

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

**Studium krystalizace skel systému Ge–Sb–S
pomocí TMA**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Jaroslav Barták

VEDOUČÍ PRÁCE: Ing. Jana Shánělová, Ph.D.

2009

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra fyzikální chemie
Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav BARTÁK**

Studijní program: **N1407 Chemie**

Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**

Název tématu: **Studium krystalizace skel systému Ge-Sb-S pomocí TMA.**

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

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Připravte vzorky skel systému Ge-Sb-S a ověřte jejich amorfní charakter.
3. Proveďte systematickou studii krystalizace skel daného systému pomocí termomechanické analýzy.
4. Získané výsledky analyzujte, podrobně diskutujte a předložte ve formě diplomové práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Jana Shánělová

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jana Shánělová, Ph.D.
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **27. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2009**

Petr Lošťák

prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.

Roman Bulánek

doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2009

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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 07.05. 2009


.....
Barták Jaroslav

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Janě Shánělové, Ph.D. a Ing. Zuzaně Zmrhalové za jejich odborné vedení v průběhu diplomové práce a pomoc při jejím zpracování. Mé poděkování také patří prof. Ing. Jiřímu Málkovi, Ing. Petru Košťálovi a Ing. Romanu Svobodovi, Ph.D. za cenné rady a přátelské zázemí během experimentálního měření, doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za rentgenovou difrakční analýzu a Ing. Milanu Vlčkovi, CSc. za elektronovou spektroskopii.

Dále bych rád poděkoval své rodině za jejich všestrannou podporu v průběhu mého dosavadního studia.

Anotace

Tato diplomová práce je zaměřena na studium krystalizace skel systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pomocí termomechanické analýzy (TMA). Krystalizace byla studována za neizotermních podmínek při různých rychlostech ohřevu. Z TMA křivek byly vyhodnoceny teploty měknutí T_s a teploty krystalizace T_c . Ze závislosti T_c na rychlosti ohřevu byla pro jednotlivá složení určena aktivační energie krystalizace pomocí Kissingerovy metody. Získané hodnoty aktivačních energií byly porovnány s publikovanými hodnotami aktivačních energií z DSC měření a z měření růstu krystalů.

Klíčová slova

termomechanická analýza, krystalizace, chalcogenidová skla, systém Ge–Sb–S

Title

The study of the crystallization in Ge–Sb–S system using the TMA

Annotation

Aim of this thesis was to study the crystallization of $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ glasses with the use of thermomechanical analysis (TMA). The crystallization was studied under non-isothermal conditions at various heating rates. Temperatures of softening T_s and crystallization T_c were evaluated from the TMA curves. Activation energy of the crystallization process was for the studied glasses determined from dependence of T_c on heating rate by using Kissinger method. The values of activation energies were compared with published values of corresponding activation energies from DSC measurements and crystal grow measurements.

Keywords

thermomechanical analysis, crystallization, chalcogenide glasses, Ge–Sb–S system

Obsah

| | |
|---|----|
| Obsah | 6 |
| Seznam použitých symbolů | 7 |
| Seznam použitých zkratek | 8 |
| Úvod | 9 |
| 1. Teoretická část | 10 |
| 1.1. Sklo | 10 |
| 1.2. Chalkogenidová skla | 11 |
| 1.2.1. Oblast sklotvornosti Ge–Sb–S | 11 |
| 1.2.2. Systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ | 12 |
| 1.3. Studium krystalizace v podchlazené tavenině | 13 |
| 1.3.1. Mikroskopické metody | 13 |
| 1.3.2. Spektroskopické metody | 15 |
| 1.3.3. Metody termické analýzy | 16 |
| 1.3.4. Další metody studia krystalizace | 22 |
| 1.3.5. Kvantitativní popis kinetiky krystalizace | 22 |
| 2. Experimentální část | 23 |
| 2.1. Příprava vzorků | 23 |
| 2.2. Rentgenová difrakční analýza | 24 |
| 2.3. Mikroskopické metody | 25 |
| 2.4. Diferenciální skenovací kalorimetrie | 26 |
| 2.5. Termomechanická analýza | 28 |
| 2.6. Postup měření | 30 |
| 3. Výsledky a diskuze | 33 |
| 3.1. Studium krystalické fáze $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ | 33 |
| 3.2. Krystalizace z podchlazené taveniny | 36 |
| 3.2.1. Vliv působící síly na teplotu krystalizace | 36 |
| 3.2.2. Vliv složení na teplotu krystalizace | 38 |
| 3.2.3. Závislost aktivační energie krystalizace na složení | 48 |
| Závěr | 51 |
| Seznam použité literatury | 52 |

Seznam použitých symbolů

| | |
|-----------|--|
| E_a | aktivační energie krystalizace z TMA měření |
| E_{DSC} | aktivační energie krystalizace z DSC měření |
| E_G | aktivační energie krystalizace z měření růstů krystalů |
| E_η | aktivační energie viskózního toku |
| F | působící síla |
| h | výška vzorku |
| h_0 | počáteční výška vzorku |
| h_x | konečná výška vzorku |
| q | rychlost ohřevu |
| R | univerzální plynová konstanta (8,314 J/mol.K) |
| R_i | poloměr polokulového indentoru |
| t | čas |
| T | teplota |
| T_c | teplota krystalizace |
| T_g | teplota skelného přechodu |
| T_m | teplota tání |
| T_p | teplota maxima píku |
| T_s | teplota měknutí |
| v | hloubka penetrace |
| V | objem vzorku |
| α | koeficient teplotní délkové roztažnosti |
| η | dynamická viskozita |

Seznam použitých zkratek

| | |
|--------------|---|
| <i>DSC</i> | diferenciální skenování kalorimetrie |
| <i>DTA</i> | diferenciální termická analýza |
| <i>FTIR</i> | infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| <i>HRTEM</i> | vysokorozlišovací elektronová transmisní mikroskopie |
| <i>IR</i> | infračervená spektroskopie |
| <i>SEM</i> | skenování elektronová mikroskopie |
| <i>TEM</i> | transmisní elektronová mikroskopie |
| <i>TMA</i> | termomechanická analýza |
| <i>XRD</i> | rentgenová difrakční spektroskopie |

Úvod

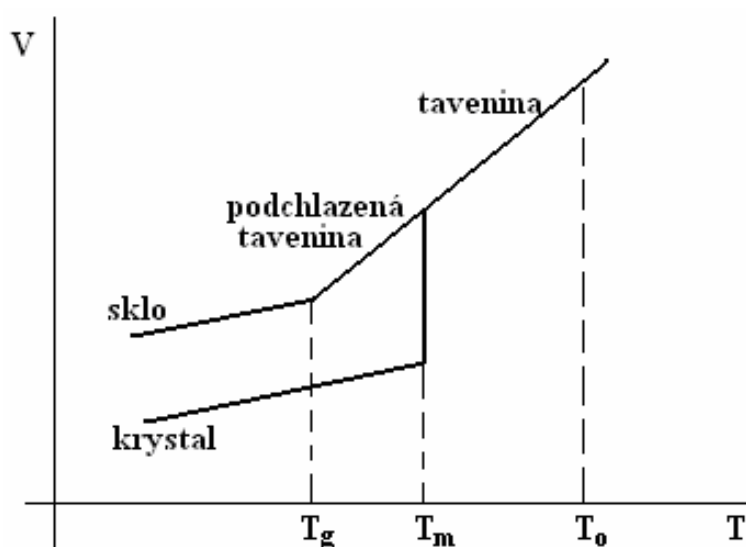
Chalkogenidová skla mají zajímavé vlastnosti, pro které jsou zkoumána již několik desetiletí. Za tu dobu našla své uplatnění v široké oblasti použití. Chalkogenidová skla jsou propustná v infračervené oblasti, kde se využívají jako optická vlákna, vstupní okénka, filtry a podobně. Vzhledem k velkému intervalu spektrální citlivosti a pro své fotoelektrické vlastnosti se tato skla uplatnila ve snímacích prvcích. Změn v odrazivosti, optické propustnosti a indexu lomu se využívá při záznamu informací, pro které jsou ideální tenké vrstvy amorfních chalkogenidových látek.

Znalost základních procesů, ke kterým dochází při přípravě a zpracování skel, nám umožňuje zjistit oblast jejich použití v praxi. Jedním z těchto procesů je krystalizace. Znalost krystalizačního procesu umožňuje řídit podmínky přípravy či zpracování skelných materiálů.

1. Teoretická část

1.1. Sklo

Sklo je tuhá látka, jejíž atomy jsou uspořádány pouze na krátkou vzdálenost a nejsou uspořádány do pravidelné krystalové mřížky. Těto struktury lze dosáhnout dostatečně rychlým ochlazením taveniny tak, aby nedošlo ke krystalizaci [1].



Obr. 1.1 Závislost změny objemu taveniny na teplotě

Vznik skla může přiblížit obrázek 1.1, který ukazuje změnu objemu taveniny při chlazení z počáteční teploty T_0 ($T_0 > T_m$). Při pomalém chlazení začne tavenina při teplotě tání (T_m) krystalizovat, což se projeví skokovou změnou objemu. Naopak při dostatečně rychlém ochlazení taveniny z počáteční teploty T_0 nedojde při teplotě T_m ke krystalizaci, ale soustava přejde do stavu podchlazené taveniny. Dalším ochlazením roste postupně její viskozita, látka se stává tuhou a pod teplotou skleného přechodu (T_g) je již sklem a její viskozita je vyšší než 10^{12} Pa.s [1,2,3].

1.2. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla patří do skupiny neoxidových skel. Jsou charakteristická tím, že obsahují jeden nebo více chalkogenových prvků (S, Se, Te). Narozdíl od klasických sklovitých materiálů křemičitanové povahy mají chalkogenidová skla podstatně nižší teploty skelného přechodu a často jsou nepropustná ve viditelné oblasti spektra [1,4].

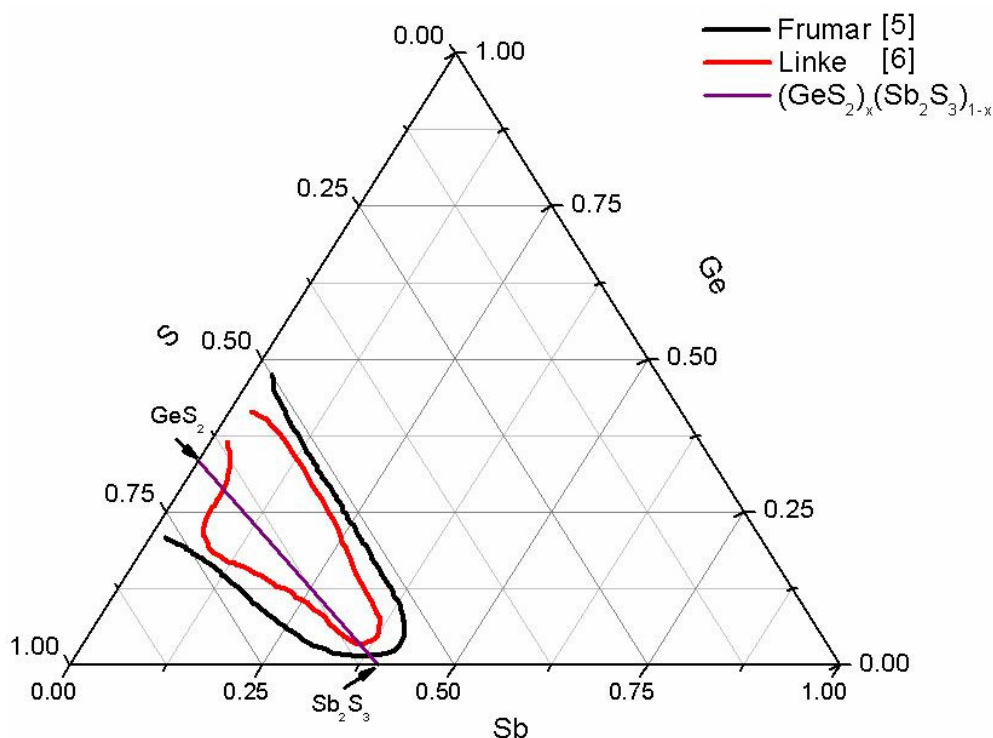
Mezi chalkogenidová skla se řadí skelné fáze elementárních chalkogenů (S, Se, Te), z nichž mohou být ve sklovitém stavu připraveny pouze síra a selen. Dále sem patří skla binární (As_2S_3 , As_2Se_3 , Ge–Se, ...), ternární (Se–S–Ge, Se–Te–Ge, Se–As–Ge, ...) a skla vícesložková (Si–Ge–Te–As, Ge–Te–Sb–S, ...).

Výhodou chalkogenidových skel je polovodivý charakter a citlivost na infračervené záření. Díky tomu vykazují zajímavé optické, elektrické a opto-elektrické vlastnosti, jež je předurčují k řadě praktických aplikací [1,4].

1.2.1. Oblast sklotvornosti systému Ge–Sb–S

Oblast sklotvornosti je charakteristická pro daný systém. Její velikost je závislá jak na složení daného systému, tak na způsobu jeho přípravy, především na rychlosti chlazení. Skla tvoří snadněji systémy s vyšším obsahem chalkogenu a v daném systému se oblast sklotvornosti zvětšuje s rostoucí rychlostí chlazení [2,3]. Znalost oblasti sklotvornosti je pro danou soustavu důležitá jak pro zvolení správných technologických podmínek přípravy skel, tak pro posouzení jejich stability. Obtížnost přípravy skla požadovaného složení klesá se vzdáleností od okraje směrem ke středu oblasti sklotvornosti [3].

Oblast sklotvornosti systému Ge–Sb–S byla studována Frumarem a kol. [5] a Linkem a kol. [6]. Vzorky byly připraveny syntézou prvků v evakuovaných křemenných ampulích při teplotě 650 – 1000 °C a po syntéze byly chlazeny na vzduchu [5,6] nebo ve vodě [6]. Oblast sklotvornosti je zobrazena na obrázku 1.2.



Obr. 1.2 Oblast sklotvornosti systému Ge–Sb–S

Středem oblasti sklotvornosti systému Ge–Sb–S prochází linie skel tvořených poměrem dvou sloučenin $\text{GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$. U této linie se předpokládá výrazná změna vlastností oproti sklům s přebytkem, či nedostatkem chalkogenu.

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

Chalkogenidová skla systému Ge–Sb–S jsou díky svým optickým a termoelektrickým vlastnostem předurčena k širokému využití v praxi, především pak v elektrotechnice a optoelektrotechnice [7]. Stibnit (Sb_2S_3) je pro své fotosenzitivní a termoelektrické vlastnosti důležitým polovodičem, který je využíván v televizních kamerách, mikrovlných a různých optoelektronických zařízeních [8].

Studiem struktury systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ se zjistilo, že skla tohoto složení jsou tvořena dvěma strukturními jednotkami, pyramidálním SbS_3 a tetraedrickým GeS_4 [9,10]. Strukturním vlastnostem tohoto systému se s pomocí Ramanovy spektroskopie věnovali Asami a kol. [11]. Vztahem mezi strukturními, optickými a fyzikálními vlastnostmi se zabývali Petit a kol., kteří využívali infračervenou a Ramanovu spektroskopii [12]. Zjistili, že s rostoucím obsahem Sb_2S_3 dochází k růstu hustoty, indexu lomu, poklesu mikrotvrdosti a teploty skelného přechodu T_g . Fyzikálními vlastnostmi a jejich závislostmi na složení se

zabývali Tichá a kol. [13] a Shtets a kol. [14]. Propustnost v infračervené oblasti zkoumali Kavetskyy a kol. [15].

Asami a kol. sledovali strukturní relaxace vzorků $(\text{GeS}_2)_Y(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-Y}$ ($0,1 \leq Y \leq 0,9$) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [16]. Strukturní relaxaci a krystalizaci tohoto systému studovali Takebe a kol. [10].

Mnoho prací je zaměřených na studium krystalizačního procesu v systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$. Přímým sledováním růstu krystalů Sb_2S_3 v systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ se ve svých pracích zabývali Švadlák a kol. [8,17,18]. Pro jednotlivá složení ($x = 0,1 - 0,3$) byla pozorována různá morfologie krystalické fáze. Rentgenová difrakce potvrdila, že ve všech případech se jedná o krystalický Sb_2S_3 . Pustková a kol. studovali vliv velikostí částic práškového vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,9}$ na krystalizační proces s pomocí DSC [19]. Měření ukázala, že se zvyšující se velikostí částic vzorku dochází k posunu krystalizace k vyšším teplotám.

1.3. Studium krystalizace v podchlazené tavenině

Krystalizace v podchlazené tavenině je druh fázového přechodu, při němž dochází ke změně vnitřního uspořádání z částečně nepravidelného na pravidelné. Po krystalizaci vykazuje materiál jiné fyzikální a mechanické vlastnosti. Díky těmto změnám ve vlastnostech získávají skelně–krystalické materiály široké uplatnění v praxi [20].

