

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Viskozitní chování podchlazených tavenin Ge-Sb-S a Ge-Sb-Se

Jakub Ondráček

Vedoucí práce: Ing. Jana Shánělová, Ph.D.

Diplomová práce

2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Ondráček**

Osobní číslo: **C17507**

Studijní program: **N1407 Chemie**

Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**

Název tématu: **Viskozitní chování podchlazených tavenin Ge-Sb-S a Ge-Sb-Se**

Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši týkající se vlastností skel a sklotvorných tavenin systémů Ge-Sb-S a Ge-Sb-Se.
2. Připravte vzorky skel vybraných složení Ge-Sb-S a Ge-Sb-Se pro měření pomocí termomechanického analyzátoru. Stanovte hustotu a teplotní roztažnost připravených vzorků.
3. Využijte metod vhodných pro termomechanický analyzátor a rozšiřte dosavadní známá data pro teplotní závislost viskozity připravených vzorků k teplotám blízkým krystalizaci. Zhodnoťte přesnost měření a možnost extrapolace naměřených dat do oblasti krystalizace.
4. Získané výsledky zpracujte ve formě diplomové práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jana Shánělová, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce:

**28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 9.5.2019

.....  
Jakub Ondráček

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí své diplomové práce Ing. Janě Shánělové, Ph.D. za odborné rady, připomínky a trpělivé vedení v průběhu celé práce. Mezi dalšími bych rád poděkoval Ing. Petru Košťálovi, Ph.D. za odbornou pomoc při měření experimentálních dat. Taktéž děkuji všem ostatním, kteří působí v laboratoři termické analýzy. Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za provedení SEM a EDX analýz za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001829.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a stanovením vybraných fyzikálních vlastností chalkogenidových skel  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  a  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ , kde  $x = 0,4 - 0,8$ . V teoretické části jsou popsány vlastnosti a využití těchto materiálů. Experimentální část je věnována měření hustoty při 25 °C, délkové teplotní roztažnosti v oblasti od 100 °C do teploty měknutí a viskozity v rozsahu  $10^4 - 10^{13}$  Pa·s připravených skel. Aplikovatelnost použitých metod měření je testována a diskutována. Teplotní závislost viskozity je extrapolována na základě vybraných modelů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

viskozita, tepelná roztažnost, hustota, chalkogenidová skla, podchlazené taveniny, termomechanická analýza

## **TITLE**

Viscosity behavior of Ge-Sb-S and Ge-Sb-Se supercooled liquids

## **ANNOTATION**

This diploma work deals with synthesis and measurement of chosen physical properties of chalcogenide glass  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  and  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ , where  $x = 0.4 - 0.8$ . Theoretical part describes properties and application of these materials. Experimental part focused on measurements of density at 25 °C, thermal expansion coefficient in the range from 100 °C to softening point and viscosity in the range of  $10^4 - 10^{13}$  Pa·s prepared glasses. Applicability of used method is tested and discussed. The temperature dependence of viscosity is extrapolated on the base of chosen models.

## **KEYWORDS**

viscosity, thermal expansion, density, chalcogenide glasses, supercooled melts, thermomechanical analysis

## OBSAH

ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	14
1.1 Sklo .....	14
1.1.1 Sklo a skelné materiály.....	14
1.2 Chalkogenidové systémy .....	15
1.2.1 Systém Ge-Sb-Se.....	15
1.2.2 Systém Ge-Sb-S.....	17
1.3 Viskozita .....	18
1.3.1 Měření viskozity.....	19
1.4 Hustota .....	22
1.4.1 Stanovení hustoty pevných látek .....	23
1.5 Teplotní roztažnost.....	24
1.5.1 Měření teplotní délkové roztažnosti .....	25
1.6 Charakterizace skelných materiálů .....	26
1.7 Skenovací elektronová mikroskopie .....	26
1.8 Rentgenová strukturní analýzy.....	26
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
2.1 Použité chemikálie .....	27
2.2 Přístrojové vybavení.....	28
2.3 Příprava chalkogenidových skel .....	28
2.4 Měření hustoty .....	29
2.5 Kalibrace TMA .....	30
2.5.1 Kalibrace teploty TMA CX03RA-T.....	30
2.5.2 Kalibrace teploty TMA Q400.....	31
2.6 Měření tepelné roztažnosti .....	33
2.7 Měření viskozity.....	34

2.7.1	Penetrace polokoulí .....	34
2.7.2	Penetrace válcem .....	36
2.7.3	Metoda transverzálního toku .....	37
3	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	43
3.1	Příprava a charakterizace .....	43
3.2	Hustota .....	43
3.3	Délková teplotní roztažnost.....	45
3.4	Viskozita chalkogenidových skel.....	49
3.4.1	System $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	51
3.4.2	System $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	57
4	ZÁVĚR .....	63
	POUŽITÁ LITERATURA .....	64



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Závislost výšky ( $h$ ), objemu ( $V$ ) a entalpie ( $H$ ) na teplotě ( $T$ ) s naznačením vyhodnocení teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) .....	14
Obrázek 2: Sklotvornost systému Ge-Sb-Se .....	15
Obrázek 3: Sklotvornost systému Ge-Sb-S .....	17
Obrázek 4: Schéma měření viskozity válcovým indentorem .....	20
Obrázek 5: Schéma měření viskozity polokulovým indentorem .....	20
Obrázek 6: Měření viskozity metodou transversálního toku .....	21
Obrázek 7: Kalibrace teploty pro přesné stanovení viskozity (TMA CX03RA-T) .....	31
Obrázek 8: Určení teploty tání india pro kalibraci teploty .....	32
Obrázek 9: Kalibrace teploty pro přesné stanovení teplotní roztažnosti (TMA Q400) .....	32
Obrázek 10: Záznam teplotní roztažnosti pro vzorek $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ .....	33
Obrázek 11: Závislost $\log(\eta)$ a teploty $T$ na čase $t$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$ .....	35
Obrázek 12: Závislost $h^{3/2}$ na čase $t$ složení $(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$ při teplotě $240,8 \pm 0,1$ °C .....	35
Obrázek 13: Závislost $\log(\eta)$ a teploty $T$ na čase $t$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ .....	36
Obrázek 14: Závislost hloubky penetrace $h$ na čase $t$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ .....	37
Obrázek 15: Závislost $\log(\eta)$ a teploty $T$ na čase $t$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ .....	38
Obrázek 16: Závislost $\log(\eta)$ na čase $t$ pro porovnání vlivu členů na výslednou viskozitu .....	40
Obrázek 17: Porovnání vlivu členů $2\pi h^3$ ( $h^{-1}$ ) a $V$ ( $h^{-4}$ ) na výslednou viskozitu .....	40
Obrázek 18: Závislost $\log(\eta)$ na teplotě $T$ pro neizotermní měření systému $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ .....	42
Obrázek 19: Závislost hustoty $\rho$ na složení skel $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	44
Obrázek 20: Závislost hustoty $\rho$ na složení skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	44
Obrázek 21: Naměřená závislost délky $l$ na teplotě $T$ pro skelný materiál $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ .....	46
Obrázek 22: Závislost $dl/dT$ na teplotě $T$ pro vzorek $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ s naznačením vyhodnocení teplotní roztažnosti .....	46
Obrázek 23: Délková teplotní roztažnost v závislosti na složení $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	48
Obrázek 24: Délková teplotní roztažnost v závislosti na složení systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	48
Obrázek 25: Fotografie zakrystalizovaného vzorku $(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$ .....	51
Obrázek 26: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro systém $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	52
Obrázek 27: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$ .....	53
Obrázek 28: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ .....	54

Obrázek 29: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$ .....	54
Obrázek 30: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$ .....	55
Obrázek 31: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$ .....	55
Obrázek 32: Závislost $\log(\eta)$ na $T_{12}/T$ pro systém $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	57
Obrázek 33: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	58
Obrázek 34: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ .....	60
Obrázek 35: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ .....	60
Obrázek 36: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$ .....	61
Obrázek 37: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T$ pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$ .....	61
Obrázek 38: Závislost $\log(\eta)$ na $T_{12}/T$ pro systém $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	62

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Navážky prvků .....	28
Tabulka 2: Naměřené hustoty .....	30
Tabulka 3: Ověření tvaru vzorku pro metodu transversálního toku .....	38
Tabulka 4: Vypočítaná hustota při určení objemu z hrubých rozměrů při 25 °C (I), z hmotnosti a hustoty při 25 °C (II) a z hmotnosti, hustoty a teplotní roztažnosti (III). .....	41
Tabulka 5: Teplotní intervaly naměřených roztažností .....	45
Tabulka 6: Teplotní délková roztažnost pro jednotlivá složení s uvedenou chybou měření ....	47
Tabulka 7: Hodnoty teplot skelného přechodu pro jednotlivá složení .....	47
Tabulka 8: Naměřené viskozity systému $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	52
Tabulka 9: Aktivační energie z rovnice Arrheniova typu pro systém $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ .....	53
Tabulka 10: Parametr $T_{12}$ z VFT a MYEGA fitu .....	56
Tabulka 11: Parametr $m$ z VFT a MYEGA fitu .....	56
Tabulka 12: Naměřené viskozity systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	58
Tabulka 13: Aktivační energie z rovnice Arrheniova typu pro systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	59
Tabulka 14: Parametr $T_{12}$ z VFT a MYEGA fitu .....	62
Tabulka 15: Parametr $m$ z VFT a MYEGA fitu .....	62

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

B	parametr VFT rovnice
C	parametr MYEGA rovnice
CD	kompaktní disk
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DVD	Digital Video (Versatile) Disc
$E_{\eta}$	aktivační energie viskozitního toku
F	síla
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
g	tíhové zrychlení ( $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ )
H	entalpie
h	výška, hloubka penetrace
K	parametr MYEGA rovnice
l	délka
m	fragilita
M	moment síly
NIR	blízká infračervená oblast
PGM	přesné formování skla
r	poloměr
R	univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
t	čas
T	teplota
$T_{12}$	teplota odpovídající $\log(\eta) = 12$

$T_g$	teplota skelného přechodu
TMA	termomechanická analýza
$T_s$	teplota měknutí
$u$	rychlost
UV	ultrafialová oblast záření
$V$	objem
VIS	viditelná oblast záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
ZBLA	$(ZnF_4)_{58}(BaF_2)_{33}(LaF_3)_5(AlF_3)_4$
$\alpha$	koeficient délkové teplotní roztažnosti
$\beta$	koeficient objemové teplotní roztažnosti
$\Delta C_p$	změna tepelné kapacity
$\Delta H_{kryst}$	krystalizační entalpie
$\eta$	dynamická viskozita
$\eta_0$	parametr rovnic VFT, MYEGA a rovnice Arrheniova typu
$v$	kinematická viskozita
$\rho$	hustota
$\tau$	tečné napětí
$\omega$	úhlová rychlost

## ÚVOD

Chalkogenidové skelné materiály skládající se z germania, antimonu, selenu a síry jsou poměrně dlouho studovány pro své fyzikální vlastnosti, které je předurčují k širokému spektru využití v optice, optoelektronice a elektronice. Využívají se například jako optická vlákna na přenos informací, dále pak jako čočky v brýlích na noční vidění, polovodičové přepínače. Další uplatnění nacházejí v záznamových médiích (CD, DVD...) díky rychlé fázové transformaci vedoucí ke změně vlastností. K širokému spektru využití je zapotřebí znát značné množství jejich vlastností, aby bylo možné připravovat materiál o požadovaných fyzikálních vlastnostech vhodných pro daný účel použití.

Cílem této práce bylo připravit chalkogenidová skla pseudobinárního systému  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,575; 0,6; 0,7$  a  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$  a stanovit jejich hustotu, viskozitu a koeficient délkové teplotní roztažnosti.

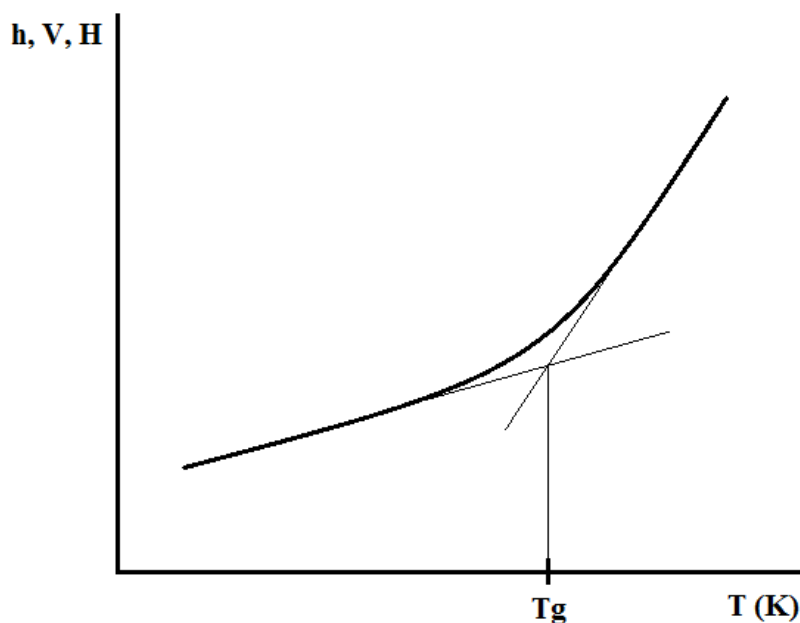
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Sklo

### 1.1.1 Sklo a skelné materiály

Sklo patří mezi homogenní izotropní látky a z termodynamického hlediska je skelný materiál nerovnovážným systémem s hodnotou Gibbsovy energie větší než u krystalické látky téhož složení. Vzniká prudkým ochlazením taveniny pod teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ). Jeho struktura je na rozdíl od krystalické látky značně nepravidelná, tzn. neobsahuje pravidelné uspořádání stavebních částic na delší vzdálenost.

Skelné materiály patří mezi technicky významné látky, které jsou významné pro své mechanické, optické a termické vlastnosti. Mezi důležité veličiny související se skelnými materiály patří teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), která je znázorněna na obrázku 1. Pod teplotou skelného přechodu se materiál chová jako pevná látka a nad touto teplotou přechází do stavu podchlazené taveniny [1].



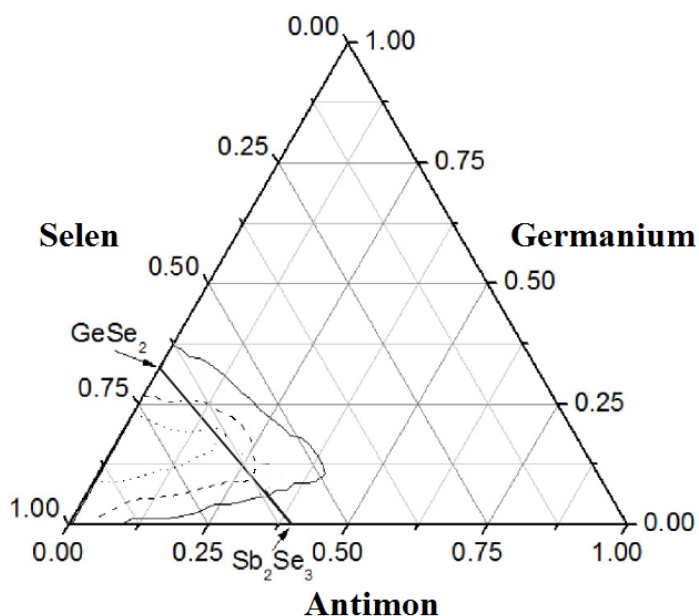
Obrázek 1: Závislost výšky ( $h$ ), objemu ( $V$ ) a entalpie ( $H$ ) na teplotě ( $T$ ) s označením vyhodnocení teploty skelného přechodu ( $T_g$ )

## 1.2 Chalkogenidové systémy

Na studium chalkogenidových amorfních materiálů je zaměřena značná pozornost současných výzkumníků. Je to dáno možností jejich využití v optoelektronických zařízeních z důvodu jejich vysoké propustnosti v infračervené oblasti, široké optické nelinearity a značné možnosti dopování kovy vzácných zemin. Další využití je v záznamových zařízeních (CD, DVD a Blu-ray disky) pro optický záznam informací na základě fázové změny vyvolané laserovým pulzem. [2; 3]

### 1.2.1 Systém Ge-Sb-Se

Trojsložkový skelný materiál obsahující prvky germanium, antimon a selen je velmi podrobně studován. Sklotvornost systému Ge-Sb-Se je vyobrazena na obrázku 2 s vyznačenými sloučeninami  $\text{GeSe}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  a jejich spojnicí, na které se nachází složení měřená v této práci. Oblast ohraničená plnou čarou je oblast sklotvornosti při prudkém ochlazení taveniny ve vodě. Čárkovaná čára ohraničuje oblast při chlazení na vzduchu a tečkovaná oblast pomalého chladnutí. Teplota skelného přechodu roste ze zvyšujícím se množstvím germania ve vzorku. Je známo, že koordinační číslo antimonu je tři, v tomto případě se nachází v pyramidách  $\text{SbSe}_{3/2}$ , zatímco germanium zde vytváří tetraedr  $\text{GeSe}_{4/2}$ . [4].



Obrázek 2: Sklotvornost systému Ge-Sb-Se [4]

Viskozitní chování podchlazených tavenin tohoto systému pro složení  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$  pro  $x = 5$  až 30 sledoval Senapati a Varschneya [5]. Později studovali toto chování Košťál a Málek [6] pro systém  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ , kde je  $x = 0,4$  až  $0,8$ , v oblasti viskozit  $10^6$  až  $10^{13}$  Pa·s, jejich měření je v této práci rozšířeno do oblasti nižších viskozit.

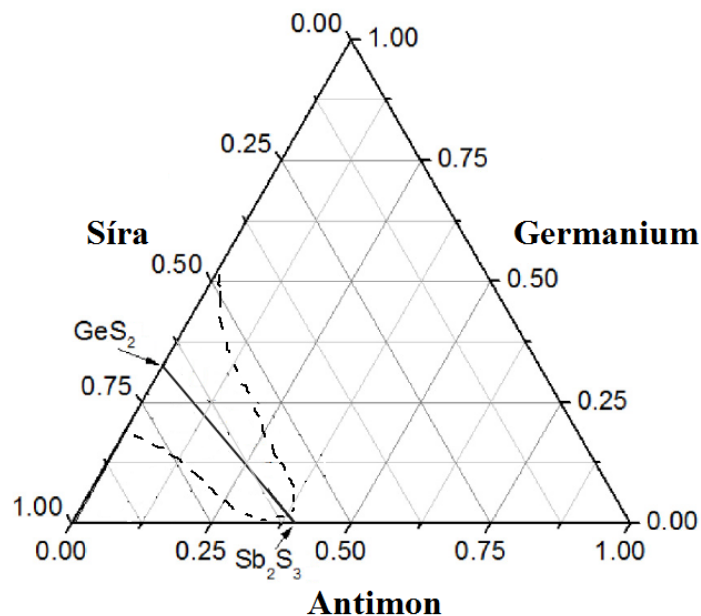
Savage a spol. [7] připravili sedmnáct objemových skel Ge-Sb-Se z celé oblasti sklotvornosti, u kterých určili jejich tvrdost, hustotu a roztažnost, a také stanovili termické vlastnosti jako teplotu skelného přechodu a teplotu tání. Z optických vlastností pak určili například propustnost v IČ oblasti u vzorků silných 3 a 15 mm. Lee a spol. [8; 9; 10] se se svojí skupinou zabývali systémem Ge-Sb-Se s vysokým obsahem germania vhodných pro využití v IČ čočkách, dále popsali termické chování, jako je teplota skelného přechodu, teplota měknutí a teplota krystalizace. Kuriakose [11] měřil ultrarychlý optický Kerr efekt skelného systému Ge-Sb-Se v objemových vzorcích i tenkých vrstvách. Wangova skupina [12] studovala strukturní vlastnosti a krystalizaci systému Ge-Sb-Se v tenké vrstvě. V závislosti na složení výzkumníci sledovali změnu optického zakázaného pásu. Systém s vysokým obsahem Ge vykazoval stabilní amorfní fázi pro optické vlnovodné aplikace. Lin [13] sledoval strukturní změny ve filmech Ge-Sb-Se způsobené laserovým zářením v závislosti na obsahu selenu. Podobně studovali tento ternární systém i Sati a Jain [14], kteří se zabývali fotoindukčním efektem v tenké vrstvě v rozmezí vlnových délek 500 až 950 nm.

