е. Kissinger) метод [105, 106]. Он је најпре искористио резултате добијене од стране Марија и Вајта [107, 108, 109] (Р. Миггау, J. White) за декомпозицију шљаке при загревању, при чему се добило:

$$C e^{-\frac{E_c}{RT_p}} = \frac{E_c}{RT_p^2} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t},\tag{2.55}$$

(реакција првог реда), добија се релација (2.55). Касније [106], он је извео једначину за процес кристализације, узимајући да је кристализације реакција *n*-тог реда. Такође, он је разматрао несиметрију пика кристализа-

ције, како би утврдио ред реакције. Асиметрију пика је

дефинисао као однос S = a/b, где су a и b растојања од пресека тангенти повучених на нагиб пика и базе пика до нормале повучене од пресека тангенти до његове

где је  $T_p$  температура егзотермног пика, а C константа. При одређивању ове једначине сматрано је да се ради о хемијској реакцији првог реда, међутим Кисинџер [105] је показао да једначина не покрива цео дефинисани интервал температура. Слична једначина, која има исти физички смисао, може да се добије полазећи од JMA једначине диференцирањем једначине по времену t, када се при неизотермским условима сматра да је брзина загревања константна. Добија се да је:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = \frac{ARnK_0}{E_c} e^{-\frac{E_c}{RT_p}}$$
или  $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_c}{RK_0}\right) + \frac{E_c}{RT_p}$  (за  $n = 1$ ) (2.56)  
где је  $A = \left(-\ln(1-\chi)\right)^{\frac{n-1}{n}}$ , па када се стави да је  $n = 1$ 



Слика 2.19: Приказ израчунавања индекса несиметрије пика, S [106]

 $S = 0.63n^2, (2.57)$ 

односно

$$n = 1.26\sqrt{S}.\tag{2.58}$$

Следећи метод приказан је од стране Ожија и Бенета [110] који су пошли од чињенице да величина Kt има сложени облик зависности од t:

базе (слика 2.19):

$$Kt = U = K_0 t e^{-\frac{E_c}{R(T_0 + \beta t)}},$$
 (2.59)

где је  $T_0$  почетна температура мерења. Анализирајући случај у коме је  $\frac{E_c(T_p-T_0)}{RT_p^2} >> 1$ , добијају:

$$K_0^n e^{-\frac{nE_c}{RT_p}} \cong \left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right)^{-n}.$$
(2.60)

За n = 1, добија се:

$$K_0 e^{-\frac{E_c}{RT_p}} \cong \left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right)^{-1}$$
 или  $\ln\left(\frac{T_p - T_0}{\beta}\right) = -\ln K_0 + \frac{E_c}{RT_p}$  (2.61)

Мојнихан и сарадници [111] су експериментално показали (додуше, за одређивање енергије активације процеса стакло-прелаза) да ће кинетика стакло-прелаза пратити следећи тренд:

$$\ln \beta = -\frac{E_g}{RT_p} + C. \tag{2.62}$$

У овом приступу, занемарена је вредност  $\ln(1/T_p^2)$ , због тога што се та вредност веома споро мења у поређењу са  $\ln \beta$ . Махадеван и сарадници су аналогну једначину користили за одређивање енергије активације кристализације [112].

У другу групу модела спадају они који укључују и облик пика кристализације, тако да је поред енергије активације могуће израчунавање одговарајућих параметара n и m, где је m параметар који се односи на механизам кристализације [3]. У том смислу, највећи допринос дали су Матусита и Сака [113, 114, 115, 116, 117, 118] (K. Matusita, S. Sakka) који су пошли од тога да је процес кристализације такав да се дешава као последица процеса нуклеације и раста кристала. Они су применом два различита поступка дошли до следећих једначина [116, 117]:

$$\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}t} = C_1 \beta^{-(n-1)} \left(1 - \chi\right)^k \mathrm{e}^{-\frac{mE_c}{RT}},\tag{2.63}$$

$$-\ln(1-\chi) = C_2 \beta^{-n} e^{-\frac{mE_c}{RT}},$$
(2.64)

где су  $C_1$  и  $C_2$  константе, док су k, m, n нумерички фактори који зависе од механизма кристализације. У најопштијем случају, процес кристализације описан је једначином [118]:

$$-\ln(1-\chi) = K_1 \beta^{-n} e^{-\frac{1.052mE_c}{RT}},$$
(2.65)

где је  $K_1$  константа. Неопходно је да се напомене следећа веза између параметара nи m. Наиме важи да је n = m + 1 када је стакло пре термичке анализе довољно брзо квенчовано<sup>7</sup>, тако да не садржи кристализационе клице пре него што наступи област кристализације на DSC дијаграму и n = m када стакло већ поседује огроман број кристализационих клица пре него што се достигне егзотермни пик [117]. Такође, кристализација се у стаклу јавља на два начина: једна се базира на балк (унутрашњој) нуклеацији, а друга на површинској нуклеацији [113]. Због тога су сумиране вредности параметара k, m, n за све могуће процесе [117]:

Балк нуклеација са променљивим бројем нуклеуса
3D pact: $n = 4, m = 3, k = 1$
2D pact: $n = 3, m = 2, k = 1$
1D pact: $n = 2, m = 1, k = 1$
Балк нуклеација са константним бројем нуклеуса
3D pact: $n = 3, m = 3, k = 1$
2D pact: $n = 2, m = 2, k = 1$
1D pact: $n = 1, m = 1, k = 1$
Површинска нуклеација
n = 1, m = 1, k = 2/3

Постоје разне модификације како ових једначина, тако и претходних модела који у основи имају Кисинџеров или Ожи-Бенетов модел, али они овде неће бити разматрани.

Енергија активације се, на основу Кисинџеровог модела, одређује цртањем зависности  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  од  $\frac{1}{T_p^2}$ . Показало се да је Кисинџерова оригинална методологија, уз неке мање измене и даље применљива у анализи комплексних процеса [119]. Ипак, једначина проистекла из овог модела, као и све остале једначине проистекле из модела који су модификовали Кисинџеров, садрже одређене математичке некоректности [120]. Наиме, у свим једначинама постоји логаритам неке димензионе величине, што је по математичкофизичким законима некоректно. На пример,  $\ln\left(\beta/T_p^2\right)$ : унутар логаритма јединица је

 $<sup>^{7}</sup>$ Метода добијања стакала, када се растоп веома брзо охлади на собну температуру или 0  $^{\circ}{
m C}$ 

 $s^{-1}K^{-1}$ , уместо да је 1, односно да је бездимензиона. У смислу димензионе анализе, извршена је хомогенизација Кисинџерове релације. Полази се управо од Кисинџерове једначине добијене из једначине за брзину хемијске реакције<sup>8</sup>:

$$\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}t} = A(1-\chi)^n \mathrm{e}^{-\frac{E_c}{RT}},\tag{2.66}$$

$$\frac{\mathrm{d}\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_c}{R}.$$
(2.67)

Дакле, ова једначина је математички некоректна. Најпре се једначина примени за неку референтну брзину реакције  $\beta_r$  и одговарајућу температуру пика  $T_{pr}$ , тако да је:

$$\frac{E_c \beta_r}{RT_{pr}^2} = An e^{-\frac{E_c}{RT_{pr}}} (1 - \chi_r)^{n-1}, \qquad (2.68)$$

па се затим једначина (2.67) примени на *i*-ти максимум добијен на температури  $T_{mi}$  и брзини реакције  $\beta_i$ :

$$\frac{E_c \beta_i}{RT_{pi}^2} = An e^{-\frac{E_c}{RT_{pi}}} (1 - \chi_i)^{n-1}.$$
(2.69)

Према Кисинџеру [106],  $(1-\chi)^{n-1}$  је независно од брзине реакције, тако да може да се узме да је  $(1-\chi_r)^{n-1} \approx (1-\chi_i)^{n-1}$ . Дељењем једначина (2.68) и (2.69) добија се:

$$\frac{T_{pr}^2 \beta_i}{T_{pi}^2 \beta_r} = e^{-\frac{E_c}{R} \left(\frac{1}{T_{pi}} - \frac{1}{T_{pr}}\right)}.$$
(2.70)

Једначина (2.70) је бездимезиона, тако да се применом логаритма добија математичкофизички коректна једначина:

$$\ln\left[\frac{T_{pr}^2\beta_i}{T_{pi}^2\beta_r}\right] = -\frac{E_c}{R}\left(\frac{1}{T_{pi}} - \frac{1}{T_{pr}}\right),\tag{2.71}$$

или

$$\ln\left[\frac{T_{pr}^2\beta_i}{T_{pi}^2\beta_r}\right] = \frac{E_c}{RT_{pi}} + \frac{E_c}{RT_{pr}}.$$
(2.72)

Дати максимум који је одређен температуром  $T_{pr}$  и брзином загревања  $\beta_r$  је исти код свих прерачунавања одређене легуре. Стога је  $\frac{T_{pr}^2}{\beta_r}$  константа. Уколико се узме да се активациона енергија не мења током загревања, слободан члан  $\frac{E_c}{RT_{pr}}$  у једначини (2.72) је такође константа.

На основу једначине (2.72) могуће је одређивање енергије активације  $E_c$ , уместо рачунања исте помоћу чешће коришћене Кисинџерове релације:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + \text{const.}$$
(2.73)

Једначина (2.72) је математички-физички коректна и омогућава добијање енергије активације  $E_c$  не само из нагиба линеарног фита, већ и помоћу слободног члана.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>У наставку анализе претпоставља се да је свака величина или параметар познат из претходног текста; уколико буде уведена нова величина или параметар, биће наглашено

## Глава 3

# Изоконверзиони модели

Кинетичка истраживања на пољу брзине процеса се користе да би се испунила два основна циља. Први је да се параметризује брзина процеса као функција променљивих стања, да би могла да се предвиди за било коју комбинацију тих променљивих. Други је да се добију бољи увиди у саме механизме тих процеса. Термички индуковани процеси су они процеси који се иницирају променом температуре, односно загревањем или хлађењем. Промена температуре не утиче само на физичку или хемијску промену, већ и на кинетику тих процеса.

### 3.1 Основне поставке

Брзина (односно, промена неке величине у времену) већине термички индукованих процеса може да се параметризује на следећи начин [121]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T)f(\alpha),\tag{3.1}$$

где је  $\alpha$  степен конверзије, t је време, T је температура,  $f(\alpha)$  је модел реакције, а k(T) је константа брзине реакције. Константа брзине реакције најчешће од температуре зависи по Аренијусовом закону:

$$k(T) = A \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}},\tag{3.2}$$

при чему је A предекспоненцијални фактор (фреквентни фактор), а E је активациона енергија. Види се да је једначина (3.1) помало различита од класичне једначине за брзину хомогених реакција у гасовима и растворима у којој фигурише концентрација C [121]:

$$-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = k(T)C^n,\tag{3.3}$$

где је n ред реакције. Да би реакција била хомогена, реактанти треба добро да се мешају на молекуларном нивоу и да се налазе у стању једне фазе. Показало се да је у кондензованим системима кинетика процеса неретко хетерогена. С обзиром на то да је код хетерогених процеса важно познавање концентрација у површинском делу реакционог места, која не може да се измери, јасно је да ће бити лакше да се пређе на степен конверзије. Овај параметар има вредност нула у моментима пре почетка реакције, а вредност један у моментима након завршетка реакције.

Конверзија може да се опише као парцијална промена било које физичке особине повезане са прогресом реакције [121]. У случају да се ради о промени топлотног протока, као што се дешава код DSC мерења,  $\alpha$  се добија као однос тренутне промене топлоте,  $\Delta H$ , и укупне топлоте особођене или апсорбоване,  $\Delta H_{tot}$  у процесу (слика 3.1):

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t^\prime} \mathrm{d}t^\prime}{\int_{t_0}^{t_f} \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t^\prime} \mathrm{d}t^\prime} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}},\tag{3.4}$$

где је  $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$  проток топлоте мерен помоћу DSC-а.



Слика 3.1: Одређивање степена конверзије на основу DSC криве (зависност брзине промене топлоте у времену) [121]

ставним моделом реакције:

Слично, уколико је позната концентрација реактаната, она лако може да се замени у конверзију:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0},\tag{3.5}$$

при чему се претпоставља да се концентрација C мења од неке иницијалне,  $C_0$ , до нуле. Одавде је:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \alpha, \qquad (3.6)$$

па сменом у једначину (3.3) се добија:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k'(T)(1-\alpha)^n, \qquad (3.7)$$

где је  $k'(T) = C_0^{n-1}k(T)$ . Ово је израз за хомогену кинетику. Дакле, она је описана једно-

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n,$$

који се назива модел реда реакције. Са друге стране, постоји мноштво модела хетерогене реакције, који су настали под различитим механистичким претпоставкама [122]. При изотермским условима, k(T) је константно, па је брзина директно пропорционална са  $f(\alpha)$  [121]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const} \cdot f(\alpha). \tag{3.9}$$

Најважније што може да се каже о хетерогеним механизмима јесте да могу да се поделе у три групе: хетерогене реакције чија брзина опада, хетерогене реакције чија брзина расте и аутокаталитичке хетерогене реакције (слика 3.2).

При неизотермским условима, температура се мења линеарно са временом:

$$\beta = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{3.10}$$

и тада се и T и  $\alpha$  мењају, што спречава чисто раздвајање  $f(\alpha)$  и k(T), те је немогуће да се одреди механизам реакције. У том смислу, јавиће се различите константе брзине реакције, што ће условљавати велику разноликост Аренијусових параметара, E и A, који су јако повезани тзв. компензационим ефектом [123]:



Слика 3.2: Зависност степена конверзије од времена, где се виде три типичне зависности код хетерогених механизама: 1 опадање брзине, 2 - раст брзине, 3 - аутокатализа [121]

$$\ln A_j = aE_j + b, \tag{3.11}$$

где индекс *j* означава одређени модел реакције  $f_j(\alpha)$  који се користи у процесу фитовања модела, а *a* и *b* су константе. Величине  $f_j(\alpha)$ ,  $E_j$  и  $A_j$  се обично називају кинетичким триплетом.

(3.8)

Изоконверзиона кинетика се базира на изоконверзионом принципу који дозвољава да се елиминише модел реакције из кинетичких прорачуна. Принцип тврди да брзина процеса при константном степену конверзије зависи само од температуре. То се постиже узимањем логаритамског извода брзине (једначина (3.1)) при  $\alpha = \text{const} [121]$ :

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha},\tag{3.12}$$

где индекс  $\alpha$  означава изоконверзиону вредност, односно вредност повезану са датим степеном конверзије. Други сабирак са десне стране је нула, с обзиром на чињеницу да је при  $\alpha = \text{const}$  и  $f(\alpha) = \text{const}$ , док је први сабирак са леве стране:

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R}.$$
(3.13)

Види се да температурна зависност изоконверзионе брзине може да се искористи за одређивање изоконверзионе активационе енергије,  $E_{\alpha}$ , без одређивања или претпостављања о ком моделу реакције се ради. Због тога се изоконверзионе методе називају и "безмоделске" методе.

Треба напоменути да, иако се  $f(\alpha)$  не јавља у експлицитној форми, ипак мора да се узме у обзир чињеница да постоји неко  $f(\alpha)$  које одређује зависност конверзије од брзине процеса.



Слика 3.3: Зависност степена конверзије  $\alpha$  од температуре T за две различите брзине загревања,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  [121, 140]

Температурна зависност изоконверзионе брзине се одређује експериментално тако што се пушта серија мерења под различитим температурним програмима. Цртањем зависности степена конверзије од температуре, као на слици 3.3, налази се нагиб криве у тачки која одговара некој температури  $T_{\alpha}$  (температура која се добија повлачењем праве паралелне апциси до криве зависности, а онда од места пресецања се повлачи права паралелна ординати), за одређену вредност степена конверзије, тако да се добија ( $\frac{d\alpha}{dT}$ )<sub> $\alpha$ </sub>, који може да се преведе у изоконверзиону форму:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha} = \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{\alpha}\beta. \tag{3.14}$$

Уколико се крива добија мерењем помоћу DSC методе, релација је следећа:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{\alpha}}.$$
(3.15)

Када је позната температурна зависност изоконверзионе брзине, могућа је њена параметризација комбинацијом једначина (3.1) и (3.2):

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha,i} = \ln\left[A_{\alpha}f(\alpha)\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}},\tag{3.16}$$

где индекс *i* означава број температурних програма. Цртањем зависности леве стране једначине од реципрочне температуре добија се права линија чији нагиб даје однос активационе енергије и универзалне гасне константе,  $\frac{E_{\alpha}}{R}$ . Друга два параметра кинетичког триплета (*A* и  $f(\alpha)$ ) се налазе у одсечку те линије са *y*-осом [121].

Важан аспект изоконверзионих метода лежи у зависности  $E_{\alpha}$  од  $\alpha$ . Уколико  $E_{\alpha}$  не показује зависност од  $\alpha$ , процес може да се опише једнозначном ефективном активационом енергијом<sup>1</sup>. Ово не значи да је процес једностепени, већ је мултистепени који има један корак чија брзина одређује брзину укупног процеса. Уколико  $E_{\alpha}$  зависи од  $\alpha$ , процес је одређен са две или више вредности активационих брзина, што значи да једначина (3.1) не важи за цео опсег експерименталних конверзија и температура. Међутим, изоконверзиони принцип би и даље важио у апроксимативном смислу, јер се његове методе базирају на коришћењу више једностепених кинетичких једначина, где свака дефинише одређени степен конверзије и узак интервал температура ( $\Delta T$ ) који је повезан са њим.

Основна кинетичка једначина се у форми (3.1) често користи, занемарујући утицај притиска. Једначина која даје више успеха би укључивала и допринос притиска [121]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T)f(\alpha)h(P),\tag{3.17}$$

где је h(P) члан који укључује и зависност брзине конверзије од притиска.