Krystalizaci lze sledovat pomocí velké řady metod. Volba vhodné metody závisí na změně určité vlastnosti pozorovaného systému, k níž dochází vlivem uspořádání částic do pravidelné krystalové mřížky. K těmto vlastnostem patří například viskozita, tepelná roztažnost, elektrické či optické vlastnosti.

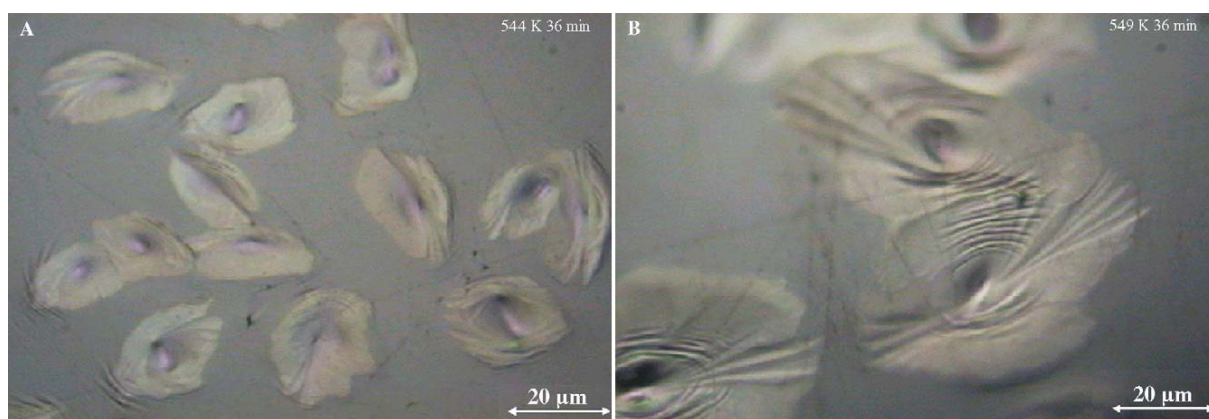
1.3.1. Mikroskopické metody

Mikroskopie je technikou, kterou lze použít k přímému sledování krystalizačního procesu. Na základě rozdílných optických vlastností krystalické a amorfni fáze v podchlazené kapalině je sledována změna velikosti krystalů. Ke sledování krystalizace vzorku je používána výhradně optická nebo elektronová mikroskopie [20,21].

Optická mikroskopie

Ke sledování krystalizace pomocí optické mikroskopie jsou vhodné transparentní materiály. V případě tmavých vzorků je sledováno odražené světlo, proto je nutno, aby se krystaly nacházely na povrchu či těsně pod ním. Rozlišovací schopnost běžných optických mikroskopů se pohybuje řádově ve stovkách nanometrů.

Využitím optické mikroskopie ke sledování krystalizace se ve svých pracích zabývali Švadlák a kol. [8,17,18]. Obrázek 1.3 ukazuje růst krystalů Sb_2S_3 v systému $(GeS_2)_{0,2}(Sb_2S_3)_{0,8}$ zaznamenaného pomocí optické mikroskopie [8].



Obr. 1.3 Růst krystalů Sb_2S_3 v systému $(GeS_2)_{0,2}(Sb_2S_3)_{0,8}$: A) náhodné rozložení nukleí, B) detail krystalu [8]

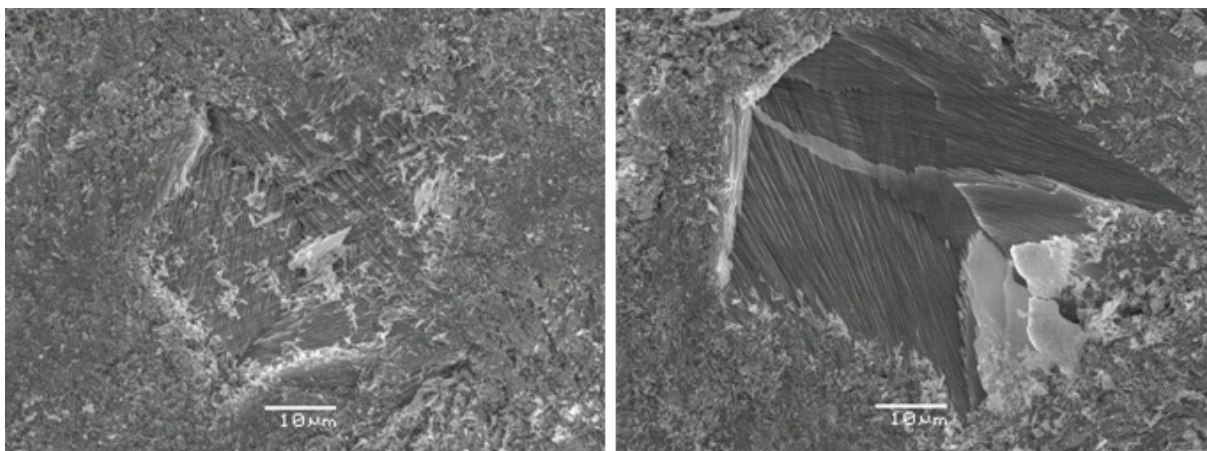
Elektronová mikroskopie

Metoda elektronové mikroskopie využívá ke sledování vzorku interakci urychlených elektronů se vzorkem. Tato metoda není vhodná pro pozorování krystalů v objemu, jelikož urychlené elektrony dokáží proniknout pouze do malé hloubky pod povrch vzorku. Její rozlišovací schopnost se na rozdíl od optické mikroskopie pohybuje řádově v desetinách nanometrů.

Ke sledování krystalizace skel se využívá především technik skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM), případně vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie (HRTEM).

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá dopadu elektronů na povrch vzorku a jejich interakcí s ním dochází k odražení elektronů, jež jsou zachyceny detektorem. Primární svazek elektronů je soustředěn do bodu, který se posunuje po vymezené ploše vzorku a tím ji skenuje [21]. Struktura krystalické fáze ve vzorku $(GeS_2)_{0,3}(Sb_2S_3)_{0,7}$ je ukázána

na obrázku 1.4. Vzorky byly po krystalizaci na TMA a jejich povrch byl odleptán 0,05 M roztokem NaOH.



Obr. 1.4 SEM záznam krystalické fáze ve vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,7}$ po krystalizaci na TMA

Další hojně využívanou technikou elektronové mikroskopie je transmisní elektronová mikroskopie (TEM). TEM je založena na průchodu urychlených elektronů vzorkem. Elektrony jsou při průchodu vzorkem odchylovány od původního směru a obraz je tvořen převážně dopadem neodchýlených elektronů na detektor [21]. Výhodou této metody je poskytnutí detailních informací s vysokým prostorovým rozlišením. Nevýhodou ovšem může být vliv urychlených elektronů na krystalizaci vzorku [22,23].

Modifikací TEM, která umožňuje sledování krystalografické struktury na atomární úrovni, je vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HRTEM) [23]. Rozlišovací schopnost této techniky se pohybuje řádově v setinách nanometrů.

1.3.2. Spektroskopické metody

Tyto metody se zpravidla nezabývají sledováním krystalizačního děje, ale charakterizací materiálu před a po krystalizaci. Mezi spektroskopické metody patří rentgenová difrakční spektroskopie (XRD), infračervená spektroskopie (IR), případně infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) nebo Ramanova spektroskopie.

Nejpoužívanější metodou je XRD. Využívá dopadu rentgenového záření na krystal, kde dochází k rozptylu záření a jeho následné interferenci. Prášková rentgenová difrakce je jednou ze základních metod fázové analýzy. Umístěním a intenzitou difrakčních čar na difraktogramu jsou identifikovány různé krystalické fáze [20,21]. Dnes se můžeme setkat

s metodou XRD, která je spojena s ohřevem vzorku, což nám umožňuje sledovat krystalizační proces přímo.

1.3.3. Metody termické analýzy

Termická analýza zkoumá měnící se vlastnosti vzorku v závislosti na teplotě. Na základě sledované vlastnosti se rozlišují různé metody termické analýzy [21]. Mezi metody termické analýzy používané ke studiu krystalizace skel patří především termomechanická analýza (TMA), diferenciální termická analýza (DTA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), případně termoelektrometrie.

Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) se zabývá měřením mechanických vlastností vzorku při jeho definovaném ohřevu nebo chlazení. Měří se deformace vzorku, jež je zatížen konstantním mechanickým napětím. Podle způsobu namáhání vzorku lze rozlišit několik metod termomechanického měření: deformace vzorku tlakem, průnikem, tahem a ohybem [21].

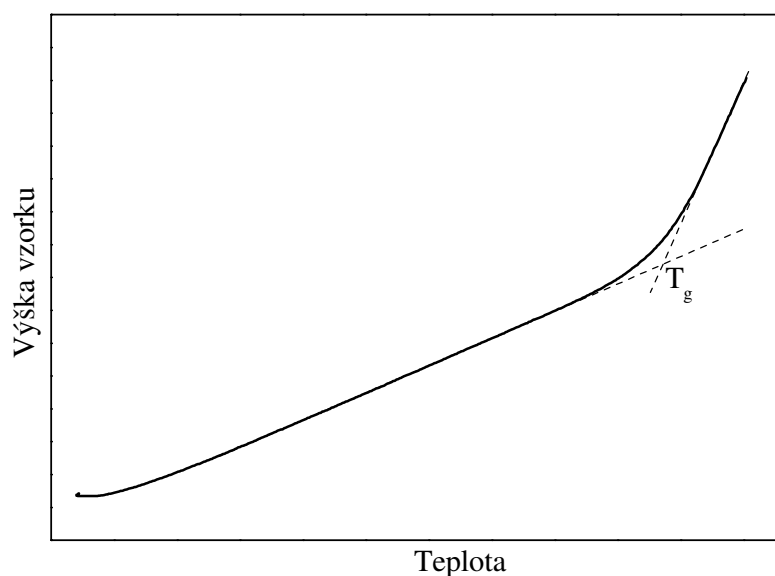
Deformace vzorku je zaznamenávána pomocí změny výšky (délky) vzorku, na jejímž základě lze určit některé vlastnosti skel jako jsou délková roztažnost, teplota skelného přechodu, viskozita podchlazené taveniny, teplota krystalizace nebo teplota tání.

Měření délkové roztažnosti skel

TMA využívá sledování výšky vzorku h v závislosti na změně teploty T . Vlivem teplotní roztažnosti vzorku dochází s rostoucí teplotou ke zvětšování výšky vzorku. Ze zaznamenané TMA křivky (Obr. 1.5) lze pak určit koeficient teplotní délkové roztažnosti. Koeficient teplotní roztažnosti α se vypočte dle rovnice (1) [24]:

$$\alpha = \frac{1}{h_0} \left(\frac{dh}{dT} \right) \quad (1)$$

Kde h_0 je výška vzorku na počátku měření.



Obr. 1.5 Teplotní roztažnost vzorku skla

Na TMA křivce skelných materiálů je patrný zlom, který odpovídá výrazné změně koeficientu délkové roztažnosti. Tento jev je charakterizován teplotou skelného přechodu (T_g), kdy dochází k přechodu skelného materiálu do stavu podchlazené taveniny. V oblasti nad T_g je velmi obtížné přesně vyhodnotit roztažnost materiálu, jelikož zde dochází vlivem snižující se viskozity k tečení vzorku.

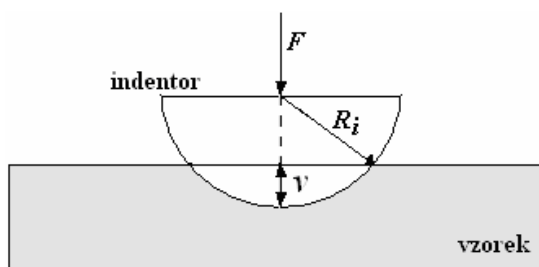
Měření viskozit v oblasti podchlazené taveniny

Jak bylo výše zmíněno, nad T_g materiál přechází do stavu podchlazené taveniny a jeho viskozita klesne pod hodnotu 10^{12} Pa.s. Vlivem jeho snižující se viskozity s rostoucí teplotou dochází k roztékání vzorku, což se projeví výrazným poklesem jeho výšky. Sledováním tohoto procesu lze měřit viskozitu materiálů v oblasti podchlazené taveniny.

TMA se používá k měření viskozit v rozmezí 10^4 až 10^{13} Pa.s [25]. Mezi metody používané ke studiu viskozitního chování podchlazených tavenin patří metoda penetrační viskozimetrie a transversálního toku.

Penetrační metoda je založena na vtisku indentoru do vzorku. Na indentor je působeno konstantní silou. Měření se provádí za izotermních podmínek a měří se závislost hloubky vtisku indentoru na čase. Jako indentory jsou používána jednoduchá tělíska, jako koule, válec, hranol či kužel. Experimentální uspořádání pro penetraci polokulovým indentorem je ukázáno

na obrázku 1.6. Na indentor o poloměru R_i je působeno konstantní silou F . Indentor je vtlačován do vzorku a měří se hloubka penetrace v . Metoda je vhodná pro měření viskozit v rozmezí 10^9 až 10^{13} Pa.s.

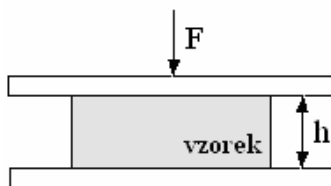


Obr. 1.6 Penetrace polokulovým indentorem

Na základě kontaktu dvou elastických koulí byl za podmínek nestlačitelnosti obou koulí, nekonečné pevnosti jedné z koulí (indentoru) a řízení toku Newtonovým zákonem, odvozen vztah pro výpočet viskozity při penetraci polokulovým indentorem [26]:

$$\eta = \frac{9}{32\sqrt{2R_i}} \frac{F \cdot t}{v^{3/2}} \quad (2)$$

Další vhodnou metodou k měření viskozit pochlazených tavenin je metoda transversálního toku, která se používá k měření viskozit v rozmezí 10^4 až 10^9 Pa.s. Vzorek je umístěn mezi dvě rovnoběžné destičky a měří se změna výšky vzorku v závislosti na čase. Na vzorek je během měření působeno konstantní silou. Převážně jsou používány vzorky ve tvaru válce, jejichž průměr je několikrát větší než jejich výška [27,28]. Experimentální uspořádání je ukázáno na obrázku 1.7.

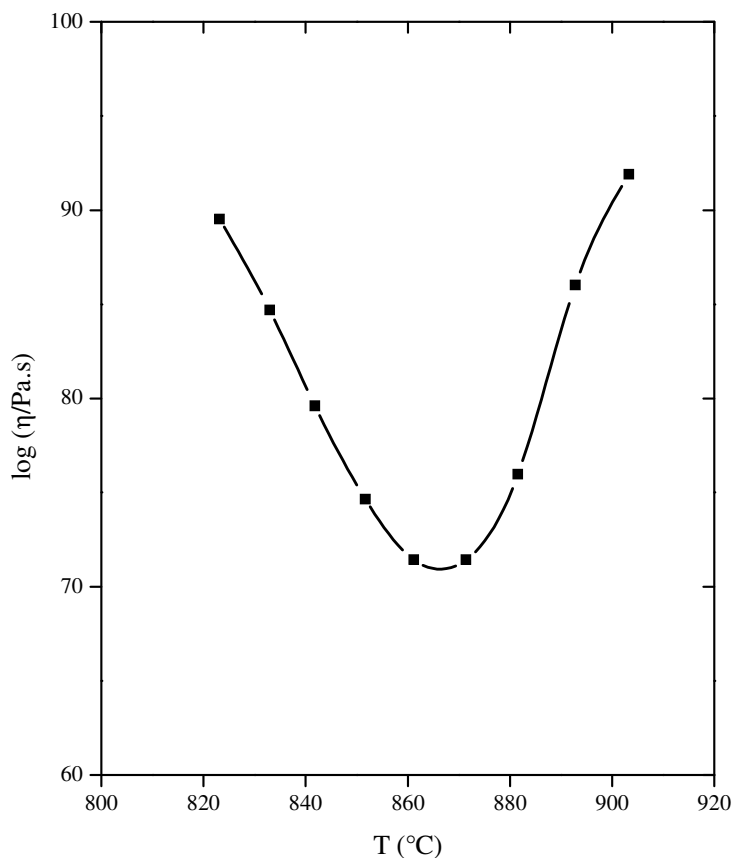


Obr. 1.7 Měření viskozity metou transversálního toku

Vzorek výšky h a objemu V je stlačován rychlostí dh/dt působením konstantní síly F . Viskozita se vypočte z průběhu TMA křivky dle vztahu:

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

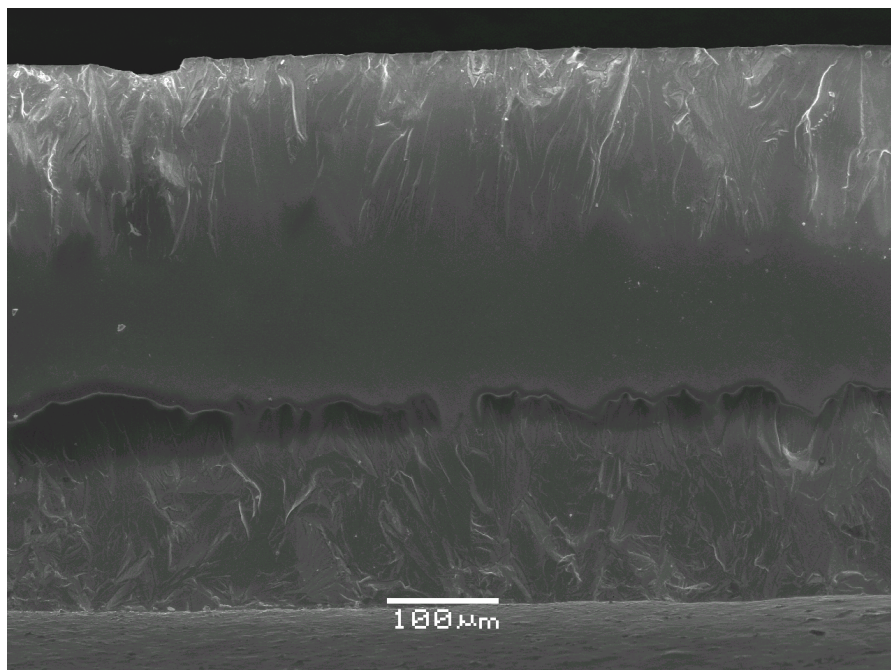
Viskozita podchlazené taveniny klesá s rostoucí teplotou až do teploty krystalizace, kdy vlivem tvorby krystalů viskozita zdánlivě vzrůstá (Obr. 1.8) [27]. Viskozitní měření pomocí TMA lze tedy využít také ke studiu krystalizace v podchlazených taveninách.