Guo a spol. [15] a také Wang [16] zkoumali vliv začlenění jodu na strukturní a fyzikální vlastnosti chalkogenidových skel Ge-Sb-Se. Hustota, tvrdost, teplota skelného přechodu a propustnost v infračervené oblasti klesala se zvyšujícím se zastoupením jodu, zatímco hodnota koeficientu tepelné roztažnosti se zvýšila u studovaného materiálu. Ghayebloo [17] se zabýval modifikací chalkogenidových skel Ge-Sb-Se přidáním As. Studoval šest různých složení a charakterizoval je pomocí XRD, DSC, FTIR a Ramanovy spektroskopie. Luo a spol. [18] připravili a charakterizovali vlákna  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{65}$ . Svoboda [19] studoval vliv reakční atmosféry (vzduch nebo čistý dusík) na krystalizaci  $(\text{GeSe}_2)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,7}$ . Prokázal vliv přítomnosti kyslíku na urychlení neizotermní krystalizace. Byla ovlivněna krystalizace na povrchu i v samotném objemu.



### 1.2.2 Systém Ge-Sb-S

Materiály založené na systému Ge-Sb-S mohou být využity v planárních vlnovodech, optických pamětech a dalších optoelektronických aplikacích. Zvýšený zájem o systém germanium-antimon-síra je dán tvorbou jeho stabilních ternárních skel v širokém rozmezí sklotvornosti. [3] Oblast skel popsanych v této práci je zobrazena spojnicí sloučenin  $\text{GeS}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  na obrázku 3, kde je také čárkovanou čarou ohraničena oblast sklotvornosti systému Ge-Sb-S [20]. Stejně jako systém Ge-Sb-Se patří i systém Ge-Sb-S mezi široce studované systémy, což je dáno jejich praktickým využitím v různorodých aplikacích díky výhodám fotoindukované objemové roztažnosti, záporné změně indexu lomu a vysoce nelineárním optickým vlastnostem. Pseudobinární systém  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  patří do skupiny nejdůležitějších pseudobinárních chalkogenidových systémů vůbec, což je dáno mikrostrukturou těchto skel, která zahrnuje spojení mezi jednotkou  $\text{SbS}_3$ , kde je antimon v koordinačním čísle tři a jednotkou  $\text{GeS}_4$ , kde je germanium v koordinačním čísle čtyři, s jejich širokým rozmezím sklotvornosti a snadno ovlivnitelnými termickými a optickými vlastnostmi [21]. Při teoretickém modelování se vychází ze znalosti sklotvornosti jednotlivých komponent. Tetraedrické jednotky  $\text{GeS}_2$  vykazující na rozdíl od bipyramidových jednotek  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dobrou sklotvornost [22]. Tichá a spol. [23] prokázali, že mezi jednotkami  $\text{GeS}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  neexistuje silná vazebná interakce. Dále zjistili, že s rostoucím zastoupením jednotek  $\text{GeS}_2$  ve vzorku se zvyšuje teplota skelného přechodu, také pozorovali vliv složení na další optické a elektrické vlastnosti, jako je např. optická hrana, dielektrická konstanta a elektrická aktivační energie.



Obrázek 3: Sklotvornost systému Ge-Sb-S [20]

V práci Shánělové a spol. [24] byla měřena viskozita pseudobinárního systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,1 - 0,9$  penetrační metodou a metodou transverzálního toku pouze pro  $x = 0,3$ , proto je měření nižších viskozit předmětem této diplomové práce. Pethes a spol. studovali strukturu systémů Ge-Ga-Sb-S [25] a také systémy Ge-Sb-S [26], pomocí neutronové a rentgenové difrakce a Ramanovy spektroskopie. Petit a spol. [27] se dále zabývali termickými vlastnostmi, hustotou a absorpčními spektry skel systému Ge-Sb-S. Při studiu použili na charakterizaci IČ a Ramanovu spektroskopii. Zjistili, že studované vlastnosti závisí na poměrném zastoupení jednotek  $\text{GeS}_4$  a  $\text{SbS}_3$  v systému. Tichý a spol. [28] zkoumali vliv atomů kobaltu na elektrickou vodivost amorfního materiálu  $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{60}$ . Pozorovali značnou změnu mechanismu elektrické vodivosti. Shiryayev [29] připravil a charakterizoval optická vlákna na bázi systému Ge-Sb-S. Minimální optická ztráta ve vlákne o složení  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10,5}\text{S}_{64,5}$  činila 300 dB/km při vlnové délce 5,35  $\mu\text{m}$ . Ramanovu spektroskopii využil Hu [30] pro porovnání struktury planárních vlnovodů, které připravil několika různými technikami. Huang [3] připravil tenké filmy systému Ge-Sb-S. Složení a tloušťku těchto filmů charakterizoval pomocí Ramanovou spektroskopii, skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a disperzní rentgenovou analýzou. Optickou propustnost měřil na UV-VIS-NIR spektrometru. Knotek [31] se podílel na výzkumu odezvy tenkých filmů  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  na osvětlování a žíhání. Zjišťoval posun optického zakázaného pásu u žíhaných filmů a sklon (směrnici) optické absorpční hrany.

### 1.3 Viskozita

Viskozita, též vazkost, je jednou ze základních veličin charakterizujících daný systém, v podstatě se jedná o míru vnitřního odporu tekutiny vůči toku. Je popsána Newtonovým zákonem:

$$\tau = -\eta(\tau) \cdot \frac{du}{dx} \quad (1)$$

kde  $\tau$  představuje tečné napětí,  $\eta$  je dynamická viskozita a  $du/dx$  je gradient rychlosti proudění kapaliny. Rozlišujeme mezi dynamickou a kinematickou viskozitou, které spolu souvisí vztahem:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (2)$$

kde  $\eta$  je symbol pro dynamickou viskozitu,  $\nu$  představuje kinematickou viskozitu a  $\rho$  je hustota. Jednotkou dynamické viskozity  $\eta$  je nejčastěji Pa·s (v SI soustavě: kg·m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>), kinematická viskozita  $\nu$  má tedy rozměr m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

Na základě viskozitního chování se kapaliny dělí na dvě skupiny, newtonovské a newtonovské kapaliny. Pro newtonovské kapaliny platí, že dynamická viskozita ( $\eta$ ) není funkcí tečného napětí ( $\tau$ ), tudíž se jedná o materiálovou konstantu. Mezi newtonovské kapaliny patří všechny plyny, většina čistých kapalin (nejčastěji nízkomolárních), některé roztoky, disperze a v neposlední řadě i chalkogenidové systémy popisované v této práci. Druhou skupinou jsou kapaliny neneutronovské, jejichž viskozita je na rozdíl od newtonovských kapalin funkcí tečného napětí, tím pádem není materiálovou konstantou. Tyto kapaliny rozlišujeme podle jejich chování v závislosti na gradientu rychlosti proudění na pseudoplastické, plastické, diletantní, tixotropní a reopexní.

### 1.3.1 Měření viskozity

#### 1.3.1.1 Penetrační metody

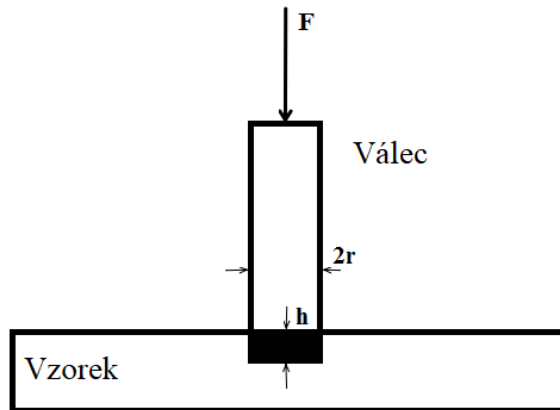
Principem penetračních metod je vtlačování daného indentoru do vzorku silou o konstantní intenzitě. Nejčastěji je měřena časová závislost hloubky penetrace daného indentoru. Tyto metody jsou zvláště vhodné pro měření viskozit v rozmezí 10<sup>7</sup> až 10<sup>13</sup> Pa·s. Mezi nejčastěji používané indentory patří tělesa ve tvaru polokoule, válce, kuželu a dalších dobře definovaných tvarů. Značnou výhodou těchto metod je fakt, že nepotřebují kalibraci na absolutní výšku vzorku, jelikož počítají pouze s hloubkou penetrace.

#### **Válcová penetrace**

Teoretický popis měření viskozity metodou válcové penetrace byl popsán v práci Yanga [32]. Rovnice popisující vztah pro výpočet této veličiny:

$$\eta = \frac{F}{8r\left(\frac{dh}{dt}\right)} \quad (3)$$

kde  $F$  je symbol pro aplikovanou sílu během měření,  $r$  je symbol pro poloměr indentoru a  $dh/dt$  označuje rychlost penetrace, která je pro izotermní měření konstantní. Schéma měření je zobrazeno na obrázku 4.



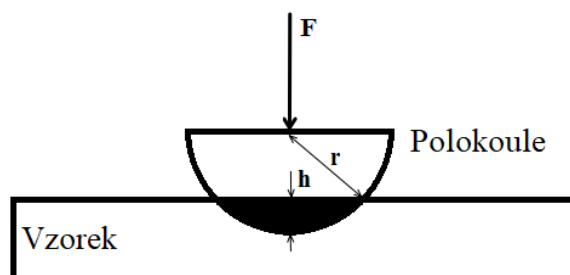
Obrázek 4: Schéma měření viskozity válcovým indentorem

### Polokulová penetrace

Měření viskozity pomocí polokulové penetrace popsal ve své práci Exnar a spol. [33] Výpočet viskozity touto metodou je popsán následující rovnicí:

$$\eta = \frac{9Ft}{32\sqrt{2r}h^{3/2}} \quad (4)$$

kde  $F$  je symbol pro aplikovanou sílu,  $t$  je značka pro dobu penetrace,  $r$  označuje poloměr polokoule a  $h$  je hloubka penetrace. Vztah (4) počítá s absolutní hloubkou penetrace v závislosti na čase, protože se i při konstantní viskozitě mění rychlost penetrace. Schéma měření je zobrazeno na obrázku 5.



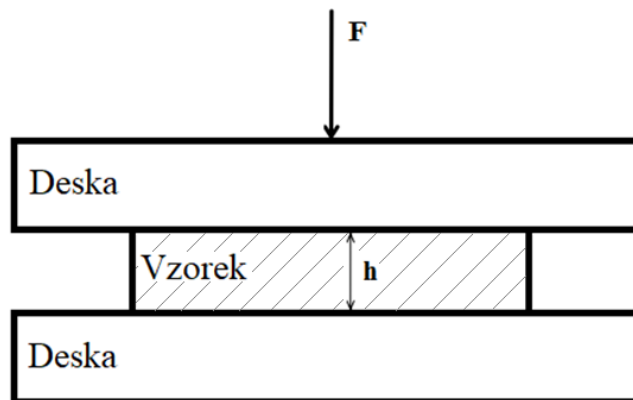
Obrázek 5: Schéma měření viskozity polokulovým indentorem

### 1.3.1.2 Metoda transversálního toku

Metoda transversálního toku bývá často nazývána metodou paralelních desek. U této metody je měřena výška cylindrického vzorku mezi dvěma paralelními deskami. Schéma této metody je zobrazeno na obrázku 4. Kromě izotermního měření bývají paralelní desky velmi často využívány i pro neizotermní měření. Rozsah viskozit při měření touto metodou je v rozmezí  $10^4$  až  $10^{10}$  Pa·s. Gent [34] ve své práci zobecnil vztah popsany Dienem a Klemmem [35], který popisuje výpočet viskozity pro vzorky ve tvaru válce, jejichž výška by měla být desetkrát menší než jejich poloměr. Původní vztah, který navrhli Dienes a Klemm, vychází z několika základních předpokladů. Jedná se o newtonovskou kapalinu, která je nestlačitelná a její profil proudění je laminární. Dále si vzorek během celého experimentu ponechává tvar válce a nepřesahuje paralelní desky, mezi kterými je stlačován. Gentův vztah, který není závislý na poměru výšky a průměru cylindrického vzorku, bývá nejčastěji uváděn v diferenciální formě:

$$\eta = \frac{2\pi F h^5}{3V \left(\frac{dh}{dt}\right) (2\pi h^3 + V)} \quad (5)$$

kde  $\pi$  představuje Ludolfovo číslo,  $F$  je aplikovaná síla,  $h$  označuje výšku vzorku,  $V$  je jeho objem a  $dh/dt$  je rychlost deformace.



Obrázek 6: Měření viskozity metodou transversálního toku

### 1.3.1.3 Rotační metoda

Rotační viskozimetrie je založena na měření momentu síly, který je nejčastěji překonáván rotujícím tělesem ponořeným do kapaliny. Nejčastější uspořádání této metody je, že uprostřed válcové nádoby s kapalinou je rotační válec, který rotuje s konstantní úhlovou rychlostí. Moment síly, který je produkován viskozitou kapaliny (taveniny), je měřen za pomoci torzní pružiny. Dynamická viskozita je následně vypočítána ze vztahu:

$$\eta = \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \cdot \frac{M}{4h\omega\pi} \quad (6)$$

kde  $r_1$  je symbol pro poloměr rotujícího válce v kapalině,  $r_2$  symbolizuje poloměr válcové nádoby,  $M$  je značka pro moment síly,  $h$  je výška taveniny, která je ve styku s rotujícím válcem a  $\omega$  představuje úhlovou rychlost [1].

#### 1.3.1.4 Ostatní metody

Pro měření nízkých hodnot viskozit  $10^{-4}$  až  $10^0$  Pa·s jsou používány nejčastěji průtokové viskozimetry. Velmi často je používán Ubbelohdeho viskozimetr, který je popsán následující rovnicí:

$$\eta = A \cdot \rho \cdot t \quad (7)$$

kde  $A$  je značka pro konstantu daného viskozimetru ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $\rho$  je hustota a  $t$  představuje dobu, za kterou proteče dané množství kapaliny kapilárou.

Další skupinou viskozimetrů vhodných pro měření viskozity v dané oblasti jsou viskozimetry tělískové (pádové), které vycházejí z rovnováhy sil a používají semi-empirických vztahů. Nejznámějším viskozimetrem z této skupiny je Höpplerův viskozimetr, pro nějž platí vztah:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(\rho_{kul} - \rho_{kap})r^2}{h} \cdot t \quad (8)$$

kde  $\eta$  je symbol pro dynamickou viskozitu,  $\rho_{kul}$  je hustota kuličky,  $\rho_{kap}$  je hustota kapaliny,  $r$  představuje poloměr,  $h$  je výška a  $g$  představuje tíhové zrychlení [1].

## 1.4 Hustota

Hustota je jednou ze základních fyzikálních veličin používaných pro popis látek. Jedná se o podíl hmotnosti a objemu, který daná látka zaujímá, což popisuje vztah (9). Jednotkou hustoty je v soustavě SI  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (9)$$

kde  $\rho$  je symbol pro hustotu,  $m$  je hmotnost a  $V$  je objem.

### 1.4.1 Stanovení hustoty pevných látek

Hustotu lze stanovit několika různými metodami, vždy záleží na povaze studované látky. Stejně jako většina fyzikálních veličin je i hustota funkcí teploty, proto všechna měření probíhají při konstantní teplotě.

#### 1.4.1.1 Přímá metoda

Přímá metoda je nejjednodušší metoda pro zjištění hustoty látek, avšak její nevýhodou je potřeba mít vzorek v přesně daném tvaru, aby bylo možné určit jeho objem. Po zvážení vzorku se využije základní vztah pro výpočet hustoty (9).

#### 1.4.1.2 Pyknometricky

Velmi často používaná metoda pro zjištění hustoty malých těles nebo kapalin. Pro přesné určení hustoty je však zapotřebí vztažná kapalina o již známé hustotě. Nejčastější vztažnou kapalinou bývá voda. Pyknometr je skleněná nádobka o stálém a neměnném objemu. Výpočet hustoty malých těles je popsán následujícím vztahem:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot (\rho_k - \rho_{vz}) + \rho_{vz} \quad (10)$$

kde  $\rho$  představuje hustotu neznámého vzorku,  $m_1$  je hmotnost pyknometru naplněného vztažnou kapalinou,  $m_2$  je hmotnost studovaného vzorku vně pyknometru a pyknometru naplněného kapalinou,  $m_3$  představuje hmotnost pyknometru obsahujícího kapalinu a vzorek,  $\rho_k$  je symbol pro hustotu kapaliny a  $\rho_{vz}$  pro hustotu vzduchu. Hmotnost samotného vzorku ( $m_2 - m_1$ ) by mohla být zvážena pouhým zvážením vzorku, ale kvůli zachování konstantní citlivosti vah se určuje právě pomocí rozdílu  $m_2 - m_1$ .

#### 1.4.1.3 Hydrostatická metoda

Tato metoda využívá znalosti Archimedova zákona, který zjednodušeně říká, že tíha tělesa ponořeného do kapaliny je nižší o tíhu kapaliny vytlačené. Výpočet hustoty tělesa je následně dán vztahem:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} \cdot (\rho_k - \rho_{vz}) + \rho_{vz} \quad (11)$$

kde  $\rho$  představuje hustotu neznámého vzorku,  $m$  symbolizuje hmotnost vzorku zváženého na vzduchu,  $m_l$  v kapalině o známé hustotě,  $\rho_k$  je symbol pro hustotu kapaliny a  $\rho_{vz}$  pro hustotu vzduchu [36].

## 1.5 Teplotní roztažnost

Materiály mají schopnost měnit svoji velikost při změně teploty. U většiny látek dochází při zvýšení teploty ke zvětšení jejich objemu, tedy rozměrů ve všech třech osách.

Teplotní objemová roztažnost je jev, který lze pozorovat u všech tří skupenství hmoty. Je popsán následujícím vztahem:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \quad (12)$$

kde  $\beta$  představuje teplotní koeficient objemové roztažnosti,  $V_0$  je symbol pro objem tělesa při počáteční teplotě, a  $\partial V/\partial T$  je parciální derivace objemu podle teploty.

Teplotní délkovou roztažnost používáme pro popis těles, u nichž převládá jeden rozměr nad ostatními. Vztah pro koeficient teplotní délkové roztažnosti (13) je obdobou koeficientu pro roztažnost objemovou (12).

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \quad (13)$$

Zde  $\alpha$  představuje teplotní koeficient délkové roztažnosti,  $l_0$  je symbol pro rozhodující délku tělesa při počáteční teplotě, a  $\partial l/\partial T$  je parciální derivace délky podle teploty. V praxi se velmi často používá rozvinutí vztahu do podoby polynomu, kde se nechává pouze lineární člen:

$$l = l_0 \cdot (1 + \alpha \Delta T) \quad (14)$$

$$\Delta T = T - T_0 \quad (15)$$

kde  $l$  je konečná délka,  $l_0$  je počáteční délka,  $\alpha$  je koeficient teplotní délkové roztažnosti,  $\Delta T$  je symbol pro velikost změny teploty,  $T$  je konečná teplota a  $T_0$  je počáteční teplota.

Pro izotropní materiály platí vztah mezi  $\alpha$  a  $\beta$  přibližně:

$$\beta = 3 \cdot \alpha \quad (16)$$



### 1.5.1 Měření teplotní délkové roztažnosti

Při stanovení součinitele teplotní délkové roztažnosti je zapotřebí změřit závislost délky (výšky) vzorku na teplotě. Délková roztažnost materiálů může být měřena několika způsoby. První skupinou jsou mechanické metody, mezi které patří měření pomocí dilatometru a termomechanického analyzátoru. Mezi další metody patří metody optické, kde je zaznamenávána změna délky pomocí optického snímání vzorku, nejčastěji se používají interferometry. Metody měření jsou blíže popsány v následujících odstavcích.

#### 1.5.1.1 Termomechanická analýza

Pro určení roztažnosti pomocí termomechanické analýzy se používá termomechanický analyzátor. Vzorek je zahříván v peci a sonda předává změnu jeho délky na snímač, který dále přenáší již elektrický signál do vyhodnocovacího zařízení.

#### 1.5.1.2 Dilatometrie

Dilatometrie je jednou z nejvíce používaných metod pro zjištění délkové roztažnosti. Vzorek je stejně jako v případě termomechanické analýzy zahříván v peci a následně je jeho roztažením případně zkrácením přenášena změna délky přes táhla na senzor. Táhla mohou být vyrobená z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého nebo například z grafitu.

#### 1.5.1.3 Interferometrie

Interferometrie je optická metoda, která se používá k určení posunutí konců vzorku. Původní laserový paprsek o známé vlnové délce je rozdělen na dva paprsky. První z nich je zpět odražen od jednoho konce vzorku a druhý od druhého konce v případě lesklého vzorku. Pokud vzorek není dostatečně lesklý, tak jsou na jeho koncích umístěna zrcadla, která odráží jednotlivé paprsky zpět. Odražené paprsky následně před detektorem interferují. Při konstruktivní interferenci jsou oba paprsky ve fázi a při destruktivní nejsou. Změna délky vzorku je učena ze změny dráhy jednotlivých paprsků čili z násobku jejich vlnové délky. Přesnost optických metod je mnohem vyšší než u metod mechanických [37].