### 3.2 Изоконверзиона кинетика

Почетак изоконверзионих метода може да се припише Куџираију и Акахири [124] (Т. Kujirai, Т. Akahira) који су користили TGA мерења:

$$\log t = \frac{Q}{T} - F(w), \qquad (3.18)$$

где је w губитак масе у процентима од неке почетне вредности, t је време потребно да се достигне дати степен декомпозиције w при различитим температурама, а Q је тзв. "константа материјала" која одређује температурну зависност брзине декомпозиције. Параметри који овде фигуришу могу да се повежу са познатим параметрима:

$$Q = \frac{E}{\ln(10)R} \quad \text{if } F(w) = \log\left(\frac{g(\alpha)}{A}\right), \tag{3.19}$$

где је  $g(\alpha)$  интегрални облик модела реакције при изотермским условима:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = A \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} t.$$
(3.20)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Енергија активације која се добија помоћу изоконверзионих модела не мора да представља и енергетску баријеру неког процеса, која представља физичку величину и која је увек позитивна величина; када се изоконверзиона методологија примењује на процесе хлађења, вредности енергије активације су негативне, што физички није прихватљиво, па се зато за њу каже да је то *ефективна* енергија активације

Изоконверзионе методе нису пронашле своје место у изотермским процесима, па су рани радови који су користили неки вид изоконверзионог принципа били занемаривани. Тек са развојем неизотермских процеса они полако долазе до изражаја.

Диференцијална метода Фридмана (H.L. Friedman) подразумева једначину [125]:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha,i} = \ln\left(f(\alpha)A_{\alpha}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}},\tag{3.21}$$

где индекс *i* означава одређену брзину загревања, а  $T_{\alpha,i}$  је температура на којој је достигнут дати степен конверзије  $\alpha$  применом *i*-те брзине загревања. Цртањем зависности  $\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha,i}$  од  $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$  добијају се вредности  $E_{\alpha}$ . Предност једначине (3.21) је та што се поред линеарних брзина загревања могу примењивати и остали програми.

Интегралне методе подразумевају интегрални облик:

$$g(\alpha) = A \int_{0}^{t} e^{-\frac{E}{RT}} dt.$$
(3.22)

Уколико се температура мења по закону  $T = T_0 + \beta t$ , добија се:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} I(E,T), \qquad (3.23)$$

где је  $T_0$  иницијална температура (температура на почетку мерења t = 0), а I(E,T) је температурни интеграл који нема аналитичко решење.

Озава [126] (Т. Ozawa) и Флин и Вол [127, 128] (J.H. Flynn, L.A. Wall) су користили традиционални интегрални метод, који подразумева коришћење апроксимативних функција S(T):

$$S(T) \approx \int_{0}^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT, \qquad (3.24)$$

при чему је онда функција I(E,T) апроксимативно једнака разлици вредности S(T) и  $S(T_0)$ . И Озава и Флин и Вол су за температурни интеграл користили Дојлову апроксимацију [129, 130] (С.D. Doyle) тзв. *р*-интегралом:

$$p(y) = \int_{y}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-y}}{y^2} \mathrm{d}y, \qquad (3.25)$$

који за вредности y > 20 може да се апроксимира са:

$$\log(p(y)) = -2.315 - 0.4567y, \qquad (3.26)$$

па се добија:

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}.$$
(3.27)

Са друге стране, Старинк [131] (M. Starink) је показао низ бољих апроксимација од Дојлове, али се све оне могу приказати следећом линеарном једначином:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T^B_{\alpha,i}}\right) = \operatorname{const} - C\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}},\tag{3.28}$$

где су B и C параметри који одређују тип апроксимације температурног интеграла. Тако је за једначине са Дојловом апроксимацијом B = 0 и C = 1.052, док боља апроксимација

од стране Марија и Вајта, где је B = 2 и C = 1, даје облик једначине познате као Кисинџер-Акахира-Сунусе једначина [132] (H.E. Kissinger, T. Akahira, T.T. Sunuse):

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \operatorname{const} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}.$$
(3.29)

Старинк је посматрао и следеће апроксимације: B = 1.95 и C = 1, B = 1.92 и C = 1.0008 [131].

Повећање успешности метода се постигло изоконверзионим методама које рачунају температурни интеграл као део одређивања  $E_{\alpha}$  и оне се називају флексибилне интегралне методе. Вјазовкин [133, 134, 135] (S. Vyazovkin) је формулисао неколико флексибилних изоконверзионих метода. Он је пошао од тога да за дато  $\alpha$ ,  $g(\alpha)$  остаје непромењено уколико се мења температурни програм (брзина загревања). Уколико постоји n таквих брзина загревања, важиће:

$$g(\alpha) = \frac{A_{\alpha}}{\beta_1} I\left(E_{\alpha}, T_{\alpha,1}\right) = \frac{A_{\alpha}}{\beta_2} I\left(E_{\alpha}, T_{\alpha,2}\right) = \dots = \frac{A_{\alpha}}{\beta_n} I\left(E_{\alpha}, T_{\alpha,n}\right).$$
(3.30)

Уколико је испуњена строга једнакост у једначини (3.30), важиће:

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1).$$
(3.31)

Пошто се  $T_{\alpha}$  увек мери са неком грешком, строга једнакост неће важити, тако да је потребно минимализовати разлику између леве и десне стране једнакости. Та разлика конвергира ка минимуму када лева страна једнакости тежи минимуму, односно  $E_{\alpha}$  се налази као вредност која обезбеђује минимум следеће функције:

$$\Phi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i}.$$
(3.32)

Вредности температурног интеграла могу да се добију нумерички. Предност ових метода је та што корисник има потпуну контролу над процесом интеграције и стога може да га модификује. Постоје 4 претпоставке које су уведене приликом рачунања ефективне активационе енергије код традиционалних интегралних метода:

- 1. Коришћење 0 уместо  $T_0$  за доњу границу интеграла I(E,T).
- 2. Метода важи само за процесе загревања, а неприменљива је на процесе хлађења (I(E,T)) је апроксимирано са S(T), уместо са  $S(T_0) S(T)$ ); како процес хлађења одмиче, степен конверзије би требало расте пропорционално са површином  $S(T_0) S(T)$ , која расте, док апроксимација узима ту пропорционалност са површином S(T), која се смањује, што смањује и степен конверзије, уместо да се повећава (слика 3.4).
- 3. Температура процеса је дефинисана са  $\beta$ , што је референтна температура или температура пећи. Температура процеса (температура узорка) може да одступа од референтне због евентуалног сопственог загревања или сопственог хлађења које настаје услед термичких ефеката процеса. Та температура не може да се користи директно код интегралних метода које користе једну константну вредност  $\beta$ . С обзиром на то да је  $\beta$  укључена у једначине интегралне методе, то значи да су две

температуре исте. Вјазовкин [134] је ово решио на тај начин тако што је интеграцију по температури заменио интеграцијом по времену, па се вредност  $E_{\alpha}$  налази као минимум следеће функције:

$$\Phi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{J(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}(t_{\alpha})) \beta_j}{J(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}(t_{\alpha})) \beta_i},$$
(3.33)

где је:

$$J(E_{\alpha}, T(t_{\alpha})) = \int_{0}^{t_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT(t)}} dt, \qquad (3.34)$$

док је  $T_i(t)$  сет произвољних температурних програма.

4. При било којем  $\alpha$ , вредности  $E_{\alpha}$  су израчунате тако да су константне за цео опсег од 0 до  $\alpha$ , јер се интеграција врши за температурни опсег од 0 до T. Вредности  $E_{\alpha}$  су строго тачне само уколико се  $E_{\alpha}$  не мења са  $\alpha$ . У супротном,  $E_{\alpha}$  садржи систематску грешку која расте са порастом опсега варијабилности  $E_{\alpha}$ . Вјазовкин [135] је дефинисао флексибилну интегралну методу која ефективно елиминише ову грешку интегралећи у малим временским интервалима:

$$J(E_{\alpha}, T(t_{\alpha})) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT(t)}} dt, \qquad (3.35)$$

где се за  $\Delta \alpha$  обично узима 0.01-0.02. Слично, интеграцијом по малим температурним интервалима  $\Delta T$  би се такође елиминисала грешка повезана са променљивошћу  $E_{\alpha}$ :

$$I(E_{\alpha}, T_{\alpha}) = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} dT.$$
(3.36)

Попеску [136] (С. Popescu) је дефинисао флексибилну интегралну методу која се базира на коришћењу теореме о средњој вредности<sup>2</sup>, за апроксимацију температурног интеграла:

$$\int_{T_m}^{T_n} e^{-\frac{E}{RT}} dT = (T_m - T_n) e^{-\frac{E}{RT_{\xi}}},$$
(3.37)

где је  $[T_m, T_n]$  посматрани интервал температура, а  $T_{\xi}$  је она температура при којој експоненцијална функција има средњу вредност на датом интервалу (обично се узима  $T_{\xi} = (T_m + T_n)/2$ , за интеграцију линеарне функције). На основу овога је:

$$g(\alpha_n) - g(\alpha_m) = \frac{A}{\beta} (T_n - T_m) e^{-\frac{E}{RT_{\xi}}},$$
(3.38)

где су температуре  $T_m$  и  $T_n$  оне које одговарају конверзијама  $\alpha_m$  и  $\alpha_n$ , респективно при  $\beta$  = const (слика 3.5). Претпостављајући да се облик модела реакције не мења са брзином загревања, лева страна је константна за низ различитих брзина загревања,  $\beta_i$ , тако да се добија:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{n,i} - T_{m,i}}\right) = \operatorname{const} - \frac{E}{RT_{\xi,i}}.$$
(3.39)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Теорема има следећи облик:  $\int_a^b f(x) dx = (b-a)f(c)$ , где је  $f(c) = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$  средња вредност f(x) на затвореном интервалу [a, b]

Све флексибилне интегралне методе би требало да буду применљиве на процесе који се дешавају приликом хлађења [121].



Слика 3.4: Схематски приказ неприменљивости друге апроксимације на процес хлађења [121]



Слика 3.5: Метод одређивања интеграла I(E,T) по Попескуу [121, 136

### 3.3 Примена изоконверзионих метода на термички индуковане процесе у стаклима

#### 3.3.1Стакло-прелаз

Да би могла да се примењује изоконверзиона метода на процесе стакло-прелаза који се уочавају на DSC снимку, неопходно је да се одреди степен конверзије. То се постиже на начин сличан оном помоћу ког се одређује нормализовани топлотни капацитет [56]:



Слика 3.6: Део DSC криве у области стакло-прелаза за аморфни индометацин при брзини загревања од 5 °C min<sup>-1</sup> [121]

 $C_{p}^{N} = \frac{(C_{p} - C_{pg})|_{T}}{(C_{pl} - C_{pg})|_{T}},$ (3.40)

где је  $C_{pq}$  топлотни капацитет стакла, а  $C_{pl}$ топлотни капацитет растопа. Стога се степен конверзије рачуна као [121]:

$$\alpha = \frac{(\Phi - \Phi_g)|_T}{(\Phi_l - \Phi_g)|_T},\tag{3.41}$$

где је Ф проток топлоте на датој температури T, а  $\Phi_l$  и  $\Phi_g$  су протоци топлоте за растоп и стакло екстраполисани на температуру T, како је приказано на слици 3.6. То практично значи да се најпре одреди базна линија стакластог стања која се потом одузме од целог DSC сигнала, а онда се  $\alpha$  на свакој температури рачуна као однос резултујућег протока топлоте и протока топлоте добијеног екстраполацијом базне линије пластично-вискозне фазе. Примећено је да степен конверзије прелази јединичну вредност у области ендотермног пика приликом загревања, што се не јавља приликом хлађења. За изоконверзиона мерења користи се само растући део криве зависности  $\alpha$  од T до  $\alpha = 1$ .

Вредности ефективне енергије активације,  $E_{q,\alpha}$ , опадају са порастом  $\alpha$ , што је типично за процес стакло-прелаза (слика 3.7). Овакав тренд постоји због кооперативног молекуларног кретања конституената у структури приликом размекшавања. Пре почетка стаклопрелаза енергетска баријера за процесе кооперативног кретања конституената је велика. У почетној фази стакло-прелаза, доступна слободна запремина је недовољна да би се покренула индивидуална молекуларна кретања, стога се они удружују у кооперативна кретања, за које, како је речено, постоји висока енергетска баријера. Пошто температура система расте, јер се врши загревање, слободна запремина постаје, наравно, већа, те стога молекули имају веће шансе да се крећу индивидуално. Тада долази до иницијализације процеса  $\alpha$ -релаксације, а конституенти почињу да се крећу са мање кооперативности, што смањује енергетску баријеру. Управо због тога ефективна енергија активације опада [139].



Слика 3.7: Зависност енергије активације са температуром (квадратићи) и конверзијом (кружићи) применом Вјазовкинове методе [139]

Енергија активације код процеса стакло-прелаза може да се одреди на више начина применом изоконверзионих метода. Модификована једначина Кисинџера (једначина (2.56)) облика:

$$E_{g,\alpha} = -R \frac{\mathrm{d}\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^2}\right)}{\mathrm{d}T_{\alpha}^{-1}},\tag{3.42}$$

где је  $T_{\alpha}$  температура за дати степен конверзије  $\alpha$ , или помоћу једначине Мојнихана (једначина (2.62)):

$$E_{g,\alpha} = -R \frac{\mathrm{d}\ln\beta}{\mathrm{d}T_{\alpha}^{-1}}.\tag{3.43}$$

Са друге стране, иако изоконверзионе методе показују генерално опадање  $E_{g,\alpha}$  са повећањем  $\alpha$ , показало се да су апсолутне вредности  $E_{g,\alpha}$ , као и степен њене промене са температуром, веома различите код различитих стаклоформирајућих супстанци. Да би се окарактерисала променљивост  $E_{g,\alpha}$  нумерички, Вјазовкин и сарадници [137] су увели параметар променљивости као:

$$\Delta_E = \frac{E_g^{0.25} - E_g^{0.75}}{T_{0.25} - T_{0.75}},\tag{3.44}$$

где су  $E_g^{0.25}$  и  $E_g^{0.75}$  вредности  $E_{g,\alpha}$  на  $\alpha = 0.25$  и  $\alpha = 0.75$ , респективно, а  $T_{0.25}$  и  $T_{0.75}$  су вредности  $T_{\alpha}$  на  $\alpha = 0.25$  и  $\alpha = 0.75$ , респективно. Тако за линеарну зависност (Аренијусову зависност) логаритма времена релаксације  $\ln \tau$  од реципрочне температуре 1/T, E је независно од T, а  $\Delta_E$  је нула, док позитивне/негативне вредности  $\Delta_E$  означавају нелинеарну (закривљену) зависност. На основу овога, долази се до познатог концепта крхкости који је уведен да би се описала нелинеарна (не-Аренијусова) зависност вискозности од температуре у области стакло-прелаза.

### 3.3.2 Кинетика кристализационих процеса

Процес кристализације стакала са становишта изоконверзионих метода може да се проучава полазећи од познате Џонсон-Мел-Аврами (JMA) једначине за изотермску конверзију:

$$\alpha = 1 - e^{-(k(T)t)^n},\tag{3.45}$$

где се види да је конверзија једнака уделу искристалисане фазе  $\chi$  у једначини (2.53). Када је реч о неизотермским процесима, као што је процес загревања стакала, метода која се показала као успешна је она коју су развили Матусита и Сака [117, 118]:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = -n\ln\beta - 1.052\frac{mE_{c,\alpha}}{RT} + \text{const},$$
(3.46)

при чему су параметри *n* и *m* они који одређују механизам и димензионалност кристализације. Њихова вредност може да се добије из следеће једначине [115]:

$$-n = \left[\frac{\mathrm{d}\left(\ln\left(-\ln\left(1-\alpha\right)\right)\right)}{\mathrm{d}\left(\ln\beta\right)}\right]_{T}.$$
(3.47)

Помоћу ових једначина, показало се да у систему  $Se_{70}Te_{15}Sb_{15}$  ефективна енергија активације кристала нагло опада са повећањем брзине загревања [141]. Модел ЈМА наводи да су Аврамијев експонент, *n*, и ефективна енергија активације,  $E_{c,\alpha}$ , константни током процеса трансформације. Међутим, показало се да то није тачно, већ супротно, ефективна енергија активације процеса кристализације се мења како процес одмиче.

Изоконверзионе методе омогућавају рачунање ових параметара за константну вредност степена конверзије, односно удела искристалисане фазе,  $E_{c,\alpha}$  и  $n_{\alpha}$ . Једна од метода помоћу које је могуће рачунање изоконверзионе ефективне енергије активације јесте метода Кисинџер-Акахира-Суносе (KAS једначина) [106, 132]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}}\right) = \text{const} + \frac{E_{c,\alpha}}{RT_{\alpha}},\tag{3.48}$$

па се на основу графика зависности  $\ln \left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^2}\right)$  од  $\frac{1}{T_{\alpha}}$  налази вредност  $E_{c,\alpha}$  као нагиб линеарног фита. На основу резултата за систем Se<sub>70</sub>Te<sub>15</sub>Sb<sub>15</sub> добијено је да ефективна активациона енергија заиста није константна, већ постепено опада са порастом  $\alpha$  [141].

Локални, односно изоконверзиони Аврамијев експонент,  $n_{\alpha}$ , може да се израчуна на следећи начин [142]:

$$n_{\alpha} = -\frac{R\partial \ln\left(-\ln\left(1-\alpha\right)\right)}{E_{c,\alpha}\partial \ln\left(T^{-1}\right)}.$$
(3.49)

Добијено је да  $n_{\alpha}$  такође опада са порастом  $\alpha$  [141].

Друга метода, која је доста општија, јесте она коју је развио Вјазовкин [135], примењујући серију од n експеримената, сваки при различитој брзини загревања. Ефективна енергија активације може да се израчуна тако да је следећа функција  $\Phi(E_{c,\alpha})$  минимализована:

$$\Phi(E_{c,\alpha}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{I\left(E_{c,\alpha}, T_{\alpha,i}\right)\beta_j}{I\left(E_{c,\alpha}, T_{\alpha,j}\right)\beta_i},\tag{3.50}$$

где је интеграл I(E,T) дат као:

$$I(E,T) = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} e^{-\frac{E}{RT}} dT.$$
(3.51)

Дакле, вредност  $E_{c,\alpha}$  је она која минимализује вредност функције  $\Phi(E_{c,\alpha})$ .