Obr. 1.8 Závislost viskozity skelného materiálu na teplotě během krystalizace [27]

Sledování krystalizace

Studium krystalizace pomocí TMA je založeno na viskozitním chování sklotvorných podchlazených tavenin. Během neizotermního měření se sleduje změna výšky vzorku v závislosti na teplotě (Obr. 1.10). S rostoucí teplotou klesá viskozita materiálu, a tím dochází k roztékání vzorku spojenému s poklesem jeho výšky. Viskozita klesá až do teploty T_c , kdy se v podchlazené tavenině začnou vytvářet krystaly (Obr. 1.9). Krystalizace vzorku způsobí zdánlivý vzrůst viskozity, vlivem tvorby a růstu krystalů dojde k zastavení roztékání vzorku a tím i zastavení poklesu jeho výšky.



Obr. 1.9 SEM záznam průřezu vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,7}$ po krystalizaci na TMA

Termická analýza spojená se změnou tepelných vlastností látek

Termická analýza umožňuje identifikovat chemické fáze a jejich směsi na základě posloupnosti a charakteru pozorovaných změn během řízeného teplotního programu [29]. Během ohřevu vzorku dochází k fyzikálním, případně chemickým změnám doprovázeným tepelnou odezvou, tato energetická změna se projeví změnou teploty vzorku [21].

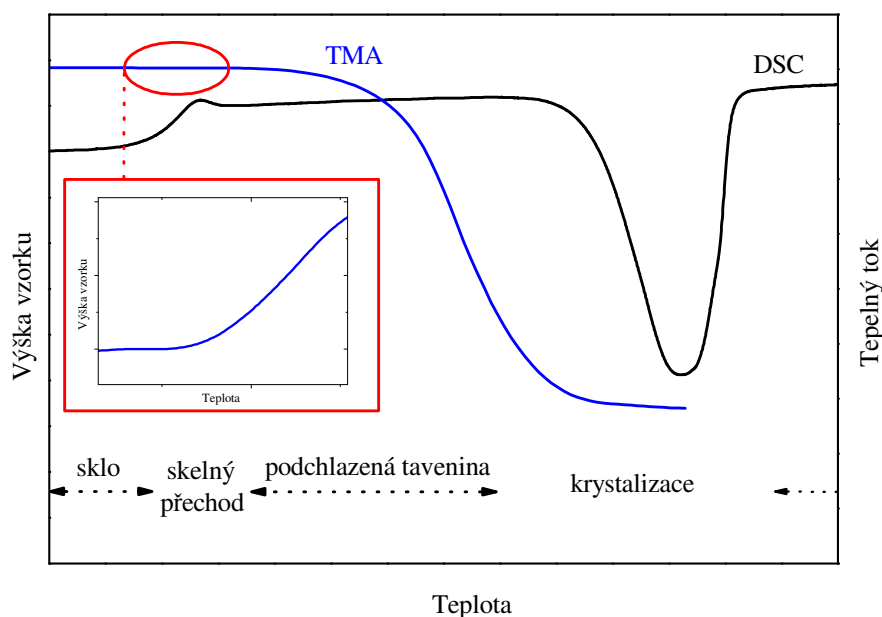
Nejvýznamnějšími metodami termické analýzy spojenými se změnou tepelných vlastností látek je diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). U obou metod je experimentální uspořádání podobné. Během definovaného ohřevu je sledován měřený vzorek a vzorek referenční. Referenční vzorek je volen tak, aby v teplotním intervalu, kdy dochází k tepelně zabarvenému ději u měřeného vzorku, byl inertní (nedocházelo u něj k tepelně zabarvenému ději) [20,21,29]. Metoda DTA se výhradně používá při neizotermních měřeních, zatímco u DSC je možné provádět měření jak za neizotermních podmínek, tak za izotermních.

U metody DTA jsou oba vzorky zahřívány stejně a je zaznamenáván rozdíl teplot mezi nimi. K detekci teploty se používá pouze dvou termočlánků, což vede k menší přesnosti, než je tomu v případě DSC. Výsledným záznamem je DTA křivka závislosti rozdílu teplot referenčního a měřeného vzorku na čase nebo teplotě.

Ke studiu krystalizace v podchlazených taveninách se velmi často využívá metody DSC. Na základě detekce kalorimetrického signálu lze rozlišit dva typy DSC metody, a to tepelně vodivostní a kompenzační DSC.

Tepelně vodivostní metoda je obdobou metody DTA. Měří se rozdíl teplot mezi referenčním a měřeným vzorkem v závislosti na teplotě vzorku. Na rozdíl od DTA je teplota obou vzorků snímána termočláňkovými bateriemi, které jsou buď mezi oběma vzorky, nebo okolo nich a změna teploty je pak konvertována a zaznamenávána jako tepelný tok.

Princip kompenzační DSC spočívá v udržování nulového rozdílu teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem během jejich definovaného ohřevu. Během měření je sledován tepelný tok (elektrický příkon), který je potřebný k dohřevu měřeného nebo referenčního vzorku podle toho, zda ve vzorku probíhá endotermní nebo exotermní děj. Výslednou DSC křivkou je závislost tepelného toku na teplotě, případně na čase [30].



Obr. 1.10 Skelný přechod a krystalizace amorfního vzorku s využitím TMA a DSC

Na obrázku 1.10 je ukázka DSC a TMA křivky během měření krystalizace amorfního materiálu. DSC křivka zaznamenává tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě. Na DSC křivce je patrná oblast skelného přechodu a následná krystalizace vzorku. U TMA křivky je v závislosti na teplotě zaznamenávána výška vzorku. Oblast skelného přechodu není na TMA křivce téměř patrná a vzorek má prakticky konstantní výšku až do teploty, kdy změkne a začne se roztékat, což se projeví výrazným poklesem jeho výšky. Výška vzorku se snižuje až to teploty krystalizace, kdy ve vzorku začnou růst krystaly a snižování výšky se tím zastaví.

1.3.4. Další metody studia krystalizace

Existují další metody, jimiž lze sledovat krystalizační proces. Mezi tyto metody patří například dilatometrie, která využívá změn délkové či objemové roztažnosti v rovnoměrně zahřívaném vzorku. Změna vnitřní struktury látky vede také ke změně mechanických a elektrických vlastností [20]. Ke sledování změny elektrických vlastností se využívá měření elektrické vodivosti nebo odporu vzorku.

1.3.5. Kvantitativní popis kinetiky krystalizace

Znalost parametrů krystalizačního procesu je důležitá pro přípravu a další zpracování skelných materiálů. Ke kvantitativnímu popisu krystalizace se využívá kinetická analýza naměřených dat. Jejím cílem je určení parametrů vhodného matematického modelu a určení aktivační energie probíhajícího děje.

Kinetické modely jsou vyjádřeny tzv. funkcí $f(\alpha)$, která je závislá na stupni přeměny α . Mezi základní modely popisující kinetiku krystalizace patří např. model nezreagovaného jádra, difúzní modely nebo nukleárně růstový model JMA (Johnson–Mehl–Avrami). Mimo těchto modelů byly také navrženy empirické modely, jakým je model reakčního řádu [20,29,31]. Vhodný kinetický model a jeho parametry jsou určovány z tvaru měřených křivek.

Důležitým parametrem krystalizačního procesu je hodnota aktivační energie. Aktivační energii lze určit i bez znalosti kinetického modelu a její výpočet může být odlišný pro izotermní a neizotermní měření. Jednou z nejpoužívanějších metod k určení aktivační energie pro neizotermní podmínky je Kissingerova metoda [32]:

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + konst \quad (3)$$

Kde T_p je maximum krystalizačního píku pro danou rychlost ohřevu q , R je univerzální plynová konstanta (8,314 J/K.mol) a E_a je hodnota aktivační energie krystalizace. Vynesením závislosti $\ln(q/T_p^2)$ na převrácené hodnotě T_p se získá přímka, z jejíž směrnice lze určit aktivační energii. V případě, že tato závislost není lineární, má proces pravděpodobně složitější povahu [31].

2. Experimentální část

Tato práce je zaměřena na studium krystalizace skelného systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$, pro $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ a $0,9$, pomocí termomechanické analýzy (TMA).

2.1. Příprava vzorků

Pro měření krystalizace systému Ge–Sb–S bylo připraveno devět vzorků skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ o obsahu $x(\text{GeS}_2)$ od 0,1 do 0,9.

Vzorky byly připraveny z čistých prvků (Ge, Sb – 99,999%, Aldrich Chemical Company, Inc., S – Aldrich Chemical Company, Inc., třikrát předestilovaná). Prvky byly v daném molárním poměru (uvedeno v tabulce I) naváženy do křemenné ampule. Celková navážka byla cca 12 g. Po navážení byla ampule evakuována (10^{-3} Pa) a zatavena. Následně byla ampule vložena do laboratorní syntézní pece s horizontálním kýváním, kde byl vzorek taven při teplotě 950 °C po dobu 20 hodin. Po syntéze byla tavenina chlazená ve směsi vody s ledem.

Tabulka I

Složení připravovaných skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

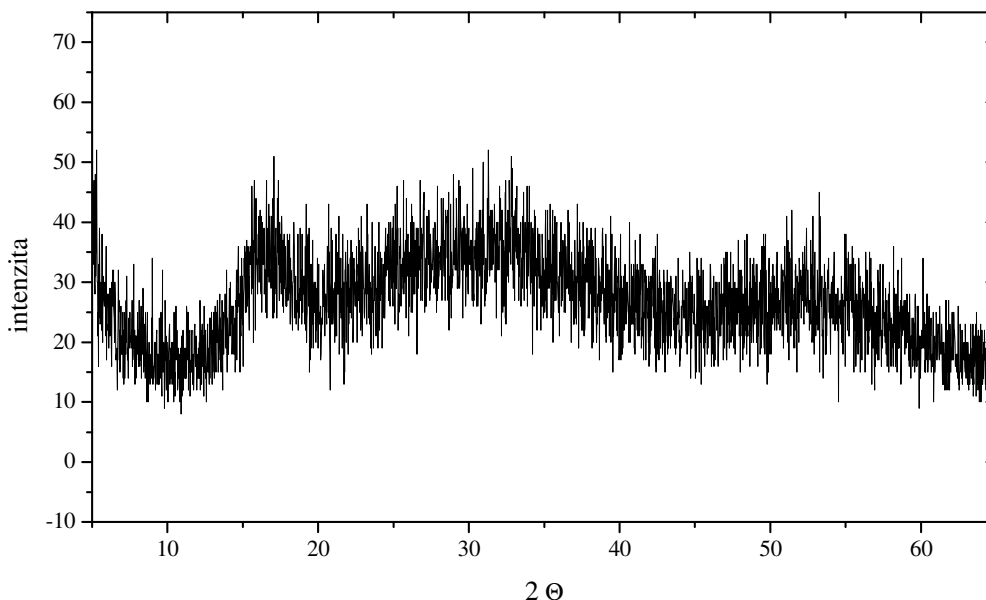
| x | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ge (at. %) | 2,08 | 4,35 | 6,82 | 9,52 | 12,50 | 15,79 | 19,44 | 23,53 | 28,13 |
| Sb (at. %) | 37,50 | 34,78 | 31,82 | 28,57 | 25,00 | 21,05 | 16,67 | 11,76 | 6,25 |
| S (at. %) | 60,42 | 60,87 | 61,36 | 61,90 | 62,50 | 63,16 | 63,89 | 64,71 | 65,63 |

Řezáním a broušením byly následně připraveny vzorky ve formě planparalelních destiček o rozměrech 3 x 3 x cca 1 mm. Tyto vzorky byly následně leštěny na optickou kvalitu a výšku 1 mm. Průměrná hmotnost vzorků byla cca 24 mg.

Nekrystalický charakter připravených vzorků byl zkoumán pomocí rentgenové difrakce (XRD).

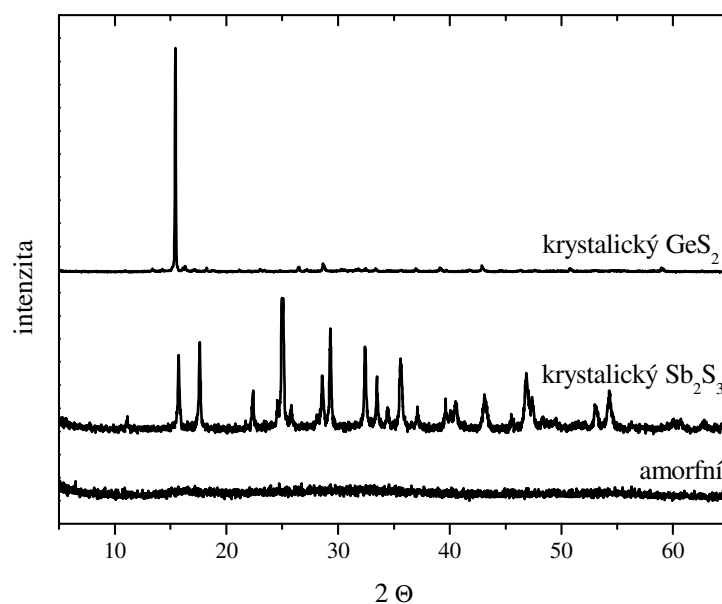
2.2. Rentgenová difrakční analýza

K rentgenové analýze (XRD) byl použit difraktometr Bruker D8. XRD metoda byla použita k ověření amorfности připravených vzorků a následně také k charakterizaci krystalické fáze po krystalizaci na TMA. XRD záznam amorfního vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ je ukázán na obrázku 2.1.



Obr. 2.1 XRD záznam připraveného vzorku skla $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

XRD ukázalo, že při obsahu GeS_2 ve vzorcích $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ od 0,1 do 0,4 prokazatelně krystalizuje Sb_2S_3 s mřížkovými parametry $a = 11,314 \text{ \AA}$, $b = 11,837 \text{ \AA}$ a $c = 3,234 \text{ \AA}$, tyto parametry jsou srovnatelné s literaturou [33]. U vyšších složení s obsahem GeS_2 nad 0,7 dochází ke krystalizaci GeS_2 . GeS_2 může krystalizovat ve dvou formách. První formou je $\alpha\text{-GeS}_2$ s mřížkovými parametry $a = 6,72 \text{ \AA}$, $b = 16,101 \text{ \AA}$ a $c = 11,436 \text{ \AA}$ [34]. Druhou formou je $\beta\text{-GeS}_2$ s mřížkovými konstantami $a = 6,875 \text{ \AA}$, $b = 22,55 \text{ \AA}$ a $c = 6,809 \text{ \AA}$ [35]. Naše měření prokázala přítomnost pouze $\alpha\text{-GeS}_2$. Na obrázku 2.2 jsou ukázány difraktogramy amorfního vzorku, vzorku po krystalizaci Sb_2S_3 a vzorku po krystalizaci GeS_2 .