## **1.6 Charakterizace skelných materiálů**

Amorfní materiály mohou být analyzovány mnoha analytickými metodami. Běžně se pro popis těchto materiálů využívá poznatků rentgenové strukturní a termické analýzy, případně elektronové mikroskopie.

## **1.7 Skenovací elektronová mikroskopie**

Skenovací elektronová mikroskopie, též známá jako rastrovací, případně řádkovací, je metoda používaná pro analýzu povrchu materiálu. Zařízení používané pro tuto analýzu se nazývá skenovací elektronový mikroskop a sestává ze zdroje elektronů, elektromagnetických čoček a detektoru.

Elektronová mikroskopie se používá při popisu látek na molekulární úrovni, což je dáno kratší vlnovou délkou elektronu než fotonu viditelného spektra záření v případě optické mikroskopie. Díky tomu je rozlišení elektronových mikroskopů mnohem větší než v případě mikroskopů optických. U řádkovací elektronové mikroskopie je vzorek snímán tenkým svazkem elektronů, který postupně dopadá na celý povrch vzorku. Poté jsou emitované elektrony o nižší energii snímány detektorem a převáděny na digitální signál, který je následně vyhodnocen [38].

## **1.8 Rentgenová strukturní analýzy**

Struktura materiálu je dána prostorovým uspořádáním jednotlivých atomů, která taktéž určuje vlastnosti a funkce daného materiálu. Vzhledem k tomu, že velikosti atomů a délky vazeb jsou zahrnuty v rozpětí vlnové délky rentgenového záření, je vhodné použít pro charakterizaci materiálu právě rentgenovou analýzu.

Rentgenovou strukturní analýzou lze určit absolutní strukturu materiálu (délky vazeb, vazebné úhly a polohu částic), jestliže materiál vykazuje pravidelné uspořádání. Při interakci rentgenového záření s hmotou dochází k difrakci paprsků. Jejich směr a intenzita jsou dány strukturou daného materiálu. V případě monokrystalu, jehož struktura je jasně definována, dochází ve specifických směrech, které jsou dány periodickou strukturou krystalu, k interferenci záření, v ostatních směrech se difraktované paprsky navzájem vyruší. V amorfních látkách jsou z důvodu nepravidelné struktury jednotlivé příspěvky difraktovaného záření navzájem vyrušeny [39].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

Při práci byly použity následující chemické látky:

Chemická látka	Čistota	Výrobce
demineralizovaná voda		zásoby katedry
diethylether	p.a.	Lach-Ner
silikonový olej		zásoby katedry
ethanol	96 %	Lach-Ner
oxid hlinitý		zásoby katedry
síra	tříkrát predestilovaná	zásoby katedry
selen	99,999 %	VÚK
germanium	99,999 %	VÚK
antimon	99,999 %	VÚK
hliník	99,999 %	Sigma-Aldrich
čín	99,999 %	Sigma-Aldrich
olovo	99,999 %	HiChem
zinek	99,999 %	HiChem
indium	99,999 %	Sigma-Aldrich

## 2.2 Přístrojové vybavení

Experimentální měření probíhala na přístrojích, které jsou vypsány zde:

Typ přístroje	Název přístroje	Výrobce
termomechanický analyzátor	TMA CX03RA-T	R.M.I.
termomechanický analyzátor	TMA Q400	TA Instruments
analytické váhy	KERN 770	KERN
předvážky	KERN EMB	KERN
pomaloběžná pila	BUEHLER IsoMet Low Speed Saw,	
leštička	BUEHLER MiniMet 1000 grinder-polisher	

## 2.3 Příprava chalkogenidových skel

Na analytických vahách byla do širokých ampulí navážena potřebná množství prvků (germanium, antimon a selen nebo síra) o vysoké čistotě s přesností na pět desetinných míst. Množství prvků na přípravu dvanácti gramů skelných materiálů o složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  a  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  je uvedeno v tabulce 1. Ampule byly evakuovány a zataveny.

Tabulka 1: Navážky prvků

Chemické složení	$m_{\text{Ge}}$ (g)	$m_{\text{Sb}}$ (g)	$m_{\text{Se}}$ (g)	$m_{\text{S}}$ (g)
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	0,91610	4,60851	6,47539	0
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	1,22562	4,11038	6,66400	0
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	1,48790	3,68827	6,82383	0
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	1,58194	3,53692	6,88114	0
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	1,99655	2,86966	7,13379	0
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	1,34815	6,78197	0	3,86989
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	1,82876	6,13316	0	4,03808
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	2,39890	5,36350	0	4,23760
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	3,93071	3,29563	0	4,77366

V případě skel Ge-Sb-Se byly ampule dány na dvanáct hodin do syntézní pece nastavené na 950 °C, poté byla teplota snížena na 800 °C po dobu dalších dvanácti hodin. Ampule byla vyndána na 10 sekund na vzduch a poté byla dochlazena ve vodě. V případě sulfidových skel byly ampule nechány v peci při 350 °C po dobu dvanácti hodin na proreagování, poté byly zahřívány na 950 °C po dobu dvaceti čtyř hodin. Další postup byl shodný s přípravou selenidových skel. Následně byla ampule rozbita a část amorfního materiálu byla oboustranně zbroušena pro použití při měření viskozity penetračními metodami. Zbylé chalkogenidové sklo bylo vloženo do úzké ampule o vnitřním průměru 6 mm (nebo 4 mm) a přetaveno. Poté byla ampule nařezána na pomaloběžné pile Buehler IsoMet Low Speed Saw na vzorky ve tvaru válce o výšce 2,5 mm pro měření viskozity metodou transversálního toku. Následně byly vzorky ručně dobroušeny. Z úzkých ampulí byly také připraveny vzorky na měření teplotní délkové roztažnosti. U některých složení nebylo možné z důvodu velkého pnutí z chlazení připravit kompaktní vzorky válcového tvaru pomocí užší ampule. V takovém případě byly vytvořené objemové vzorky z širších ampulí ručně broušeny na tvar válce pro následně měření viskozity metodou transversálního toku.

## 2.4 Měření hustoty

Hustota chalkogenidových skel byla stanovena hydrostatickou metodou. Vzorek byl před samotným vážením důkladně očištěn, aby nedošlo ke snížení smáčivosti povrchu vodou. Nejdříve byl vzorek pověšen a zvážen na vzduchu, následně byl ponořen do kapaliny, v tomto případě do demineralizované vody, a znovu zvážen. Průměrná hodnota, která je uvedena v tabulce 2, byla zjištěna z pěti měření různých vzorků od každého složení. Samotná hustota vzorku byla následně vypočtena podle vztahu (11). Měření probíhalo při teplotě 25 °C a při tlaku 101650 Pa.

Hustota byla také měřena pyknometricky. Byla stanovena hmotnost prázdného pyknometru, prázdného pyknometru se vzorkem, pyknometru s demineralizovanou vodou a pyknometru s demineralizovanou vodou a vzorkem. Měření touto metodou byla testována na kovech a čistých prvcích, kde stanovené hodnoty hustoty byly blízké hodnotám tabelovaným, nicméně v případě měření skelných vzorků byla zaznamenána výrazná odchylka od očekávaných hodnot, tím pádem byla tato metoda označena za nevhodnou a dále byla použita pouze metoda hydrostatická.

Tabulka 2: Naměřené hustoty

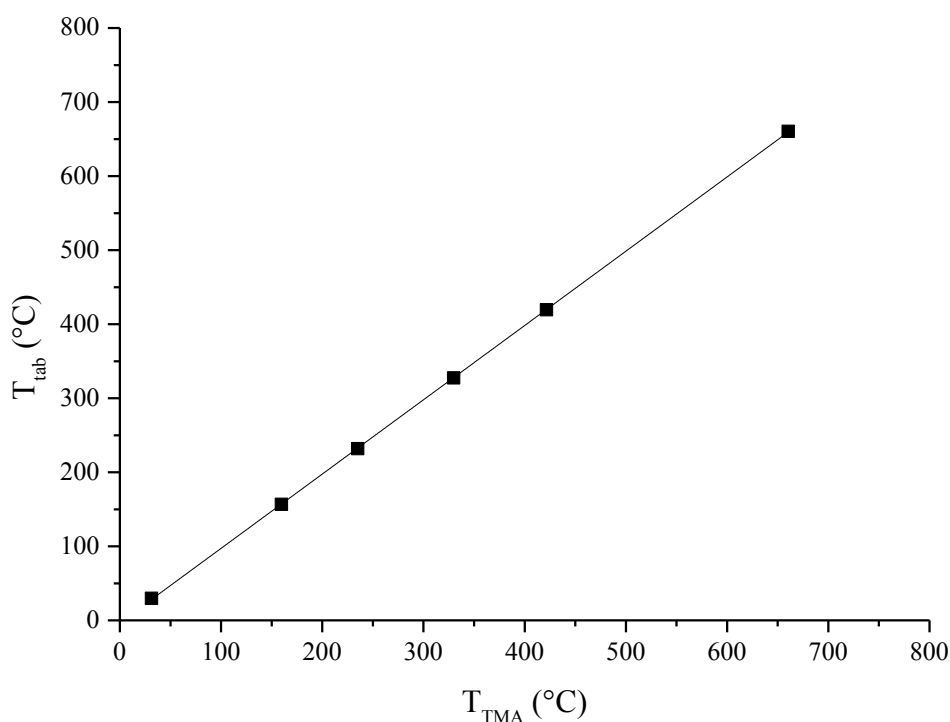
Chemické složení	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	s (g/cm <sup>3</sup> )
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,4</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,6</sub>	4,97	0,08
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub>	4,88	0,08
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,575</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,425</sub>	4,93	0,13
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,6</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,4</sub>	4,82	0,06
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,7</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,3</sub>	4,55	0,12
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>0,4</sub> (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,6</sub>	3,65	0,09
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub>	3,63	0,16
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>0,6</sub> (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,4</sub>	3,45	0,09
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>0,8</sub> (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub>	3,14	0,03

## 2.5 Kalibrace TMA

Před samotným měřením je potřeba nejdříve používané přístroje zkalibrovat. V tomto případě se kalibrují termomechanické analyzátoři pro přesné stanovení absolutní výšky vzorku, teploty a aplikované síly. Výška vzorku se kalibrovala pomocí výškových standardů. Zatímco aplikovaná síla byla kalibrována pomocí závaží.

### 2.5.1 Kalibrace teploty TMA CX03RA-T

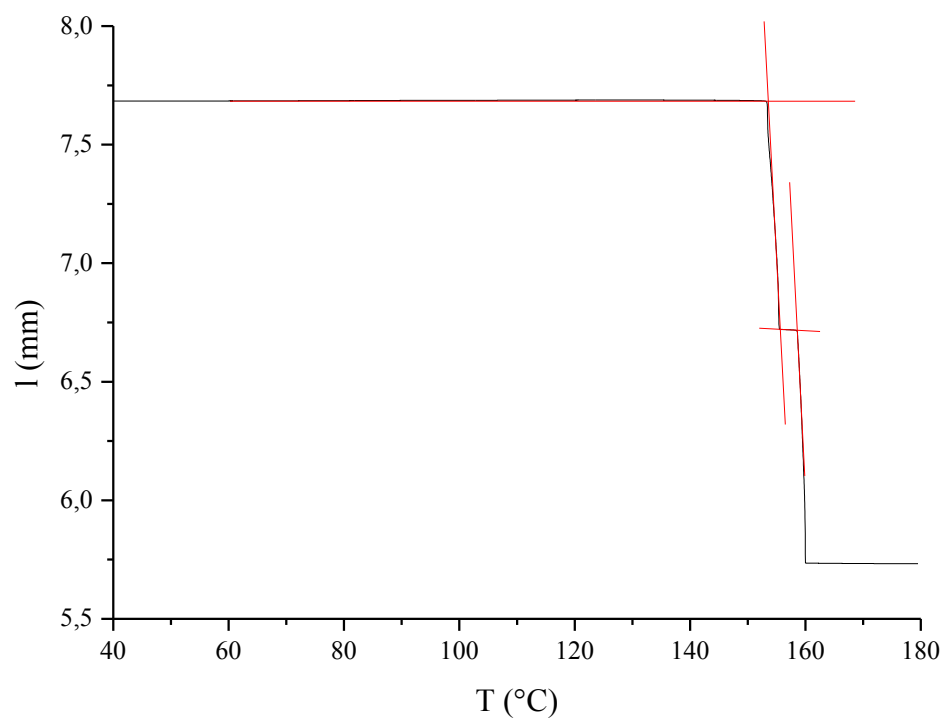
Pro kalibraci teploty byly použity tyto čisté kovy o známé teplotě tání: galium ( $T_m = 29,8$  °C), indium ( $T_m = 156,6$  °C), cín ( $T_m = 231,9$ ), olovo ( $T_m = 327,5$ ), zinek ( $T_m = 419,5$ ) a hliník ( $T_m = 660,3$  °C). Naměřená data jsou zobrazena na obrázku 7. Data byla následně proložena přímkou, která je popsána rovnicí:  $T_{\text{tab}} = 1,00334 \cdot T_{\text{TMA}} - 3,10967$ .



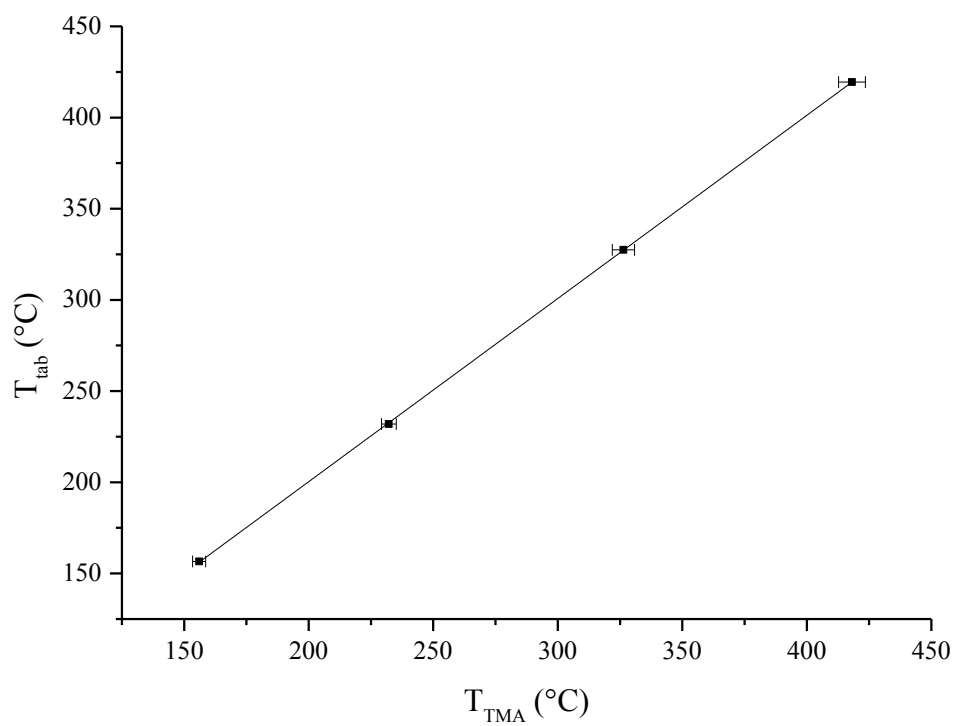
Obrázek 7: Kalibrace teploty pro přesné stanovení viskozity (TMA CX03RA-T)

### 2.5.2 Kalibrace teploty TMA Q400

Teplota termomechanického analyzátoru byla kalibrována pomocí teploty tání čistých kovů. Byly použity tyto čisté kovy: indium ( $T_m = 156,6$  °C), cín ( $T_m = 231,9$ ), olovo ( $T_m = 327,5$ ) a zinek ( $T_m = 419,5$ ). Průběh měření pro vzorek india je vyobrazen na obrázku 8. Vyhodnocují se dvě teploty tání, jelikož pec přístroje není ideálně teplotně homogenní a samotná výška vzorku na měření teplotní roztažnosti je větší než pro měření viskozity. Kalibrace teploty z průměrné teploty tání daného kovu je vyobrazena na obrázku 9, vynesená data byla proložena přímkou, která je popsána rovnicí  $T_{tab} = 1,00451 \cdot T_{TMA} - 0,57674$ . Z experimentálních měření je zřejmé, že teplotní nehomogenita v peci se se zvyšující se teplotou projevuje více. U vzorku vysokého 5,7 mm činí rozdíl teplot mezi vrchní a dolní částí 2,6 – 5,4 °C pro teplotní interval 150 – 420 °C.



Obrázek 8: Určení teploty tání india pro kalibraci teploty

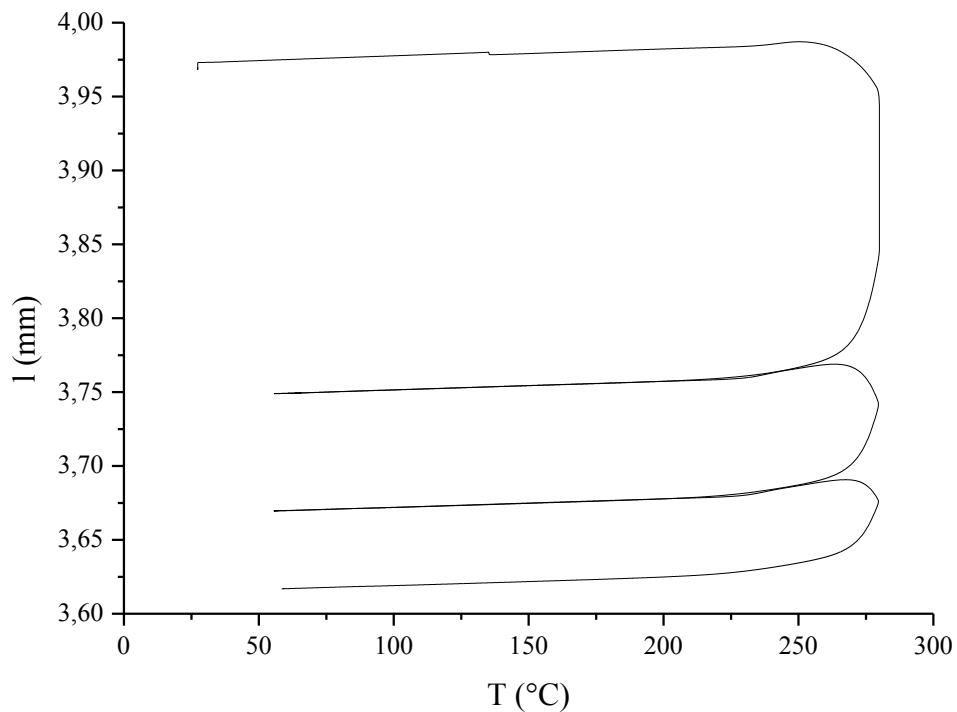


Obrázek 9: Kalibrace teploty pro přesné stanovení teplotní roztažnosti (TMA Q400)



## 2.6 Měření tepelné roztažnosti

Roztažnost skelných materiálů byla studována na termomechanickém analyzátoru TMA Q400. Samotné měření probíhalo následovně. Nejdříve byl vzorek o výšce 2 až 10 mm ohříván rychlostí 5 K/min nad teplotu skelného přechodu, čímž byla vymazána tepelná historie vzorku a následně chlazen rychlostí 2 K/min na teplotu 50 °C, poté byl dvakrát proveden cyklus zahřívání vzorku rychlostí 2 K/min nad teplotu skelného přechodu a následného chlazení stejnou rychlostí na 50 °C. Naměřený záznam pro vzorek  $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$  je ukázán na obrázku 10.