Као и код примене изоконверзионих модела на процес стакло-прелаза, тако је и код изоконверзионе анализе процеса кристализације кључно да се одреди тренд ефективне енергије активације са степеном конверзије или температуре. Како је већ речено, ефективна енергија активације постепено опада са температуром или степеном конверзије и код процеса кристализације. Применом Вјазовкинове методе одређивања зависности ефективне енергије активације од температуре (једначина (3.50)) добија се типична зависност приказана на слици 3.8.



Слика 3.8: Зависности ефективне енергије активације од температуре (пуна линија) и брзине кристалног раста од температуре (испрекидана линија) [138, 121]

Теоријска потврда изоконверзионе анализе да ће ефективна енергија активације опадати са порастом температуре може да се изведе применом Хофман-Лаурицен теорије<sup>3</sup> (J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen) за линеарну брзину кристалног раста [138, 140]:

$$U = U_0 e^{-\frac{E^*}{R(T - T_\infty)}} e^{-\frac{K_g}{T\Delta T_f}},$$
(3.52)

где је  $U_0$  предекспоненцијални фактор,  $E^*$  је енергија активације сегменталног скока,  $\Delta T = T_m - T$  је степен потхлађења,  $f = \frac{2T}{T_m + T}$  је корекциони фактор,  $T_\infty$  је хипотетичка температура при којој кретање повезано са вискозним током престаје (обично се узима температура 30 К испод  $T_g$ ) и  $K_g$  је кинетички параметар, који се рачуна као:

$$K_g = \frac{nb\sigma\sigma_e T_m}{\Delta h_t k_B},\tag{3.53}$$

при чему је *b* површинска дебљина нуклеуса,  $\sigma$  је латерална површинска слободна енергија,  $\sigma_e$  је закривљена површинска слободна енергија,  $T_m$  је равнотежна температура топљења,  $\Delta h_r$  је топлота топљења по јединици запремине кристалне фазе, док *n* узима различите целе бројне вредности у зависности од кристализационог режима.

Ефективна енергија активације,  $E_c$ , може да се израчуна помоћу следеће релације [121, 140]:

$$E_c = -R \frac{\mathrm{d}\ln U}{\mathrm{d}T^{-1}},\tag{3.54}$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen y *Treatise on Solid State Chemistry, vol. 3* (N.B. Hannay (ed.)), Plenum, New York, 1976.

тако да је, коришћењем једначине (3.52), она једнака:

$$E_c = E^* \frac{T^2}{(T - T_\infty)^2} + K_g R \frac{2\Delta T - T_m f}{(\Delta T)^2 f},$$
(3.55)

Резултати су показали, на основу једначине (3.55), да она опада са порастом температуре [121, 140]. На слици 3.9 дати су резултати зависности ефективне енергије активације од степена конверзије,  $\alpha$ , (слика под (а)) или температуре (слика под (б)) за поли(етилентерефталат), где се јасно види разлика у механизмима кристализације у стаклоформирајућем растопу. При тзв. "хладној" кристализацији, тј. кристализацији која настаје загревањем стакла, вредности ефективне енергије активације опадају и имају позитивне вредности, док при кристализацији из растопа она расте и има негативне вредности. Ту је јасан показатељ зашто се говори о ефективној енергији активације. На слици под (б) испрекиданом линијом је приказана зависност ефективне енергије активације од температуре на основу једначине (3.55) и види се да она добро прати експерименталне резултате.



Слика 3.9: (a) Зависност  $E_{c,\alpha}$  од  $\alpha$  за поли(етилен-терефталат) у случају "хладне" и кристализације из растопа и (б) Зависност  $E_c$  од T за исти материјал и исте процесе; испрекидана линија представља теоријску вредност предвиђену једначином (3.55) [138]

## Глава 4

# Диференцијална скенирајућа калориметрија

Када се врше анализе процеса који се термички индукују у неком материјалу онда је неопходно познавање калориметријских особина како материјала, тако и инструмента који врши мерење. Калориметрија представља научну дисциплину која мери промене променљивих стања неког тела у циљу одређивања размене топлоте повезане са тим променама, а које могу да буду: хемијске реакције, физичке промене или фазни прелази. Прва калориметријска (или термичка) мерења рађена су применом диференцијалне термичке анализе (DTA, енг. Differential Thermal Analysis) која се у основи састоји од симултаног довођења топлоте испитиваном материјалу (узорку) и референтном материјалу. Референтни материјал је онај материјал који у посматраном температурном интервалу не показује никакве термички индуковане процесе. Уколико испитивани узорак пролази кроз неку од физичких или хемијских промена долази до ослобађања или апсорпције одређене количине енергије (егзо-ендотермни процеси), а то утиче на температуру узорка. Температурна разлика између узорка и референтног материјала, која се тада успоставља, се бележи и из тих података је могућа карактеризација уочених процеса [3].

Међутим, показало се да подаци добијени на овај начин веома зависе од инструменталних и операционих фактора. Процеси се не одвијају изотермно и нису у потпуности репродуцибилни. У покушају да се превазиђу ови недостаци Вотсон и сарадници [143] (E.S. Watson) су развили диференцијални микрокалориметар, а методу су назвали диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC, енг. Differential Scanning Calorimetry).

Диференцијална скенирајућа калориметрија (у наставку DSC) представља мерење промене разлике испоручене енергије у јединици времена између непознатог узорка и референтног узорка у току контролисаног температурног програма (брзине загревања/хлађења) [3, 35, 144].

Као резултат DSC процеса добија се одређена крива која означава сигнал мерења. Тај сигнал најчешће има следећу функционалну зависност:  $\Phi = f(T)$  или  $\Phi = f(t)$ , где је  $\Phi$  проток топлоте у јединици времена који је у току процеса измерен, T је температура која се повећава или снижава, а t је време процеса. Јединица мере дате величине је W, што је мерна јединица са снагу, а на DSC снимку се вредности протока топлоте обрачунавају у mW. Да би се резултати са криве, односно излазног сигнала, разумели, неопходно је познавање карактеристичних термина везаних за DSC криву (слика 4.1):

 Нулта линија је крива мерена помоћу празног инструмента (без узорака и без контејнера или посуда), или са празним контејнерима. Њена улога је да покаже термичко понашање мерног система, као и степен и утицај нежељених асиметричности. Уколико је њена промена са температуром (или временом) мања, инструмент је боље подешен;



Слика 4.1: Приказ основних појмова на DSC кривој (област пика) [35]

- Базна линија је део криве топлотног протока који се формира током стационарног стања (када нема реакција или прелаза у узорку). Базна линија представља збир нулте линије и топлотног флукса који настаје услед разлике топлотних капацитета узорка и референтног узорка (референце) током скенирања;
- Пик је део мерене криве који се јавља када се наруши стационарно стање услед термички индукованих процеса (ослобађање, апсорпција топлоте). Пикови који се односе на ендотермне процесе се обично представљају "навише" (позитиван смер), јер се топлота која се додаје систему сматра термодинамички позитивном, али то не мора да буде случај. Пик почиње на некој температури  $T_i$  (тачка у којој се јавља прво одступање од базне линије), затим расте/опада до максимума/минимума  $T_p$  и доспева до базне линије на некој температури  $T_f$ . Само ће процеси повезани са топлотом (као што је топљење или кристализација) бити окарактерисани пиком (осим када се јаве промене у преносу топлоте од узорка до сензора промене температуре). Сви остали прелази (као што је стакло-прелаз) воде ка промени облика мерене криве;
- Интерполисана базна линија је линија која се конструише у области пика тако да повезује мерене криве пре и после пика на местима где се не одвијају реакције које захтевају топлотну промену;
- Карактеристичне температуре се дефинишу на следећи начин:
  - $\diamond~T_i,$ иницијална температура пика представља тачку у којој мерена крива почиње да одступа од базне линије,
  - $\diamond~T_e,$ екстраполисана онсет температура пика тачка у којој се секу помоћна линија<sup>1</sup> растућег/опадајућег дела пика и базна линија,
  - $\diamond~T_p$ , температура максимума/минимума пика температура која се односи на врх/дно пика, који представља највеће растојање одступног дела криве (пика) од базне линије,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Помоћна линија представља ону праву која се црта од (готово) линеарног растућег/опадајућег дела пика, у виду тангенте или фитоване линије

- $T_c$ , екстраполисана офсет температура пика тачка у којој се помоћна линија опадајућег/растућег дела пика сече са базном линијом,
- ◊ T<sub>f</sub>, крајња температура пика представља температуру при којој се завршава одступање мерене криве, односно пик [35].

На основу досадашњег излагања може да се закључи да се DSC користи за мерења протока топлоте у системима у којима се одвијају термички индуковани процеси; затим, за одређивање специфичне топлотне капацитивности,  $C_p$ , енталпије процеса, као и извода кривих [144].

Независно од тога за коју врсту мерења се користи DSC, узорак над којим се врше мерења се смешта у контејнере, односно пенове (слика 4.2). За данашње DSC уређаје, то су посудице малих димензија направљене од различитог материјала и спрам тога од код материјала су направљене, се одређује максимална температура рада DSC уређаја. Тако, на пример, уколико су пенови направљени од алуми-



Слика 4.2: Алуминијумски пен [145]

нијума, максимална радна температура је 600 °C, јер у том случају, и пен почиње да се деформише и касније топи (тачка топљења алуминијума је 660.32 °C). Након што се узорак постави у пен, он се затвара. Мерења могу да се врше са тако затвореним пеновима, али уколико су више температуре рада, могуће је да дође до деформације пена због унутрашњег притиска. Због тога се поклопци пена буше, како би се ове неповољности избегле. Такође, уколико се мерења врше у контролисаној атмосфери (најчешће азот, затим ваздух, кисеоник, хелијум или аргон), бушење поклопаца пена је неопходно [144].

## 4.1 Врсте DSC уређаја

Када је реч о DSC уређајима, они могу да се поделе у две основне групе:

- 1. DSC са топлотним флуксом, и
- 2. DSC са компензацијом снаге.

Оно што је заједничко за све DSC технике јесте да раде на принципу диференцијалне методе мерења, која може да се дефинише на следећи начин: метода мерења у којој се мерена величина упоређује са величином исте врсте, али познате вредности која се незнатно разликује од оне која се мери, а у којој се одређује управо та незнатна разлика, назива се диференцијална метода мерења. Прва карактеристика обе врсте DSC мерења је појава сигнала разлике, који је основа DSC мерења, а који представља разлику између мереног и референтног система. Друга карактеристика би била да је мерени сигнал пропорционалан протоку топлоте  $\Phi$ , а не топлоти самој, као што је случај код многих класичних калориметара. Ово омогућава бележење временске зависности неког прелаза [35].

### 4.1.1 DSC са флуксом топлоте

Ова реализација DSC технике највише одговара DTA мерењима. Дакле, систем се састоји од једне пећи која представља извор топлоте за узорак и референтни материјал (у наставку текста референца). Положаји на којима се налазе узорак и референца се налазе у истој тој пећи. У зависности од тога којег облика су та места и на који начин



Слика 4.3: Схематски приказ DSC-а са флуксом топлоте [16]



Слика 4.4: Дискови са системом температурних сензора произвођача Mettler Toledo [146]

су конструисани температурни сензори, који мере температурне разлике узорка и референце, разликује се више типова DSC уређаја са флуксом топлоте. Један такав систем се састоји од два диска у којима су уграђени температурни сензори и термопарови и који представљају држаче за узорак и референцу; ти дискови служе и за пренос топлоте од пећи ка узорку и референци. Друга реализација система се састоји од држача у облику куполе, где се топлота преноси шупљим цилиндрима унутар тих купола. Трећа врста система се састоји од цилиндричних шупљих држача у које се смештају узорак и референца; размена топлоте се обезбеђује системом топлотних проводника (термопарова) [35]. На слици 4.3 схематски је приказана реализација DSC уређаја са флуксом топлоте, док је на слици 4.4 дата сензорска плочица са два места, за узорак и референцу, у којима се налази систем термопарова за мерење температурне разлике.

DSC уређај који се користио за добијање експерименталних резултата за потребе овог рада се састоји од система за размену топлоте у облику диска. Топлота која се преноси од пећи ка узорку и референци пролази симетрично кроз диск, омогућавајући равномерно загревање оба узорка (односно и узорка и референце) [16]. Температурни сензори су интегрисани у диск и покривају целу површину дискова на које належу пенови са узорком и референцом. Најсавременији DSC уређаји овог типа могу да садрже до 120 термопарова у систему (по 60 у сваком диску), што омогућава веома прецизна и осетљива мерења [146]. Сигнал код оваквих DSC-ова се формира из разлике температура коју даје систем термопарова, а погодном калибрацијом, та температурна разлика се претвара у проток топлоте у јединици времена (или топлотни ток). Систем термопарова на месту узорка мери средњу температурну разлику између узорка и његовог непосредног окружења  $\Delta T_{Si}$ . Слично, на месту референце, систем термопарова одређује средњу температуру  $\Delta T_{Ri}$ . На крају, пошто је систем термопарова у диску узорка и референце повезан, добиће се резултујући сигнал који представља проток топлоте пропорционалан разлици  $\Delta T_{Si}$  и  $\Delta T_{Ri}$  [16].

Савремени DSC уређаји овог типа раде у температурном опсегу: -150 °C - 700 °C. Брзине загревања које представљају различите програме, имају опсег од 0.02 до 300 K min<sup>-1</sup> [146].

### 4.1.2 DSC са компензацијом снаге

DSC уређај са компензацијом снаге представља иницијални DSC систем, пошто се код њега свака промена у температурној разлици узорка и референце бележи компензацијом



Слика 4.5: Схематски приказ DSC-а са компензацијом снаге [16]



Слика 4.6: Блок схема еквивалентног струјног кола DSC-а са компензацијом снаге [35]

те промене, да би се одржало еквивалентно стање. Конструкција овог система је таква да су узорак и референца одвојени у сваком смислу, тј. загревају их одвојене, идентичне пећи и налазе се на међусобно изолованим носачима који поседују грејаче и температурне сензоре, што може да се види са схематског приказа на слици 4.5. Као што је већ напоменуто на почетку, коришћењем система за манипулацију (рачунар) се постиже да температуре на месту узорка и референце буду приближно исте, као и да брзине загревања буду такође исте. Идеални услови подразумевају да су пенови идентичних маса, да су сензори симетрични, итд. Обично је референца празан пен. Када се подеси подједнака температура на месту узорка и референце, то не мора да значи да су испоруке топлоте узорку и референци исте. Управо да би се постигла једнака температура узорка и референце, количина топлоте се испоручује пропорционално специфичном топлотном капацитету узорка, односно референце. Када се у узорку јави неки ендо/егзотермни процес, температура његове околине почеће да се мења, што ће иницирати део кола које ће предати информацију уређају да је неопходна измена количине топлоте која се предаје узорку, да би се одржала еквиваленција температура између узорка и референце. Управо ће снага потребна да се измени пренос топлоте до узорка у току процеса бити пропорционална излазном сигналу, односно протоку топлоте [16, 35]. Приказ струјног кола еквивалентног DSC-у са компензацијом снаге приказан је на слици 4.6. Ту се јасно види начин на који функционише DSC овог типа и обично када се DSC конструише, обавезно уз њега иде и блок схема или потпуна схема струјног кола, јер се на тај начин боље стиче увид у рад уређаја.

Најсавременији DSC уређаји ове врсте садрже температурне сензоре од платине високе резолуције, могу да раде у температурном режиму од -180 °C до 750 °C, са брзинама загревања до 750 °C min<sup>-1</sup> [147].

## Глава 5

# Резултати

Експериментални резултати који су коришћени у сврху изоконверзионе анализе добијени су за систем халкогенидног стакла  $As_2Se_3$  допираног са бакром и то са следећим атомским уделима: 1, 5, 10 и 15 at.%. Синтеза стакала из овог система ( $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$ ,  $Cu_5(As_2Se_3)_{95}$ ,  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$  и  $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ ) урађена је методом каскадног загревања, а потом каљењем добијеног растопа на ваздуху. Припрема за синтезу ових система је урађена са полазним супстанцама високе чистоће (описано у поглављу 1.1.1) [148, 149].



Слика 5.1: DSC822<sup>e</sup> Mettler Toledo [146]

За карактеризацију термички индукованих процеса у датом систему коришћена је DSC техника. Конкретно, коришћен је уређај DSC822<sup>e</sup> Mettler Toledo, (слика 5.1) чија основна својства и спецификације могу да се нађу на званичном сајту компаније Mettler Toledo [146], а међу којима треба издвојити: тачност  $\pm 0.2$  °C, репродуцибилност  $\pm 0.1$  °C, резолуција < 4  $\mu$ W, FRS5 сензор са 56 тачака Au-Au-Pd термопарова. Узорци су бирани тако да су имали барем једну равну површину, како би експеримент протекао са што мањом грешком. Они су постављани у алуминијумске пенове запремине 40  $\mu$ l, док им је маса износила око 10 mg. Загревање узорака у DSC-у, које је иско-

ришћено за анализу резултата, вршено је у опсегу температура од 300 K до 773 K, као и при протоку азота од 50 ml min<sup>-1</sup>. У низу експеримената коришћене су различите брзине загревања, у зависности од тога како се понашају индуковани процеси, односно DSC криве, са температуром и самом брзином загревања. При томе се мисли на њихов положај на температурној скали и величину самих ефеката. Коришћене брзине загревања биле су: 2, 5, 7.5, 10, 20 и 30 K min<sup>-1</sup> [148, 149, 150].