Obr. 2.2 XRD záznam amorfního vzorku, vzorku po krystalizaci Sb_2S_3 a GeS_2

Problematické bylo určení krystalické fáze u složení o obsahu GeS_2 od 0,5 do 0,7. XRD měření ukázalo, že tyto vzorky jsou amorfní. Proto k jejich charakterizaci byla použita metoda optické mikroskopie, která prokázala, že se ve vzorcích ve skutečnosti nachází krystalická fáze.

2.3. Mikroskopické metody

K charakterizaci vzorků po krystalizaci na TMA byly použity metoda optické mikroskopie a metoda skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Ke sledování vzorků pomocí optické mikroskopie byl použit optický mikroskop OLYMPUS BX 60. Vzorky byly snímány v režimu odraženého světla a záznam byl pořízen digitální kamerou.

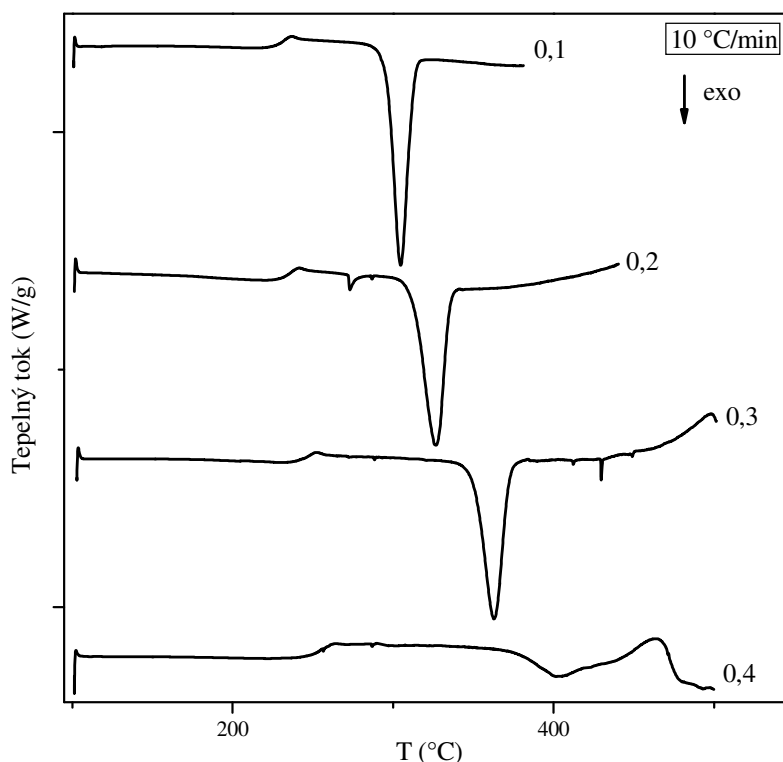
Další mikroskopickou metodou použitou ke studiu krystalické fáze ve vzorcích byla SEM. Byl použit skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV. Vzorky byly snímány v režimu sekundárně odražených elektronů. Velikost urychlovacího napětí byla 20 kV.

2.4. Diferenciální skenovací kalorimetrie

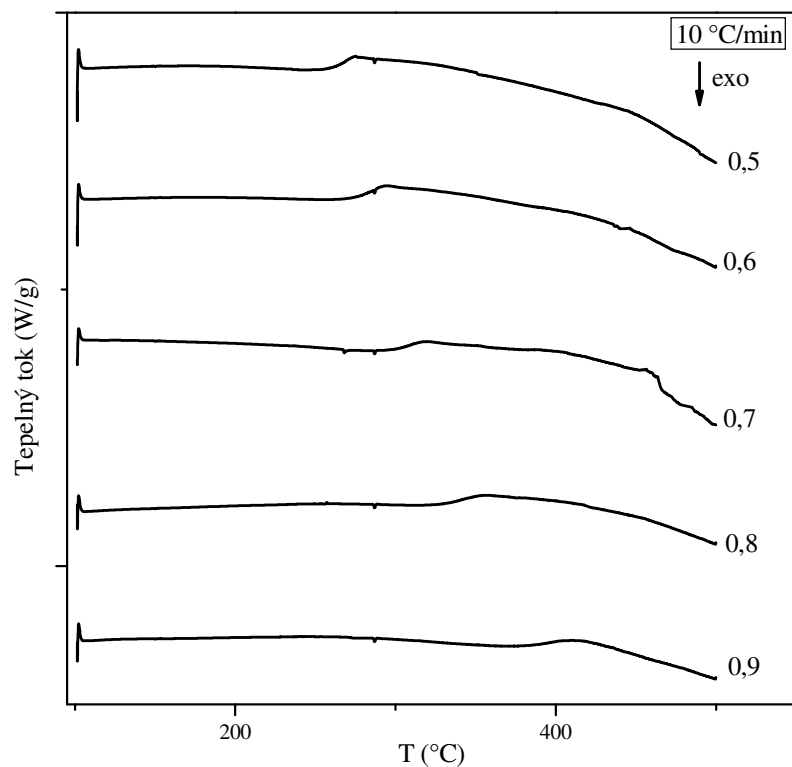
DSC měření byla provedena na přístroji Pyris1 s Intercoolem 2P firmy Perkin–Elmer. Přístroj byl kalibrován na teplotu tání čistých kovů (Hg, Ga, In, Sn, Pb, Zn). Změna entalpie byla kalibrována pomocí tepla tání In. Při kalibracích byla použita rychlost ohřevu 10 °C/min.

Vzorky skla $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro DSC měření byly ve formě prášku o velikosti částic 125 – 250 μm . Vzorky byly umístěny ve standardních hliníkových kelímcích ($p < 0,2 \text{ MPa}$, $T < 600 \text{ °C}$) uzavřených studeným svárem. Průměrná navážka byla cca 11,5 mg. Jako reference byl použit prázdný hliníkový kelímeček. Vzorky byly proměřeny za neizotermních podmínek při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Z naměřených DSC křivek (Obr. 2.3 a 2.4) byly vyhodnoceny teploty skelného přechodu T_g (tabulka II). Dále byl na DSC křivkách pro složení $x(\text{GeS}_2) = 0,1 - 0,3$ nalezen výrazný exotermní pík, který odpovídá krystalizaci Sb_2S_3 ve skelné matrici. Pro složení o vyšším obsahu GeS_2 však žádný exotermní pík nebyl detekován, přestože vzorky po měření obsahovaly krystalickou fázi. V těchto případech se ukázalo, že metoda DSC není vhodná pro sledování krystalizace v těchto materiálech a je třeba použít jiných metod.



Obr. 2.3 DSC křivky vzorků skla $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro $x = 0,1$ až $0,4$, při rychlosti ohřevu 10 °C/min



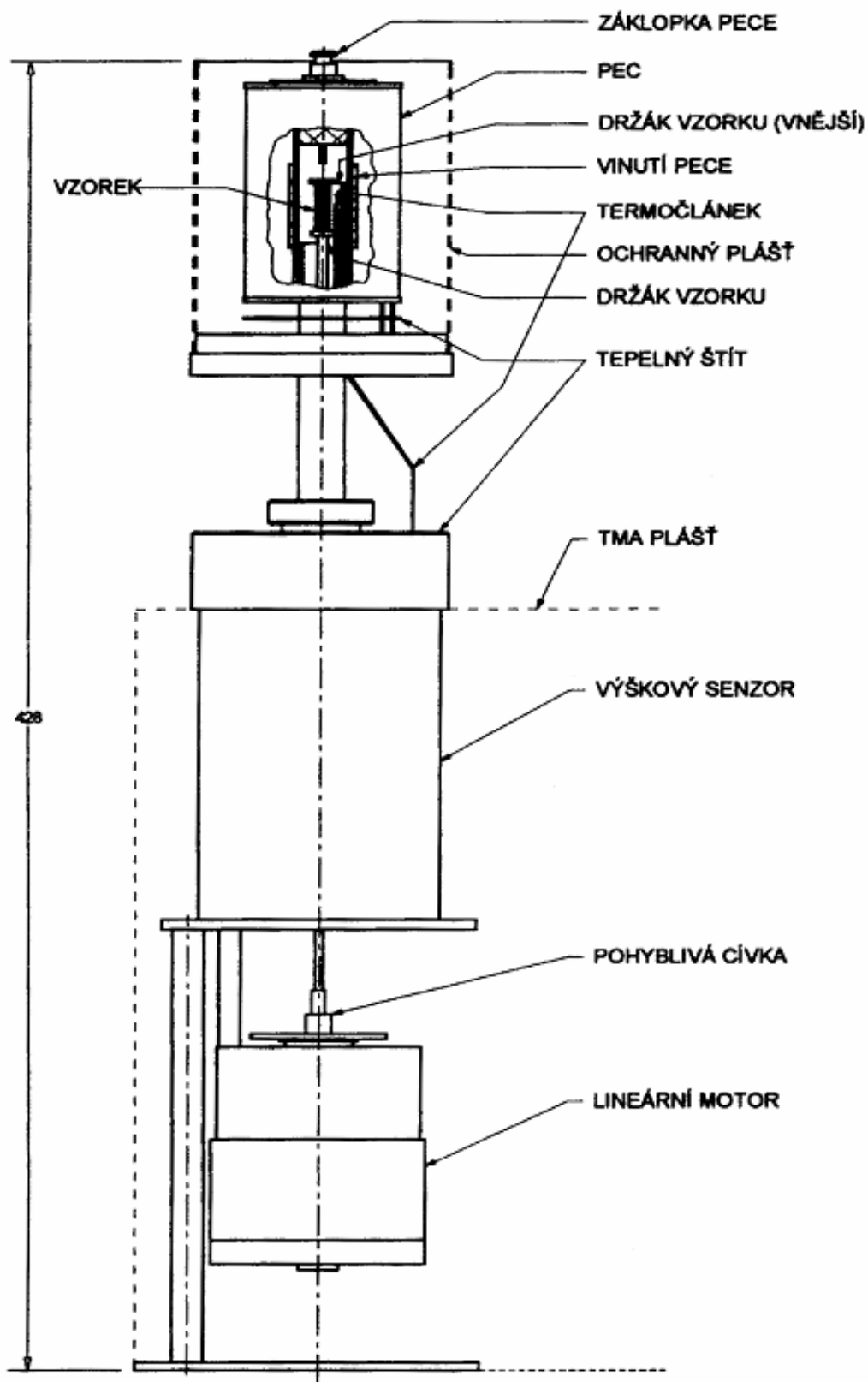
Obr. 2.4 DSC křivky vzorků skla $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro $x = 0,5$ až $0,9$, při rychlosti ohřevu 10 °C/min

Tabulka II

Teploty skelného přechodu skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ z DSC měření při rychlosti ohřevu 10 °C/min

| x | m (mg) | T _g (°C) |
|-----|--------|---------------------|
| 0,1 | 12,53 | 227 |
| 0,2 | 11,82 | 234 |
| 0,3 | 11,30 | 243 |
| 0,4 | 11,26 | 254 |
| 0,5 | 11,60 | 266 |
| 0,6 | 11,95 | 283 |
| 0,7 | 12,61 | 306 |
| 0,8 | 11,13 | 340 |
| 0,9 | 11,85 | 396 |

2.5. Termomechanická analýza



Obr. 2.5 Schéma termomechanického analyzátoru TMA CX03R.

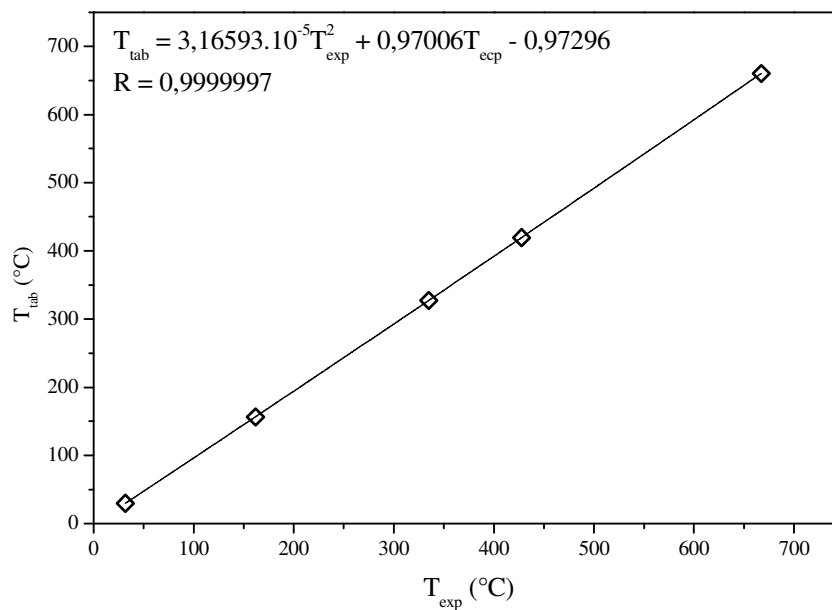
Měření krystalizace vzorků bylo provedeno na termomechanickém analyzátoru TMA CX03R firmy R.M.I. (Obr. 2.5). Velikost síly působící na vzorek je kalibrována na hmotnostní standard. Měřená výška vzorku je kalibrována pomocí dvou výškových standardů.

Technické parametry termomechanického analyzátoru TMA CX03R jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III
Technické parametry přístroje TMA CX03R

| | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Termočlánek: | typ K |
| Teplotní rozsah pece: | -60 až 800°C |
| Rychlost ohřevu vzorku: | 0,1 až 20 °C/min |
| Rychlost chlazení vzorku: | až 20 °C/min |
| Přesnost regulace teploty: | lepší než +/- 2 °C |
| Přesnost měření teploty vzorku: | lepší než +/- 2 °C |
| Maximální průměr vzorku: | 6 mm |
| Maximální výška vzorku: | 16mm |
| Pracovní rozsah snímače výšky vzorku: | 0 až 20 mm |
| Rozsah změny výšky vzorku: | 0 až +/- 2,5 mm |
| Citlivost snímače výšky vzorku: | 0,01 µm |
| Linearita snímače výšky: | lepší než +/- 0,1 % |
| Šum snímače výšky: | +/- 0,02 µm |
| Teplotní drift základní linie: | lepší než +/- 0,002 µm/°C |
| Časový drift základní linie: | lepší než +/- 0,2 µm/den |
| Rozsah síly vkládané na vzorek: | 0 až 1000 mN |
| Přesnost zadané síly: | +/- 1 % |

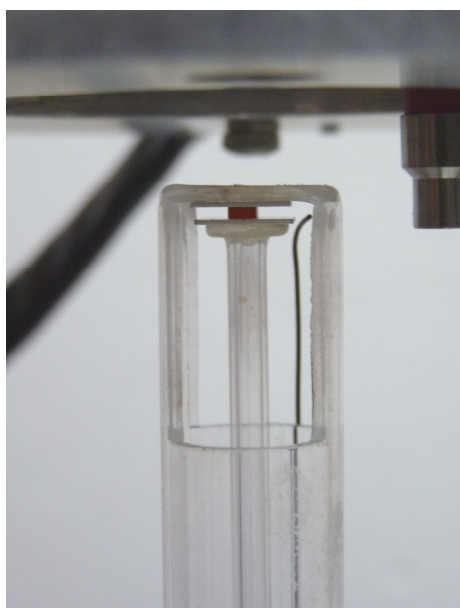
Důležitou měřenou veličinou je teplota. Pro její stanovení byl použit termočlánek typu K. Měřená teplota byla stanovena z kalibrační křivky sestavené pomocí teplot tání čistých kovů (Ga, In, Pb, Zn, Al). Kalibrační křivka je uvedena na obrázku 2.6, kde T_{exp} je naměřená teplota tání a T_{tab} je tabelovaná teplota tání. Kalibrace byla měřena při rychlosti ohřevu 5 °C/min.



Obr. 2.6 Kalibrace teploty pomocí teplot tání čistých kovů při rychlosti ohřevu 5 °C/min

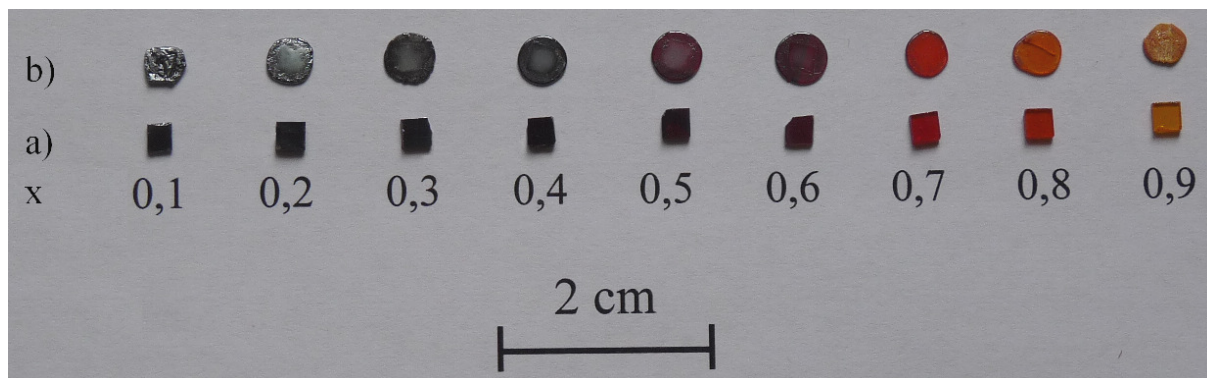
2.6. Postup měření

Připravené a vyleštěné vzorky ve tvaru destiček o rozměrech cca 3 x 3 x 1 mm byly vloženy do TMA mezi dvě korundové destičky a upevněny v držáku vzorku, jak je ukázáno na obrázku 2.7.