Obrázek 10: Záznam teplotní roztažnosti pro vzorek  $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$

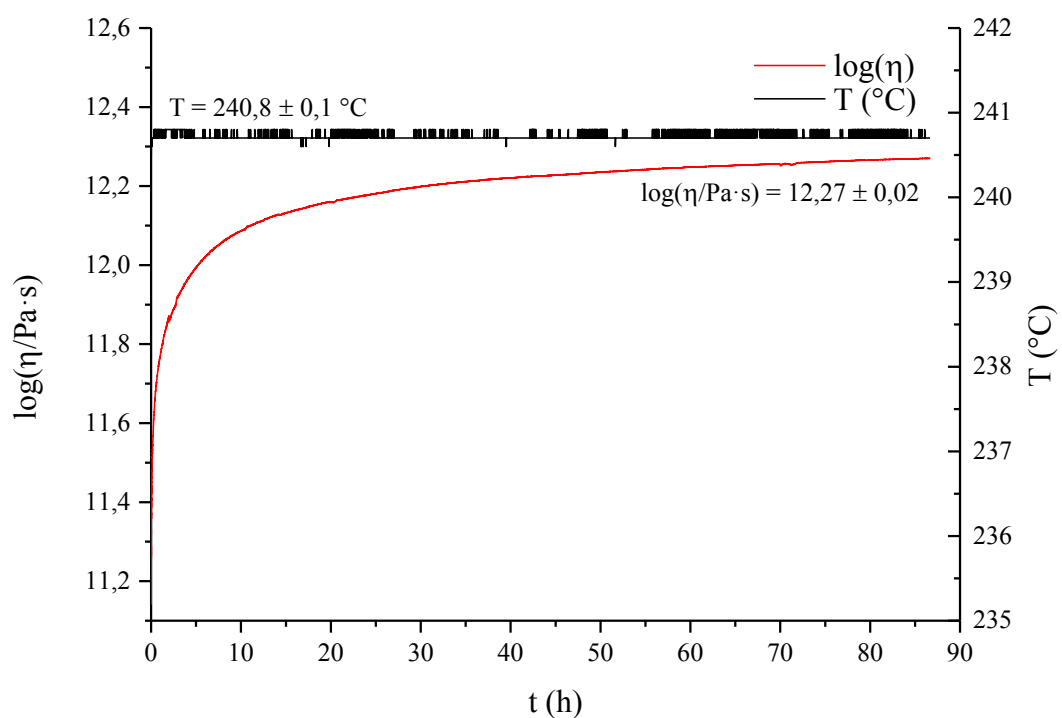
## 2.7 Měření viskozity

Viskozita chalkogenidových materiálů byla měřena na termomechanickém analyzátoru TMA CX03RA-T. Termomechanický analyzátor byl před samotným měřením zkalibrován na měřenou výšku pomocí dvou výškových standardů. Kalibrace teploty byla provedena pomocí teplot tání čistých kovů v daném teplotním intervalu.

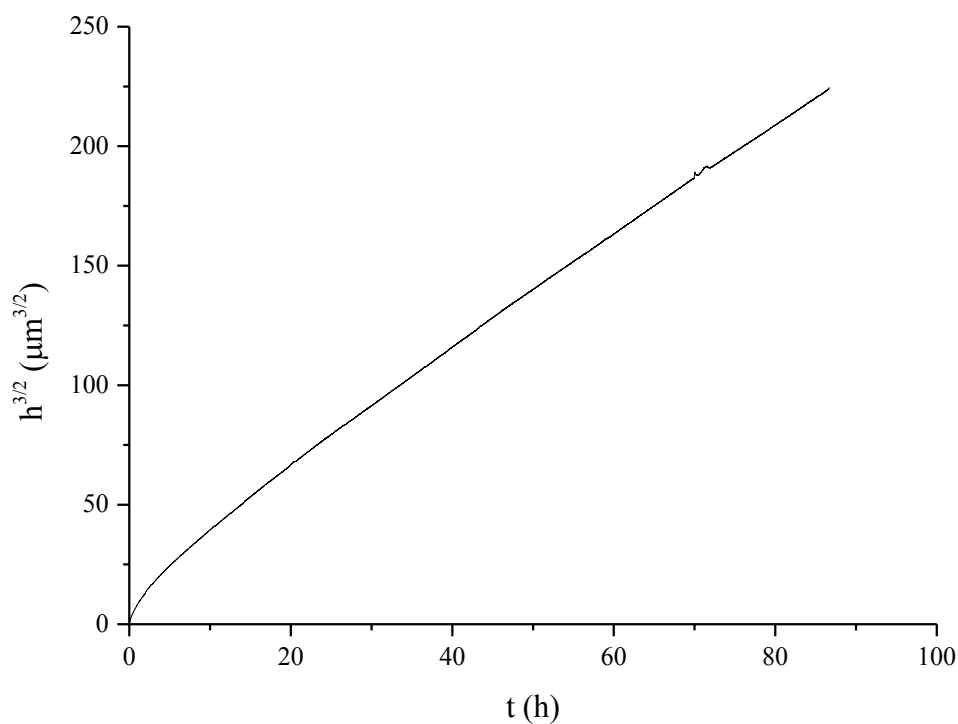
Viskozita chalkogenidových podchlazených tavenin byla měřena pomocí penetračních metod (indentor ve tvaru válce a polokoule) pro rozmezí  $10^8$  až  $10^{13}$  Pa·s. Pro nižší viskozity, tj. rozmezí viskozit  $10^4$  až  $10^8$  Pa·s, byla použita metoda transversálního toku.

### 2.7.1 Penetrace polokoulí

Indentor ve tvaru polokoule byl použit pro měření vysokých viskozit, tj. v okolí  $10^{12}$  Pa·s. Poloměr tohoto korundového indentoru byl 1,99 mm. Před samotným měřením byl vzorek ohříván na požadovanou teplotu a následně s použitím minimální síly 1 mN byl při této teplotě deset minut temperován. Během následného měřícího kroku tak byla teplota vzorku stabilní v rozmezí  $\pm 0,1$  °C, jak je patrné z obrázku 11. V průběhu měření byla aplikována přítlačná síla v rozmezí 200 až 300 mN. Záznam průběhu měření je zobrazen na obrázku 11. Z naměřených údajů byla vyhodnocen hloubka penetrace  $h$ . Pro ověření vztahu (4), byla graficky vynesena závislost  $h^{3/2}$  na čase  $t$ . Jelikož byla tato závislost lineární, kromě počátku, kde ještě nedošlo k ustanovení rovnováhy daného vzorku, jak je vidět na obrázku 12, bylo možné potvrdit tento vztah pro měření zkoumaných materiálů. Ze směrnice závislosti  $h^{3/2}$  na čase  $t$  byla následně určena viskozita chalkogenidových skelných materiálů. Z důvodu vysoké viskozity, a tedy vysokým relaxačním časům se experimentální doba měření pohybuje řádově v desítkách hodin, jak je patrné z obrázku 11, kde je možné vidět pomalé ustalování měřené viskozity. Tato měření je proto třeba provádět pouze izotermně.



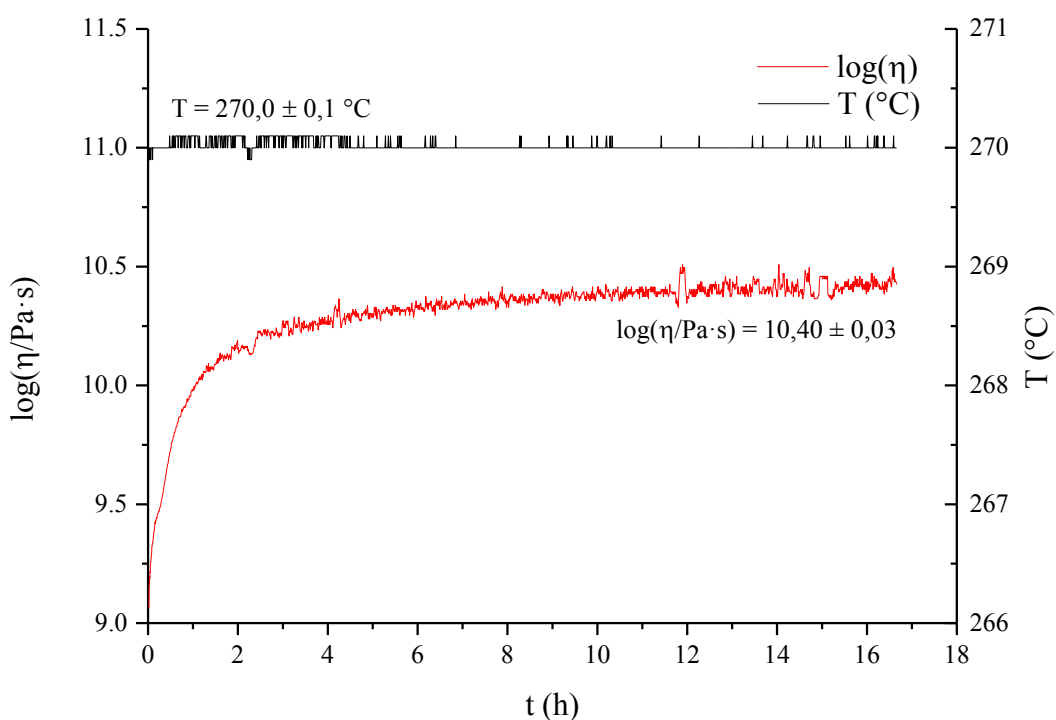
Obrázek 11: Závislost  $\log(\eta)$  a teploty  $T$  na čase  $t$  pro složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.425}$



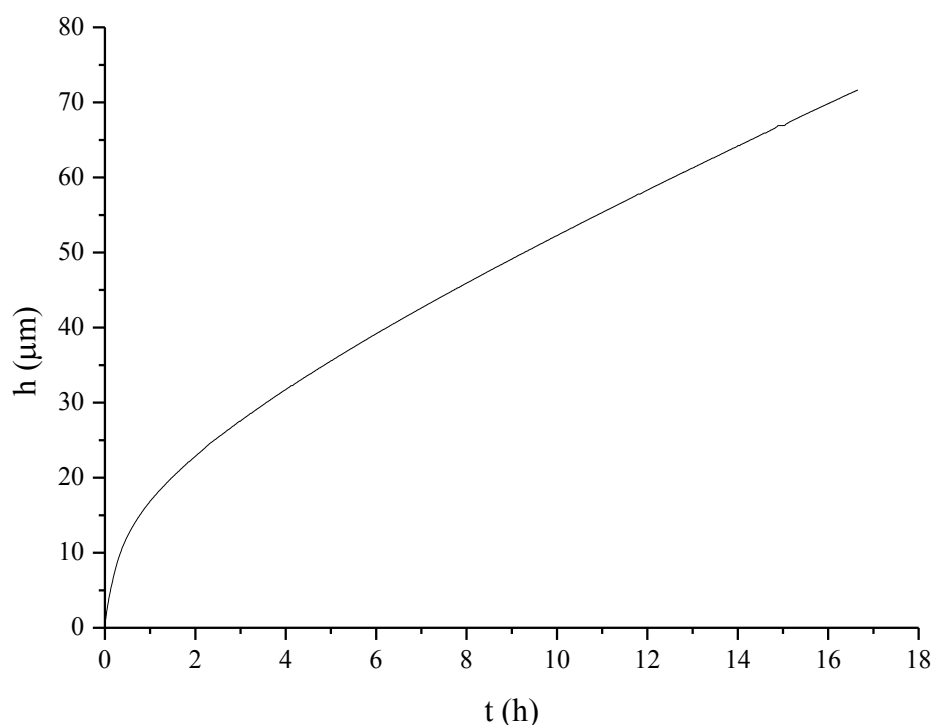
Obrázek 12: Závislost  $h^{3/2}$  na čase  $t$  složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.425}$  při teplotě  $240,8 \pm 0,1$   $^{\circ}\text{C}$

## 2.7.2 Penetrace válcem

Válcový indentor byl použit pro měření viskozity v rozmezí  $10^8$  až  $10^{10}$  Pa·s. Oproti polokulovému indentoru byl válcový indentor vyroben z oceli a jeho poloměr činil 0,5 mm. Vzorek byl stejně jako v případě penetrace polokoulí zahříván na požadovanou teplotu a k ustavení teplotní rovnováhy následně posloužila desetiminutová izoterma. V průběhu vlastního měření již byla teplota stabilní v rozmezí  $\pm 0,1$  °C, jak je patrné z obrázku 13. Síla aplikovaná na vzorek byla nastavena v rozmezí 10 až 100 mN. Na rozdíl od měření indentorem ve tvaru polokoule trvá měření podstatně kratší dobu řádově několik hodin. Experimentální záznam měření je zobrazen na obrázku 13. Po ustálení rovnováhy, což je patrné z lineární části závislosti hloubky penetrace  $h$  na čase  $t$ , která je zobrazena na obrázku 14, lze pomocí vztahu (3) spočítat viskozitu.



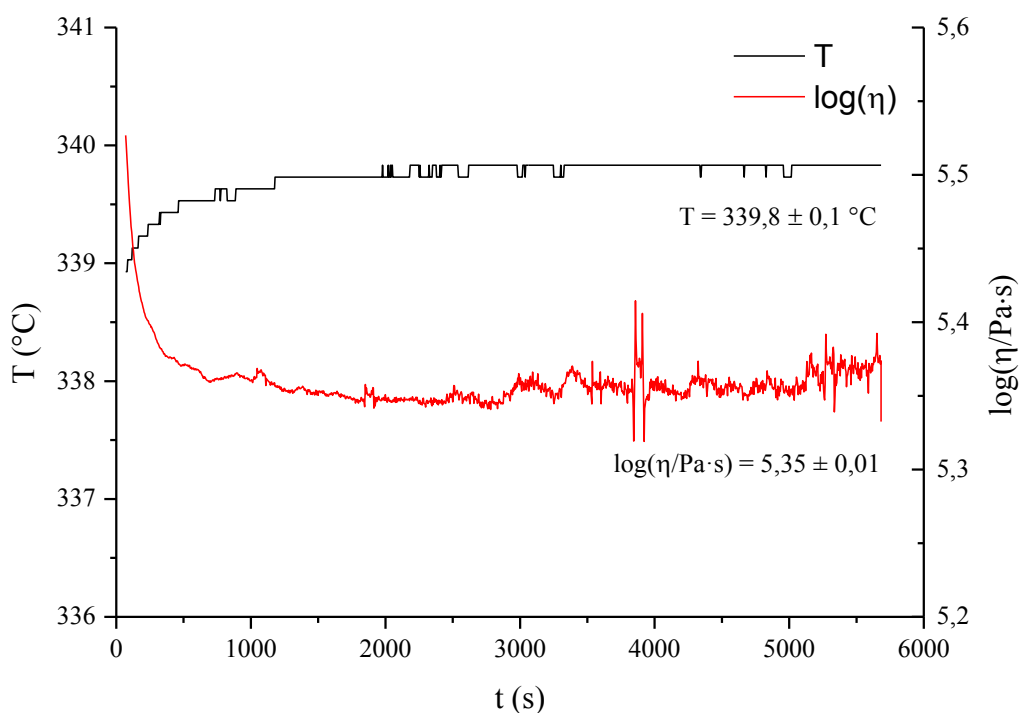
Obrázek 13: Závislost  $\log(\eta)$  a teploty  $T$  na čase  $t$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$



Obrázek 14: Závislost hloubky penetrace  $h$  na čase  $t$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

### 2.7.3 Metoda transverzálního toku

Viskozitní chování podchlazených tavenin metodou transverzálního toku bylo určováno v rozmezí  $10^4$  až  $10^8$  Pa·s pro vzorky válcového tvaru. Výška válcových vzorků byla v rozmezí 1,5 až 2 mm a jejich průměr mezi 4 až 6 mm. V případě izotermního měření byl nejdříve vzorek zahříván mezi dvěma deskami na požadovanou teplotu rychlostí 10 K/min a poté s použitím minimální síly 1 mN ponechán desetiminutové teplotě, aby došlo k ustálení teplotní rovnováhy v celém vzorku. Následně byla na vzorek aplikována síla v rozmezí 30 až 200 mN. Viskozita byla vypočítána ze vztahu (5). V případě nemožnosti připravit dokonale kruhové vzorky, je možné připravit čtvercové vzorky, jejichž hrany musí být následně zroušeny, aby co nejvíce odpovídaly tvaru kruhu. Záznam měření spolu s teplotním ustalováním je znázorněn na obrázku 15 pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ . Experiment v tomto případě probíhá pouze desítky minut až pár hodin. Na počátku je patrná ježtě ne zcela ustálená teplota i viskózní tok. V pozdější fázi jsou již teplota i viskozita stabilní.



Obrázek 15: Závislost  $\log(\eta)$  a teploty  $T$  na čase  $t$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

Vzhledem k nemožnosti připravit některé ze vzorků ve tvaru nízkých válců, byl zkoumán vliv tvaru vzorku na výslednou viskozitu, v tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty viskozit pro jim odpovídající teploty při stejném nastavení experimentu. První řádek odpovídá vzorku, který byl zbrúšen na tvar kruhu, a druhý řádek pak pro vzorek čtvercového tvaru. Ověření bylo provedeno na složení  $(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$ . Z experimentálních hodnot je zřejmé, že čím více se vzorek svým tvarem vzdaluje ideálnímu kruhu, tím více se jeví jako méně viskózní. V případě vzorků s tvarem blízkým kruhovému dochází během počáteční fáze experimentu k rychlému roztečení a zahlazení původních nerovností na okrajích, vzorek tak poměrně rychle nabývá tvar kruhový a stanovená viskozita je blízká hodnotám získaným pro čistě válcové vzorky.

Tabulka 3: Ověření tvaru vzorku pro metodu transversálního toku

$T$ (°C)	$\log(\eta)$	s
322,4	5,64	0,003
321,2	5,47	0,008

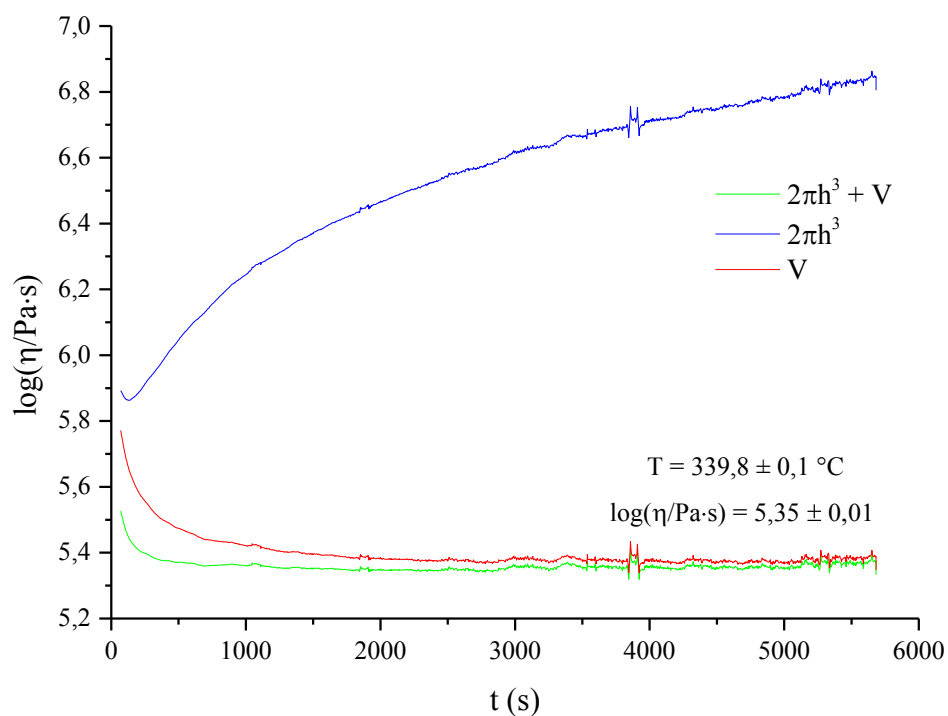
Ve vztahu (5) v teoretické části této práce se ve jmenovateli nachází dva členy  $2 \cdot \pi \cdot h^3$  a  $V$ , jejichž vliv je u různých materiálů různý. Nejčastěji se tedy používá jejich kombinace, jak je uvedeno ve vztahu (5). V případě znatelného vlivu členu  $2 \cdot \pi \cdot h^3$  na výslednou viskozitu je vztah převeden na tvar:

$$\eta = \frac{Fh^2}{3V\left(\frac{dh}{dt}\right)} \quad (17)$$

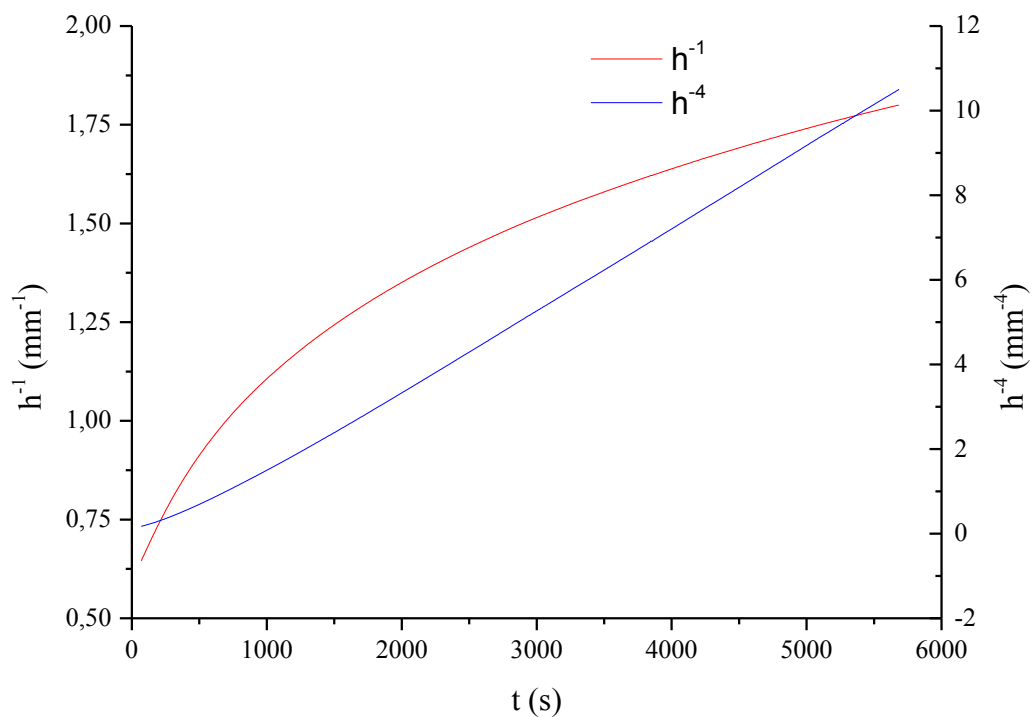
Tuto rovnici (17) pak je možné za izotermních podmínek převést na lineární závislost převrácené hodnoty výšky vzorku na čase. Toto chování vzorky často vykazují u vysokých viskozit, kde vzorek klouže po deskách. V této oblasti viskozit je však tato metoda využívána jen zřídka. V druhém případě, tj. při znatelném vlivu druhého členu  $V$ , přechází vztah (5) na vztah:

$$\eta = \frac{2\pi Fh^5}{3V^2\left(\frac{dh}{dt}\right)} \quad (18)$$

jenž je možné ověřit pomocí lineární závislosti  $h^{-4} = f(t)$ . Vztah (18) by měl být platný v případě nižších viskozit, kdy častěji dochází k ulpívání vzorku na deskách, mezi kterými je vložen. Vlivy těchto členů na systém  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ , jsou znázorněny na obrázku 16. Ze závislosti je zřejmé, že větší vliv na výslednou viskozitu má člen  $V$ , což vyplývá i z obrázku 17, kdy je průběh experimentálních dat závislosti  $h^{-4} = f(t)$  lineární na rozdíl od průběhu funkce  $h^{-1} = f(t)$ . Zároveň je z obrázku 16 patrné, že kombinace obou členů ve vztahu (5) přispívá k přesnějšímu měření, kdy je ustáleného stavu dosaženo dříve, a vypočtená hodnota viskozity zůstává po větší část experimentu konstantní.