Систем  $As_2Se_3$  је такав да веома добро остакљава, што значи да је веома погодан за синтезу како балк, тако и аморфних танких филмова. Генерално, системи  $As_2Ch_3$ (где Ch означава неки халкогенидни елемент: S, Se, Te) показују високу стабилност у агресивним срединама, стабилни су у влажној атмосфери, док су мање стабилни у алкалним срединама. Стабилност у овим системима зависиће од хемијских веза које их граде и повећаваће се у серији S  $\rightarrow$  Se  $\rightarrow$  Te [151]. Колико је систем  $As_2Se_3$  добар стаклоформирајући материјал, показује и чињеница да се кристални  $As_2Se_3$  добија одгревањем на температури од 688 K десет дана [152]. Температура размекшавања балк  $As_2Se_3$  одређена помоћу DTA износи око 180 °C, док је тачка топљења кристалне фазе 202 °C [153].

Неке битније особине система  $As_2Se_3$ , које се пре свега односе на оптичке и проводне особине:

- коефицијент термичког ширења: за  $T < T_g, \ \alpha = 1.55 \cdot 10^{-5} \ {\rm K}^{-1},$  за  $T > T_g, \ \alpha = 10 \cdot 10^{-5} \ {\rm K}^{-1} \ [155]$
- енергија активације покретљивости електрона:  $E_a = 0.85 \text{ eV} [156]$
- специфична проводљивост на собној температури:  $\sigma = 3 \cdot 10^{-13} \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; проводљивост *p*-типа [151]
- ширина забрањене зоне на T = 300 К:  $E_q = 1.73$  eV [151]
- ширина оптички забрањене зоне: 1.76 eV [157], 1.75 eV [158]
- индекс преламања: 2.27 за филмове при таласној дужини од 600 nm [159], веће вредности за балк материјале [151]
- ширина забрањене зоне по фотопроводљивости<sup>1</sup>: 2.1 eV [160].

Увођење бакра у As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> матрицу доводи до значајних физичких промена самог стакла, као што су пре свега повећање проводљивости материјала и смањење ширине забрањене зоне [161]. Поред тога, потврђен је пораст густине и микротврдоће, као и промена температуре размекшавања и деформације под сопственом тежином [161, 162]. Микродопирање стакала халкогенидног састава (допирање < 0.1 at.% метала) не доводи до значајних промена физичких особина стакала, док ће значајније промене изазвати допирање у већим атомским уделима (0.1-5 at.%) [151]. Испитивања области формирања стакла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> допираног са бакром су показала да је максимални удео Си у As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> матрици 35 at.% [163]. Кристализацијом у стаклима са до 3.8 at.% Си, издвајаће се



Слика 5.2: Тројни дијаграм система Cu-As-Ch, где Ch представља халкогенидни елемент Se или Te, на коме је означена област формирања стакла [151]

кристалне клице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а за веће концентрације Cu, до 16 at.% издвајаће се кристалне клице Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> и CuAsSe<sub>2</sub> [151, 164]. На слици 5.2 налази се тројни дијаграм области формирања стакла система Cu-As-Se.

Анализа термички индукованих процеса у стаклима  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$  је вршена до сада на Катедри за експерименталну физику кондензоване материје са аспекта одређивања утицаја допирања стакла  $As_2Se_3$  бакром и коришћењем "класичног" прилаза за одређивање енергије активације ових процеса [148, 149, 150]. Под "класичним" прилазом се подразумева неизоконверзиона анализа одређивања енергије активације термички индукованих процеса. Поменуте анализе биће приказане у овом раду, како би се извршило поређење резултата два различита приступа.

На сликама 5.3-5.7 налазе се DSC снимци, односно експерименталне криве зависности протока топлоте по јединици масе од температуре. На снимцима је назначено са ознаком <sup>^</sup>ехо да су егзотермни пикови усмерени на горе. Слике 5.3-5.6 приказују ове зависности добијене за један састав при свим температурним програмима, односно брзинама загревања, које су се за дати састав користиле, а на слици 5.7 налази се поменута зависност за све саставе при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup>, како би се лакше извршило поређење ових кривих од састава до састава.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ширина забрањене зоне по фотопроводљивости представља зонску област у којој је фотопроводљивост занемарљиво мала



мене енергије активације са степеном конверзије, односно температуром. Поставља се питање шта значи промена енергије активације током процеса и да ли сама енергија активације представља енергетску баријеру датог процеса. Енергетска баријера неког процеса представља вредност енергије коју систем мора да обезбеди како би се у њему одвио дати процес (на пример, нека хемијска реакција). У кондензованим системима, вредност енергетске баријере зависи од особина самог система, па самим тим уколико се параметри система, као што је температура, мењају, мењаће се и енергетска баријера. Њена вредност се односи само на појединачни процес, као што то може да буде једноставна реакција облика  $A \rightarrow B$ . Ипак, у кондензованим системима се показало да на брзину неке реакције утичу и сам механизам реакције, као и дифузија јединица које учествују у тој реакцији. Тада се говори о ефективној брзини реакције,  $k_{ef}$ , чија реципрочна вредност представља збир реципрочних вредности брзине реакције,  $k_R$ , и брзине процеса дифузије,  $k_D$ . Уколико је температурна зависност ових двају брзина Аренијусова, лако се долази до вредности за ефективну енергију активације:

$$E_{ef} = -R\left(\frac{\mathrm{d}\ln k_{ef}}{\mathrm{d}T^{-1}}\right) = \frac{E_D k_R + E_R k_D}{k_R + k_D},\tag{5.1}$$

где су  $E_R$  и  $E_D$  енергија активације реакције и дифузије, респективно. Зависност ефективне енергије активације од температуре је нелинеарна. Постоје два гранична случаја: уколико је дифузија много бржа од реакције  $(k_D >> k_R)$ , тада је реч о реакционом режиму, односно  $E_{ef} = E_R$ ; уколико је реакција много бржа од дифузије ( $k_R >> k_D$ ), тада је реч о дифузионом режиму, односно  $E_{ef} = E_D$ . Са друге стране, постојаће и зависност ефективне енергије активације од степена конверзије, што може да се покаже на основу једначина (3.9) или (3.17) и (3.13). Важан закључак, када је реч о ефективној енергији активације, јесте да је експериментална енергија активације у општем случају функција енергетских баријера појединачних корака неког процеса. Како су термички индуковани процеси веома комплексни, практично је немогуће да се повежу експерименталне вредности енергије активације процеса са енергетским баријерама појединачних корака. У том смислу се експериментална енергија активације означава као ефективна, привидна или глобална енергија активације. Због своје сложене структуре, ефективна енергија активације тежи да се мења током процеса. Концепт ефективне енергије активације је, стога, настао као резултат компромиса измећу комплексности процеса у кондензованим системима и поједностављених модела за њихово описивање [121, 138].



## 5.1 Анализа стакло-прелаза у систему $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$

Слика 5.8: Зависност  $T_g$ од ат. удел<br/>а $x \ [148]$ 

На DSC дијаграмима, на температурама од око 450 К, може да се види ендотермни процес, који јасно одговара стакло-прелазу, с обзиром на карактеристичан облик криве у том делу. Стакло-прелаз, који је описан у поглављу 2.2, најбоље се описује са температуром размекшавања,  $T_q$ , и енергијом активације,  $E_q$ , самог процеса. Сви ови параметри зависе од разних експерименталних услова, од којих је за потребе овог рада најзначајнији брзина загревања узорака и управо на тој зависности је засновано одређивање вредности енергије активације. Температура размекшавања (онсет температура) за стакло As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> је специфична по томе што она слабо зависи од брзине загревања и за брзину загревања од  $10 \text{ K min}^{-1}$  она

износи 456.8(5) К [148, 150].

Допирање стакла овог система бакром доводи до значајних промена температуре размекшавања са атомским уделом Си и брзином загревања. На слици 5.8 може да се уочи опадање  $T_g$  са уделом Си за састав Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub> у односу на As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. То се дешава због тога што атоми Си нарушавају стабилну As-Se мрежу, међутим, опадање  $T_g$  не може да се повеже са формирањем нових структурних јединица As и Se, пошто је удео Си доста мали. Минимум криве зависности  $T_q$  од атомског удела Си на слици 5.8 се уочава код удела од 5 at. $\%^2$ , док за веће уделе, од 10 и 15 at.%, уочава се пораст температуре размекшавања, што је последица пораста структурне повезаности стакла [148, 150].

Увођење Си у систем  $As_2Se_3$  у већим атомским уделима доприноси доминантном формирању структурних јединица у којима је координација Си висока. Посебно, Си више ступа у везивање са Se, што доводи до померања система у област где је атомски удео As висок (нарушен је однос 2:3), и могућег формирања јединица  $As_4Se_4$  у облику кавеза (енг. *cage-like molecules*) или у облику полимерних јединица налик етилену (енг. *ethylene-like polymers*). Исто тако, очекује се формирање јединица  $As_4Se_3$ [148, 149, 150, 165].

Ат. удео [%]	$\beta [{\rm K} {\rm min}^{-1}]$	Онсет $T_g$ [K]	Ендсет $T_g$ [K]
	2	437.92	-
1	5	442.49	463.28
1	7.5	445.2	466.22
	10	447.63	468.72
	5	442.67	461.91
5	10	446.61	467.99
0	20	450.3	473.93
	30	451.9	474.75
	2	443.47	458.65
	5	445.18	464.48
10	7.5	447.74	467.69
10	10	449.72	468.61
	20	453.21	476.06
	30	456.43	481.24
	5	450.67	470.08
15	10	454.22	474.41
10	20	458.72	481.9
	30	460.95	485.04

Табела 5.1: Вредности онсет и ендсет температура размекшавања у систему  ${\rm Cu}_{x}({\rm As}_{2}{\rm Se}_{3})_{100-x}$ 

ТАБЕЛА 5.2: Вредности израчунатих енергија активације према једначинама Кисинџера и Мојнихана

Ат.	Кисинџер	$[kJ mol^{-1}]$	$Mојнихан [kJ mol^{-1}]$		
удео [%]	$E_g^{ m oncer}$	$E_g^{\text{ендсет}}$	$E_g^{ m oncer}$	$E_g^{ m endcer}$	
1	266(21)	223(11)	273(21)	231(11)	
5	311(15)	230(28)	318(15)	238(28)	
10	319(36)	211(16)	327(36)	218(16)	
15	288(10)	210(16)	296(10)	217(16)	

Класични прилаз одређивања енергије активације подразумевао је одређивање исте помоћу модификоване једначине Кисинџера (једначина (2.56)) и једначине Мојнихана (једначина (2.62)). Одређивање енергије активације је већ урађено за онсет температуру размекшавања, што одговара почетку самог процеса [148, 150]. У циљу одређивања

 $<sup>^2 \</sup>rm Obo$ не мора да означава прави минимум ове криве, с обзиром на то да су експерименти рађени за уделе од 1, 5, 10 и 15 at.%

могуће промене енергије активације у току самог процеса, вредност овог параметра одређена је и за ендсет температуру која одговара завршетку процеса. У табели 5.1 налази се преглед онсет и ендсет температура размекшавања за све саставе, при датим брзинама загревања  $\beta$ , док су у табели 5.2 дате вредности енергија активације добијених према одговарајућим једначинама за све атомске уделе Cu.



На сликама 5.9, 5.10, 5.11 и 5.12 приказани су линеарни фитови за одређивање поменутих енергија активације из табеле 5.2. Слика 5.9 приказује Кисинџерово одређивање  $E_g$  за онсет  $T_g$ , а слика 5.10 за ендсет  $T_g$ . Слике 5.11 и 5.12 приказују Мојниханово одређивање ђивање  $E_g$  за онсет  $T_g$  и ендсет  $T_g$ , респективно. На основу ових резултата већ може да се каже да ће енергија активације опадати са порастом температуре, односно са степеном одвијања процеса, када се посматра један састав. Посматрајући тренд енергије активације, рачунате са онсет  $T_g$ , у односу на атомски удео Си у стаклу, види се да она расте за уделе до 10 аt.%, а онда опада. Међутим, пошто су мерне несигурности, посебно за  $E_q$  при уделу од 10 at.%, доста високе, у тумачењу ове зависности од удела Си треба

бити обазрив. Са друге стране, тренд  $E_g$ , рачунате са ендсет  $T_g$ , у односу на атомски удео Си у стаклу, показују блиске вредности за саставе са 1 и 5 аt.% Си, а затим пад код састава са 10 и 15 аt.% Си, али су те промене мале, поготово ако се узму у обзир вредности мерних несигурности.



На сликама 5.13, 5.14, 5.15 и 5.16 налазе се зависности степена конверзије са температуром. На основу њих може одмах да се закључи да степен конверзије не зависи линеарно од температуре, што значи да је стакло-прелаз јасно комплексан, нелинеарни процес.

Зависност ефективне енергије активације од степена конверзије одређивана је помоћу три модела: Кисинџеров изоконверзиони приступ, Мојниханов изоконверзиони приступ и Вјазовкинов флексибилни модел. Кисинџеров изоконверзиони приступ користи познату модификацију Кисинџерове релације за одређивање температурне зависности енергије активације у следећем облику (једначина (3.29)):

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \operatorname{const} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \tag{5.2}$$

тако да се цртањем графика зависности  $\ln\left(\frac{T_{\alpha,i}^2}{\beta_i}\right)$  од  $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$  за дати степен конверзије  $\alpha$  и све температурне програме i, из нагиба линеарног фита добија вредност  $\frac{E_{\alpha}}{R}$ . Множењем

ове вредности са параметром R, добија се енергија активације  $E_{\alpha}$ . На сличан начин се одређује енергија активације применом Мојниханове једначине у следећем облику:

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$$
(5.3)

а онда се цртањем графика зависности  $\ln(\beta_i)$  од  $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ , за дати степен конверзије  $\alpha$  и све температурне програме *i*, из нагиба линеарног фита добија вредност  $\frac{E_{\alpha}}{R}$ . Такође, множењем ове вредности са параметром *R*, добија се енергија активације  $E_{\alpha}$ . Вјазовкинова флексибилна метода подразумевала је проналажење минимума функције (једначина (3.32)):

$$\Phi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i}$$
(5.4)

који представља енергију активације за дати степен конверзије  $\alpha$ . Како је већ речено у поглављу 3.2, одређивање температурног интеграла је компликован процес и постоје различити приступи у његовом решавању, одређени не само математичким проблемом већ и физичком природом самог процеса који тај интеграл описује. У овом раду, за одређивање датог интеграла, коришћена је широко прихваћена апроксимација Горбачева [166] (V.M. Gorbachev):

$$I(E_{\alpha}, T_{\alpha}) = \int_{0}^{T_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} dT = \frac{RT_{\alpha}^{2}}{E_{\alpha} + 2RT_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}}.$$
(5.5)

Цртање параболе дате функције  $\Phi$ , као и одређивање њеног минимума рађено је у програму *Wolfram Mathematica*. На слици 5.17 дат је пример одређивања енергије активације за састав Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub> при степену конверзије од 5 %.



Слика 5.17: Printscreen програмског прозора Wolfram Mathematica у коме је тражена енергија активације стакло-прелаза састава  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  за степен конверзије од 5 %

Све три методе дале су очекивани тренд тражене зависности, а то је опадање ефективне енергије активације са порастом степена конверзије, односно са порастом температуре. Карактеристична зависност физички може да се схвати на следећи начин: у току загревања, односно у току размекшавања, мењаће се услови у окружењу сваке структурне јединице што утиче на могућности њиховог кретања. Тада у аморфној матрици долази до појаве места са мањом, односно већом густином. Места са мањом густином формирају острва "мобилности" конституената. На местима велике густине, конституенти могу да се крећу само помоћу кооперативних кретања, што се описује као  $\alpha$ -релаксација. Карактеристично за овај процес је велика енергетска баријера за кретање, као и чињеница да је процес доста спор. Са друге стране, на местима острва "мобилности", конституенти могу да се крећу некооперативно, што је одлика  $\beta$ -релаксације. Процес је брз и окарактерисан са малом енергетском баријером. Који ће процес бити доминантнији, зависиће од термодинамичких и кинетичких параметара система. Познато је да је кинетика релаксације окарактерисана процесом који је најбржи, односно процесом који има најмање време релаксације. Закључак је да ће у почетним фазама стакло-прелаза, када је енергија активације велика, доминирати  $\alpha$ -релаксација и кооперативно кретање, а у завршним фазама доминираће  $\beta$ -релаксација и некооперативно кретање [121].

a [07]		Темпера	тура [K]	Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин	
	$2 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$7.5~{ m K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[\rm kJ\ mol^{-1}]$	$[\rm kJ\ mol^{-1}]$
5	442.39	447.18	449.31	451.46	292(13)	299(13)	295
10	443.97	449.01	451.15	453.43	282(13)	290(13)	282
15	445.09	450.28	452.45	454.82	276(13)	284(13)	276
20	446	451.29	453.49	455.94	272(13)	279(13)	272
25	446.77	452.15	454.38	456.9	267(14)	275(14)	268
30	447.46	452.92	455.17	457.75	264(14)	272(14)	264
35	448.09	453.63	455.9	458.54	261(14)	269(14)	261
40	448.68	454.29	456.59	459.28	258(14)	266(14)	258
45	449.24	454.93	457.24	459.99	255(14)	263(14)	255
50	449.79	455.55	457.88	460.69	252(14)	260(14)	252
55	450.33	456.13	458.51	461.37	250(15)	257(15)	250
60	450.86	456.77	459.15	462.07	247(15)	254(15)	247
65	451.4	457.39	459.8	462.79	243(15)	251(15)	244
70	451.96	458.04	460.48	463.55	240(15)	248(15)	240
75	452.54	458.74	461.21	464.38	236(15)	243(15)	236
80	453.18	459.5	462.02	465.31	231(16)	238(16)	231
85	453.9	460.39	462.97	466.41	224(16)	232(16)	225
90	454.75	461.48	464.14	467.79	216(16)	224(16)	216
95	455.89	463.02	465.81	469.73	205(16)	212(16)	205

