

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Physical Chemistry

Viscosity of chalcogenide glass-forming systems

Doctoral thesis

2009

Author: Ing. Petr Košťál
Supervisor: prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.

I hereby confirm that I have written this paper independently. All the reference literature and information used in the paper are quoted in the list of reference literature.

I hereby acknowledge that all the rights and duties resulting from Act N. 121/2000 Sb., the Copyright Act, apply to my written work, especially that the University of Pardubice has the right to make a license agreement of use of this written work as a school work pursuant to § 60 section 1 of the Copyright Act. On the condition that the written work shall be used by me or a license shall be provided to another subject for the use hereof, the University of Pardubice shall have the right to require from me a relevant contribution to reimburse the costs incurred for the making of such work including all relevant costs and total overall expenditure and expenses incurred.

I express my consent with making the work accessible in the University Library.

Dated in Pardubice on 22 June 2009

I would like to thank my supervisor prof. Málek for his guidance and support during my Ph.D. study. As well I would like to thank all my colleagues for creation of productive relationship and for fruitful discussions.

Special thanks to Roman Svoboda for his help with language correction.

Abstract

This work is focused on the viscosity of chalcogenide glass-formers. Theoretical aspects related to glass formation, glass structure and glass thermodynamic are summarized at the beginning of the text. Subsequently, the entropy of glass-forming system and classification of thermodynamic fragility are discussed. The chapter dealing with viscosity is focused mainly on specific problems connected with viscous behavior of chalcogenide glasses, undercooled melts and melts. The most frequently used equations for description of temperature dependencies of viscosity and theories describing viscosity are summarized in this part of thesis. The definition and discussion of kinetic classification of fragility and its connection with thermodynamic classification are also mentioned. Next part deals with the experimental methods which are used to the determination of viscosity in our laboratory, penetration viscometry, parallel-plate viscometry and rotating cylinder viscometry. Last part of the introducing text is devoted to connection of viscosity with important processes proceeding in glasses and undercooled melts, such as structural relaxation and crystallization.

The experimental part of work is summarized in five papers which deal with temperature dependencies of viscosity in the regions of glass and undercooled melt determined for chosen compositions from systems $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$, $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ and $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ by penetration method eventually by parallel-plate method. Kinetic fragilities were determined from these dependencies and were correlated with heat capacity changes at glass transition determined by differential scanning calorimetry (DSC). The similarity of compositional dependencies of previously mentioned parameters was confirmed for all three glass-forming systems. The connection of configurational entropy and viscosity resulting from Adam-Gibbs theory is also confirmed for selenium. The summary of previously published viscosity data for plenty chalcogenide glass-forming systems is presented at the end of this thesis.

Keywords: viscosity, chalcogenide glasses, fragility, Adam-Gibbs theory

Abstrakt

Předložená disertační práce se zabývá problematikou viskozitního chování amorfních chalkogenidů. V úvodní části jsou shrnuty některé teoretické poznatky týkající se formování skel, jejich struktury a také termodynamických vlastností. Dále je text zaměřen především na entropii sklotvorného systému a také na klasifikaci tavenin dle termodynamické fragility. Kapitola zabývající se viskozitou je zaměřena především na specifika problematiky viskozitního chování chalkogenidových skel, podchlazených tavenin a tavenin. Jsou zde shrnuty nejčastěji používané rovnice pro popis teplotní závislosti viskozity, stejně tak nejčastěji zmiňované viskozitní teorie. Dále jsou zde definovány a diskutovány kinetické fragility a jejich spojení s dříve popsány termodynamickými fragilitami. V následující části jsou popsány experimentální metody stanovení viskozit používané v naší laboratoři, tedy metoda penetrační viskozimetrie, metoda transverzálního toku a metoda rotační viskozimetrie. Závěr úvodního textu se zabývá spojením viskozity s významnými procesy probíhajícími ve sklech a podchlazených taveninách, tedy strukturní relaxací a krystalizací.

Na úvodní text navazuje část složená z pěti odborných publikací, které se zabývají teplotní závislostí viskozity vybraných složení ze systémů $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$, $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ a $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ určených pomocí penetrační viskozimetrie případně pomocí metody transverzálního toku. Kinetické fragility určené z těchto závislostí jsou korelovány se změnami tepelných kapacit v oblasti skelného přechodu určenými pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Ve všech třech případech byla potvrzena podobnost kompozičních závislostí dvou výše zmíněných parametrů. Kromě toho je zde také dokázáno, že viskozitní závislost selenu může být spojena s konfigurační entropií. Toto propojení vyplývá z teorie Adama a Gibbse. V předložené práci lze kromě výše zmíněných experimentálních výsledků nalézt také shrnutím dříve publikovaných viskozitních dat pro řadu chalkogenidových sklotvorných systémů.

Klíčová slova: viskozita, chalkogenidová skla, fragilita, teorie Adama a Gibbse