Obrázek 16: Závislost  $\log(\eta)$  na čase  $t$  pro porovnání vlivu členů na výslednou viskozitu



Obrázek 17: Porovnání vlivu členů  $2\pi h^3$  ( $h^{-1}$ ) a  $V$  ( $h^{-4}$ ) na výslednou viskozitu



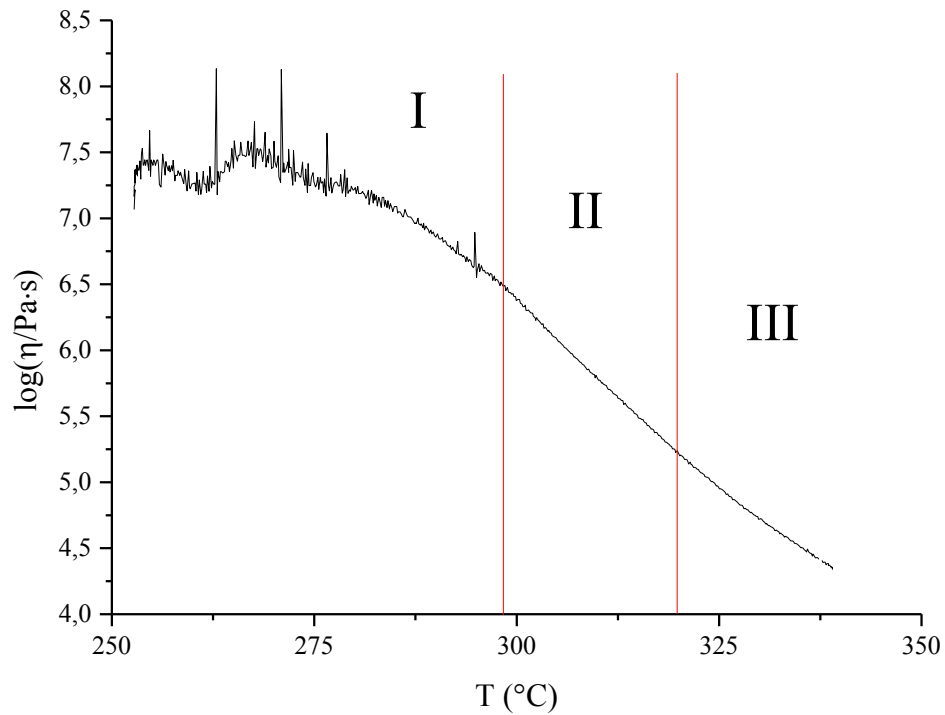
Aplikace vztahu (5) pro výpočet viskozity z měření metodou transversálního toku vyžaduje znalost přesného objemu. Stanovit přesně objem však není jednoduché, proto byl zkoumán vliv stanovení objemu vzorku na výslednou viskozitu. V prvním případě byl objem určen měřením výšky a průměru vzorku pomocí mikrometru při pokojové teplotě. V druhém případě byl objem napočítán z hmotnosti a stanovené hustoty vzorku při 25 °C. V posledním případě byl objem spočítán na základě stanovené hustoty a následné teplotní délkové roztažnosti. Rozdíly ve vypočtené viskozitě za použití těchto tří metod stanovení absolutního objemu vzorku jsou uvedeny v tabulce 4 pro dvě odlišné viskozity, a to kolem hodnot  $10^5$  a  $10^7$  Pa·s. Je zřejmé, že při určení objemu z hustoty a hmotnosti vzorku viskozita roste, v porovnání s viskozitou vypočítanou z naměřených rozměrů vzorku. Naopak při započítání teplotní roztažnosti viskozita lehce poklesne.

Tabulka 4: Vypočítaná hustota při určení objemu z hrubých rozměrů při 25 °C (I), z hmotnosti a hustoty při 25 °C (II) a z hmotnosti, hustoty a teplotní roztažnosti (III).

T (°C)	Log( $\eta$ /Pa·s)		
	I	II	III
306,0	6,93	7,01	7,00
330,9	4,95	5,05	5,03

Kromě těchto izotermních měření bylo v případě této metody použito i neizotermní měření rychlostí ohřevu 2 K/min. Měření probíhalo následovně, nejdříve byl vzorek zahříván rychlostí 10 K/min na teplotu odpovídající přibližně  $\log(\eta) = 10$ , která byla určena z penetračních metod. Poté proběhla deseti minutová izoterma pro ustálení teploty napříč vzorkem. U obou těchto kroků byla aplikována síla 1 mN. Následně byl vzorek zahříván již zmíněnou rychlostí 2 K/min na teplotu, která by po extrapolaci izotermně naměřených hodnot odpovídala přibližně  $\log(\eta) = 4$  s aplikovanou silou v intervalu 50 až 200 mN. Aplikovaná síla odpovídala hodnotě 100 mN. Průběh měření je v obrázku 18 rozdělen do třech částí. První část (I) zobrazuje interval, ve kterém dochází k ustalování teploty a viskózního toku. V této části měření vzorek vykazuje vysokou viskozitu, a tedy i vysoký relaxační čas, viskozita vypočtená ze vztahu (5) tak neodpovídá skutečné hodnotě. Druhý interval (II) představuje samotnou měřenou oblast, která odpovídá izotermně naměřeným hodnotám. Ve třetí části (III) již dochází ke zpomalování roztékání vzorku buď vlivem jeho nízké výšky nebo v důsledku krystalizace, která často v těchto materiálech nastává v této oblasti viskozit. Vypočtená viskozita ve třetí části tak opět

neodpovídá skutečným hodnotám. Nevýhodou neizotermního měření je nejasné určení, v které části naměřené křivky jsou stanovené hodnoty viskozity správné. Zpravidla je výhodné toto ověřit několika izotermními měřeními. V případě velmi nízkých viskozit, to však nebývá možné zejména z důvodu probíhající krystalizace v podchlazené tavenině.



Obrázek 18: Závislost  $\log(\eta)$  na teplotě  $T$  pro neizotermní měření systému  $(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$

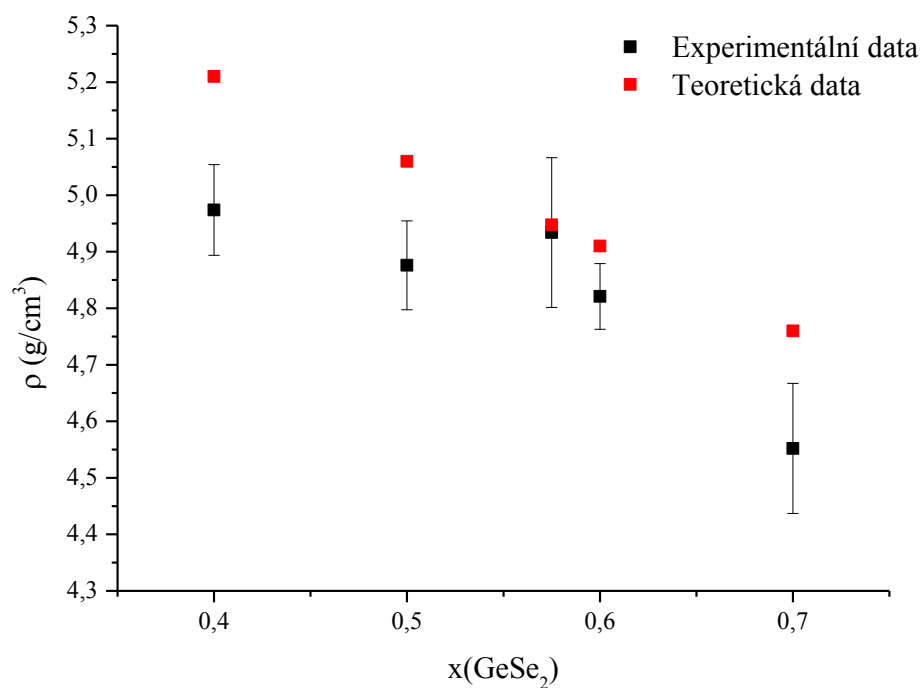
## 3 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 3.1 Příprava a charakterizace

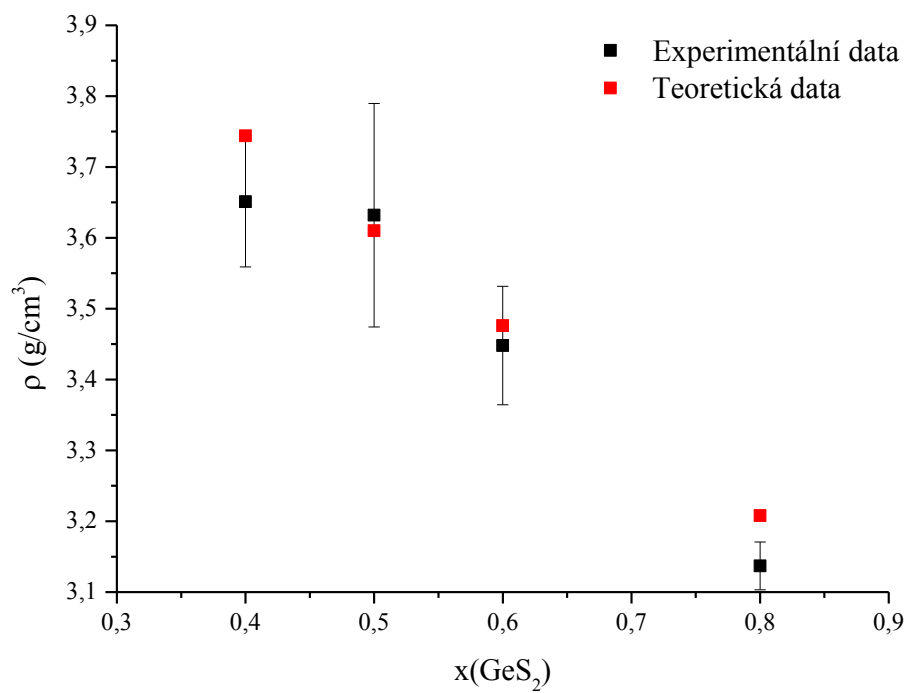
V rámci této práce byla připravena řada chalkogenidových skel syntézou z čistých prvků o složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,575; 0,6$  a  $0,7$  a  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,6$  a  $0,8$ , která byla následně charakterizována pomocí práškové rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie. Byl potvrzen jejich amorfní charakter a dané složení.

### 3.2 Hustota

Byla změřena hustota připravených skel hydrostatickou metodou při  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Pro měření byla použita demineralizovaná voda, pro srovnání byla použita i demineralizovaná voda odvzdušněná v ultrazvuku. Odchylka při použití odvzdušněné vody byla mnohem menší než samotná chyba měření. Naměřené hustoty pro jednotlivá selenidová složení jsou uvedeny na obrázku 19 a pro sulfidová složení na obrázku 20. Ze závislostí je zřejmá klesající tendence hustoty se zvyšujícím se obsahem germania, což plně koresponduje s teoretickými úvahami, které vycházejí ze znalosti hustoty čistých jednotek  $\text{GeSe}_2$  ( $\rho = 4,31\text{ g/ml}$ ) a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $\rho = 5,81\text{ g/ml}$ ), případně  $\text{GeS}_2$  ( $\rho = 2,94\text{ g/ml}$ ) a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $\rho = 5,81\text{ g/ml}$ ) [40]. Z porovnání je zřejmé, že naměřená hustota sulfidických skel  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  je bližší vypočtené hodnotě na základě hustoty stavebních jednotek. Vzniklá směs tak vykazuje chování bližší směsi ideální. V případě selenidových skel je rozdíl nejmenší v případě eutektika a je tu patrná jen nepatrná změna v hustotě skel v rozmezí  $x(\text{GeSe}_2) = 0,4 - 0,6$ .



Obrázek 19: Závislost hustoty  $\rho$  na složení skel  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$



Obrázek 20: Závislost hustoty  $\rho$  na složení skel  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

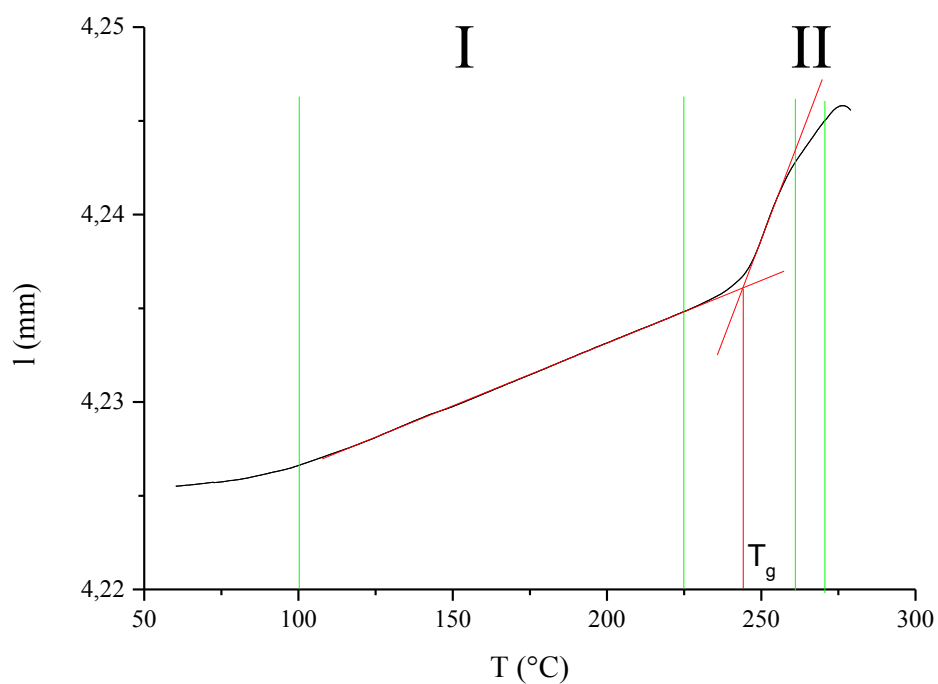
### 3.3 Délková teplotní roztažnost

Roztažnost připravených materiálů v oblasti skla ( $\alpha_g$ ) a podchlazené taveniny ( $\alpha_m$ ) byla stanovena pro jednotlivá složení v teplotních intervalech uvedených v tabulce 5.

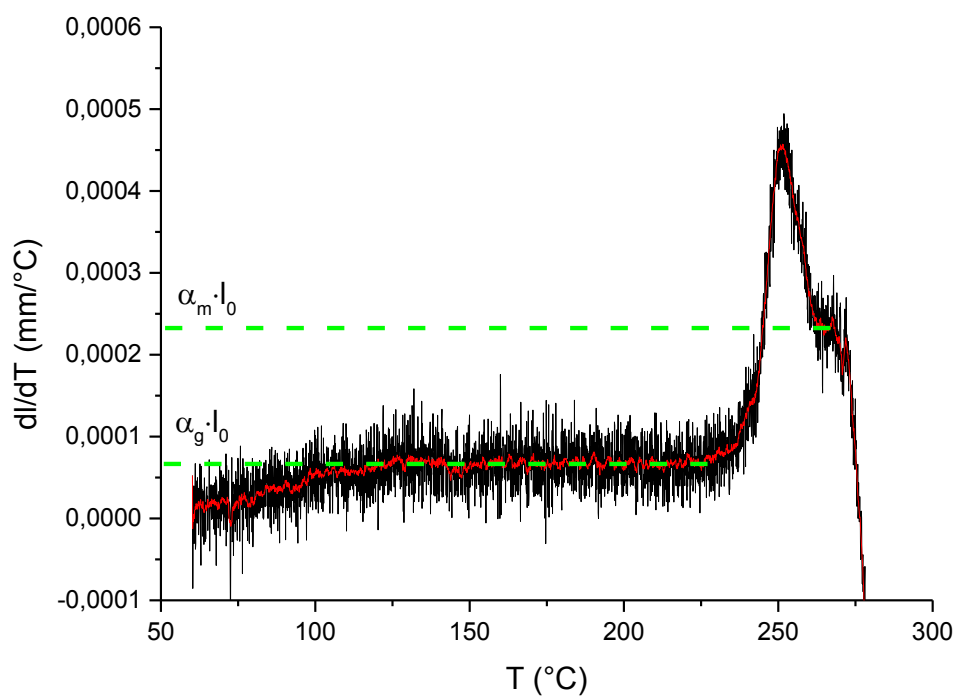
Tabulka 5: Teplotní intervaly naměřených roztažností

Chemické složení	Teplotní interval (°C)	
	Sklo	Tavenina
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	100 - 215	245 - 255
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	100 - 215	245 - 255
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	100 - 225	265 - 275
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	100 - 235	265 - 275
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	100 - 235	275 - 285
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	100 - 225	260 - 270
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	100 - 240	275 - 285
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	100 - 260	295 - 320
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	100 - 305	345 - 370

Na obrázku 21 je zaznamenán průběh měření pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$  s vyznačením intervalů pro výpočet roztažnosti. První interval (I) ohraničuje teplotní interval pro roztažnost skla ( $\alpha_g$ ) a druhý interval (II) pro roztažnost taveniny ( $\alpha_m$ ). Tato závislost byla zderivována podle teploty, což představuje obrázek 22. Na obrázku 22 je vyznačen odečet  $dl/dT$ , který je pomocí vztahu (13) přepočítán na roztažnost, která je uvedena i s odchylkou v tabulce 6. Tato data jsou graficky znázorněna na obrázku 23 pro složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  a na obrázku 24 pro složení  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ . U všech složení byla určena teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) podle obrázku 21, získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7. Je zřejmé, že se zvyšujícím se zastoupením  $\text{GeSe}_2$ , případně  $\text{GeS}_2$  roste teplota skelného přechodu.