ТАБЕЛА 5.3: Вредности температура система састава  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  за дати степен конверзије  $\alpha$  при различитим брзинама загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације на основу једначина Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина

У табели 5.3 налазе се експериментално добијене вредности температура при датом степену конверзије, за различите брзине загревања (2, 5, 7.5 и 10 K min<sup>-1</sup>) измерених за састав Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub>, као и израчунате вредности ефективних енергија активације по моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина. Вредности температура одређиване су на основу анализе дела DSC криве на месту стакло-прелаза, која се ради у софтверу  $STAR^e$ , који је добијен уз DSC Mettler Toledo. Изоконверзиона анализа је показала тренд опадања енергије активације са повећањем степена конверзије код сва три модела. Види се да се модели Кисинџера и Вјазовкина веома поклапају, што се види и на слици 5.18. Вредности енергија активације израчунате по моделу Мојнихана су нешто више. Међутим, ако се узму у обзир мерне несигурности са којима су добијене ове вредности,

генерално може да се каже да сва три модела дају аналогне вредности. Упоређивање изоконверзионог приступа са класичним се врши на тај начин да се посматрају вредности енергија активације за оне степене конверзије који одговарају температурама размекшавања у класичном приступу. За овај састав, онсет  $T_q$ , која износи 447.63 К при брзини загревања од 10 K min $^{-1}$  одговараће степен конверзије испод 5 % (сам почетак процеса). Енергија активације добијена класично Кисинџеровом методом за ту температуру износи 266 kJ mol $^{-1}$ , док је за степен конверзије од 5 % енергија активације по Кисинцеру 292 kJ mol $^{-1}$ . Овде треба да се обрати пажња на то да је дефинисање процеса за тако мале проценте трансформације тешко, када је реч о изоконверзионом приступу, те узимајући све то у обзир, може да се каже да ова два приступа дају прихватљиве резултате, а о томе сведоче и енергије активације одређене за ендсет температуру. Овај састав је нарочито осетљив по том питању, јер ако се погледа слика 5.3 јасно се уочава да је овде енергетски ефекат размекшавања изразито мали, а скоковите промене у топлотном капацитету пре и после размекшавања су незнатне. Ипак треба да се нагласи да је изоконверзионо добијена нешто виша вредност  $E_{g,\alpha}$ . Слично се анализира и за ендсет  $T_g$ , која износи, за брзину загревања од 10 K min<sup>-1</sup>, 468.72 K, што одговара степену конверзије између 90 и 95 %. Енергије активације на основу ова два приступа, по Кисинџеровом моделу, су:  $223 \text{ kJ mol}^{-1}$  и  $216 \text{ kJ mol}^{-1}$ , што је знатно веће поклапање. Ова поклапања у вредностима  $E_{q,\alpha}$  применом два приступа показују да је изоконверзиона анализа за овај састав, примењена на стакло-прелаз, добра за одређивање промене енергије активације током процеса.

- [07]		Темпера	тура [К]	Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин	
	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$20 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$30 \mathrm{K} \mathrm{min}^{-1}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[\rm kJ \ mol^{-1}]$
5	446.7	450.7	455.28	456.38	291(24)	298(24)	291
10	448.38	452.4	457.37	458.51	279(23)	286(23)	279
15	449.57	453.75	458.84	459.98	272(23)	280(23)	273
20	450.53	454.83	460.01	461.15	268(23)	276(23)	268
25	451.35	455.75	461.02	462.15	264(23)	272(23)	264
30	452.09	456.58	461.93	463.05	261(23)	269(24)	261
35	452.77	457.35	462.76	463.87	258(24)	266(24)	258
40	453.4	458.07	463.55	464.64	256(24)	263(24)	256
45	454.02	458.77	464.31	465.38	253(24)	261(24)	253
50	454.62	459.46	465.07	466.11	251(25)	258(25)	251
55	455.21	460.15	465.83	466.85	248(25)	255(25)	248
60	455.81	460.87	466.6	467.6	245(25)	253(25)	245
65	456.43	461.61	467.42	468.38	242(26)	250(26)	242
70	457.09	462.43	468.3	469.22	239(26)	246(26)	239
75	457.8	463.33	469.28	470.15	235(27)	242(27)	235
80	458.6	464.38	470.39	471.22	230(27)	238(27)	230
85	459.55	465.66	471.73	472.52	225(28)	232(28)	225
90	460.74	467.3	473.42	474.21	217(28)	225(28)	218
95	462.42	469.6	475.78	476.65	208(28)	216(28)	208

ТАБЕЛА 5.4: Вредности температура система састава  $Cu_5(As_2Se_3)_{95}$  за дати степен конверзије  $\alpha$  при различитим брзинама загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације на основу једначина Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина

Када је реч о саставу  $Cu_5(As_2Se_3)_{95}$ , вредности температура за дати степен конверзије при брзинама загревања од 5, 10, 20 и 30 K min<sup>-1</sup>, као и вредности израчунатих ефективних енергија активације, према моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина, дате су у табели 5.4. Општи закључак је да и код овог састава постоји опадајући тренд енергије активације са порастом степена конверзије код сва три модела (слика 5.19). Вредности енергија по Кисинџеру и Вјазовкину се подударају, док су опет вредности енергија активације по моделу Мојнихана нешто више од осталих. Онсет  $T_g$  из класичног приступа, која за брзину загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износи 446.61 K, одговара степену конверзије значајно испод 5 %. Према Кисинџеровом моделу, енергија активације при онсет  $T_g$  износи 311 kJ mol<sup>-1</sup>, док за степен конверзије од 5 % она износи 291 kJ mol<sup>-1</sup>. Узимајући у обзир значајну мерну несигурност са којом је добијена последња вредност (24 kJ mol<sup>-1</sup>), ова два приступа се добро слажу. За ендсет  $T_g$ , која за брзину загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износи 467.99 K, одговараће степен конверзије из изоконверзионе анализе од око 90 %. Енергије активације по моделу Кисинџера на основу два приступа су: 230 kJ mol<sup>-1</sup> и 217 kJ mol<sup>-1</sup>, респективно. Узимајући у обзир мерну несигурност са којом су израчунате ове вредности, слагања су добра. Закључак је да ће и за овај састав изоконверзиона анализа показивати добре резултате, када је у питању зависност енергије активације од температуре.

a [07]		r	Гемпера	тура [К	.]		Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин
	2	5	7.5	10	20	30	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
5	446.05	449.56	451.8	453.1	457.94	461.21	290(22)	298(22)	291
10	447.45	451.21	453.59	454.84	459.93	463.41	279(21)	286(21)	279
15	448.44	452.37	454.83	456.05	461.33	464.94	271(20)	279(20)	271
20	449.24	453.3	455.82	457.01	462.45	466.16	266(20)	274(20)	266
25	449.93	454.1	456.67	457.84	463.41	467.21	261(20)	269(19)	262
30	450.54	454.81	457.42	458.58	464.28	468.16	257(19)	265(19)	257
35	451.09	455.47	458.12	459.26	465.08	469.04	253(19)	261(19)	254
40	451.62	456.09	458.77	459.89	465.83	469.87	250(19)	258(19)	250
45	452.12	456.68	459.4	460.51	466.57	470.68	247(19)	254(19)	247
50	452.6	457.27	460.01	461.1	467.29	471.49	243(19)	251(19)	243
55	453.08	457.84	460.62	461.69	468.01	472.31	239(18)	247(18)	239
60	453.56	458.43	461.23	462.28	468.76	473.16	235(18)	243(18)	236
65	454.05	459.03	461.86	462.89	469.53	474.06	231(18)	239(18)	231
70	454.55	459.66	462.53	463.54	470.36	475.05	226(18)	234(18)	226
75	455.08	460.35	463.25	464.23	471.28	476.15	221(18)	229(18)	221
80	455.66	461.12	464.05	465.01	472.33	477.44	214(18)	222(18)	215
85	456.31	462.02	464.99	465.92	473.57	478.98	207(18)	215(18)	207
90	457.08	463.15	466.17	467.06	475.15	480.95	197(18)	205(18)	198
95	458.12	464.72	467.82	468.67	477.37	483.66	186(17)	194(17)	186

ТАБЕЛА 5.5: Вредности температура система састава  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$  за дати степен конверзије  $\alpha$  при различитим брзинама загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације на основу једначина Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина

Табела 5.5 приказује резултате температура при датом степену конверзије при брзинама загревања од 2, 5, 7.5, 10, 20 и 30 K min<sup>-1</sup> и ефективних енергија активације при датом степену конверзије, израчунатих помоћу једначина Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина за састав Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>. Енергије активације опадају са порастом степена конверзије за сва три модела. Као што се види и са слике 5.20, енергије активације израчунате помоћу Кисинџерове и Вјазовкинове једначине дају готово исте резултате, док су енергије активације израчунате помоћу једначине Мојнихана поново нешто више. Класично, за онсет  $T_g$ , која при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износи 449.72 K, енергија активације према Кисинџеровом моделу износи 319 kJ mol<sup>-1</sup>. Тој температури у изоконверзионој анализи одговара степен конверзије значајно испод 5 %, при чему је на 5 % енергија активације по Кисинџеру 290 kJ mol<sup>-1</sup>, што поново указује на оправданост примене изоконверзионих модела на анализу енергије активације процеса размекшавања. За ендсет  $T_g$ , која при брзини од 10 K min<sup>-1</sup> износи 468.61 K, енергија активације по Кисинџеру 10 K min<sup>-1</sup> износи 468.61 K, енергија активације по Кисинџеру 186 kJ mol<sup>-1</sup>. Дакле, изоконверзиона анализа показује нешто нижу вредност енергије активације за сами крај процеса стакло-прелаза.

a [07]		Темпера	тура [K]	Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин	
	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$20 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$30 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
5	455.37	458.87	463.5	466.15	282(12)	290(12)	282
10	456.89	460.54	465.54	468.2	269(12)	277(12)	269
15	457.96	461.71	466.95	469.64	261(12)	269(12)	261
20	458.82	462.65	468.08	470.79	255(13)	263(13)	255
25	459.55	463.46	469.05	471.77	250(13)	258(13)	250
30	460.21	464.18	469.92	472.66	246(13)	254(13)	246
35	460.82	464.84	470.72	473.47	242(13)	250(13)	242
40	461.38	465.46	471.48	474.25	238(13)	246(13)	238
45	461.93	466.06	472.22	475	235(13)	243(13)	235
50	462.45	466.63	472.94	475.74	231(13)	239(13)	231
55	462.97	467.2	473.66	476.48	228(14)	235(14)	228
60	463.49	467.76	474.4	477.25	223(14)	231(14)	224
65	464.02	468.34	475.18	478.05	219(14)	227(14)	219
70	464.56	468.94	476	478.91	214(15)	222(15)	214
75	465.14	469.57	476.91	479.86	209(15)	217(15)	209
80	465.77	470.26	477.95	480.96	202(16)	210(16)	202
85	466.48	471.05	479.18	482.27	194(16)	202(16)	194
90	467.34	472.02	480.73	483.95	184(16)	192(16)	184
95	468.5	473.34	482.9	486.33	171(17)	179(17)	171

ТАБЕЛА 5.6: Вредности температура система састава  $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$  за дати степен конверзије  $\alpha$  при различитим брзинама загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације на основу једначина Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина

Резултати изоконверзионе анализе за последњи састав,  $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ , налазе се у табели 5.6. Вредности енергија активације су рачунате помоћу модела Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина, и сваки модел показује опадање енергије активације са порастом степена конверзије. Као и у досадашњим случајевима, и овде се резултати модела Кисинџера и Вјазовкина веома добро слажу, а резултати енергија активације по моделу Мојнихана су нешто већи, што може да се види на слици 5.21. Када се посматра класичним приступом, за онсет  $T_g$ , која при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износи 454.22 K, добија се енергија активације по Кисинџеру 288 kJ mol<sup>-1</sup>. Тој температури у изоконверзионој анализи опет одговара степен конверзије значајно испод 5 %, за који је енергија активације по Кисинџеру 282 kJ mol<sup>-1</sup>. Упоређујући ова два резултата за почетак процеса стакло-прелаза, уочава се веће поклапање, него код претходних састава. За ендсет  $T_g$ , која при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износи 474.41 K, енергија активације по Кисинџеру 171 kJ mol<sup>-1</sup>. Закључује се да ће изоконверзиони приступ поново давати ниже вредности енергије активације од

класичног приступа, као и код претходног састава. Овом приликом се наглашава да су ниске и високе вредности степена трансформације јако подложне и поступцима ограничења пикова при самој анализи, те дате вредности треба узимати са резервом. Са експерименталног становишта код изоконверзионе анализе најпоузданије је да се користе подаци при средњим вредностима степена трансформације.



На слици 5.22 налазе се зависности енергије активације добијене помоћу модела Вјазовкина од степена конверзије за све саставе. Види се да енергије активације за исти степен конверзије опадају са повећањем састава Cu у  $As_2Se_3$  матрици, чинећи у том смислу стакла стабилнијим. Очигледно да ће повећање Cu атома у саставу стакла допринети лакшем прелазу из стакластог у вискозно-пластично стање, тј. мобилност конституената је таква да је потребна мања енергетска баријера за савладавање и у случају  $\alpha$ - и у случају  $\beta$ -процеса.

На слици 5.23 представљена је зависност ефективне енергије активације при степену конверзије од 50 % од атомског удела Си у стаклима испитиваног система, чије вредности могу да се виде и у табели 5.7. Степен конверзије од 50 % је половина процеса, тј. на тој вредности пола процеса је прошло, тако да је од репрезентативног значаја да се посматрају енергије активације баш за овај степен конверзије. Са графика се

m [at %]		$E_{g,\alpha},  \alpha = 50\%$	6	$\Delta_E$			
[] <i>x</i> [a0.70]	Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин	Кисинцер	Мојнихан	Віазовкин	
	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$			Djaoobiiiii	
1	252(14)	260(14)	252	$-4.79 \pm 3.11$	$-4.77 \pm 3.11$	-4.79	
5	251(25)	258(25)	251	$-3.91 \pm 4.71$	$-3.89 \pm 4.71$	-3.91	
10	243(19)	251(19)	243	$-5.92 \pm 3.95$	$-5.90{\pm}3.95$	-5.92	
15	231(13)	239(13)	231	$-6.02 \pm 2.91$	$-6.01 \pm 2.91$	-6.02	

Табела 5.7: Вредности енергије активације при степену конверзије од 50 % добијених помоћу све три методе, као и вредности параметра променљивости  $\Delta_E$ 



Слика 5.22: Зависност енергије активације добијене Вјазовкиновом методом од степена конверзије за све саставе



Слика 5.23: Зависност енергије активације добијене помоћу све три методе за степен конверзије од 50 % од атомског удела Си у разматраном систему

види да значајнији пад енергија активације доживљава тек за уделе изнад 5 at.%. Поређење са класичним приступом је онемогућено, пошто у класичној анализи није рачуната енергија активације помоћу температуре која одговара датом степену конверзије. Овакав тренд, како је речено, може да се повеже са чињеницом да ће при загревању материјала са већим уделима Си конституенти лакше да прелазе из једног стања у друго. Очигледно је да Си уводи битне промене када је реч о кинетичким параметрима аморфне мреже будући да се повећањем његовог удела формирају нове структурне јединице As и Se самих, као и ових елемената са Cu, а на шта указују и добијени DSC снимци. Смањење енергије активације за одговарајући део процеса очигледно наводи на већу термодинамичку стабилност. Свакако, при овим анализама треба водити рачуна о значајним детектованим мерним несигурностима које прате анализу термички индукованих процеса помоћу израчунавања енергије активације, али и поред тога може да се каже да изоконверзиона анализа потврђује раније добијене резултате који се односе на температуре размекшавања. Анализе показују да код састава са 1 и 5 at.% Си нема значајних промена ових параметара, док даље повећање удела Си доводи до промене и једног и другог испитиваног термичког параметра. То је последица значајних промена у структури услед активне уградње Си у мрежу испитиваног халкогенидног система.

За процену величине промене енергије активације Вјазовкин је предложио израчунавање параметра променљивости помоћу једначине (3.44), описаног у поглављу 3.3.1. Из табеле 5.7, види се да су вредности параметара променљивости енергија активације рачунатих помоћу сва три модела, приближно једнаке. Негативне вредности јасно указују на опадање енергије активације са повећањем степена конверзије. Такође, види се да су апсолутне вредности ових параметара веће за системе са већим атомским уделом Cu, што потврђује досадашње закључке о утицају Cu у испитиваном стаклу, а то је да промене постају брже. Ипак, анализа мерне несигурности указује да је у овом случају параметар променљивости непоуздан за озбиљну процену промена у испитиваном систему, а дате вредности евентуално могу да се искористе за поређења са другим системима уколико постоје велика одступања у вредности параметра променљивости. Овде се наводи да у многим радовима аутори представљају овај параметар без мерне несигурности, иако њихов прорачун из доступних података указује на високе вредности, те се не види други разлог за његово навођење сем горе поменутог. На крају анализе процеса размекшавања, а за случај поређења резултата са неким другим истраживањима, треба да се каже да је он посматран као јединствен процес у оквиру којег, поред кинетичких и термодинамичких промена, долази и до прегревања материјала.

## 5.2 Анализа кристализације у систему $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$

Са DSC дијаграма се на температурама између 520 и 600 К уочавају егзотермни пикови, који се односе на кристализационе процесе приликом загревања стакла. Како је већ речено у поглављу 2.3, кристализација се јавља када конституенти имају довољну енергију, након што су прешли из чврстог у вискозно-пластично стање, да се уређују у стање са најнижим износом слободне енергије и формирају кристализационе области. Међутим, пошто температура у експерименту наставља да расте, ти кристализациони центри ће почети да се топе, што се на DSC дијаграму манифестује појавом ендотермних пикова, који одговарају процесу топљења кристализационих клица у вискозно-пластичном систему, тако да материјал у потпуности прелази у капљично-течно стање.