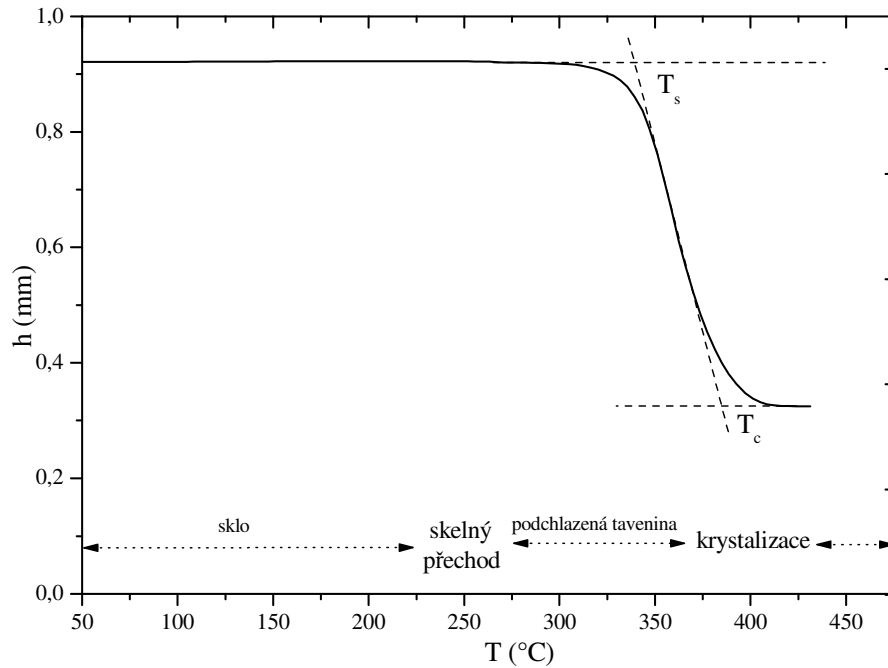
Obr. 2.7 Uchycení vzorku v držáku TMA

Na obrázku 2.8 jsou ukázány vzorky $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro jednotlivá složení před měřením (a) a po měření (b). Na první pohled je patrná změna barvy vzorků se složením v důsledku změny optické šířky zakázaného pásu. S rostoucím obsahem GeS_2 přecházela barva vzorků od černé, přes fialovou do oranžové.



Obr. 2.8 Vzorky $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ před (a) a po (b) měření

Vzorky byly měřeny za neizotermních podmínek, při rychlostech ohřevu 1, 2, 3, 4 a 5 °C/min a za použití přítlačné síly o velikosti 10 mN. Na obrázku 2.9 je znázorněna dilatometrická křivka $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ pro rychlost ohřevu 5 °C/min. Oblast skelného přechodu není na křivce patrná, jelikož nad teplotou skelného přechodu (T_g) dochází k měknutí vzorku a jeho roztékání, což způsobí mnohem výraznější pokles výšky, než je změna výšky u skelného přechodu. Teplota, kdy vzorek začne měknout, se označuje jako T_s a je určena průsečíkem přímek, které prokládají dilatometrickou křivku v oblasti skelné transformace a oblasti propadu. Výška vzorku se snižuje až do teploty krystalizace (T_c), kdy ve vzorku začnou vznikat a růst krystaly a snižování výšky se tím zastaví. Teplota krystalizace je určena průsečíkem přímek prokládajících křivku v oblastech krystalizace a propadu vzorku (Obr. 2.9).



Obr. 2.9 Dilatometrická křivka vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Z teplot krystalizace pro jednotlivé rychlosti ohřevu byla s pomocí Kissingerovy rovnice (3) odhadnuta aktivační energie krystalizace. Graficky byla vynesena závislost $\ln(q/T_c^2)$ na $1/T_c$. Výsledná závislost je přímková a ze směrnice přímky lze určit aktivační energii krystalizace.

Pro lepší názornost byly TMA křivky vyneseny jako závislost normované výšky (h_{norm}) na teplotě. Normovaná výška se vypočte dle vztahu:

$$h_{\text{norm}} = \frac{h - h_x}{h_0 - h_x} \quad (4)$$

Kde h_0 je počáteční výška vzorku, h_x je výška vzorku na konci měření, h je výška vzorku v libovolném čase.

U složení $x = 0,3$ a $0,4$ byl zkoumán vliv přítlačné síly na teplotu krystalizace a velikost propadu vzorku. Byly použity síly o velikostech 2, 10, 20 a 40 mN pro ohřev vzorku rychlostí $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pro lepší názornost vlivu síly na propad vzorku byl definován relativní propad vzorku:

$$\text{rel. propad} = \frac{h - h_0}{h_0} \cdot 100 (\%) \quad (5)$$

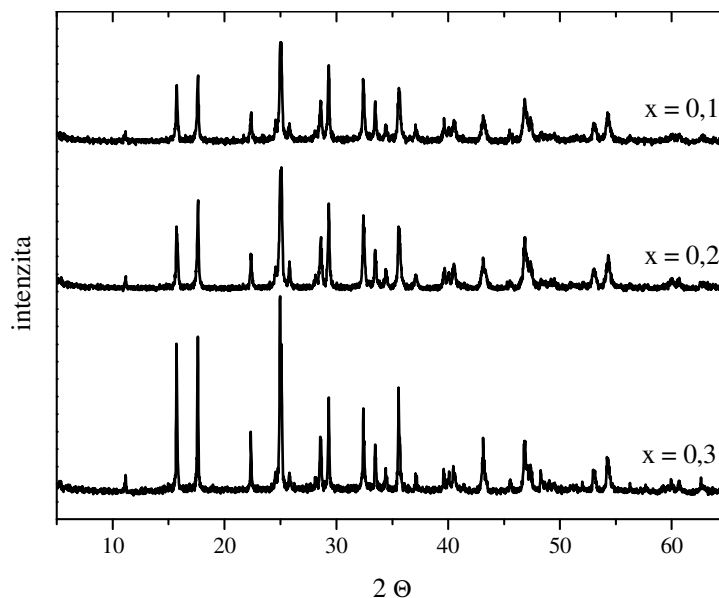
3. Výsledky a diskuze

Tato práce je zaměřena na studium krystalizace skelného systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$). Systém byl sledován při neizotermních podmínkách pomocí termomechanické analýzy. Cílem studia bylo zjištění teploty krystalizace (T_c) pro různé rychlosti ohřevu vzorku a následný výpočet aktivační energie krystalizace (E_a) pro jednotlivá složení. Výsledné hodnoty aktivačních energií budou porovnány s výsledky nalezenými v literatuře.

3.1. Studium krystalické fáze $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

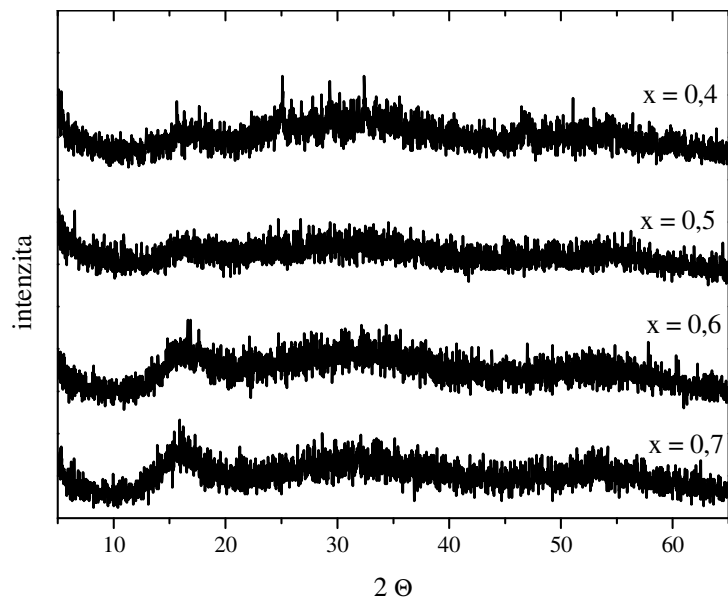
Krystalizace systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ byla studována pomocí metody TMA. Vzhledem k tomu, že se jedná o pseudobinární systém, může docházet ke krystalizaci dvou sloučenin, GeS_2 nebo Sb_2S_3 . Ke studiu vzorků po krystalizaci byly využity metody rentgenové difrakční analýza XRD, optické a elektronové mikroskopie.

XRD měření prokázala, že u vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro x od 0,1 do 0,3 dochází ke krystalizaci orthorombického Sb_2S_3 (Obr. 3.1), což potvrzují i výsledky Švadlák a kol. [8,17] a Málka a kol. [18].



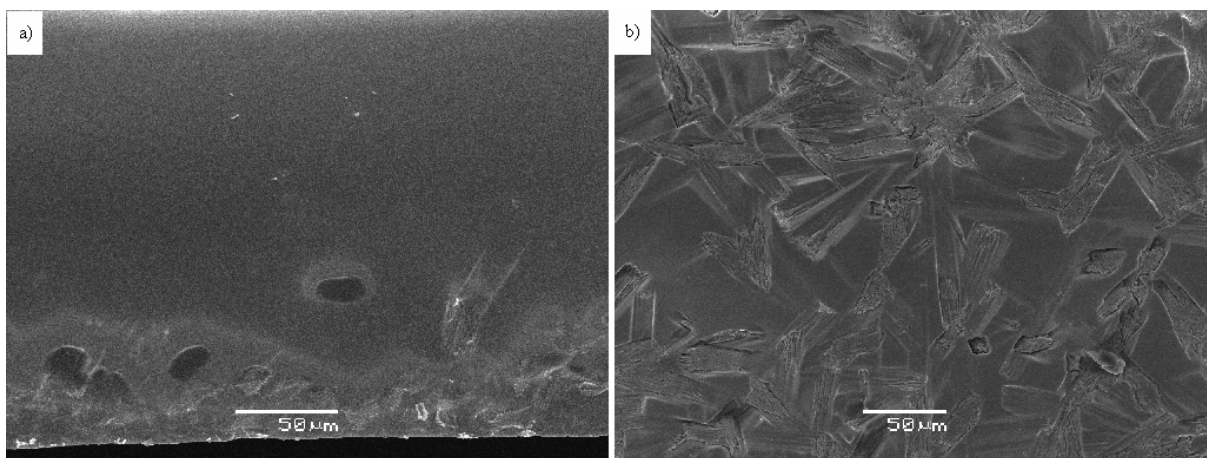
Obr. 3.1 XRD záznam vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ po krystalizaci na TMA

U vzorků s obsahem GeS_2 od 0,4 do 0,7 bylo problematické určit krystalickou fázi s pomocí XRD. U těchto složení nebyla přítomnost krystalické fáze prokázána pomocí XRD difraktogramů, i když u složení $x = 0,4$ byly ještě patrné difrakční linie krystalického Sb_2S_3 .



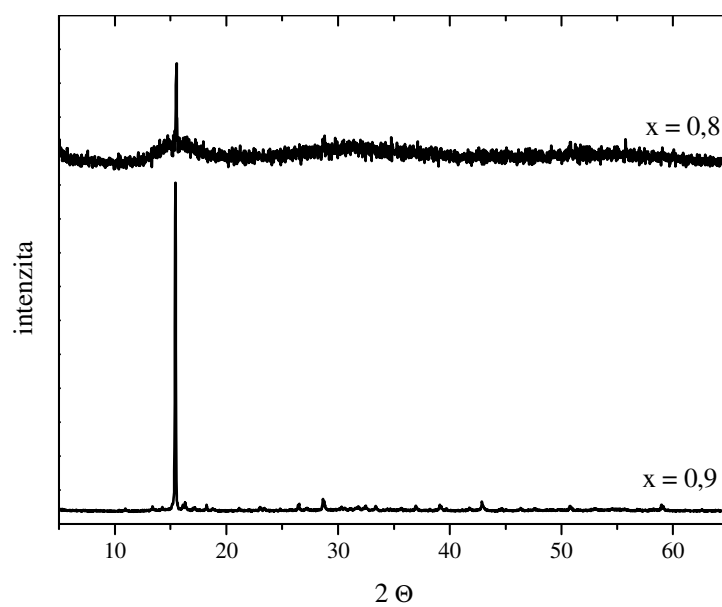
Obr. 3.2 XRD záznam vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ po krystalizaci na TMA

Vzorky byly proto zkoumány pomocí optické a skenovací elektronové (SEM) mikroskopie. Na obrázku 3.3 jsou zobrazeny fotografie ze SEM vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$. Z průřezu vzorku (Obr. 3.3a) je patrné, že ke krystalizaci dochází u povrchu vzorku a jen v malém množství a celkově převládá amorfni charakter vzorku. Toto je pravděpodobně i důvodem nezachycení krystalické fáze pomocí XRD. Obrázek 3.3b ukazuje povrch vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ po krystalizaci na TMA. Švadlák ve své disertační práci [36] uvádí, že u složení pro x od 0,1 do 0,5 dochází ke krystalizaci Sb_2S_3 . U vzorků o obsahu GeS_2 0,6 a 0,7 je vidět v oblasti $2\Theta = 15 - 20^\circ$ náznak tvorby difrakční linie odpovídající krystalizaci GeS_2 .

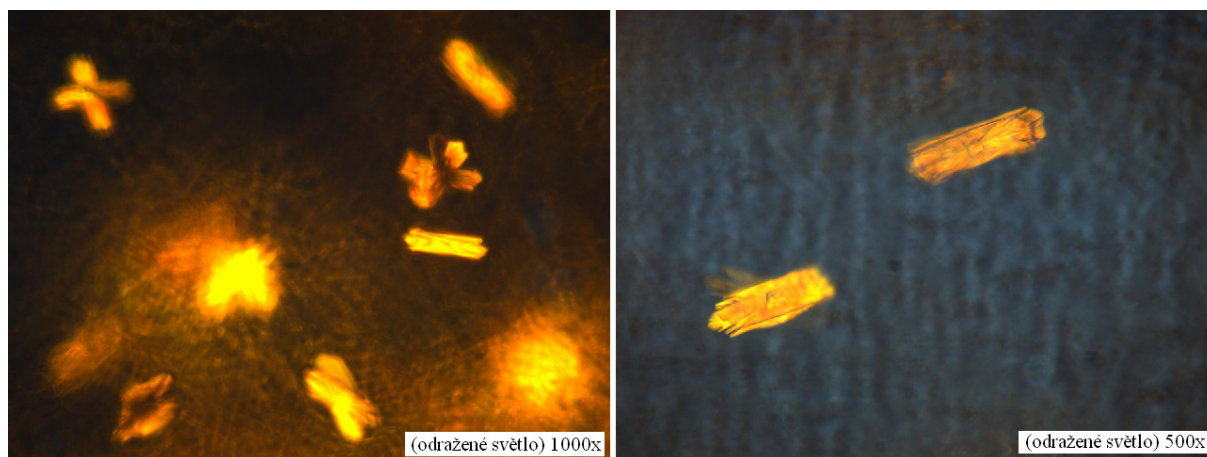


Obr. 3.3 SEM snímky vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ po krystalizaci na TMA

Rentgenová analýza vzorků s vyšším obsahem GeS_2 ($x = 0,8$ a $0,9$) prokázala, že ve vzorcích nedochází ke krystalizaci fáze Sb_2S_3 , ale ke krystalizaci GeS_2 (Obr.3.4). GeS_2 může krystalizovat ve dvou modifikacích, $\alpha\text{-GeS}_2$ a $\beta\text{-GeS}_2$ [37]. Rentgenová měření ovšem prokázala pouze přítomnost $\alpha\text{-GeS}_2$, což potvrdila i optická mikroskopie, s jejíž pomocí byly nalezeny pouze krystaly odpovídající svým tvarem tvaru krystalů $\alpha\text{-GeS}_2$ (Obr. 3.5) [37]. Z obrázku je také patrné, že krystaly se nacházejí těsně pod povrchem vzorku.