Obrázek 21: Naměřená závislost délky  $l$  na teplotě  $T$  pro skelný materiál  $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$



Obrázek 22: Závislost  $dl/dT$  na teplotě  $T$  pro vzorek  $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$  s označením vyhodnocení teplotní roztažnosti

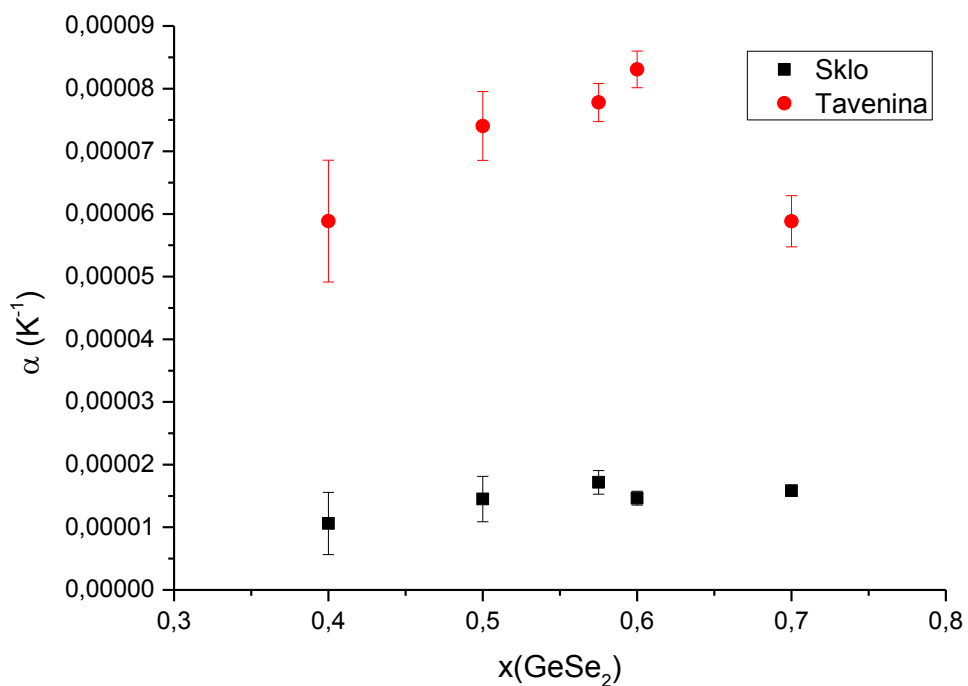
Z naměřených hodnot tepelné roztažnosti je zřejmé, že v případě systému Ge-Sb-Se hodnota roztažnosti ve skle osciluje okolo hodnoty  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , zatímco v případě taveniny je v rozmezí  $x = 0,4 - 0,6$  rostoucí tendence s maximem při  $x = 0,6$ , poté roztažnost zase klesá. Stanovené hodnoty teplotní roztažnosti pro pseudobinární skla  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  odpovídají rozsahu hodnot očekávanému na základě dat publikovaných v práci Savage a spol. [7] pro ternární skla systému Ge-Sb-Se. Pro systém Ge-Sb-S je hodnota roztažnosti ve skle relativně stabilní a blízká hodnotě  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , pro taveninu pak platí rostoucí tendence s rostoucím obsahem  $\text{GeS}_2$  v celém studovaném rozsahu složení.

Tabulka 6: Teplotní délková roztažnost pro jednotlivá složení s uvedenou chybou měření

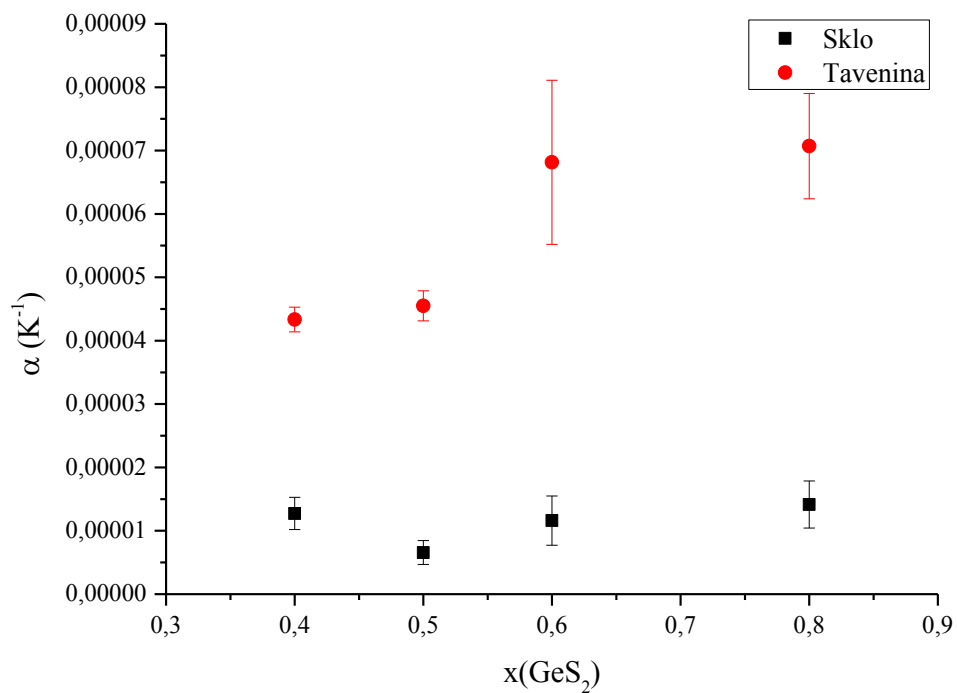
Chemické složení	$\alpha_g (10^{-6}/\text{K})$	$s_g (10^{-6}/\text{K})$	$\alpha_m (10^{-6}/\text{K})$	$s_m (10^{-6}/\text{K})$
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	11	5	59	10
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	15	4	74	6
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	17	2	78	3
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	15	1	83	3
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	16	1	59	5
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	13	3	43	2
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	7	2	45	2
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	12	4	68	1
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	14	4	71	8

Tabulka 7: Hodnoty teplot skelného přechodu pro jednotlivá složení

Chemické složení	$T_g (\text{°C})$	$s (\text{°C})$
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	233,0	1,2
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	229,9	1,1
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	249,9	1,3
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	252,0	0,5
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	255,4	0,5
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	244,2	1,1
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	258,8	1,2
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	275,3	0,2
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	323,0	1,4



Obrázek 23: Délková teplotní roztažnost v závislosti na složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$



Obrázek 24: Délková teplotní roztažnost v závislosti na složení systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$



### 3.4 Viskozita chalkogenidových skel

Fundamentální rovnicí popisující závislost viskozity na teplotě je rovnice Arrheniova typu:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{R \cdot T}\right) \quad (19)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $E_\eta$  je aktivační energie viskozitního toku,  $R$  je univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $T$  je termodynamická teplota.

Rovnice (19) po zlogaritmování přechází do lineární formy:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{E_\eta}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (20)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $E_\eta$  je aktivační energie viskozitního toku,  $R$  je univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $T$  je termodynamická teplota.

Všechny chalkogenidové systémy popsané v této práci vykazovaly lineární závislost  $\log(\eta)$  na  $1/T$  v celém měřeném rozsahu, a proto byla pro zjištění aktivační energie použita právě rovnice Arrheniova typu.

Rovnici Arrheniova typu však nelze extrapolovat do oblasti tání a nízkých viskozit, proto je třeba pro popis pokračování závislosti viskozity na teplotě v tomto rozsahu využít některou z rovnic s více parametry. Příkladem tříparametrové rovnice popisující viskozitní chování v mnohem širším intervalu je rovnice VFT (Vogel–Fulcher–Tammann):

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{B}{T - T_0} \quad (21)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $B$  a  $T_0$  jsou parametry VFT rovnice,  $T$  je termodynamická teplota. Mauro se svojí skupinou upravil tuto rovnici (21) pro tři velmi důležité parametry ( $m$ ,  $\log(\eta_0)$  a  $T_{12}$ ) na tvar:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{(12 - \log(\eta_0))^2}{m \cdot \left(\frac{T}{T_{12}} - 1\right) + (12 - \log(\eta_0))} \quad (22)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $m$  je fragilita,  $T_{12}$  je termodynamická teplota odpovídající  $\log(\eta)=12$  a  $T$  je termodynamická teplota.

Další velmi často používanou víceparametrovou rovnicí je rovnice MYEGA (Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan):

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{K}{T} \cdot \exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (23)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $K$  a  $C$  jsou faktory MYEGA rovnice a  $T$  je termodynamická teplota. Rovnici (23) převedl sám Mauro na tvar s použitím stejných tří parametrů jako v případě VFT:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + (12 - \log(\eta_0)) \cdot \frac{T_{12}}{T} \cdot \exp\left[\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_0)} - 1\right) \cdot \left(\frac{T_{12}}{T} - 1\right)\right] \quad (24)$$

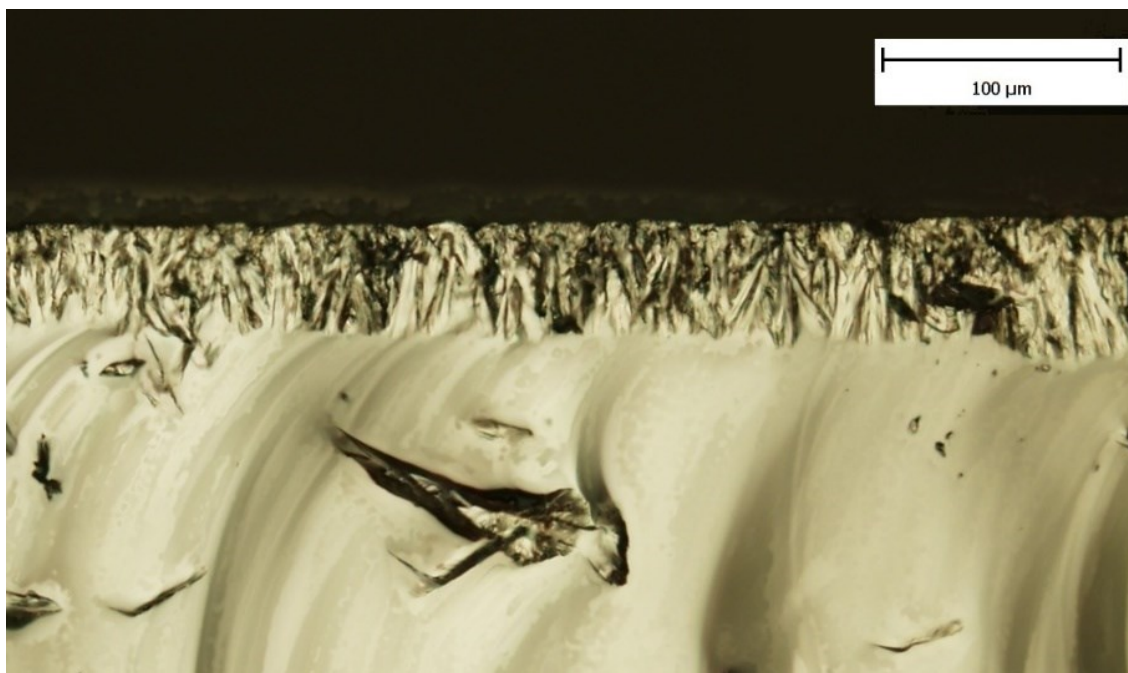
kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $m$  je fragilita,  $T_{12}$  je termodynamická teplota odpovídající  $\log(\eta)=12$  a  $T$  je termodynamická teplota.

Teplota skelného přechodu určená z viskozitních dat je definována jako teplota, při které platí  $\log(\eta) = 12$ . Tato teplota dnes bývá nazývána jako viskozitní teplota skelného přechodu ( $T_{12}$ ).

Podle parametru fragility ( $m$ ) jsou látky rozděleny mezi dva extrémní příklady. První případ jsou tzv. silné (strong) kapaliny, jejichž závislost v grafickém vyjádření  $\log(\eta) = f(T_{12}/T)$  je lineární v širokém rozsahu teplot. Příkladem těchto kapalin je  $\text{SiO}_2$ , který je charakterizován kovalentními vazbami. Parametr  $m$  v tomto případě blíží nejnižší možné hodnotě, tj.  $m \approx 17$ . Druhým extrémem jsou kapaliny křehké (fragile), které nelze popsat jednoduchou rovnicí Arrheniova typu v širším rozsahu teplot. Jejich v závislosti  $\log(\eta) = f(T_{12}/T)$  vykazuje výraznou odchylku od linearity. Příkladem těchto kapalin je například o-terphenyl, jehož jednotlivé molekuly jsou spojeny vazbami van der Waalsova typu. U těchto kapalin parametr  $m$  dosahuje hodnot až 200 [41].

### 3.4.1 Systém $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

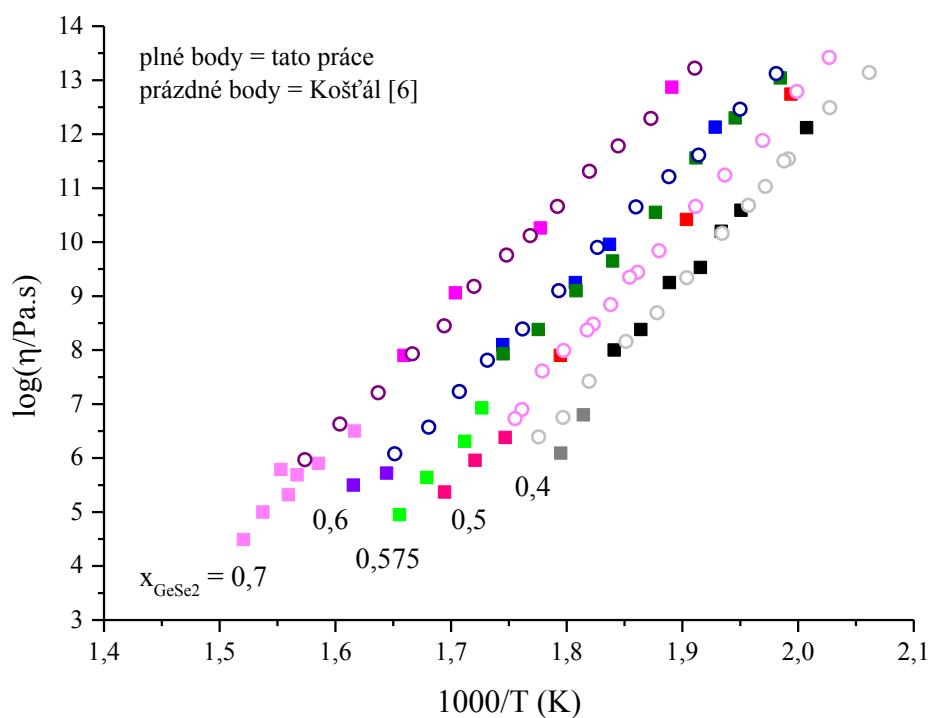
U chalkogenidového pseudobinárního systému  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  bylo měřeno viskozitní chování pro složení odpovídající  $x = 0,4; 0,5; 0,575; 0,6$  a  $0,7$ . Viskozitu těchto složení již měřil Košťál [6], jeho data jsou v této práci ověřena a změřena do oblastí nižších viskozit, čímž dochází k zpřesnění parametrů obsažených v rovnicích Arrheniova, VFT, případně MYEGA typu. Tyto skelné materiály mají při vyšších teplotách větší tendenci krystalizovat, což značně limituje vlastní měření viskozity. Zakrystalizovaný vzorek o složení  $(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$  je zobrazen na obrázku 25. Naměřené viskozity ve formě  $\log(\eta)$  mající průměrnou chybu  $\pm 0,05$  a pro ně odpovídající teploty s průměrnou chybou  $0,1$  °C jsou uvedeny v tabulce 8 a jejich grafické znázornění je pak na obrázku 26. V tomto obrázku plné body znázorněné tmavším odstínem reprezentují měření provedená v rámci této práce metodami penetračními pro daná složení. Tato data souhlasí s dříve publikovanými údaji [6]. Plné body světlejšího odstínu reprezentují data získaná metodou transversálního toku. Tato data rozšiřují oblast měřených viskozit, bohužel však jsou výrazně omezena krystalizací studovaných materiálů. Přesto je jejich vliv na extrapolaci teplotních závislostí viskozit do vyšších teplot významný a omezuje rozptyl očekávaného rozpětí extrapolovaných závislostí.



Obrázek 25: Fotografie zakrystalizovaného vzorku  $(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$

Tabulka 8: Naměřené viskozity systému  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

x = 0,4		x = 0,5		x = 0,575		x = 0,6		x = 0,7	
T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )
225,0	12,12	228,4	12,74	230,7	13,04	245,4	12,13	255,7	12,87
239,5	10,59	252,2	10,42	240,8	12,27	271,2	9,96	289,5	10,26
244,0	10,20	284,1	7,90	249,9	11,56	280,1	9,25	313,8	9,06
248,9	9,53	299,3	6,38	259,7	10,55	300,0	8,10	329,5	7,90
256,3	9,25	303,7	6,14	270,4	9,65	335,0	5,72	345,4	6,50
263,3	8,38	308,0	5,96	279,9	9,10	345,9	5,50	357,6	5,90
270,0	8,00	312,7	5,62	290,1	8,38	350,2	4,88	365,0	5,69
278,0	6,80	317,0	5,37	299,9	7,93			368,1	5,32
284,0	6,09			306,0	6,93			370,8	5,79
				311,0	6,31			377,3	5,00
				322,4	5,64			384,5	4,49
				330,9	4,95				



Obrázek 26: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro systém  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  [6]

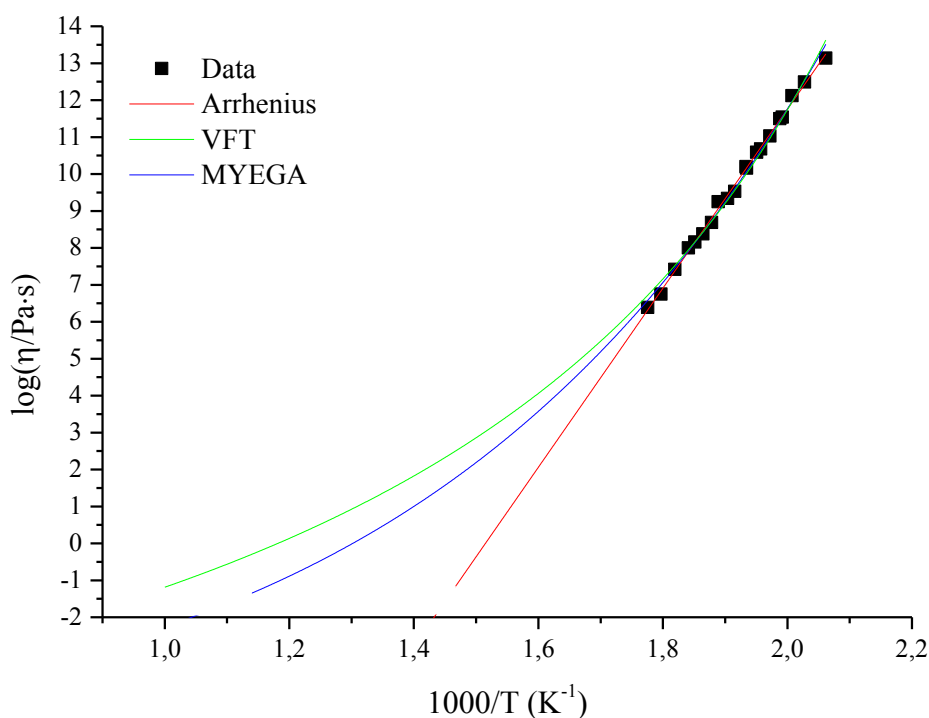
Na obrázku 26, v měřeném rozsahu je průběh teplotních závislostí dekadického logaritmu viskozit lineární pro všechna složení. Lze tedy data v tomto úseku proložit rovnicí Arrheniova typu a získat aktivační energii odpovídající viskozitnímu toku, což je pro jednotlivá složení znázorněno na obrázcích 27 až 31. Aktivační energie pro jednotlivá složení jsou uvedeny

v tabulce 9. Lze vysledovat klesající tendenci aktivační energie viskóznímu toku v závislosti na vzrůstajícím množství jednotek GeSe<sub>2</sub>.