Ранија истраживања на пољу овог система су показала да увођење Cu у As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> стакло повећава тенденцију система да кристалише [149, 167].

Карактеризација кристализационих процеса у стаклоформирајућим системима се најпре састоји у одређивању структурних јединица које су ступиле у процес кристализације. У систему Cu-As-Se могућа је кристализација неколико структурних јединица. На основу добијених DSC термограма, види се да кристализација у суштини зависи од састава. У случају без Cu, показано је да ће кинетика кристализације бити вођена бројем механички индукованих дефеката и количином дефеката насталих под утицајем неког напрезања (вероватно прелома, шупљина, дислокација, итд.) који могу да се јаве у аморфној структури. Ти дефекти се понашају као кристализациони центри за даљи кристални раст [168]. Одсуство механичких напрезања и дефеката, који се понашају као кристални центри, могу да одложе кристалии раст током пораста температуре у процесу загревања система, доводећи до тога да кристализација почиње да се поклапа са процесом топљења, при брзинама загревања већим од 3 K min<sup>-1</sup> [168]. Изузетна отпорност стакла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> према кристализацији је разлог због чега се већина радова концентрише на податке из изотермне анализе [155, 169].

У узорку са 1 аt.% Cu, постоји само један кристализациони и пик топљења. На основу њиховог положаја на температурној скали, као и анализе у претходним радовима [168, 169, 151], ти пикови се односе на структурну јединицу As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Допирање Cu значајно доводи до померања пика кристализације ка нижим температурама у односу на систем без Cu, што доводи до раздвајања процеса кристализације од топљења на термограму. На тај начин је омогућена анализа процеса кристализације у неизотермним условима. При већим количинама Cu, тј. на DSC кривама Cu<sub>5</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>95</sub> и Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub> такође може да се види пик кристализације структурне јединице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, али са знатно мањим уделом, који опада са повећањем брзине загревања, па ће тако посматрани кристализациони пик моћи да се уочи на термограмима добијеним за брзине загревања од 2 и 5 K min<sup>-1</sup>.

Оно што је битније за системе са већим уделом Cu, јесте појава кристализације две нове структурне јединице: CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se. Првом кристализационом пику одговараће (сфалеритна) структура CuAsSe<sub>2</sub> [161], док другом пику одговара структура Cu<sub>2</sub>Se [162]. Такође, могла би да се очекује кристализација структуре Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>, уместо CuAsSe<sub>2</sub>. Услед сличних структурних карактеристика рендгенска дифракција ове две јединице тешко може да се разликује, али се на основу анализе DSC снимака претпоставило да се ради ипак о кристализацији структуре CuAsSe<sub>2</sub>, јер је његова тачка топљења 688 K, а тачка топљења структуре Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> 733 K [162]. Могло би да се каже да ће Cu активно да се уграђује у матрицу As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> формирањем јединица са As и Se.



Слика 5.24: Пример деконволуције пикова кристализације и топљења структурне јединице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> у систему Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub> при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup>. На слици су означене следеће криве: 1 - базна линија на месту пика кристализације, 2 - оригинална DSC крива у области кристализације и топљења, 3 - математички раздвојени пик кристализације и 4 - математички раздвојени пик топљења

Чест проблем који се јавља у анализи кристализације јесте преклапање пикова кристализације више структурних јединица. То значи да у неком опсегу температура највероватније долази до кристализације две или више структурних јединица. Са DSC графика је немогуће да се одреди кинетика кристализације тих структурних јединица на месту преклапања, чак није ни могуће тачно да се утврди облик и површина појединачног пика у том сложеном пику. Потребе даљих анализа захтевају да се пикови математички раздвоје (деконволуишу). Раздвајање пикова који су добијени термичком анализом посматраног система је рађено у софтверу  $STAR^e$ . Додатни проблем је тај што пикови немају дефинисан функционални облик, већ су и сами одређени механизмом кристализације. На слици 5.24 приказан је пример раздвајања пикова кристализације и топљења структурне јединице  $As_2Se_3$  у систему  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$ . Раздвајање пикова није увек могуће, јер је сложени пик или веома неправилан или је преклапање веома велико. Из тог разлога, код стакала  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$  анализа процеса кристализације биће извршена за саставе  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  и  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$ .

Као и код процеса стакло-прелаза, и за процес кристализације биће вршена изоконверзиона анализа. Ради поређења и добијања што комплетније слике о процесима кристализације у испитиваном систему, биће укратко приказани резултати претходних анализа, који су подразумевали класични приступ [149, 150].

Класични приступ се састојао у одређивању енергије активације кристализационих процеса најпре на основу температуре врха егзотермног пика,  $T_p$ . У табели 5.8 налазе се добијени резултати класичне анализе. Класична анализа рађена је на основу једначина
x [at.%]	Структурна	Кисинџер	Мојнихан
	јединица	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
1	$As_2Se_3$	103(9)	114(9)
10	$CuAsSe_2$	134(12)	143(12)
	$Cu_2Se$	273(13)	283(13)
15	$CuAsSe_2$	171.6(22)	180.7(22)
	$Cu_2Se$	290(19)	299(19)

ТАБЕЛА 5.8: Вредности енергије активације рачунате помоћу једначина Кисинџера и Мојнихана за кристализационе пикове састава Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub> и Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub> [149, 150]

Кисинџера (једначина (2.56)) и једначине Махадевана (односно Мојнихана, једначина (2.62))<sup>3</sup> [149, 150].

Кисинџерова, али и остале методе за одређивање енергије активације су применљиви само на неизотермске процесе, какви су и експериментални процеси вршени за потребе овог рада, и базирају се на померању максимума пика кристализације са променом брзине загревања. Због тога се овде енергија активације одређује на основу праве физичке суштине процеса кристализације, пошто је максимум брзине енергетске промене у потпуности одређен механизмом кристализације. Резултати добијени помоћу једначине Мојнихана, као и код процеса стакло-прелаза, показују нешто више вредности. Види се да структурна јединица  $As_2Se_3$  има најмању енергију активације, затим јединица CuAsSe\_ па онда Cu\_Se, чија је енергија активације знатно већа од претходних. То значи да ће структурна јединица  $As_2Se_3$  најлакше да кристалише, а најтеже јединица  $Cu_2Se$ .

Штрбац и сарадници [149, 150] су одређивали и димензионалност и механизам кристализације, на основу рачунања кинетичких параметара n и m, помоћу једначине Матусита-Сака (јед. (2.65)). За састав са 1 аt.% Си, где кристалише структурна јединица As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> вредност Аврамијевог експонента n процењена је на 4.37(24), а код састава са 10 at.% Cu, где кристалищу јединице CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se, вредности Аврамијевог експонента су 3.13(23) и 3.29(16), респективно. Код састава са 15 at.% бакра такође су добијене вредности од n приближно 3, за обе структурне јединице, указујући да се ради о истом механизму кристализације. На основу зависности  $\ln\beta$  од 1/T, могу да се добију вредности  $mE_c/n$ . За структурну јединицу As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, та вредност износила је 102(4) kJ mol<sup>-1</sup>. Веће вредности су добијене код осталих кристализационих процеса, за CuAsSe<sub>2</sub>: 174(7) kJ mol<sup>-1</sup>, за Cu<sub>2</sub>Se: 281(6) kJ mol<sup>-1</sup>. Такође, на основу зависности  $\ln(\ln(1-\chi))$  од 1/T, могуће је добијање вредности  $mE_c$ . Ипак, претпостављена линеарна зависност није добијена за цео интервал, па су фитови рађени само за онај део где се уочава најбоља линеарна зависност. На основу свих добијених резултата, донесени су следећи закључци: за структурну јединицу  $As_2Se_3$  Аврамијевом експоненту nнајвероватније одговара вредност 4, а коефицијенту *т* вредност 3 - дакле, ради се о запреминској нуклеацији и тродимензионалном расту са променљивим бројем центара нуклеације; структурним јединицама CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se одговара вредност Аврамијевог експонента 3, као и вредност m = 3, што значи да се ради о запреминској нуклеацији и тродимензионалном расту без промене броја центара нуклеације.

Изоконверзиона анализа се, као и за процес стакло-прелаз, састоји у одређивању промене ефективне енергије активације са степеном конверзије, односно температуре. Анализа је урађена за кристализационе процесе два састава,  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  и  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$ . Поступак, као и модели за одређивање поменуте промене, су исти као и

 $<sup>^{3}\</sup>mbox{Такође, коришћена је и једначина Ожи-Бенета, али за потребе овог рада, ти резултати су изостављени$ 

за процес стакло-прелаза. Дакле, користили су се модели Кисинџера (јед. (5.2)), Мојнихана (јед. (5.3)) и Вјазовкина (јед. (5.4)), уз, наравно, апроксимацију Горбачева (јед. (5.5)).



Слика 5.27: Температурна зависност степена конверзије процеса кристализације структурне јединице Cu<sub>2</sub>Se у саставу Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>

На сликама 5.25, 5.26 и 5.27 налазе се температурне зависности степена конверзије кристализације три структурне јединице,  $As_2Se_3$ , у стаклу са 1 at.%, CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se, у стаклу са 10 at.%, респективно, при различитим брзинама загревања. За кристализацију структурне јединице  $As_2Se_3$  се види да ће сам процес за веома кратак интервал температура да се заврши, када су у питању мале брзине загревања, а онда постаје све "дужи" у температурном смислу. Код осталих структурних јединица температурни интервал процеса је готово уједначен за све брзине загревања.

Што се тиче састава  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$ , установљено је да кристализациони пик одговара кристализацији структурне једнинице  $As_2Se_3$ . У табели 5.9 налазе се вредности температура за дати степен конверзије при различитим брзинама загревања, као и вредности израчунатих ефективних енергија активације помоћу модела Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина. Установљен је пад енергије активације са порастом степена конверзије. То значи да са одмицањем процеса, односно повећавањем температуре, кристализациони процеси постају све једноставнији у смислу енергетске баријере коју конституент треба

. [07]	Температура [K]			Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин	
	$2 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$7.5~{ m K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
5	560.56	576.88	584.32	594.39	125(12)	135(12)	126
10	562.83	580.07	588.03	598.75	119(11)	129(11)	119
15	564.32	582.18	590.55	601.88	114(11)	124(11)	115
20	565.47	583.81	592.57	604.4	111(11)	120(11)	111
25	566.41	585.17	594.32	606.54	108(11)	117(11)	108
30	567.21	586.34	595.86	608.44	105(11)	115(11)	105
35	567.93	587.4	597.24	610.18	102(11)	112(11)	103
40	568.58	588.36	598.5	611.81	100(11)	110(11)	100
45	569.19	589.27	599.69	613.39	98(11)	108(11)	99
50	569.76	590.14	600.84	614.95	96(11)	106(11)	97
55	570.31	591	601.97	616.52	94(11)	104(11)	95
60	570.87	591.87	603.1	618.14	92(11)	102(11)	93
65	571.42	592.77	604.27	619.86	90(11)	100(11)	90
70	571.98	593.71	605.49	621.73	88(11)	98(11)	88
75	572.55	594.71	606.77	623.82	85(11)	95(11)	86
80	573.14	595.83	608.17	626.23	82(12)	92(12)	83
85	573.78	597.15	609.81	629.09	79(12)	89(12)	80
90	574.53	598.9	611.97	632.72	75(12)	85(12)	76
95	575.56	601.69	615.42	637.98	70(11)	80(11)	71

ТАБЕЛА 5.9: Вредности температура при датом степену конверзије  $\alpha$  за различите брзине загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације по моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина у процесу кристализације структурне јединице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> састава Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub>

да савлада у процесу преструктуирања у кристалну фазу, било у процесу нуклеације, било у процесу кристалног раста. Свакако је јасно да процес кристалног раста не може да се оствари уколико не постоје центри кристализације који настају хомогеним или хетерогеним механизмима. Изоконверзиона анализа дели неки физички процес на степене конверзије неке фазе у другу фазу, па би према тој логици могло да се закључи да у почетним фазама (при малим степенима конверзије), када су енергије активације још велике, поред доминантне енергије активације кристалног раста, може да постоји и допринос енергије активације процеса нуклеације. Ова анализа не може да раздвоји ова два процеса, она само даје квантитативни опис целокупне кинетике кристализационог процеса у току неизотермских услова. На слици 5.28 приказана је и зависност ефективне енергије активације кристализације ове структурне јединице од степена конверзије рачунате помоћу свих модела. Попут изоконверзионе анализе стакло-прелаза, и овде се напомиње да су енергије активације добијене помоћу једначине Мојнихана нешто више у односу на вредности добијене помоћу једначина Кисинџера и Вјазовкина, које су готово идентичне. С обзиром на мерне несигурности са којом су израчунате ове вредности, сва три модела су равноправна.

Са слике 5.3 се види да се са повећањем брзине загревања пик кристализације помера ка вишим температурама. С друге стране процес топљења структурне јединице  $As_2Se_3$  је практично независан од брзине загревања. Ово је довело да се код брзине загревања од 10 K min<sup>-1</sup> ови процеси делимично преклапају, те је било неопходно да се уради деконволуција процеса, чији се резултат налази на слици 5.24.

Да би се добила додатна потврда веродостојности изоконверзионе анализе, вршена су поређења са класичним приступом. У класичном приступу, за одређивање енергије активације коришћена је температура врха пика кристализације,  $T_p$ , која је за кристализацију јединице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> у саставу Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub>, при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup> износила 613.72 K. Вредност која је тада добијена Кисинџеровом методом износила је 103(9) kJ mol<sup>-1</sup>. Та температура у изоконверзионој анализи одговара степену конверзије од 45 %, што говори о томе да максимум пика одговара отприлике средини датог процеса. Вредност енергије активације по Кисинџеру за дати степен коневрзије износи 98(11) kJ mol<sup>-1</sup>. Узимајућу у обзир мерну несигурност са којом су израчунате ове вредности, сматра се да су поклапања изузетно добра. Дакле, изоконверзиона анализа се показала одговарајућом за анализу процеса.

a [07]	Температура [K]		Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин		
	$2 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$7.5~{ m K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
5	514.08	523.08	529.67	533.13	181(14)	190(14)	181
10	516.41	525.42	532.14	535.79	180(14)	188(14)	180
15	517.85	526.91	533.7	537.49	178(15)	187(15)	178
20	518.93	528.04	534.87	538.78	177(15)	186(15)	178
25	519.82	528.97	535.82	539.86	176(15)	185(15)	177
30	520.58	529.79	536.66	540.8	176(15)	184(15)	176
35	521.27	530.52	537.41	541.66	175(15)	184(15)	175
40	521.91	531.21	538.11	542.46	174(15)	182(15)	174
45	522.51	531.86	538.78	543.24	173(15)	182(15)	173
50	523.1	532.5	539.43	544.01	172(15)	181(15)	172
55	523.69	533.15	540.09	544.79	171(15)	180(15)	171
60	524.27	533.8	540.76	545.59	170(16)	179(15)	170
65	524.88	534.8	541.47	546.43	169(16)	178(15)	169
70	525.52	535.25	542.23	547.33	167(15)	176(15)	167
75	526.22	536.09	543.07	548.32	166(15)	175(15)	166
80	527.01	537.08	544.04	549.44	164(15)	173(15)	164
85	527.96	538.32	545.2	550.76	162(14)	171(14)	163
90	529.19	540.04	546.71	552.43	161(13)	170(13)	161
95	531.14	542.82	548.97	554.82	160(10)	169(10)	160

ТАБЕЛА 5.10: Вредности температура при датом степену конверзије  $\alpha$  за различите брзине загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације по моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина у процесу кристализације структурне јединице CuAsSe<sub>2</sub> састава Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>

На DSC дијаграму се за састав  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$  уочавају два пика, који су спојени. Анализом од раније је потврђено да се ради о кристализационим пиковима структурних јединица CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se, редом од нижих температура ка вишим. Математички, ова два пика су раздвојена на најбољи могући начин, како би се анализирали процеси две структурне јединице одвојено. У табели 5.10 приказани су подаци везани за кристализацију структурне јединице CuAsSe<sub>2</sub>: температуре за дати степен конверзије и израчунате вредности ефективне енергије активације по моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина. На слици 5.29 приказане су зависности енергија активације од степена конверзије за сва три модела. Приказана зависност се помало разликује од претходне за As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> јединицу по томе што енергија активације благо опада са повећањем степена конверзије. У том смислу, процес кристализације ове структурне јединице постепено бива лакши. Са друге стране, мерна несигурност придружена добијеним енергијама активације је доста велика, тако да се овакав тренд промене енергије активације не може баш узети са сигурношћу. Због тога може да се закључи да на овај процес можда утиче и кристализација друге структурне јединице, јер су њихови пикови иницијално преклопљени. Из класичног приступа, где је рачуната енергија активације при температури врха пика, која је за брзину од 10 K min<sup>-1</sup> износила 543.9 K, добијено је да је енергија активације по Кисинџеру 134(12) kJ mol<sup>-1</sup>. Овој температури одговара степен конверзије од 50 %, за кога је енергија активације 172(15) kJ mol<sup>-1</sup>. Без обзира на мерну несигурност, слагања су добра. Одступање може да буде последица деконволуције пика, јер она не полази од природног тока процеса, који је непознат у области преклапања, односно задате функционалне зависности. Такође, потребно је да се обрати пажња да је овде анализа била могућа само за три брзине загревања, иако су снимања вршена са шест различитих брзина.