Obr. 3.4 XRD záznam vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ po krystalizaci na TMA



Obr. 3.5 Krystaly $\alpha\text{-GeS}_2$ ve vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,2}$ po krystalizaci na TMA

3.2. Krystalizace z podchlazené taveniny

Hlavní náplní této práce bylo sledování krystalizace systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pomocí termomechanické analýzy. Metodou TMA byl zkoumán vliv přítláčných sil na teplotu krystalizace T_c a teplotu měknutí vzorku T_s . Dále byl sledován vliv obsahu GeS_2 ve vzorcích na T_c . Všechna složení byla proměřena při několika rychlostech ohřevu (1 až 5 °C/min) a z určených T_c byla zjištěna aktivační energie krystalizačního procesu s pomocí Kissingerovy metody. Aktivační energie byly následně srovnány s hodnotami nalezenými v literatuře.

3.2.1. Vliv působící síly na teplotu krystalizace

U složení $(\text{GeS}_2)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,7}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ byl zkoumán vliv působící síly na hodnotu T_c . Bylo sledováno neizotermní chování vzorků ve formě leštěných destiček pomocí TMA za použití sil o velikostech 2, 10, 20 a 40 mN. Všechny vzorky byly zahřívány rychlostí ohřevu 5 °C/min.

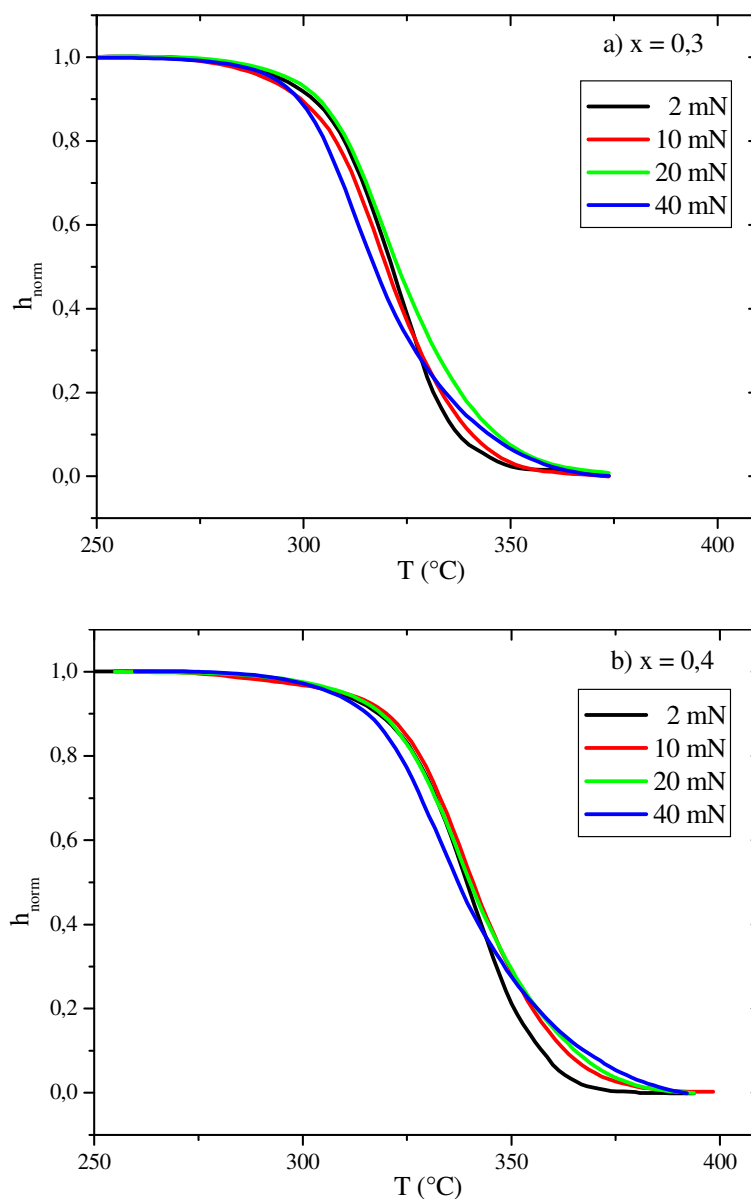
Vzorky byly měřeny v teplotním rozsahu od pokojové teploty do 420 °C pro $x = 0,3$ a do 440 °C pro $x = 0,4$. Z TMA křivek byla určena teplota měknutí T_s a teplota krystalizace T_c . Experimentální hodnoty jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Experimentální hodnoty vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ při použití různých působících sil a rychlosti ohřevu 5 °C/min

| F (mN) | x = 0,3 | | | x = 0,4 | | |
|--------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | T_s (°C) | T_c (°C) | rel. propad (%) | T_s (°C) | T_c (°C) | rel. propad (%) |
| 2 | 304,8 | 338,6 | 37,5 | 321,5 | 357,7 | 40,3 |
| 10 | 301,9 | 338,1 | 61,7 | 321,7 | 360,8 | 58,8 |
| 20 | 303,2 | 342,6 | 67,5 | 318,2 | 361,8 | 65,8 |
| 40 | 298 | 336,1 | 80,5 | 314,9 | 360,7 | 78,8 |
| průměr | $302 \pm 2,5$ | $338,9 \pm 2,4$ | – | $319,1 \pm 2,8$ | $360,3 \pm 1,5$ | – |

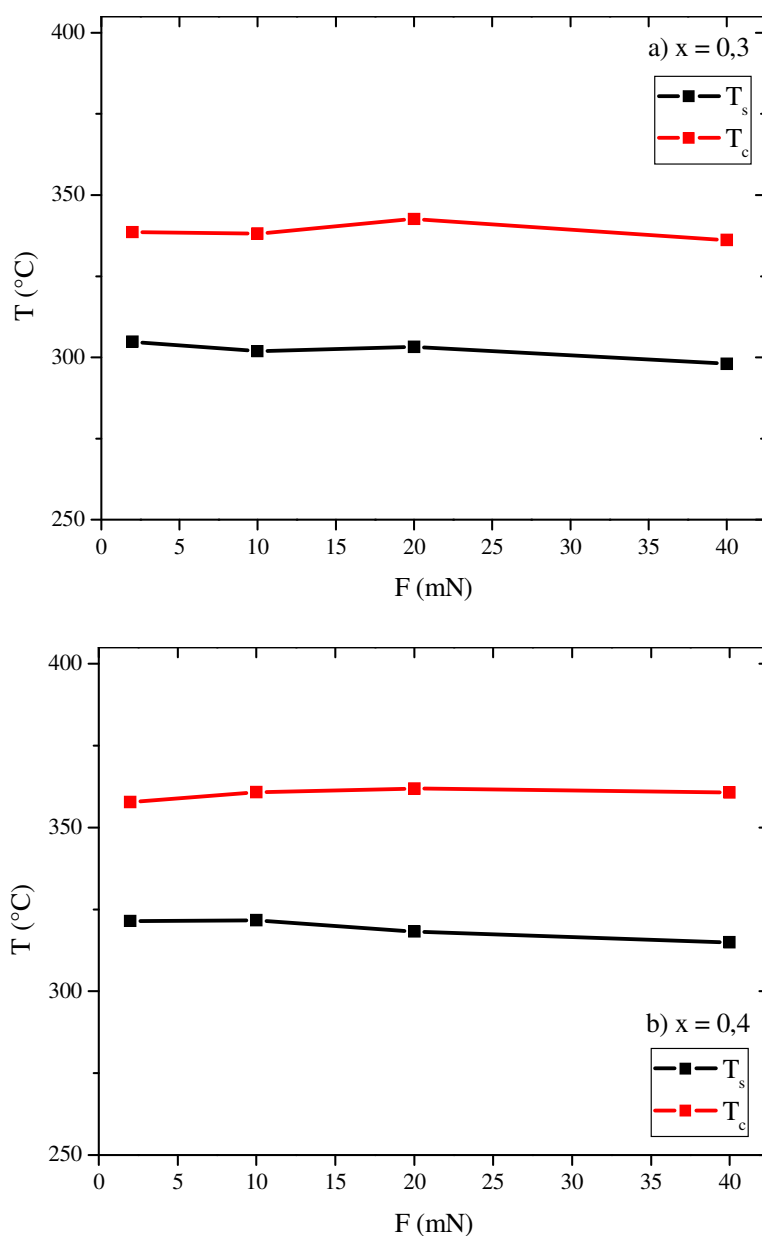
Naměřené TMA křivky jsou zobrazeny na obrázku 3.6. Byla vynesena teplotní závislost normované výšky, která je definována vztahem (4) jako podíl $(h-h_x)/(h_0-h_x)$.



Obr. 3.6 TMA křivky normované výšky vzorku $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ pro složení $x = 0,3$ (a); $x = 0,4$ (b) při různých velikostech působící síly pro rychlost ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

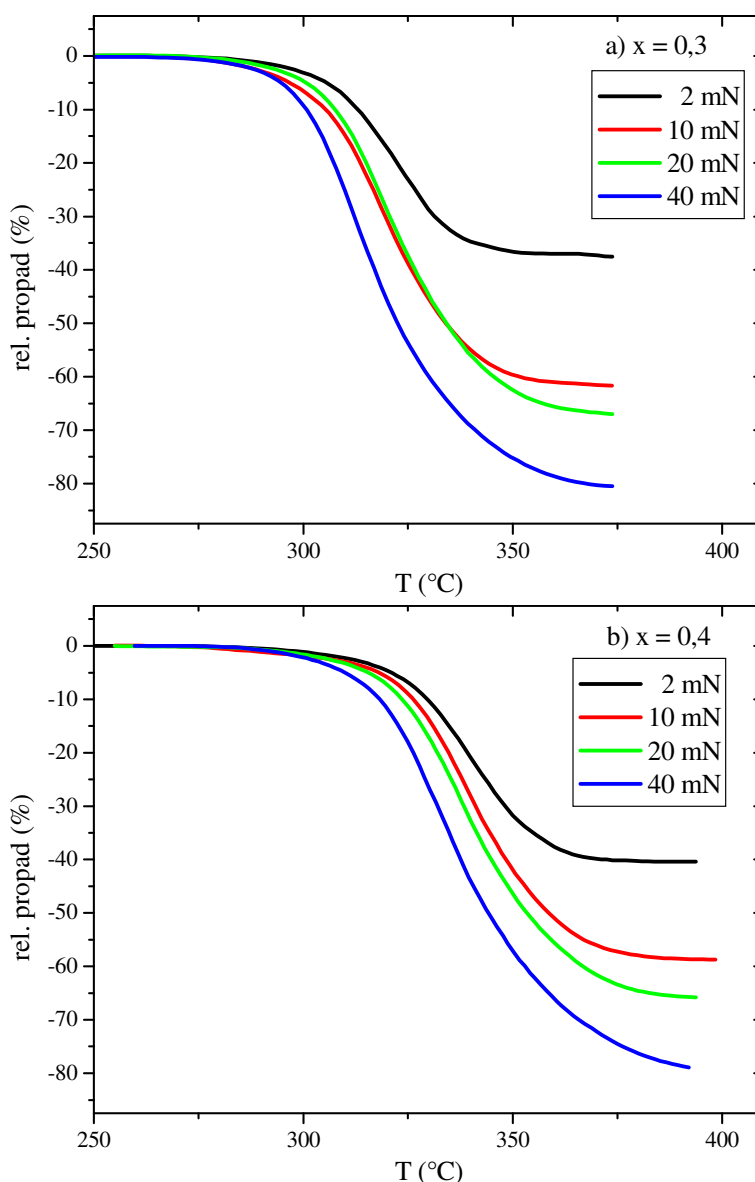
Pro lepší názornost závislosti teplot T_c a T_s na velikosti použité síly byly obě teploty graficky vyneseny v závislosti na použité síle pro obě složení (Obr. 3.7). Z tabulky IV a obrázku 3.7 je patrné, že změna použitých sil v rozmezí 2 až 40 mN nemá prakticky vliv na hodnotu T_s nebo T_c . K podobným závěrům došli ve svých pracích Chan [38] a Myung [39]. Oba autoři studovali vliv přiloženého napětí na vzorek skla na teplotu počátku a konce viskózního toku, v našem případě jsou tyto teploty označeny jako T_s a T_c . Oba autoři dospěli

k závěru, že hodnoty T_s a T_c klesají s rostoucím přiloženým napětím. Chan při svých měřeních používal přiložené napětí v rozmezí 0,8 až 318,5 kPa a Myung v rozmezí 9,25 až 36,98 kPa. Přepočtem sil použitých při našich měřeních bychom dostali rozmezí přiloženého napětí od 0,2 do 4,4 kPa. Je patrné, že ve srovnání s pracemi Chana [38] a Myunga [39] se pohybujeme v mnohem menších hodnotách a rozpětí přitlačných sil, proto vliv na měřené teploty byl minimální.



Obr. 3.7 Hodnoty T_s a T_c v závislosti na použité síle pro složení $x = 0,3$ (a) a $x = 0,4$ (b) pro rychlost ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Změna použité síly má výrazný vliv na velikost propadu vzorku (Obr. 3.8). Propad vzorku byl vynesena graficky jako trplotní závislost relativního propadu definovaného pomocí vztahu (5) jako podíl $(h-h_0)/h_0$. Propad vzorku byl tím větší, čím vyšší síla byla použita. U obou složení se relativní propad vzorku pohyboval od cca 40 % pro nejnižší sílu do cca 80 % pro sílu nejvyšší. Vzorek se roztékal rovnoměrně a po měření měl kruhový tvar. Při použití malé přítláčné síly (2 mN) měl vzorek po měření průměr cca 4 mm z původního rozměru 3 x 3 mm. Použitím vyšších sil (40 mN) se ovšem vzorek roztekl více až do průměru cca 6,5 mm. Použitím vyšších sil by docházelo k většímu roztékání vzorku, vzorek by mohl přetéct přes okraj držáku a tím poškodit přístroj, proto vyšší síly než 40 mN nebyly použity.



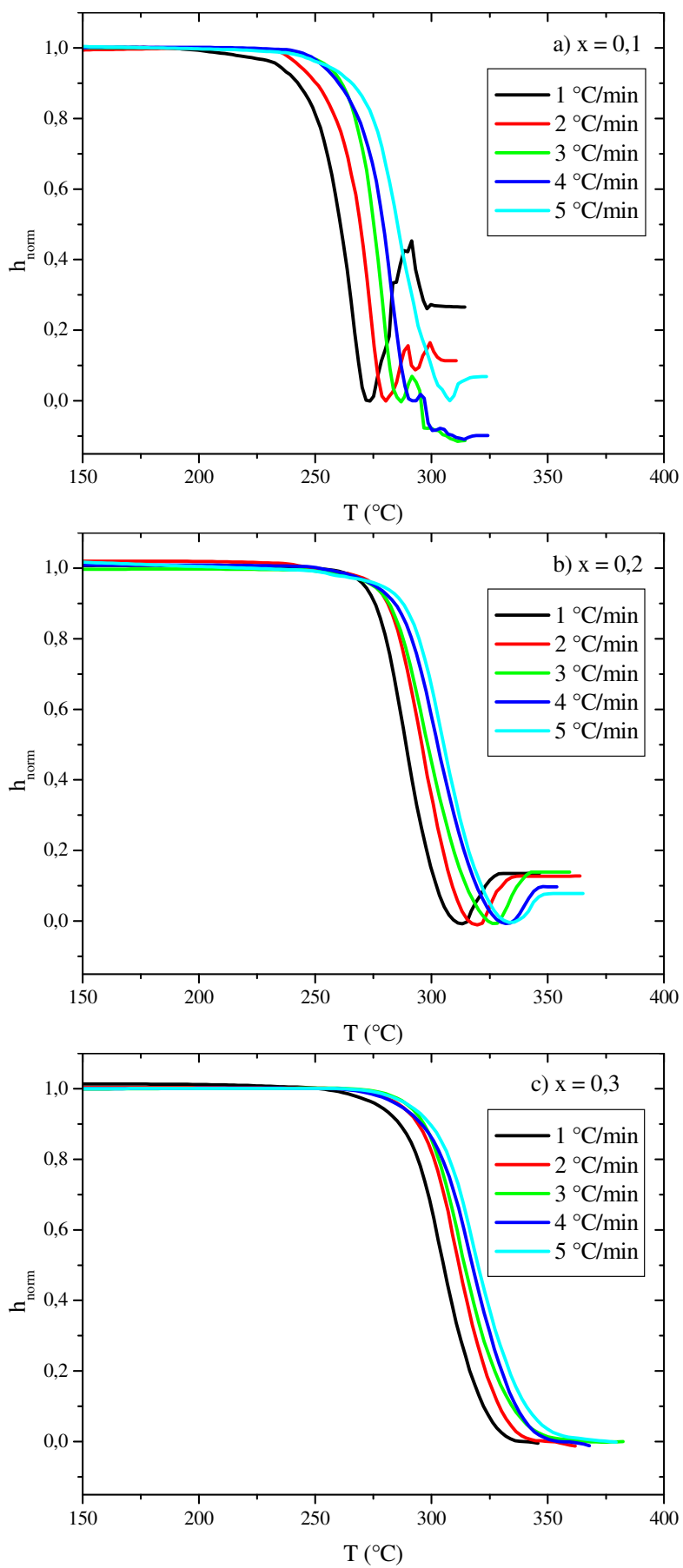
Obr. 3.8 TMA křivky relativního propadu výšky vzorku $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ pro složení $x = 0,3(a)$ a $x = 0,4 (b)$ při různých velikostech působící síly pro rychlost ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C/min}$