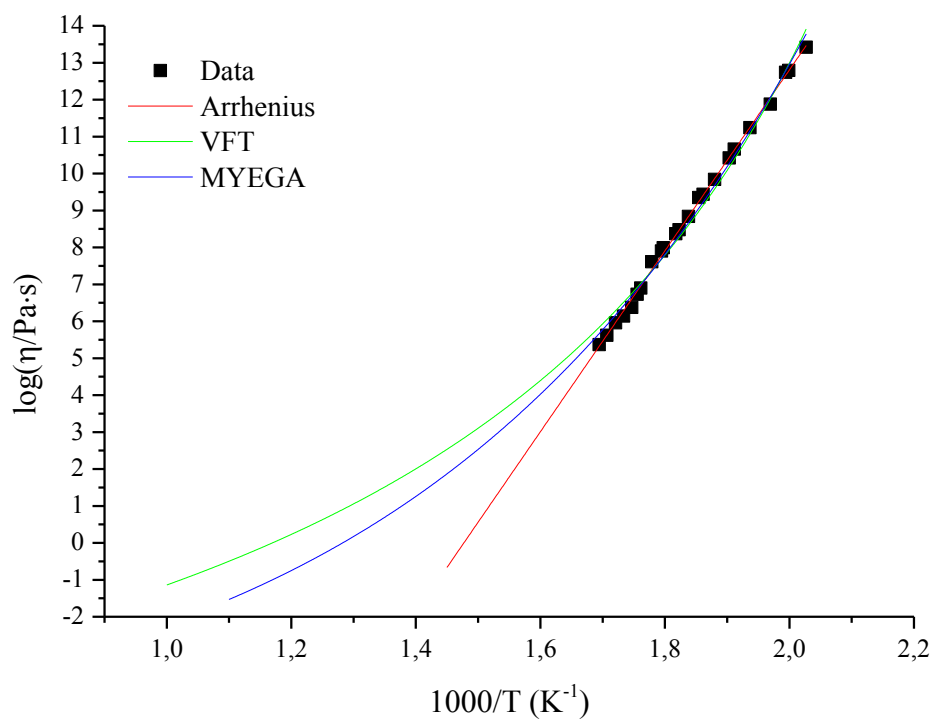
Tabulka 9: Aktivační energie z rovnice Arrheniova typu pro systém (GeSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>

Chemické složení	$E_{\eta}$ (kJ/mol)	$s$ (kJ/mol)
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,4</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,6</sub>	464	6
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub>	467	5
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,575</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,425</sub>	424	12
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,6</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,4</sub>	412	4
(GeSe <sub>2</sub> ) <sub>0,7</sub> (Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0,3</sub>	422	6

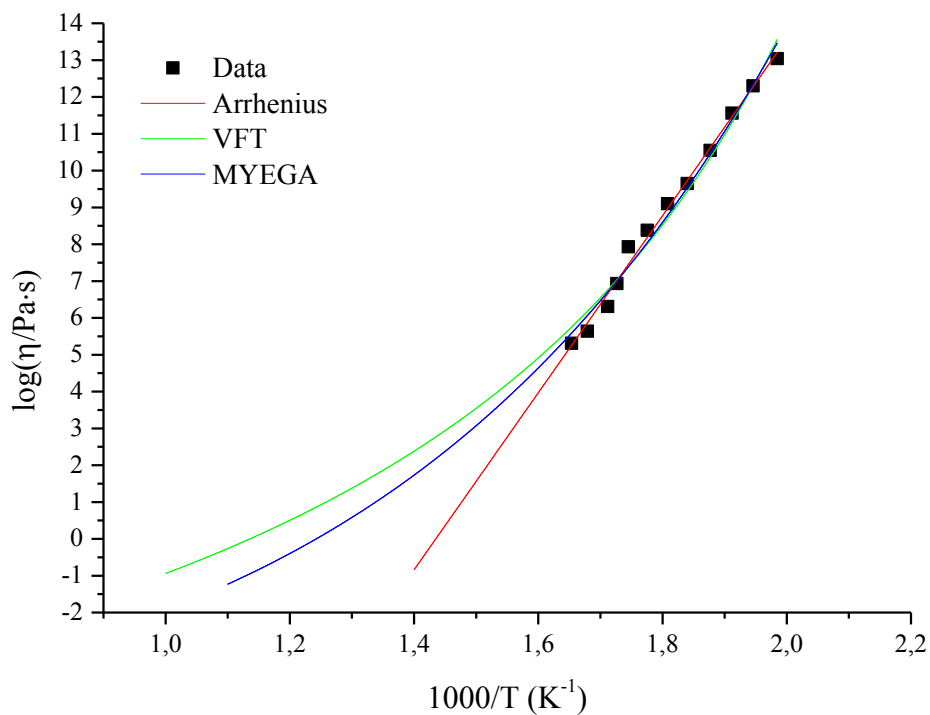
Experimentální a publikovaná data [6] systému (GeSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> proložena modely VFT a MYEGA, kde byl pevně použit parametr  $\log(\eta_0)$  roven -5, jak uvádí Angell [42], a také rovnicí Arrheniova typu jsou znázorněna na obrázku 27 pro  $x = 0,4$ , na obrázku 28 pro  $x = 0,5$ , na obrázku 29 pro  $x = 0,575$ , na obrázku 30 pro  $x = 0,6$  a na obrázku 31 pro  $x = 0,7$ .



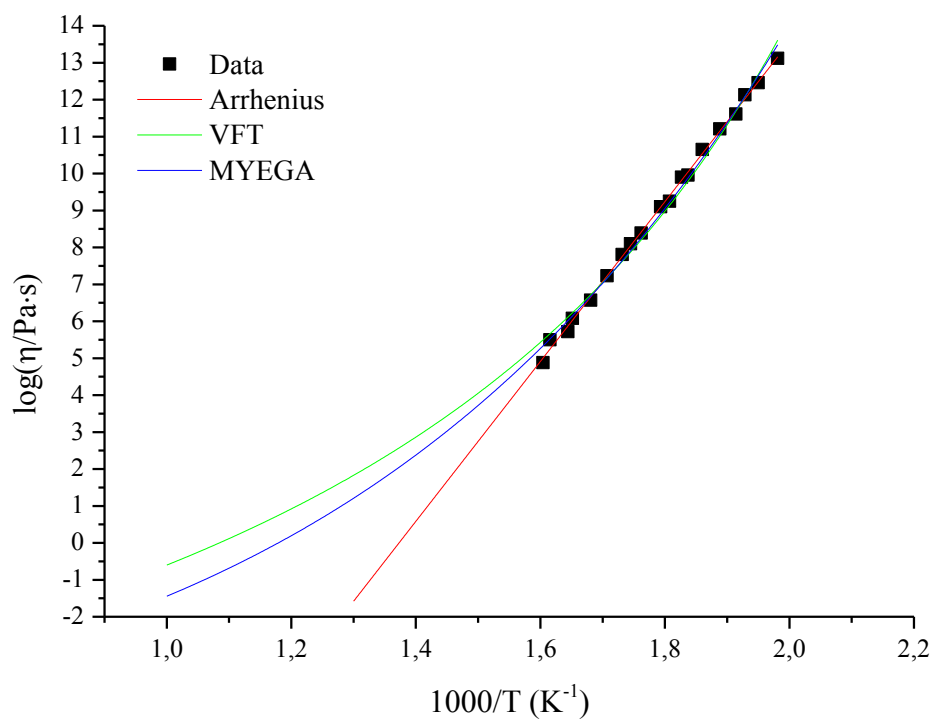
Obrázek 27: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení (GeSe<sub>2</sub>)<sub>0,4</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0,6</sub>



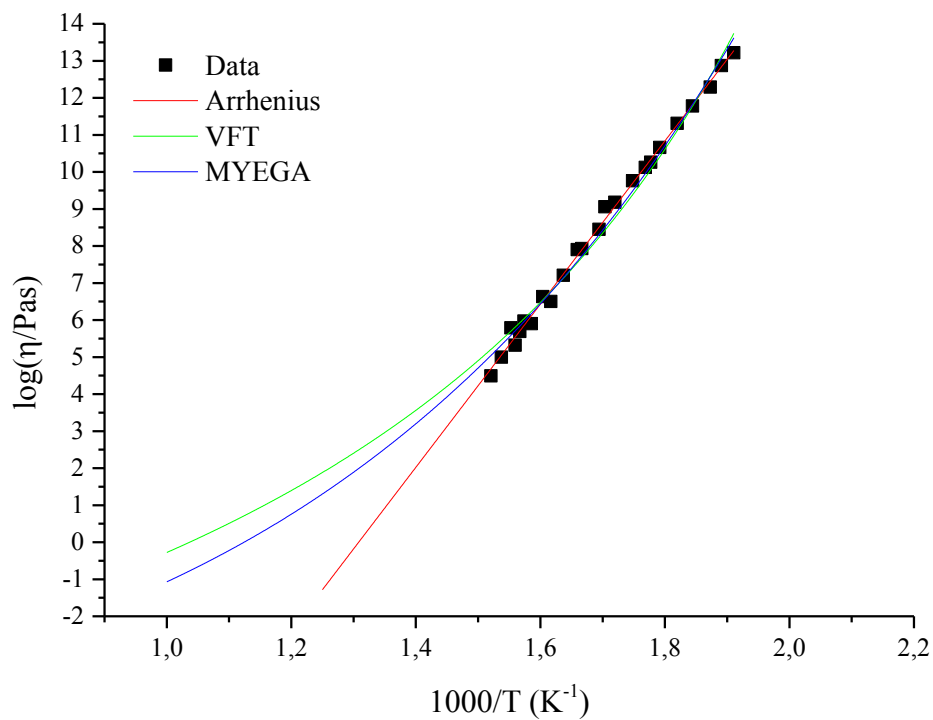
Obrázek 28: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$



Obrázek 29: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.425}$



Obrázek 30: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.4}$



Obrázek 31: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeSe}_2)_{0.7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.3}$

Na základě dat naměřených v této práci a publikovaných Košťálem [6] byly pomocí nelineární regrese stanoveny parametry rovnic VFT a MYEGA, které jsou společně s odchylkami uvedeny v tabulce 10 pro parametr  $T_{12}$ , což je teplota, při které platí  $\log(\eta) = 12$ , a v tabulce 11 pro parametr  $m$ , který říká, zda je materiál silný (strong) nebo křehký (fragile), a tedy nakolik se odchyluje od Arrheniova chování. Z naměřených dat vyplývá, že se chování všech studovaných složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  nachází mezi těmito dvěma extrémy, což koresponduje s literaturou [41]. Závislost  $\log(\eta)$  na  $T_{12}/T$  je zobrazena pro dané systémy na obrázku 32, na kterém jsou uvedeny i dva extrémní příklady (strong -  $\text{SiO}_2$  a fragile – ZBLA [43]). Ze získaných dat je zřejmé, že fragilita ( $m$ ) klesá se zvyšujícím se zastoupením strukturních jednotek  $\text{GeSe}_2$ .

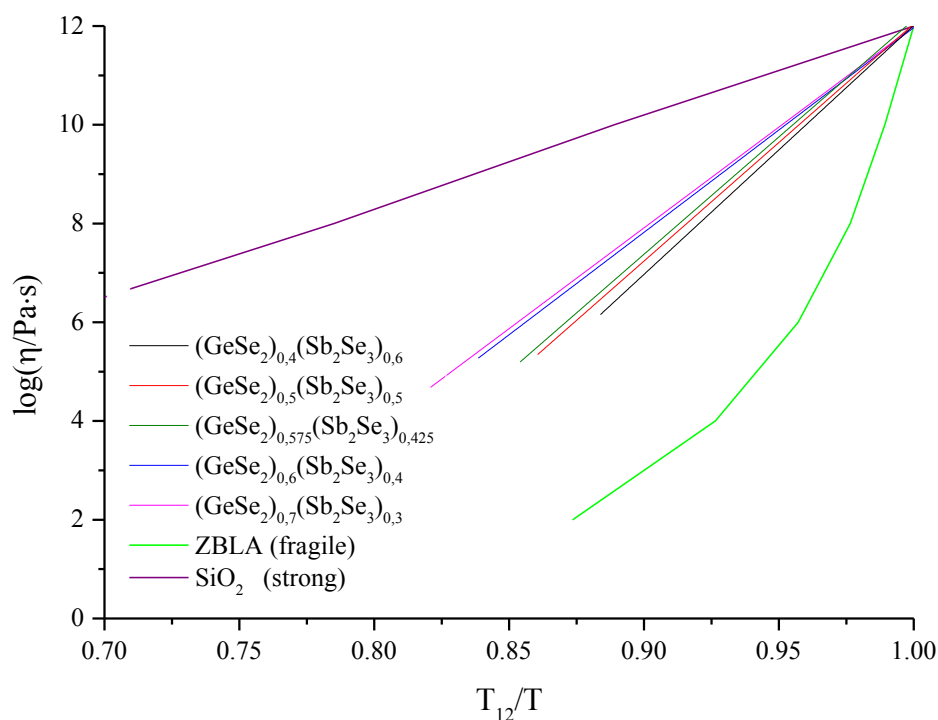
Tabulka 10: Parametr  $T_{12}$  z VFT a MYEGA fitu

Chemické složení	VFT		MYEGA	
	$T_{12} / ^\circ\text{C}$	$s / ^\circ\text{C}$	$T_{12} / ^\circ\text{C}$	$s / ^\circ\text{C}$
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	224,6	0,6	224,7	0,5
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	234,7	0,9	235,1	0,7
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	242,8	1,7	242,9	1,5
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	245,9	1,1	246,1	0,8
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	266,7	1,1	267,0	1,1

Tabulka 11: Parametr  $m$  z VFT a MYEGA fitu

Chemické složení	VFT		MYEGA	
	$m$	$s$	$m$	$s$
$(\text{GeSe}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,6}$	58,3	1,5	55,2	1,0
$(\text{GeSe}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	59,7	1,7	55,9	1,1
$(\text{GeSe}_2)_{0,575}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,425}$	48,6	1,4	46,9	1,2
$(\text{GeSe}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$	52,6	1,6	49,2	1,0
$(\text{GeSe}_2)_{0,7}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,3}$	51,8	1,6	48,4	1,1





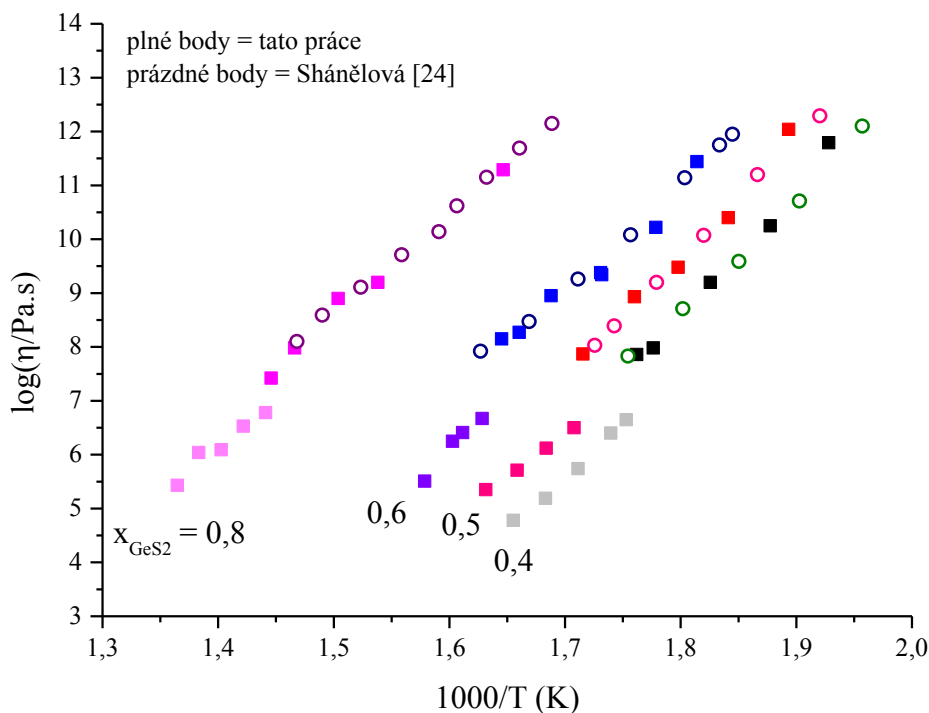
Obrázek 32: Závislost  $\log(\eta)$  na  $T_{12}/T$  pro systém  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  [43]

### 3.4.2 Systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

U chalkogenidového pseudobinárního systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  bylo měřeno viskozitní chování pro složení odpovídající  $x = 0,4; 0,5; 0,6$  a  $0,8$ . Naměřené viskozity pro jednotlivá složení a danou teplotu pomocí penetračních metod a metody transverzálního toku jsou uvedeny v tabulce 12. Průměrná chyba stanovení teploty činí  $\pm 0,1$  °C a chyba dekadického logaritmu viskozity také  $\pm 0,1$ . Jejich grafické znázornění ve formátu  $\log(\eta) = f(1000/T)$  je na obrázku 33. Sytý odstín dané barvy znamená měření pomocí penetračních metod (polokoule, válec) a světlejší odstín je pro metodu transverzálního toku. Viskozitu těchto složení již měřila Shánělová [24], ale jen pro oblast měřenou pomocí penetračních metod, tj. mezi  $\log(\eta) = 8$  až 13, její data jsou také pro srovnání zobrazena na obrázku 33 jako prázdné body.

Tabulka 12: Naměřené viskozity systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

x = 0,4		x = 0,5		x = 0,6		x = 0,8	
T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )	T (°C)	log( $\eta$ )
245,5	11,79	255,0	12,04	278,1	11,44	334,2	11,29
259,5	10,25	270,0	10,40	289,1	10,22	377,0	9,20
274,6	9,20	283,1	9,48	304,3	9,34	391,8	8,90
289,8	7,98	295,0	8,93	304,6	9,38	408,9	7,98
294,4	7,86	309,8	7,87	319,3	8,95	418,5	7,42
297,3	6,65	312,4	6,50	329,1	8,27	420,8	6,78
301,7	6,40	320,8	6,12	334,7	8,15	430,2	6,53
311,2	5,74	329,8	5,71	341,0	6,67	439,8	6,09
321,0	5,19	339,8	5,35	347,4	6,41	449,8	6,04
331,0	4,78			350,8	6,25	459,6	5,43
				360,3	5,51		



Obrázek 33: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro systém  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  [24]

Z naměřených dat, která jsou zobrazena na obrázku 33, je zřejmé, že mezi penetračními metodami a metodou transversálního toku dochází ke skokové změně viskozity. Jen složení  $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$  vykazuje téměř plynulý přechod viskozity mezi oběma metodami. Toto uskočení je částečně dáno nemožností získat vzorky přesně válcového tvaru, dalším důvodem

může být problematické chování těchto skel na styku vzorku s paralelními deskami či newtonovský charakter viskozitního chování v této oblasti a při použití daných stresů.

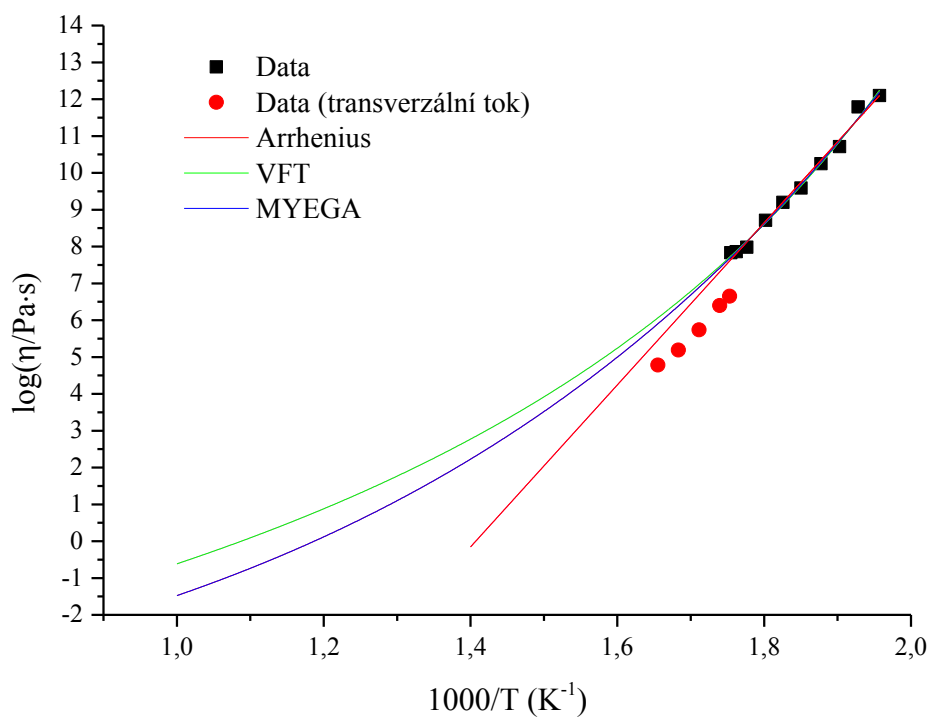
U všech složení skel  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  se v tomto intervalu jedná o lineární závislost  $\log(\eta)$  na reciproké teplotě  $(1000/T)$ , proto byla experimentálně zjištěná data proložena rovnicí Arrheniova typu, ze které byla zjištěna aktivační energie viskózního toku. Hodnoty aktivačních energií pro jednotlivá složení jsou uvedeny v tabulce 13. Aktivační energie klesá s rostoucím obsahem  $\text{GeS}_2$ .