o [17]	Температура [K]		Кисинџер	Мојнихан	Вјазовкин		
	$2 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$5 \mathrm{~K~min^{-1}}$	$7.5~{ m K~min^{-1}}$	$10 \mathrm{K} \mathrm{min}^{-1}$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$	$[kJ mol^{-1}]$
5	539.41	548.32	552.98	555.93	233(5)	242(5)	233
10	541.77	549.75	554.27	557.1	253(9)	262(9)	254
15	543.09	550.71	555.17	557.92	263(11)	272(11)	263
20	543.95	551.43	555.87	558.58	567(11)	277(11)	268
25	544.59	552.01	556.46	559.13	269(12)	279(12)	270
30	545.11	552.51	556.97	559.62	270(12)	280(12)	271
35	545.56	552.94	557.41	560.05	271(12)	280(12)	272
40	545.95	533.33	557.82	560.45	271(12)	280(12)	271
45	546.3	553.69	558.19	560.82	271(12)	280(12)	271
50	546.63	554.03	558.54	561.17	271(12)	280(12)	271
55	546.95	554.35	558.87	561.51	271(12)	280(12)	271
60	547.25	554.66	559.2	561.84	271(13)	280(13)	271
65	547.55	554.97	559.52	562.17	270(13)	280(13)	271
70	547.85	555.29	559.85	562.52	270(13)	279(13)	270
75	548.18	555.64	560.2	562.9	269(13)	279(13)	270
80	548.54	556.02	560.6	563.33	269(13)	278(13)	269
85	549	556.5	561.1	563.88	268(13)	277(13)	268
90	549.7	557.23	561.84	564.75	266(13)	275(13)	266
95	551.17	558.74	563.31	566.5	263(14)	273(14)	264

ТАБЕЛА 5.11: Вредности температура при датом степену конверзије  $\alpha$  за различите брзине загревања  $\beta$ , као и вредности израчунатих ефективних енергија активације по моделима Кисинџера, Мојнихана и Вјазовкина у процесу кристализације структурне јединице Cu<sub>2</sub>Se састава Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>

Вредности температура и енергија активације за кристализацију структурне јединице Cu<sub>2</sub>Se, приказане се у табели 5.11. Већ посматрањем вредности енергија активације уочава се супротан тренд од досадашњег, а то је да енергија активације за одређени интервал степена конверзије расте са порастом степена конверзије, да би затим благо опадала, као што може да се види на слици 5.30. То би значило да кристализација ове структурне јединице бива тежа како расте температура до одређеног момента, у коме је процес окарактерисан са највећом енергијом активације, а онда постаје лакша. Разлог за овакво понашање је да у одређеном интервалу температура кристализација претходно разматране јединице на неки начин омета процес кристализације ове структурне јединице. Ипак, за комплетну и прецизну анализу овог утицаја, неопходно је и прецизно раздвајање ових пикова, поготово ако је то могуће да се уради у складу са теоријски дефинисаним функционалним зависностима. Слагања са вредностима енергије активације добијеним класичним приступом, а пре свега вредности параметара n и m о механизму и димензионалности процеса кристализације из ранијих истраживања, указују на добро спроведен поступак деконволуције. Температура врха пика кристализације Cu<sub>2</sub>Se, при брзини загревања од 10 K min<sup>-1</sup>, износила је 561.87 K. Енергија активације за ту температуру према Кисинџеру износила је 273(13) kJ mol<sup>-1</sup>. У изоконверзионој анализи, овој температури одговара степен конверзије од 60 %, што опет може да се окарактерише као средина процеса. Енергија активације за дати степен конверзије је 271(13) kJ mol<sup>-1</sup>, што је веома добро поклапање са класичним резултатом.



Слика 5.28: Зависност ефективне енергије активације од степена конверзије у процесу кристализације структурне јединице As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> у систему Cu<sub>1</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>99</sub>



Слика 5.29: Зависност ефективне енергије активације од степена конверзије у процесу кристализације структурне јединице CuAsSe<sub>2</sub> у систему Cu<sub>10</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>



Слика 5.30: Зависност ефективне енергије активације од степена конверзије у процесу кристализације структурне јединице  $Cu_2Se$  у систему  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$ 

Посматрањем вредности видљивих енергија активације процеса кристализације кроз читав систем, може да се закључи следеће: током кристалног раста појављују се молекуларна преструктуирања, која укључују како ротације тако и везивање и раскидање постојећих веза. Пошто је енергија активације мера једноставности молекуларног преструктуирања, може да се каже да ће у разматраним системима, ови процеси најлакше да се одвијају код As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> структурних јединица [149].

## Закључак

У оквиру мастер рада под називом: Изоконверзиона анализа термички индукованих процеса у стаклима из система Cu-As-Se, вршена су израчунавања вредности и одређивање зависности енергије активације процеса стакло-прелаза и кристализације од степена конверзије, односно температуре, у стаклима халкогенидног система  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ , за x = 1, 5, 10 и 15 аt.%. Анализа резултата је поређена са класичним поступцима одређивања исте величине.

Испитивана стакла из овог система су загревана до дефинисаних температура у циљу поменуте термичке индукције процеса стакло-прелаза и кристализације у њима под различитим температурним програмима, који су бирани сходно понашању одређеног састава, а примењене брзине загревања биле су: 2, 5, 7.5, 10, 20 и 30 K min<sup>-1</sup>.

Изоконверзиона анализа процеса стакло-прелаза рађена је за све саставе, односно за  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$ ,  $Cu_5(As_2Se_3)_{95}$ ,  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$  и  $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$ . Резултати анализе су показали да код свих састава постоји опадање енергије активације са повећањем степена конверзије, што је и очекивани резултат, руководећи се теоријским објашњењима процеса стакло-прелаза и досадашње, класичне анализе процеса стакло-прелаза, при чему са порастом температуре прегруписавања структурних мотива бивају све лакша. Показано је да је реч о сложеном процесу. У складу са величином мерних несигурности са којима су ови резултати добијени, сва три модела, Кисинџеров, Мојниханов и Вјазовкинов модел, су се показали као подједнако добри у одређивању промене активационе енергије. За сваки састав добијено је да су резултати Мојниханове методе нешто већи у односу на друге две методе, које су давале готово подједнаке резултате. Поредећи промену енергије активације по моделу Вјазовкина код различитих састава, добијено је да састав  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  има највеће енергије активације процеса стакло-прелаза, а састав  $Cu_{15}(As_2Se_3)_{85}$  најмање. То значи да удео Cu у стаклима утиче на процес стакло-прелаз на тај начин да га олакшава, тј. потребна је мања енергија да би се процес одвијао, односно стакла постају стабилнија. Овакав тренд је посебно изражен за веће атомске уделе Си. Уочене су мале промене у вредности енергије активације процеса размекшавања код састава са 1 и 5 at.% Cu, што указује на сличне структурне карактеристике, при чему у мрежи изразито доминира  $As_2Se_3$ . Значајне структурне промене настају при већим уделима Сu. Бакар, остварујући везе и са Se и са As, доводи до појаве нових структурних јединица у којима је он високо координисан. Такође, неједнако везујући за себе As и Se, ремети однос 2:3, што може да доведе до појаве нових структурних јединица између ова два елемента.

За процес кристализације је урађена изоконверзиона анализа за два стакла састава  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  и  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$ , док за остале саставе није вршена анализа због недовољно изражених кристализационих пикова или великог преклапања пикова. Раније анализе су показале да у стаклу  $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$  долази до кристализације структурне јединице  $As_2Se_3$ . Изоконверзиона анализа је показала опадање енергије активације процеса кристализације ове структурне јединице. Код стакла  $Cu_{10}(As_2Se_3)_{90}$  је утврђено да долази до кристализације две структурне јединице са Cu:  $CuAsSe_2$  и  $Cu_2Se$ . Зависно од брзине загревања, ови пикови су имали већа или мања преклапања, а колико је било могуће прецизно и тачно, вршено је њихово раздвајање у софтверу  $STAR^e$ . На основу изоконверзионе анализе, за кристализацију прве структурне јединице,  $CuAsSe_2$ , чији се

пик налази на нижим температурама од пика друге структурне јединице, добијено је да енергија активације благо опада са повећањем степена конверзије. Изоконверзиона анализа друге структурне јединице дала је другачије вредности од свих претходних анализа - пораст енергије активације до одређеног степена конверзије, а онда благи пад. Могућа објашњења за овакав резултат лежала су у чињеници да кристализацији ове јединице претходи кристализација јединице CuAsSe<sub>2</sub>, где у одређеном температурном интервалу долази и до преклапања процеса. Недовршена "прва" кристализација омета кристализацију Cu<sub>2</sub>Se, а што је примећено и код других халкогенидних система. У анализи процеса кристализације изоконверзионе методе су показале добро поклапање са класичним неизотермским моделима.

Генерално, изоконверзиона анализа пружила је потврду резултата добијених класичним неизотермским методама, пре свега када је реч о структурним променама у датом систему са повећањем удела бакра, а уједно пружила и увид о променама у току одвијања самих процеса са становишта енергије активације. Проблематика изконверзионих модела могла би да буде значајна мерна несигурност са којом се добијају вредности енергија активације, што дозвољава шири опсег вредности енергија активације за дати степен конверзије. Ипак, тренд енергије активације који показује изоконверзиона анализа се поклапа у већој или мањој мери са класично добијеним резултатима, што говори о њеној успешности.

### Литература

- D.M. Petrović, S.R. Lukić, Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2000.
- [2] R.J. Gillespie, P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [3] S. Lukić-Petrović, S. Carić, G. Strbac, F. Skuban, I. Gut, T. Ivetić, *Eksperimentalne tehnike za dobijanje i karakterizaciju materijala*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2018.
- [4] A. Smekal, J. Soc. Glass Technol., **35** (1951.), T411-T420
- [5] J.E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 36 (1952.), 217
- [6] A. Winter, Verres Réfract., 9 (1955.), 147-156
- [7] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [8] P. Abdul Azeem, Studies on Spectroscopic and Other Related Properties of Noncrystalline Solids, Sri Krishnadevaraya University, Anatapur, 2002.
- [9] J. Zarzycki, Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [10] P.K. Singh, D.K. Dwivedi, Ferroelectrics, **520**(1) (2017.), 256-273
- [11] P.W. Anderson, Phys. Rev., 109(5) (1958.), 1492-1505
- [12] N.F. Mott, Adv. Phys, 16(61) (1967.), 49-144
- [13] M.H. Cohen et al., Phys. Rev. Lett., 22(20) (1969.), 1065-1068
- [14] M.H. Cohen, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 22(20) (1969.), 1065-1068
- [15] E.A. Davis, N.F. Mott, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys., 22(179) (1970.), 0903-0922
- [16] S. Lukić-Petrović, F. Skuban, D. Petrović, G. Štrbac, I. Gut, Eksperimentalne tehnike karakterizacije materijala - termičke, električne, dielektrične i magnetne osobine, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2015.
- [17] R. Fairman, B. Ushkov, Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass Formation, Structure and Stimulated Transformations in Chalcogenide Glasses, Semiconductors and Semimetals, vol. 78, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [18] A.R. Hilton, J. Non-Cryst. Solids, **2** (1970.), 28-39
- [19] R. Fairman, B. Ushkov, Semiconducting Chalcogenide Glass II: Properties of Chalcogenide Glasses, Semiconductors and Semimetals, vol. 79, Elsevier, Oxford, 2004.

- [20] J. Heo, W.J. Chung, Rare-earth-doped Chalcogenide Glass for Lasers and Amplifiers (J-L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, vol. 44, Woodhead Publishing, Cambrigde, 2014.)
- [21] C. Boussard-Plédel, Chalcogenide Waveguides for Infrared Sensing (J-L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, vol. 44, Wood-head Publishing, Cambridge, 2014.)
- [22] J. Troles, Chalcogenide Microstructured Optical Fibers for Infrared Applications (J-L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, vol. 44, Woodhead Publishing, Cambrigde, 2014.)
- [23] H. Jain, A. Kovalskiy, M. Vlcek, *Chalcogenide Glass Resists for Lithography* (J-L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, vol. 44, Woodhead Publishing, Cambrigde, 2014.)
- [24] M. Tatsumisago, A. Hayashi, *Chalcogenide Glasses as Electrolytes for Batteries* (J-L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, vol. 44, Woodhead Publishing, Cambrigde, 2014.)
- [25] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [26] J.W.P. Schmelzer, I.S. Gutzow, Glesses and the Glass Transition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [27] C.A. Angell, S. Sivarajan, Glass Transition (Reference Module in Material Science and Material Engineering), Elsevier, 2017.
- [28] M.H.R. Lankhrost, J. Non-Cryst. Solids, **297**(2-3) (2002.), 210-219
- [29] J.P. deNeufville, H.K. Rockstad, J. Stuke, W. Brening (Eds.), Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Taylor & Francis, London, 1974.
- [30] M. Lasocka, Z. Phys. Chem. N. F., **156** (1988.), 123-126
- [31] L. Tichý, H. Tichá, J. Non-Cryst. Solids, 189 (1995.), 141-146
- [32] UserCom Informations for users of Mettler Toledo Thermal analysis system (1998.,1999.,2003.)
- [33] S.R. Elliott, Physics of Amorphous Materials, Longman Inc., New York, 1983.
- [34] G.O. Jones, Glass, Methuen's Monographs on Physical Subject, Methuen, London, 1956.
- [35] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, 2<sup>th</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [36] A.Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc., 29(9) (1946.), 240-253
- [37] A.J. Kovacs, J.M. Hutchinson, J. Polym. Sci. B 17(12) (1979.), 2031-2058
- [38] I. Avramov, I. Gutzow, J. Non-Cryst. Solids, 104(1) (1988.), 148-150
- [39] J. Grenet, J.M. Saiter, C. Vautier, J. Bayard, J. Thermal Anal., 38(4) (1992.), 557-565
- [40] J.P. Larmagnac, J. Grenet, P. Michon, Philos. Mag. B, 45(6) (1982.), 627-638

- [41] C. Vautier, T. Derrey, J.M. Saiter, P. Lebaudy, J. Non-Cryst. Solids, 131-133 (1991.), 520-523
- [42] S.Z.D. Cheng, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [43] A.J. Kovacs, Adv. Polym. Sci. (Fortschritte der Hochpolymeren Forschung), 3 (1963.), 394-507
- [44] A.Q. Tool, J. Res. Natl. Buer. Stan. (J. Res. NIST), **37**(2) (1946.), 73-90
- [45] G.P. Johan, M. Goldstein, J. Chem. Phys., 53(6) (1970.), 2372-2388
- [46] K.L. Ngai, Relaxation and Diffusion in Complex Systems, Springer-Verlag, New York, 2011.
- [47] A. Alegria, E. Guerrica-Echevarria, L. Goitiandia, I. Telleria, J. Colmenero, Macromolecules, 28(5) (1995.), 1516-1527
- [48] J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids, **182**(1-2) (1995.), 155-161
- [49] G. Williams, D.C. Watts, Trans. Faraday Soc., 66 (1970.), 80-85
- [50] O.S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc., 54(10) (1971.), 491-498
- [51] C.T. Moynihan, P.B. Macedo, C.J. Montrose, P.K. Gupta, M.A. DeBolt, J.F. Dill, B.E. Dom, P.W. Drake, A.J. Eastel, P.B. Elterman, R.P. Moeller, H. Sasabe, J.A. Wilder, Ann. NY Acad. Sci., 279(1) (1976.), 15-35
- [52] C.T. Moynihan, A.J. Eastel, M.A. DeBolt, J. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., 59(1-2) (1976.), 12-16
- [53] R. Svoboda, P. Honcová, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, **356**(3) (2010.), 165-168
- [54] R. Svoboda, P. Honcová, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, 356(9-10) (2010.), 447-455
- [55] R. Svoboda, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, 363 (2013.), 89-95
- [56] I.M. Hodge, J. Non-Cryst. Solids, **169**(3) (1994.), 211-266
- [57] R.A.L. Jones, Soft Condensed Matter, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press Inc., New York, 2002.
- [58] D.H. Vogel, Phys. Z., **22** (1921.), 645
- [59] G.S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., 8(6) (1925.), 339-355
- [60] G. Tammann, W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem., 156 (1926.), 245-257
- [61] E. Donth, The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials, Material Science 48, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [62] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, **73**(1-3) (1985.), 1-17
- [63] C.A. Angell, J. Phys. Chem. Solids, **49**(8) (1988.), 863-871
- [64] W. von Oldekop, Glas. Berichte, **30** (1957.), 8
- [65] W.T. Laughlin, D.R. Uhlmann, J. Phys. Chem., 76(16) (1972.), 2317-2325

- [66] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, **131-133** (1991.), 13-31
- [67] R. Böhmer, C.A. Angell, Phys. Rev. B, 45(17) (1992.), 10091-10094
- [68] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, J. Chem. Phys., 99(5) (1993.), 4201-4209
- [69] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, J. Appl. Phys., 88(6) (2000.), 3113-3157 (C.A. Angell et al., *Relaxation in Glassforming Liquids and Amorphous Solids*, Material Science and Engineering Publications, Ames, Iowa, 2000.)
- [70] D.J. Platzek, K.L. Ngai, Macromolecules, **24**(5) (1991.), 1222-1224
- [71] K. Ito, C.T. Moynihan, C.A. Angell, Nature, **398**(6727) (1999.), 492-495
- [72] L.-M. Martinez, C.A. Angell, Nature, **410**(6829) (2001.), 663-667
- [73] L.-M. Wang, V. Velikov, C.A. Angell, J. Chem. Phys., **117**(22) (2002.), 10184-10192
- [74] K.L. Ngai, O. Yamamuro, J. Chem. Phys., **111**(23) (1999.), 10403-10406
- [75] S.R. Lukić-Petrović, M.D. Vučkovac, G.R. Strbac, D.D. Strbac, J. Non-Cryst. Solids, 377 (2015.), 21-25
- [76] R. Kumar, P. Sharma, V.S. Rangra, J. Therm. Anal. Calorim., 109(1) (2012.), 177-181
- [77] R. Svoboda, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, 419 (2015.), 39-44
- [78] M. Mohamed, M.N. Abd-el Salam, M.A. Abdel-Rahim, A.Y. Abdel-Latief, E.R. Shaaban, J. Therm. Anal. Calorim., 132(1) (2018.), 91-101
- [79] S.K. Tripathi, B. Singh Patial, N. Thakur, J. Therm. Anal. Calorim., 107(1) (2012.), 31-38
- [80] K.J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [81] D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 7(4) (1972.), 337-348
- [82] J.W. Gibbs, Am. J. Sci., s3-16(96) (1878.), 441-478
- [83] K.A. Jackson, Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions in Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [84] S. Karthika, T.K. Radhakrishnan, P. Kalalichelvi, Cryst. Growth & Des., 16(11) (2016.), 6663-6681
- [85] R. Dupree, D. Holland (auth.), M.H. Lewis (ed.), Glasses and Glass-Ceramics, Springer, Amsterdam, 1989.
- [86] P.F. James, Phys. Chem. Glasses, **15**(4) (1974.), 95-105
- [87] P.F. James, J. Non-Cryst. Solids, 73(1-3) (1985.), 517-540
- [88] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, J. Non-Cryst. Solids, 449 (2016.), 41-49
- [89] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, Int. J. Appl. Glass Sci., 7(4) (2016.), 474-485
- [90] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, J. Non-Cryst. Solids, 501 (2018.), 11-20