3.2.2. Vliv složení na teplotu krystalizace

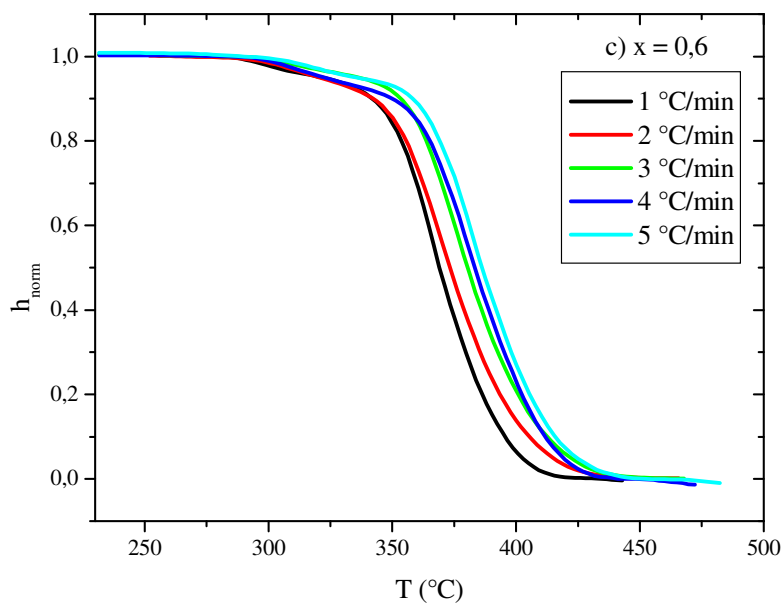
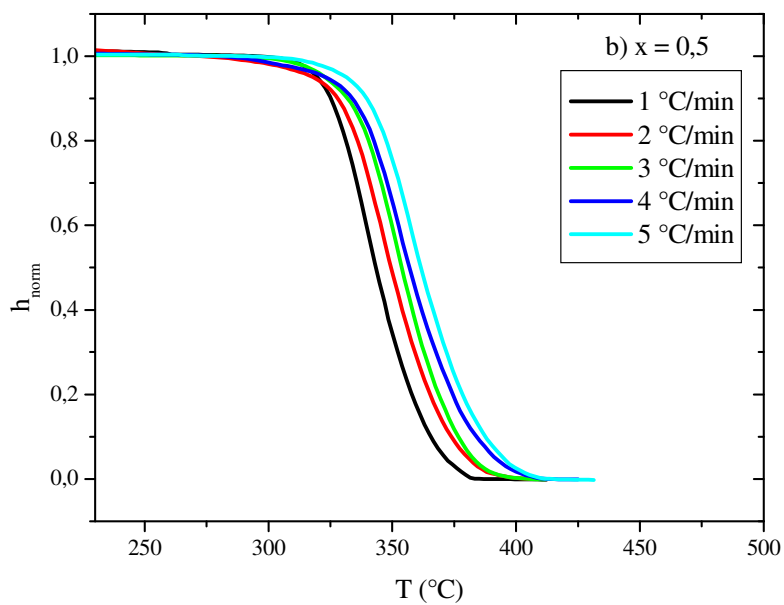
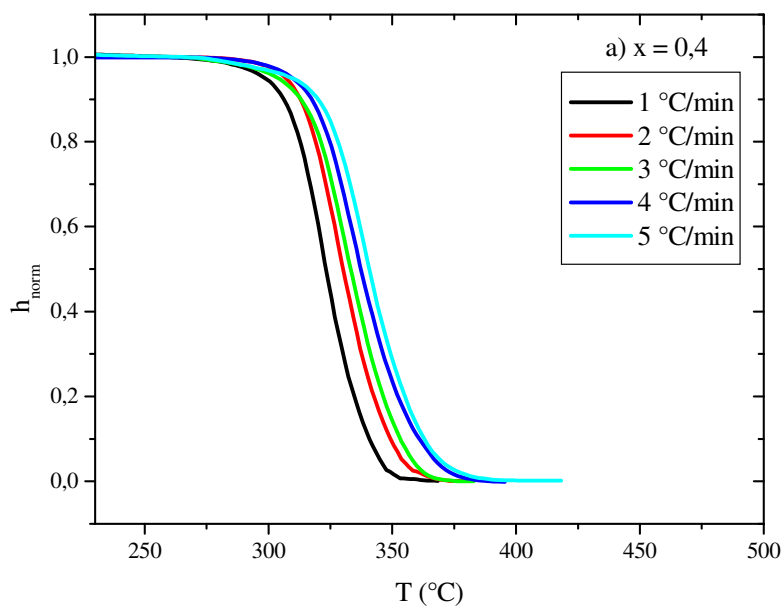
Krystalizace chalkogenidových skel systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ byla sledována pomocí TMA za neizotermních podmínek. Vzorky byly připraveny ve formě oboustranně leštěných destiček. Jednotlivá složení byla proměřena při pěti různých rychlostech ohřevu (1 až 5 °C/min). Výsledné TMA křivky jsou znázorněny na obrázcích 3.9, 3.10 a 3.11. Pro lepší názornost byly křivky vyneseny v závislosti normované výšky h_{norm} na teplotě T .

Z TMA křivek skel s nízkým obsahem GeS_2 ($x = 0,1$ a $0,2$) je v oblasti krystalizace patrný pokles výšky vzorku do minima a její následný růst. Příčina tohoto chování nám není známa. Tento propad znemožňuje vyhodnocení TMA křivek způsobem, jaký byl popsán v kapitole 2.6. Není možné určit teplotu krystalizace proložením přímky v oblasti po krystalizaci. Proto byla tato přímka nahrazena tečnou ke křivce v minimu propadu a hodnota T_c byla nalezena jako průsečík této tečny s tečnou proloženou v inflexu oblasti poklesu výšky vzorku. U vzorku $(\text{GeS}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,9}$ došlo k jevu popsanému výše, ale během krystalizace nedošlo k ustálení výšky na konstantní hodnotě jako tomu bylo u složení $(\text{GeS}_2)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,8}$. Konečná výška vzorku v těchto případech byla závislá na rychlosti ohřevu. Příčina tohoto jevu nám také není známa a důsledkem tohoto chování je obtížné vyhodnocení teploty T_c . Nalezené hodnoty jsou orientační a nebyly použity k výpočtu aktivační energie krystalizace složení $(\text{GeS}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,9}$.

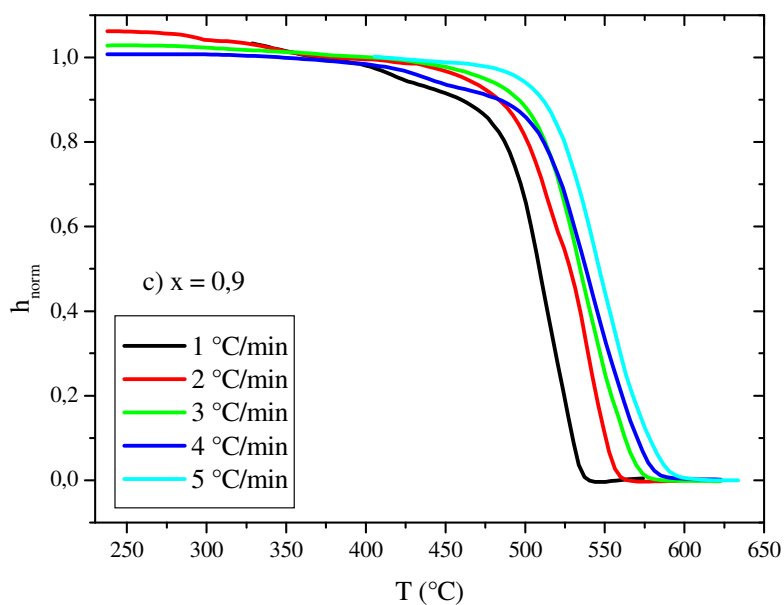
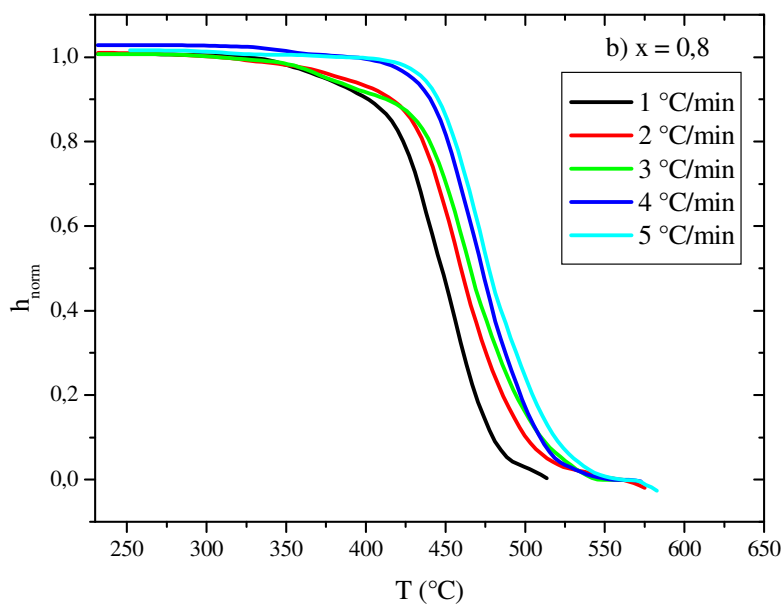
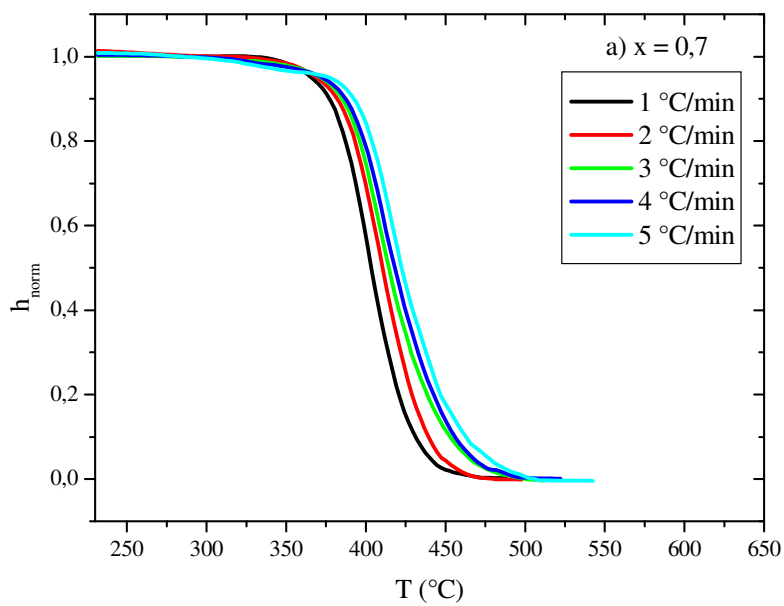
U vyšších složení (0,3 a vyšší) nebyl pozorován pokles a následný růst vzorku v oblasti krystalizace. Takže křivky mohly být vyhodnoceny způsobem popsaným v kapitole 2.6.



Obr. 3.9 Závislost normované výšky vzorku $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ na teplotě pro složení 0,1 až 0,3



Obr. 3.10 Závislost normované výšky vzorku $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ na teplotě pro složení 0,4 až 0,6



Obr. 3.11 Závislost normované výšky vzorku $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ na teplotě pro složení 0,7 až 0,9

V tabulce V jsou uvedena experimentální data TMA křivek skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro jednotlivá složení. V tabulce jsou uvedeny počáteční h_0 a konečné výšky h_x , relativní propady vzorků, teploty měknutí vzorků T_s a teploty krystalizace T_c .

Tabulka V

Experimentální hodnoty skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ měřených metodou TMA

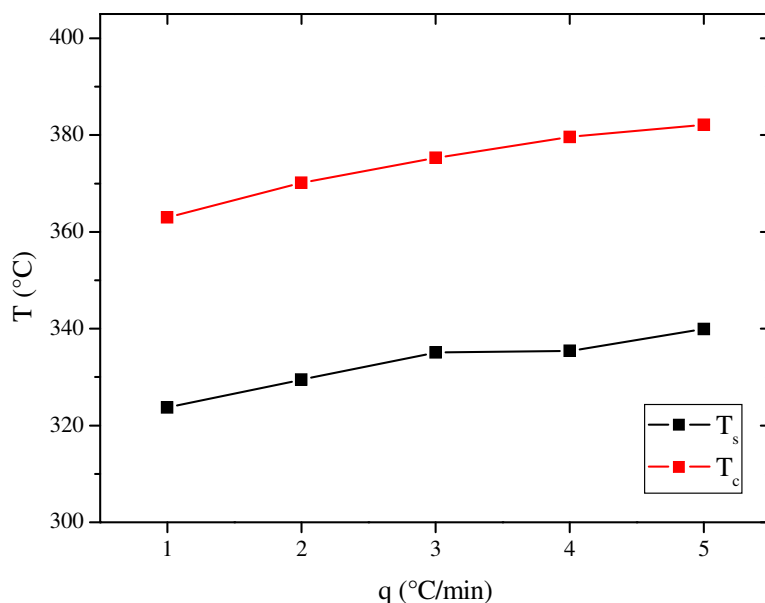
| | q (°C/min) | h_0 (mm) | h_x (mm) | rel. propad (%) | T_s (°C) | T_c (°C) |
|---------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| x = 0,1 | 1 | 1,01 | 0,94 | 6,6 | 251,0 | 271,2 |
| | 2 | 0,98 | 0,86 | 12,4 | 260,4 | 278,5 |
| | 3 | 0,99 | 0,83 | 16,6 | 266,9 | 283,3 |
| | 4 | 0,94 | 0,73 | 22,9 | 270,7 | 288,4 |
| | 5 | 1,03 | 0,74 | 28,3 | 271,2 | 299,2 |
| průměr | – | $0,99 \pm 0,03$ | $0,82 \pm 0,08$ | $17,4 \pm 7,6$ | – | – |
| x = 0,2 | 1 | 0,98 | 0,54 | 45,0 | 275,7 | 302,4 |
| | 2 | 0,98 | 0,53 | 46,1 | 281,9 | 309,7 |
| | 3 | 1,01 | 0,50 | 50,3 | 282,4 | 315,1 |
| | 4 | 0,97 | 0,45 | 54,3 | 285,6 | 320,1 |
| | 5 | 1,00 | 0,49 | 50,8 | 288,3 | 322,5 |
| průměr | – | $0,99 \pm 0,01$ | $0,50 \pm 0,03$ | $49,3 \pm 3,4$ | – | – |
| x = 0,3 | 1 | 1,01 | 0,42 | 58,7 | 288,4 | 321,8 |
| | 2 | 1,02 | 0,48 | 53,2 | 295,0 | 328,4 |
| | 3 | 1,08 | 0,40 | 62,6 | 296,8 | 332,3 |
| | 4 | 1,01 | 0,44 | 56,4 | 299,4 | 336,0 |
| | 5 | 1,00 | 0,38 | 61,8 | 301,9 | 338,1 |
| průměr | – | $1,02 \pm 0,03$ | $0,42 \pm 0,03$ | $58,5 \pm 3,5$ | – | – |
| x = 0,4 | 1 | 0,97 | 0,49 | 49,1 | 307,4 | 339,4 |
| | 2 | 0,95 | 0,47 | 50,7 | 312,9 | 347,9 |
| | 3 | 0,98 | 0,44 | 54,5 | 314,0 | 352,8 |
| | 4 | 0,95 | 0,36 | 62,1 | 318,9 | 357,2 |
| | 5 | 0,97 | 0,40 | 58,8 | 320,7 | 360,2 |
| průměr | – | $0,96 \pm 0,01$ | $0,43 \pm 0,05$ | $55,0 \pm 4,9$ | – | – |

Pokračování tabulky V

Experimentální hodnoty skel $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ měřených metodu TMA