Tabulka 13: Aktivační energie z rovnice Arrheniova typu pro systém  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

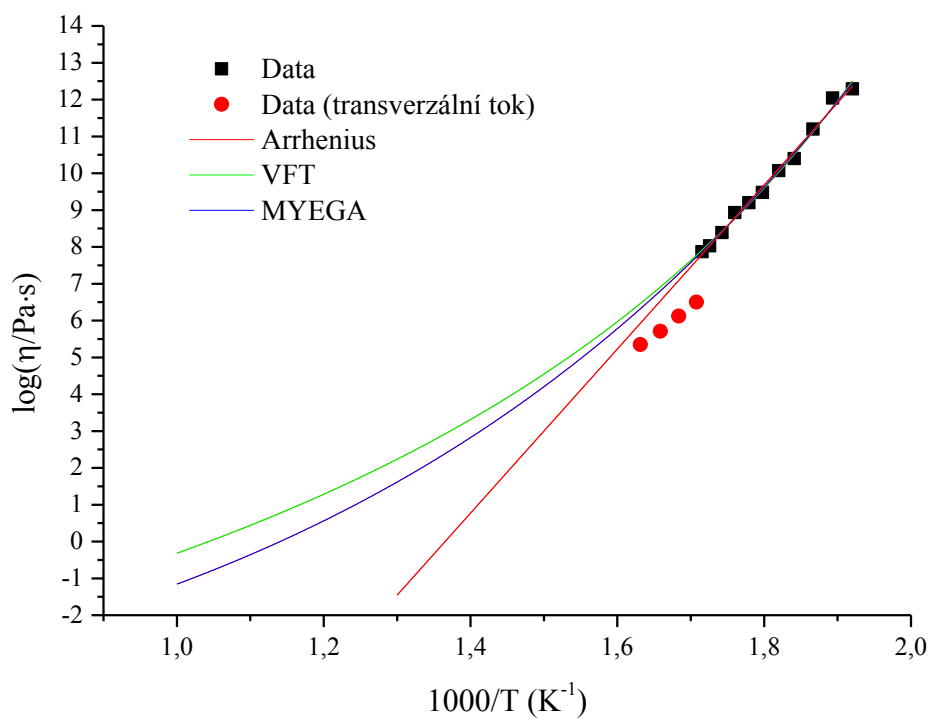
Chemické složení	$E_\eta$ (kJ/mol)	$s$ (kJ/mol)
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	421	16
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	426	12
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	364	15
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	356	8

Data publikovaná [24] a stanovená z penetračních metod a v případě složení  $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$  i metodou transversálního toku byla následně proložena pomocí nelineární regrese modely VFT a MYEGA, jak je pro jednotlivá složení zobrazeno na obrázcích 34 až 37. Také v tomto případě byla vzhledem k malému rozsahu experimentálních viskozit zvolena pevná hodnota  $\log(\eta_0) = -5$  [42]. Získané parametry z těchto rovnic jsou uvedeny v tabulce 14 pro parametr  $T_{12}$  a v tabulce 15 pro parametr  $m$ .

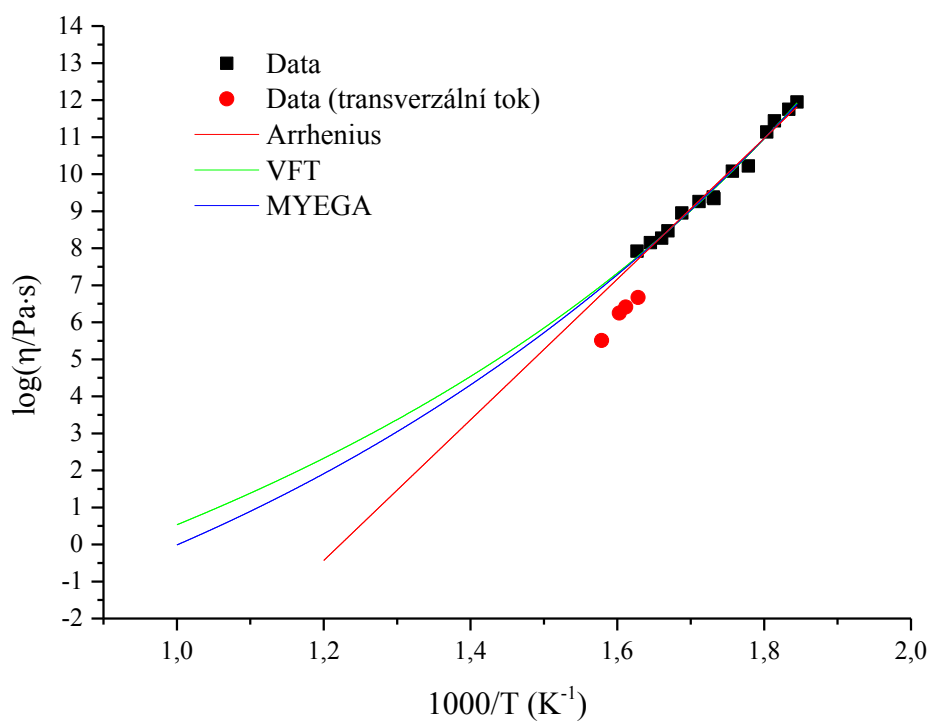
Ze získaných dat je zřejmé, že se chalkogenidová skla  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  svým chováním řadí podobně jako jejich selenidové analogy mezi oba extrémní příklady, což koresponduje s literaturou [41]. Závislost  $\log(\eta)$  na  $T_{12}/T$  je zobrazena pro sulfidové systémy na obrázku 38, kde jsou ukázány i dva mezní extrémy (strong –  $\text{SiO}_2$  a fragile ZBLA [43]).



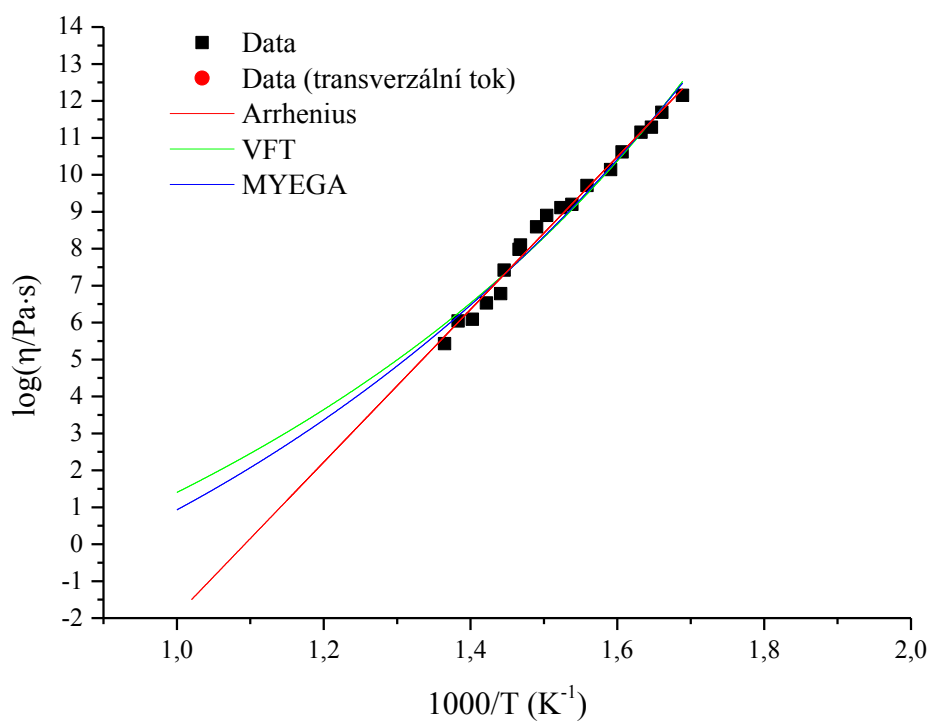
Obrázek 34: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0.4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.6}$



Obrázek 35: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.5}$



Obrázek 36: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$



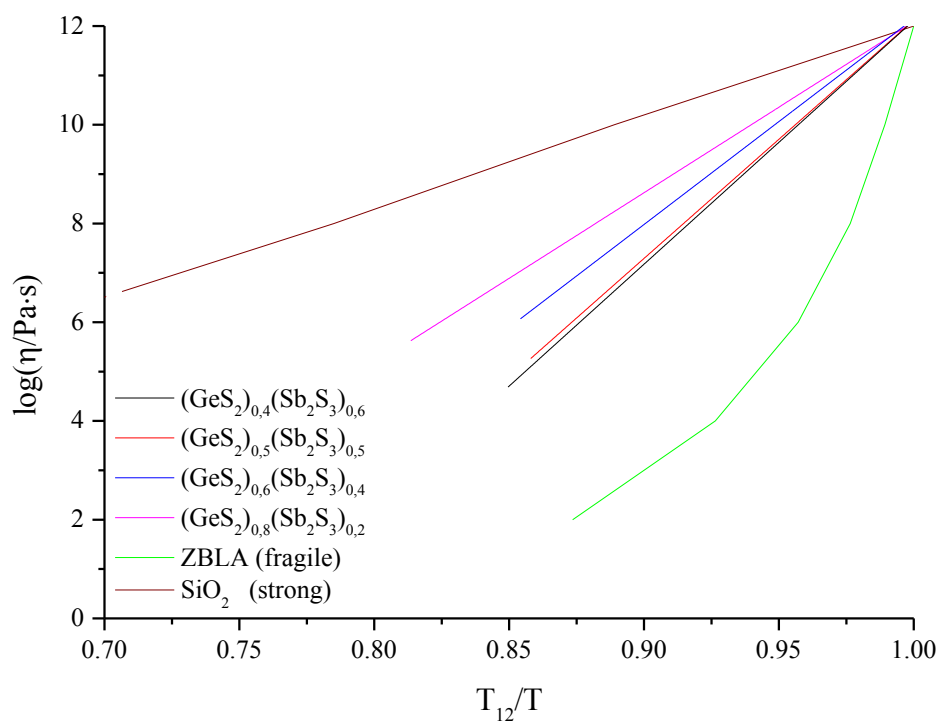
Obrázek 37: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  pro složení  $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$

Tabulka 14: Parametr  $T_{12}$  z VFT a MYEGA fitu

Chemické složení	VFT		MYEGA	
	$T_{12} / ^\circ\text{C}$	$s / ^\circ\text{C}$	$T_{12} / ^\circ\text{C}$	$s / ^\circ\text{C}$
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	240,1	0,04	239,9	0,99
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	252,8	0,8	252,6	0,8
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	268,0	1,16	267,5	1,27
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	323,0	1,18	322,7	1,15

Tabulka 15: Parametr  $m$  z VFT a MYEGA fitu

Chemické složení	VFT		MYEGA	
	$m$	$s$	$m$	$s$
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	50,70	0,08	48,64	1,56
$(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	49,59	1,45	47,25	1,25
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$	41,55	1,43	39,62	1,36
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$	35,73	0,97	34,57	0,84



Obrázek 38: Závislost  $\log(\eta)$  na  $T_{12}/T$  pro systém  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  [43]

## 4 ZÁVĚR

V rámci této práce byla zpracována literární rešerše týkající se vlastností skel a sklotvorných tavenin systémů Ge-Sb-Se a Ge-Sb-S. Dále byly připraveny vzorky skel o složení  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,575; 0,6; 0,7$  a  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  pro  $x = 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$ . Připravené vzorky byly charakterizovány skenovací elektronovou mikroskopií. Hydrostatickou metodou byla změřena hustota jednotlivých skel při 25 °C, která klesá se zvyšujícím se zastoupením jednotek  $\text{GeSe}_2$  případně  $\text{GeS}_2$ . Teplotní délková roztažnost byla změřena pomocí termomechanického analyzátoru, v případě skel vykazuje stagnaci v závislosti na složení a v případě tavenin roste se zvyšujícím se zastoupením jednotek  $\text{GeSe}_2$  případně  $\text{GeS}_2$ . Dále byla studována teplotní závislost viskozity pro jednotlivé systémy pomocí termomechanického analyzátoru. Selenidová složení vykazovala plynulý přechod mezi viskozitou naměřenou pomocí penetračních metod a metodou transversálního toku. U sulfidových složení nebyl plynulý přechod zaznamenán, dochází ke skokové změně mezi penetračními metodami a metodou transversálního toku. Naměřená data byla proložena modely VFT, MYEGA a Arrheniova typu. Byly zjištěny parametry těchto rovnic. Aktivační energie viskozitního toku klesá se vzrůstajícím zastoupením jednotek  $\text{GeSe}_2$  a  $\text{GeS}_2$ . Stejně tak klesá i fragilita, což značí zvyšující se pevnost materiálu. Naopak roste viskozitní teplota skelného přechodu  $T_{12}$ , stejný trend vykazuje i teplota skelného přechodu určená z dat teplotní roztažnosti.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 08-540-4639-9.
- [2] GUERY, Guillaume, J. MUSGRAVES, Christine LABRUGERE, Evelyne FARGIN, Thierry CARDINAL a Kathleen RICHARDSON. Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  glass network. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012, **358**(15), 1740-1745.
- [3] HUANG, C.C., C.C. WU, K. KNIGHT a D.W. HEWAK. Optical properties of CVD grown amorphous Ge–Sb–S thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, **356**(4-5), 281-285.
- [4] OLIVIER, M., J.C. TCHAHAME, P. NĚMEC et al. Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of  $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$  glasses. *Optical Materials Express*. 2014, **4**(3), 525-540.
- [5] SENAPATI, Udayan a Arun VARSHNEYA. Viscosity of chalcogenide glass-forming liquids: an anomaly in the ‘strong’ and ‘fragile’ classification. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **197**(2-3), 210-218.
- [6] KOŠTÁL, Petr a Jiří MÁLEK. Viscosity of  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  undercooled melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, **353**(29), 2803-2806.
- [7] SAVAGE, J. A., P. J. WEBBER a A. M. PITT. An assessment of Ge-Sb-Se glasses as 8 to 12  $\mu\text{m}$  infra-red optical materials. *Journal of Materials Science*. 1978, **13**(4), 859-864.
- [8] LEE, Jun, Woo LEE, Jong PARK et al. Thermal properties of ternary Ge–Sb–Se chalcogenide glass for use in molded lens applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, **431**, 41-46.
- [9] LEE, Jun, Jeong YI, Woo LEE a Yong CHOI. Broken chemical order in Ge-Sb-Se glasses for use as infrared-transmitting lenses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **456**, 27-32.



- [10] LEE, Jun, Jeong YI, Woo LEE, Bong PARK a Yong CHOI. Crystallization behavior of Ge-Sb-Se glasses in the compositional range for use as molded lenses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, **481**, 21-26.
- [11] KURIAKOSE, Tintu, Emeline BAUDET, Tomáš HALENKOVIČ, Mahmoud ELSAWY, Petr NĚMEC, Virginie NAZABAL, Gilles RENVERSEZ a Mathieu CHAUVET. Measurement of ultrafast optical Kerr effect of Ge–Sb–Se chalcogenide slab waveguides by the beam self-trapping technique. *Optics Communications*. 2017, **403**, 352-357.
- [12] WANG, Hui, Guoxiang WANG, Daotian SHI, Xiang SHEN, Yegang LU a Qiuhua NIE. Compositional dependence of crystallization and structural stability in Ge–Sb–Se chalcogenide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, **453**, 108-112.
- [13] LIN, Li, Guoxiang WANG, Xiang SHEN, Shixun DAI, Tiefeng XU a Qiuhua NIE. Photo-induced structural changes in Ge-Sb-Se films. *Infrared Physics & Technology*. 2017, **81**, 59-63.
- [14] SATI, Dinesh a Himanshu JAIN. Coexistence of photodarkening and photobleaching in Ge-Sb-Se thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **478**, 23-28.
- [15] GUO, Quan, Yantao XU, Haitao GUO et al. Effect of iodine (I<sub>2</sub>) on structural, thermal and optical properties of Ge-Sb-S chalcohalide host glasses and ones doped with Dy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **464**, 81-88.
- [16] WANG, Yaling, Junfeng XU, Hu CHENG, Fang'e CHANG a Zengyun JIAN. Effects of the iodine incorporation on the structure and physical properties of Ge-Sb-Se chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2018, **88**, 70-73.
- [17] GHAYEBLOO, M., M. TAVOOSI a M. REZVANI. Compositional modification of Se-Ge-Sb chalcogenide glasses by addition of arsenic element. *Infrared Physics & Technology*. 2017, **83**, 62-67.
- [18] LUO, Baohua, Yingying WANG, Ya'nan SUN et al. Fabrication and characterization of bare Ge-Sb-Se chalcogenide glass fiber taper. *Infrared Physics & Technology*. 2017, **80**, 105-111.

- [19] SVOBODA, Roman. Crystallization of  $(\text{GeSe}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.7}$  chalcogenide glass - Influence of reaction atmosphere. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019, **509**, 23-30.
- [20] LEE, Jun Ho, Woo Hyung LEE, Ju Hyeon CHOI a Yong Gyu CHOI. High refractive index dispersion of compositionally optimized Ge-Ga-Sb-S sulfide glass for use as molded lens in the long-wavelength infrared range. *Ceramics International*. 2018, **44**(17), 21956-21961.
- [21] LIN, Changgui, Zhuobin LI, Lei YING, Yinsheng XU, Peiqing ZHANG, Shixun DAI, Tiefeng XU a Qiuhua NIE. Network Structure in  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, **116**(9), 5862-5867.
- [22] SVOBODA, Roman, Jiří MÁLEK a Marek LIŠKA. Correlation between the structure and relaxation dynamics of  $(\text{GeS}_2)_y(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-y}$  glassy matrices. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, **479**, 113-119.
- [23] TICHÁ, H, L TICHÝ, N RYŠAVÁ a A TRÍSKA. Some physical properties of the glassy  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985, **74**(1), 37-46.
- [24] SHÁNĚLOVÁ, Jana, Petr KOŠTÁL a Jiří MÁLEK. Viscosity of  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  supercooled melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, **352**(36-37), 3952-3955.
- [25] PETHES, I., V. NAZABAL, R. CHAHAL, B. BUREAU, I. KABAN, B. BEUNEU, J. BEDNARCIK a P. JÓVÁRI. The structure of near stoichiometric Ge-Ga-Sb-S glasses: A reverse Monte Carlo study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019, **505**, 340-346.
- [26] PETHES, I., V. NAZABAL, J. ARI et al. Atomic level structure of Ge-Sb-S glasses: Chemical short range order and long Sb-S bonds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, **774**, 1009-1016.
- [27] PETIT, L., N. CARLIE, F. ADAMIETZ, M. COUZI, V. RODRIGUEZ a K.C. RICHARDSON. Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, **97**(1), 64-70.
- [28] TICHÝ, L., H. TICHÁ a M. VLČEK. Effect of Co additive on electrical conductivity of Ge-Sb-S glass. *Materials Letters*. 1991, **12**(4), 261-265.

- [29] SHIRYAEV, V.S., J. TROLES, P. HOUIZOT, L.A. KETKOVA, M.F. CHURBANOV, J.-L. ADAM a A.A. SIBIRKIN. Preparation of optical fibers based on Ge–Sb–S glass system. *Optical Materials*. 2009, **32**(2), 362-367.
- [30] HU, Juejun, Vladimir TARASOV, Nathan CARLIE, Laetitia PETIT, Anu AGARWAL, Kathleen RICHARDSON a Lionel KIMERLING. Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated Ge–Sb–S glass films. *Optical Materials*. 2008, **30**(10), 1560-1566.
- [31] KNOTEK, P., P. KUTÁLEK a L. TICHÝ. The response of  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{(1-x)}$  thin films to illumination and annealing. *Thin Solid Films*. 2019, **676**, 113-119.
- [32] YANG, Fuqian a J.C.M. LI. Newtonian viscosity measured by impression test. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, **212**(2-3), 126-135.
- [33] EXNAR, P., M. HRUBÁ, J. UHLÍŘ a J. VOLDÁN. Zkušenosti s penetračním viskozimetrem. *Silikáty*. 1980, **24**(2), 169-179.
- [34] GENT, A N. Theory of the parallel plate viscometer. *British Journal of Applied Physics*. 1960, **11**(2), 85-87.
- [35] DIENES, G. J. a H. F. KLEMM. Theory and Application of the Parallel Plate Plastometer. *Journal of Applied Physics*. 1946, **17**(6), 458-471.
- [36] GILLUM, Donald R. *Industrial pressure, level, and density measurement*. 2nd ed. Research Triangle Park, NC: International Society of Automation, 2009. ISBN 978-193-4394-342.
- [37] HO, C. Y. a R. E. TAYLOR. *Thermal expansion of solids*. Materials Park, OH: ASM International, 1998. ISBN 08-717-0623-7.
- [38] GOODHEW, Peter J., F. J. HUMPHREYS a R. BEANLAND. *Electron microscopy and analysis*. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2001. ISBN 07-484-0968-8.
- [39] LADD, M. F. C. a R. A. PALMER. *Structure determination by X-ray crystallography*. 3rd ed. New York: Plenum Press, 1994. ISBN 03-064-4751-7.

- [40] POPESCU, Mihai A. *Non-Crystalline Chalcogenicides*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. ISBN 1-4020-0359-5.
- [41] KOŠTÁL, Petr, Jana SHÁNĚLOVÁ a Jiří MÁLEK. Viscosity of chalcogenide glass-formers. *International Materials Reviews*. 2019, 1-39.
- [42] ANGELL, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*. 1995, **267**(5206), 1924-1935.
- [43] STEBBINS, Jonathan Farwell, Paul Francis MCMILLAN a D. B. DINGWELL. *Structure, dynamics, and properties of silicate melts*. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1995. ISBN 09-399-5039-1.