- [91] J. Stefan, Wiedemann's Annal. Phys. Chem., 265(12) (1886.), 655-665
- [92] A.S. Skapski, Acta Metal., 4(6) (1956.), 576-582
- [93] D. Turnbull, J. Chem. Phys., 18(5) (1950.), 769-769
- [94] D. Kashchiev, Surf. Sci., 14(1) (1969.), 209-220
- [95] E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids, 89(3) (1987.), 361-370
- [96] E.D. Zanotto, M.C. Weinberg, Phys. Chem. Glasses, **30** (1989.), 186-192
- [97] D.R. Uhlmann (auth.), A.F. Wright, J. Dupuy (eds.), *Glass... Current Issues* (NATO ASI Series - Series E: *Applied Science*, no. 92), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985.
- [98] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, J. Cryst. Growth, 1(1) (1967.), 1-36
- [99] J. Barták, P. Koštál, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, 505 (2019.), 1-8
- [100] M.D. Ediger, P. Harrowell, L. Yu, J. Chem. Phys., 128(3) (2008.), 034709-1 034709-6
- [101] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng., **135** (1939.), 419-458
- [102] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7(12) (1939.), 1103-1112
- [103] M. Avrami, J. Chem. Phys., 8(2) (1940.), 212-224
- [104] M. Avrami, J. Chem. Phys., 9(2) (1941.), 177-184
- [105] H.E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand., 57(4) (1956.), 217-221
- [106] H.E. Kissinger, Anal. Chem., 29(11), 1702-1706
- [107] P. Murray, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 48 (1948.), 187-206
- [108] P. Murray, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955.), 151-187
- [109] P. Murray, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955.), 204-237
- [110] J.A. Augis, J.E. Bennett, J. Therm. Anal., 13(2) (1978.), 283-292
- [111] C.T. Moynihan, A.J. Eastel, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem., 78(26) (1974.), 2673-2677
- [112] S. Mahadevan, A. Giridhar, A.K. Singh, J. Non-Cryst. Solids, 88(1) (1986.), 11-34
- [113] K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, J. Mat. Sci., 10(6) (1975.), 961-966
- [114] K. Matusita, S. Sakka, Termochim. Acta, **33** (1979.), 351-354
- [115] K. Matusita, S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, 20 (1979.), 81-84
- [116] K. Matusita, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **38-39** (1980.), 741-746
- [117] K. Matusita, S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res., 59 (3) (1981.), 159-171
- [118] K. Matusita, K. Komatsu, R. Yokota, J. Mat. Sci., 19(1) (1984.), 291-296
- [119] R. Svoboda, J. Málek, J. Thermal. Anal., 115(2) (2013.), 1961-1967

- [120] A.F. Kozmidis Petrović, G.R. Štrbac, D.D. Štrbac, J. Non-Cryst. Solids, 502 (2018.), 89-96
- [121] S. Vyazovkin, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Springer International Publishing, Basel, 2015.
- [122] A. Khawam, D.R. Flanagan, J. Phys. Chem. B, 110(35) (2006.), 17315-17328
- [123] S. Vyazovkin, W. Linert, Chem. Phys., **193**(1-2) (1995.), 109-118
- [124] T. Kujirai, T. Akahira, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 2 (1925.), 223-252
- [125] H.L. Friedman, J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia, 6(1) (1964.), 183-195
- [126] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**(11) (1965.), 1881-1886
- [127] J.H. Flynn, L.A. Wall, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett., 4(5) (1966.), 323-328
- [128] J.H. Flynn, L.A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand. A, **70A**(6) (1966.), 487-523
- [129] C.D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci., 5(15) (1961.), 285-292
- [130] C.D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci., 6(24) (1962.), 639-642
- [131] M. Starink, Termochim. Acta, **404**(1-2) (2003.), 163-176
- [132] T. Akahira, T.T. Sunuse, Res. Report (Chiba Institute of Technology, Chiba), 16 (1971.), 22-31
- [133] S. Vyazovkin, D. Dollimore, J. Chem. Inf. Comp. Sci., 36(1) (1996.), 42-45
- [134] S. Vyazovkin, J. Comput. Chem., 18(3) (1997.), 393-402
- [135] S. Vyazovkin, J. Comput. Chem., 22(2) (2001.), 178-183
- [136] C. Popescu, Termochim. Acta, **285**(2) (1996.), 309-323
- [137] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, I. Dranca, Macromol. Chem. Phys., 207(13) (2006.), 1126-1130
- [138] M.E. Brown, P.K. Gallagher (ed.), Handbook of Thermal Analysis and Chemistry: Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [139] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macrom. Rap. Comm., 27(18) (2006.), 1515-1532
- [140] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macrom. Rap. Comm., 25(6) (2004.), 733-738
- [141] M.A. Abdel-Rahim, M.M. Hafiz, A.Z. Mahmoud, Prog. Nat. Sci: Mat. Int., 25(2) (2015.), 169-177
- [142] T. Ozawa, J. Therm. Anal., **31**(3) (1986.), 547-551
- [143] E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, Anal. Chem., **36**(7) (1964.), 1233-1238
- [144] P. Gabbott (ed.), Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing, Oxford, 2008.
- [145] www.csceramic.com
- [146] www.mt.com

- [147] www.perkinelmer.com
- [148] G. Štrbac, S. Lukić-Petrović, D. Štrbac, K. Čajko, I.I. Turyanytsa, Acta Phys. Pol. A, 123(2) (2013.), 256-258
- [149] G.S. Štrbac, D.D. Štrbac, S.R. Lukić-Petrović, V.M. Šiljegović, J. Non-Cryst. Solids, 426 (2015.), 92-98
- [150] G.R. Štrbac, Karakterizacija termoindukovanih procesa i strukturne jedinice u nekim halkogenidnim staklima, Doktorska disertacija, Departman za fiziku, Prirodnomatematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2013.
- [151] M.A. Popescu, Non-Crystalline Chalcogenides (Solid State Science and Technology Library, vol. 8), Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [152] G.C. Das, N.S. Platakis, M.B. Bever, J. Non-Cryst. Solids, 15(1) (1974.), 30-44
- [153] S. Yannacopoulos, V. Aiyah, S.O. Kasap, J. Non-Cryst Solids, **115**(1-3) (1989.), 54-56
- [154] P.J. Webber, J.A. Savage, J. Non-Cryst. Solids, **20**(2) (1976.), 271-283
- [155] D.W. Henderson, D.G. Ast, J. Non-Cryst. Solids, 64(1-2) (1984.), 43-70
- [156] M. Iovu, S. Shutov, M. Popescu, D. Furniss, L. Kokkonen, A.B. Sedon, J. Optoel. Adv. Mat., 1(2) (1999.), 15-24
- [157] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 35-36 (1980.), 1023-1034
- [158] E.R. Skordeva, J. Optoel. Adv. Mat., 1(1) (1999.), 43-47
- [159] V. Lyubin, M. Klebanov, L. Shapiro, M. Lisansky, B. Spektor, J. Shamir, J. Optoel. Adv. Mat., 1(3) (1999.), 31-35
- [160] K. Tanaka, S. Nakayama, J. Optoel. Adv. Mat., 2(1) (2000.), 5-11
- [161] K.S. Liang, A. Bienenstock, C.W. Bates, Phys. Rev. B, 10(4) (1974.), 1528-1538
- [162] S.R. Lukić, D.M. Petrović, D.D. Štrbac, V.B. Petrović, F. Skuban, J. Therm. Anal. Cal., 82(1) (2005.), 41-44
- [163] L. Zhenhua, J. Non-Cryst. Solids, **127**(3) (1991.), 298-305
- [164] I. Savan, I.I. Kojina, G.M. Orlova, H. Binder, Izv. Akad. Nauk. SSSR: Ser. Neorg. Mat., 5(3) (1969.), 492
- [165] M. Mitkova, P. Boolchand, J. Non-Cryst. Solids, **240**(1-2) (1998.), 1-21
- [166] V.M. Gorbachev, J. Therm. Anal., 8(2) (1975.), 349-350
- [167] J. Vásquez, R.A. Ligero, P. Villares, R. Jiménez-Garay, Thermochim. Acta, 157(1) (1990.), 181-191
- [168] R. Svoboda, J. Málek, Termochim. Acta, 579 (2014.), 56-63
- [169] E. Černošková, J. Holubová, Z. Černošek, J. Therm. Anal. Calorim., 56(1) (1999.), 423-428
- [170] S.R. Lukić, D.M. Petrović, J. Optoel. Adv. Mat., 1(4) (1999.), 43-48

# Биографија



Стефан Јарић рођен је 18. јуна 1995. у Бачкој Тополи. Основно образовање је завршио у основној школи "Никола Тесла" у Бачкој Тополи 2010. године, са одличним успехом и стицањем Вукове дипломе за скроз одличан успех током школовања, а исте године уписао је Гимназију "Доситеј Обрадовић" у Бачкој Тополи, смер: општи. Године 2014. је завршио гимназију са одличним успехом и тада је одлучио да упише студије физике на Департману за физику, Природно-математичког факултета у Новом Саду, са усмерењем ка метеорологији. Током студирања основних студија био је учесник бројих научно-популарних манифестација, представљајући како Департман, тако и НВО Клуб физичара ПМФ-а, чији је редовни члан од оснивања организације 2017. године. Године 2018. је завршио основне академске студије физике са просечном оценом 9.53 и тада се одлучио да своје даље школовање пре-

усмери на физику материјала, чије мастер студије уписује исте године. Током мастер студија је такође учествовао на разним манифестацијама са Клубом физичара. Стицање услова за одбрану завршног - мастер рада остварио је полагањем свих испита предвиђених планом и програмом мастер студија физике материјала са просечном оценом 10.

### Универзитет у Новом Саду Природно-математички факултет Кључна документацијска информација

Редни број: <b>RBR</b>	
Идентификациони број: IBB	
Тип докиментације:	Монографска локументација
TD	
Tun sanuca:	Текстуални штампани материјал
TZ	0 10
Bpcma pada:	Мастер рад
VR	
Aymop:	Стефан Јарић
AU	
Ментор:	др Горан Штрбац
MN	
Наслов рада:	Изоконверзиона анализа термички индукованих процеса у стаклима из система Cu-As-Se
NR	
Језик публикације: <b>JP</b>	српски (ћирилица)
Језик извода:	српски/енглески
JI	
Земља публиковања: <b>ZP</b>	Република Србија
Уже географско подручје: UGP	АП Војводина
Година:	2019.
GO	
Издавач:	Ауторски репринт
IZ	
Место и адреса:	Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића, 3, Нови Сад
MA	
$\Phi$ изички опис рада:	7 поглавља/ 87 страна/ 170 литературних цитата/ 16 табела/ 68 слика
FO	
Научна област: <b>NO</b>	Физика
Научна дисциплина: ND	Физика кондензоване материје
Предметна одредница/кључне речи:	Халкогенидна стакла, DSC техника, Стакло- прелаз, Кристализација, Изоконверзиона анализа Енергија активације
PO/UDK	
Чува се:	Библиотека Департмана за физику, ПМФ-а у Новом Саду

Важна напомена:

VN Извод: Рад је реализован у оквиру истраживања везаних за пројекте МПНТР "Физика аморфних и наноструктурних материјала" (ON171022) из области основних истраживања и "Материјали редуковане димензионалности за ефикасну апсорпцију светлости и конверзију енергије" (III 45020) из области интегралних и интердисциплинарних истраживања и пројекта који финансира Влада Аутономне Покрајине Војводине: "Особине и електрична својства допираних аморфних халкогенидних материјала и наноструктурне керамике"

У овом раду приказани су резултати изоконверзионе анализе термички индукованих процеса стаклопрелаза и кристализације халкогенидних стакала из система  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$  за x = 1, 5, 10 и 15. Процеси су анализирани коришћењем диференцијалне скенирајуће калориметрије при различитим брзинама загревања. На основу добијених кривих, карактеристичне вредности активационе енергије, као и њихове промене у току самих процеса, су рачунате применом Вјазовкиновог флексибилног модела, али и изоконверзионих форми релација Кисинџера и Мојнихана. Сва три модела су показала међусобно добро слагање. На бази зависности температуре од брзине загревања ефективна енергија активације  $E_a$  је израчуната за различито дефинисане температуре размекшавања (онсет и ендсет температуре). Уочено је добро слагање са класичним неизотермским, неизоконверзионим моделима. Резултати су показали да се активациона енергија мења са степеном трансформације из стакласте фазе у подхлађену фазу, у складу са све доминантнијим некооперативним кретањима структурних јединица, указујући да је реч о компликованим процесима. Активациона енергија се мало мења са променом удела бакра од 1 до 5 at.%, док се нешто веће промене уочавају са даљим порастом удела бакра до 15 at.%. Уочене промене повезане су са променама у структури стакала са порастом удела бакра. Урађене су анализе процеса кристализације три структурне јединице (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> у саставу са 1 at.% Си и CuAsSe<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Se у саставу са 10 at.% Cu). Изоконверзиона анализа је показала да су у питању комплексни процеси и да ефективна енергија активације кристализације структурних јединица As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и CuAsSe<sub>2</sub> опада у току процеса. Код структурне јединице Cu<sub>2</sub>Se у почетном тренутку је уочен пораст енергије активације, а потом мали пад

у вредности датог параметра. Ово је објашњено чињеницом да је кристализација структурне јединице Cu<sub>2</sub>Se у почетном тренутку ометена још увек недовршеном кристализацијом CuAsSe<sub>2</sub>.

 $\mathbf{IZ}$ Датум прихватања теме: 16. август 2019. DP Датум одбране: 25. септембар 2019. DO Чланови комисије: KO Председник: др Светлана Лукић-Петровић, редовни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду Члан: др Петар Мали, доцент Природно-математичког факултета у Новом Саду Ментор: др Горан Штрбац, ванредни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду

### University of Novi Sad Faculty of Sciences Key words documentation

Accession number: ANO	
Indetification number:	
INO	
Document type: <b>DT</b>	Monograph publication
Type of record: TB	Textual printed material
Content code:	Final paper
CC	
Author:	Stefan Jarić
AU	
Mentor:	Goran Štrbac PhD
MN	
Title:	Isoconversional analysis of thermally induced processes in glasses of the Cu-As-Se system
TI	F
Language of text:	Serbian (Cvrilic)
LT	
Language of abstract:	m Serbian/English
LA	, 0
Country of publication: <b>CP</b>	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year:	2019
PY	
Publisher:	Author's reprint
PU	-
Publication place:	Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
PP	
Physical description: PD	7/87/170/16/68
Scientific field: SF	Physics
Scientific discipline:	Condensed matter physics
Subject/Key words:	Chalcogenide glasses, DSC, Glass transition, Crystallization, Isoconversional analysis, Activation energy
SKW	
Holding data:	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
HD	
Note:	This work was supported by the Serbian Ministry,

N Abstract: within projects: "Physics of amorphous and nanostructural materials" (ON171022) and "Materials of reduced dimensionality for efficient absorption of light and conversion of energy" (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".

This thesis presents the results of an isoconversional analysis of the thermally induced processes of glass transition and crystallization of chalchogenide glasses from the  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$  system for x = 1, 5, 10 and 15. Processes were analyzed by non-isothermal differential scanning calorimetry at different heating rates. Based on the obtained curves, characteristic values of activation energy and its changes during the processes have been calculated using the advanced isoconversional method developed by Vyazovkin, as well as isoconversional forms of Kissinger and Moynihan equations. All three models showed good agreement mutually. According to temperature dependence on a heating rate apparent glass transition activation energies  $E_q$  were calculated for differently defined glass transition temperatures (onset and endset). Good agreement with classic non-isothermal, nonisoconversional models has been observed. The results showed that the activation energy vary with the extent of transformation from the glassy to the supercooled phase, in accordance with the increasing domination of noncooperative movements of structural units, pointing out that this process has complex nature. The activation energy values slightly changed with the change of copper content from 1 to 5 at.%, while some larger changes are made by further increasing of copper content up to 15 at.%. The observed changes have been related to changes in the structure of the glass with increasing copper content. The crystallization processes of the three structural units (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> in composition with 1 at.% of Cu and  $CuAsSe_2$  and  $Cu_2Se$  in composition with 10 at.% of Cu) have been analyzed. Isoconversional analysis showed that these are complex processes and the apparent activation energy of crystallization of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and CuAsSe<sub>2</sub> structural units decreases with increase of the extent of transformation. For the Cu<sub>2</sub>Se structural unit, the apparent activation energy initially increases for small values of the extent of transformation, and then shows a slight decreasing tendency. This indicates that the crystallization of Cu<sub>2</sub>Se was initially hindered by the incomplete crystallization of the CuAsSe<sub>2</sub> structural unit.

Accepted by the Scientific Board:	August 16, 2019
ASB	
Defended on:	September 25, 2019
DE	
Thesis defend board:	
DB	
President:	Svetlana Lukić-Petrović PhD, Full Professor at
	Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Petar Mali PhD, Assistant Professor at
	Faculty of Sciences, Novi Sad
Mentor:	Goran Štrbac PhD, Associated Professor at
	Faculty of Sciences, Novi Sad