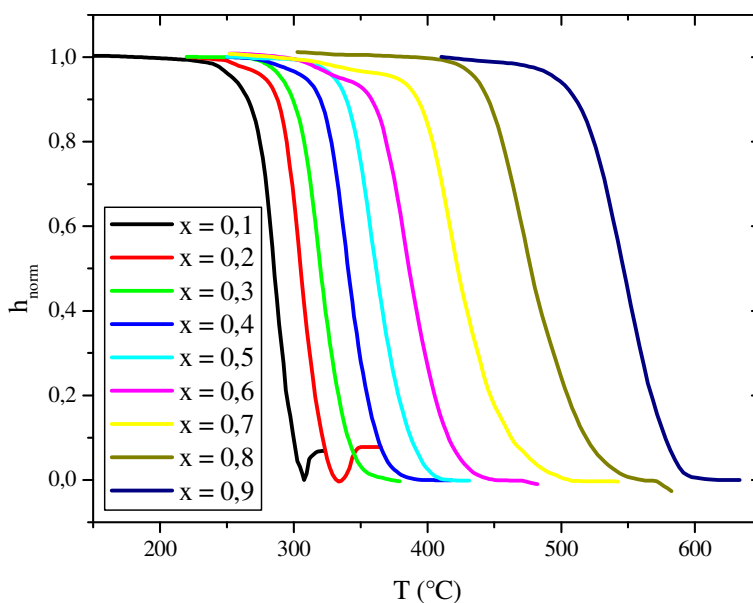
| | q (°C/min) | h ₀ (mm) | h _x (mm) | rel. propad (%) | T _s (°C) | T _c (°C) |
|---------|------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| x = 0,5 | 1 | 0,96 | 0,39 | 59,7 | 323,7 | 363,0 |
| | 2 | 0,99 | ,42 | 57,7 | 329,4 | 370,1 |
| | 3 | 0,99 | 0,46 | 53,8 | 335,1 | 375,3 |
| | 4 | 1,03 | 0,36 | 65,0 | 335,4 | 379,6 |
| | 5 | 0,92 | 0,33 | 64,6 | 339,9 | 382,1 |
| průměr | – | 0,98 ± 0,04 | 0,39 ± 0,05 | 60,1 ± 4,2 | – | – |
| x = 0,6 | 1 | 0,95 | 0,40 | 57,8 | 345,7 | 392,5 |
| | 2 | 1,00 | 0,32 | 68,5 | 348,6 | 400,6 |
| | 3 | 1,04 | 0,36 | 65,5 | 354,0 | 407,8 |
| | 4 | 0,96 | 0,39 | 59,1 | 355,8 | 411,0 |
| | 5 | 0,93 | 0,34 | 64,3 | 359,9 | 413,5 |
| průměr | – | 0,98 ± 0,04 | 0,36 ± 0,03 | 63,0 ± 4,0 | – | – |
| x = 0,7 | 1 | 1,02 | 0,53 | 47,7 | 378,7 | 428,3 |
| | 2 | 1,01 | 0,52 | 48,3 | 386,0 | 437,9 |
| | 3 | 1,02 | 0,35 | 66,2 | 384,9 | 444,6 |
| | 4 | 1,00 | 0,36 | 64,4 | 387,6 | 448,0 |
| | 5 | 0,97 | 0,42 | 56,8 | 393,0 | 452,5 |
| průměr | – | 1,00 ± 0,02 | 0,44 ± 0,08 | 56,7 ± 7,7 | – | – |
| x = 0,8 | 1 | 1,05 | 0,53 | 49,5 | 411,9 | 478,0 |
| | 2 | 1,00 | 0,38 | 62,4 | 426,7 | 493,4 |
| | 3 | 1,02 | 0,38 | 66,0 | 432,5 | 501,3 |
| | 4 | 1,03 | 0,50 | 51,7 | 438,7 | 506,7 |
| | 5 | 1,01 | 0,43 | 56,9 | 443,1 | 511,9 |
| průměr | – | 1,02 ± 0,02 | 0,44 ± 0,06 | 57,3 ± 6,2 | – | – |
| x = 0,9 | 1 | 1,01 | 0,71 | 29,9 | 484,7 | 534,3 |
| | 2 | 0,97 | 0,57 | 41,7 | 503,9 | 555,6 |
| | 3 | 1,00 | 0,55 | 44,6 | 503,5 | 566,8 |
| | 4 | 1,03 | 0,50 | 51,4 | 504,8 | 574,9 |
| | 5 | 1,00 | 0,51 | 48,7 | 515,3 | 579,9 |
| průměr | – | 1,00 ± 0,02 | 0,57 ± 0,08 | 43,3 ± 7,5 | – | – |

Z jednotlivých závislostí normované výšky na teplotě je patrné, že teploty T_s a T_c se vlivem rostoucí rychlosti ohřevu posouvají k vyšším hodnotám (Obr. 3.9 až 3.11). Posun T_s a T_c pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ je ukázán na obrázku 3.12.

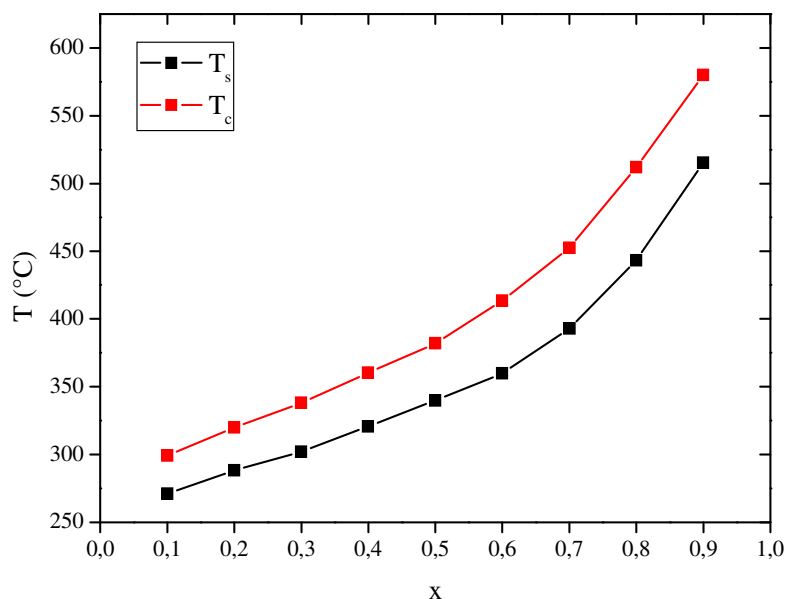


Obr. 3.12 Závislost T_s a T_c na rychlosti ohřevu pro vybraná složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

Srovnáním TMA křivek jednotlivých složení pro jednu rychlost ohřevu je vidět, že s rostoucím obsahem GeS_2 ve vzorcích dochází k měknutí a následné krystalizaci vzorku za vyšších teplot (Obr. 3.13). Na obrázku jsou srovnány TMA křivky jednotlivých složení pro rychlost ohřevu 5 °C/min. Změny T_s a T_c v závislosti na obsahu GeS_2 ve vzorcích jsou ukázány na obrázku 3.14 pro rychlost ohřevu 5 °C/min.



Obr. 3.13 TMA křivky vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ při rychlosti ohřevu 5 °C/min



Obr. 3.14 Závislost T_s a T_c vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ na složení při rychlosti ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Závislosti T_c a T_s na obsahu GeS_2 ve vzorcích $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ lze rozdělit na dvě části. První částí je obsah GeS_2 od 0,1 do 0,6 a druhou od 0,7 do 0,9. Tyto části lze proložit přímkovými závislostmi ($y = k \cdot x + b$), jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce VI. Z tabulky je vidět, že mezi složeními 0,6 a 0,7 dochází ke změně směrnice těchto přímek. Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že dochází ke změně krystalické fáze. Zatímco při nižších složeních dochází ke krystalizaci Sb_2S_3 , při složeních o obsahu GeS_2 nad 0,7 dochází ke krystalizaci GeS_2 .

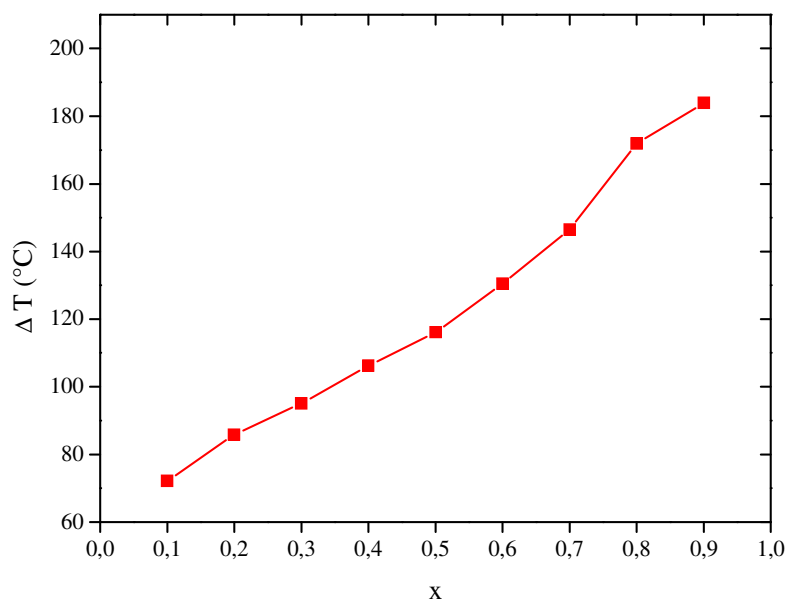
Tabulka VI

Parametry lineárních závislostí T_c a T_s na složení $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

| | T_c | | | T_s | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| | k | b | R^2 | k | b | R^2 |
| $x = 0,1 - 0,6$ | 223,0 | 274,1 | 0,9919 | 176,3 | 251,9 | 0,9963 |
| $x = 0,7 - 0,9$ | 637,0 | 5,2 | 0,9985 | 611,5 | -38,7 | 0,9892 |

Důležitou vlastností skel je jejich teplotní stabilita. K posouzení této stability slouží kritérium teplotní stability skel, které je vyjádřeno jako rozdíl teploty krystalizace a teploty skelného přechodu [10,40]. Rozdíl $T_c - T_g$ našich vzorků je vyneseno na obrázku 3.15 v závislosti na složení připravených skel. Z obrázku je vidět, že teplotní stabilita připravených

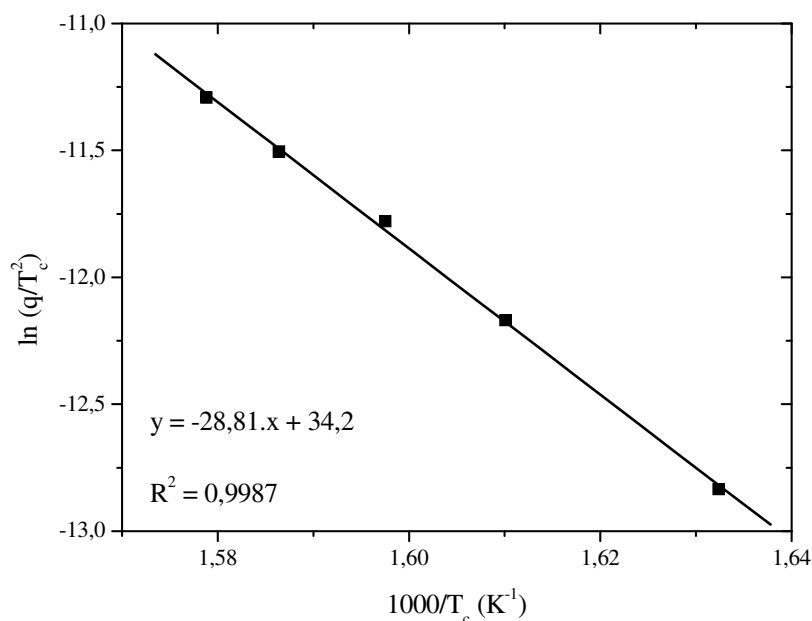
skel roste s rostoucím obsahem GeS_2 . Skla, jejichž rozdíl $T_c - T_g \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$, jsou pokládána za teplotně stabilní [37] a jsou snadněji připravitelná.



Obr. 3.15 Závislost rozdílu $T_c - T_g$ na složení $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$

3.2.3. Závislost aktivační energie krystalizace na složení

Z naměřených hodnot T_c pro různé rychlosti ohřevu byla určena aktivační energie E_a krystalizace jednotlivých složení. K výpočtu E_a byla použita Kissingerova metoda. Graficky byla vynesena závislost $\ln(q/T_c^2)$ na $1/T_c$ pro jednotlivá složení. Na obrázku 3.16 je tato závislost znázorněna pro $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$. Závislost $\ln(q/T_c^2)$ na $1/T_c$ je lineární a ze směrnice přímky lze vypočítat hodnotu E_a . Vzhledem k problematice vyhodnocení T_c u vzorků skla $(\text{GeS}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,9}$ nebyla u tohoto složení určena hodnota aktivační energie. Výsledné hodnoty E_a byly srovnány s aktivačními energiemi pocházejícími z viskozitních měření (E_η) [41], z měření růstu krystalů s pomocí mikroskopických metod (E_G) [8,17,18,36] a z neizotermních DSC měření (E_{DSC}). E_{DSC} byly vypočteny pomocí Kissingerovy metody [17,18,42]. Toto srovnání je uvedeno v tabulce VII.



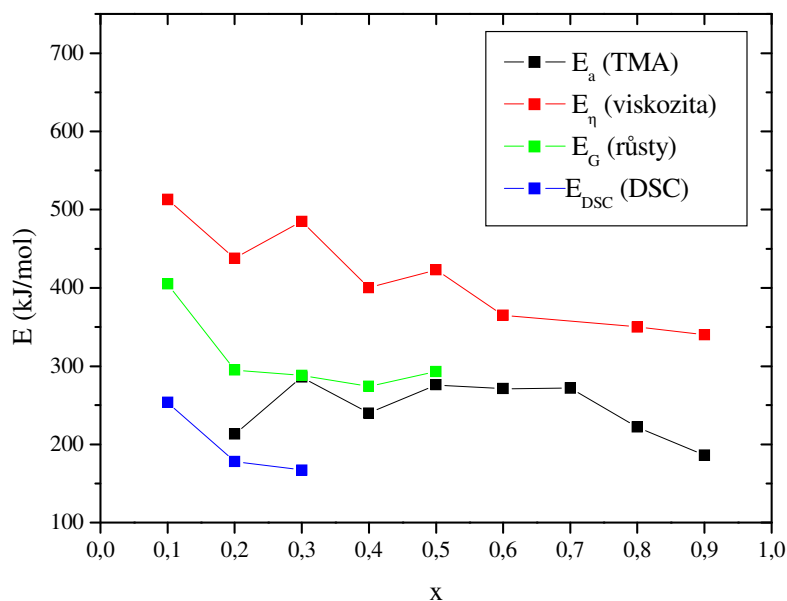
Obr. 3.16 Závislost $\ln(q/T_c^2)$ na $1000/T_c$ skla $(GeS_2)_{0,4}(Sb_2S_3)_{0,6}$

Tabulka VII

Hodnoty aktivačních energií krystalizace z podchlazené taveniny $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$

| x | E_a (kJ/mol) | E_η (kJ/mol) | E_G (kJ/mol) | E_{DSC} (kJ/mol) |
|-----|----------------|-------------------|----------------|--------------------|
| 0,1 | – | 513 ± 8 | 405 ± 7 | 254 ± 7 |
| 0,2 | 213 ± 10 | 438 ± 5 | 295 ± 3 | 178 ± 9 |
| 0,3 | 286 ± 8 | 485 ± 8 | 288 ± 7 | 167 ± 12 |
| 0,4 | 240 ± 5 | 400 ± 17 | 274 ± 7 | – |
| 0,5 | 276 ± 10 | 423 ± 5 | 293 ± 3 | – |
| 0,6 | 277 ± 13 | 365 ± 11 | – | – |
| 0,7 | 272 ± 8 | – | – | – |
| 0,8 | 222 ± 6 | 350 ± 8 | – | – |
| 0,9 | 186 ± 7 | 340 ± 5 | – | – |

Pro lepší názornost byly hodnoty aktivačních energií vyneseny graficky (Obr. 3.17), jako závislost aktivační energie na obsahu GeS_2 ve vzorcích skla $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$. Na obrázku nebyly zobrazeny chybové úsečky, jelikož chyba parametru se pohybuje ve velikosti bodu.



Obr. 3.17 Závislost aktivačních energií krystalizace z podchlazené taveniny $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$

Průběh závislosti E_a na obsahu GeS_2 ve vzorcích skla je podobný jako průběh závislosti aktivačních energií viskózního toku E_η získaných z dat publikovaných Shánělovou [41]. Hodnoty E_a jsou ale podstatně nižší než E_η . Námi získané hodnoty jsou mnohem blíže hodnotám aktivační energií krystalizace E_G , které byly vyhodnoceny ze sledování růstů krystalů pomocí mikroskopických metod. Tato data publikovali ve svých pracích Švadlák [8,17,36] a Málek [18]. Aktivační energie krystalizace z DSC měření vycházejí níže než naše E_a . DSC data byla publikována Švadlákem [17], Málkem [18] a Pustkovou [42].

Z průběhu E_a na složení skel $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ je vidět, že hodnoty E_a pro obsah GeS_2 od 0,2 do 0,7 jsou, až na složení 0,3, které trochu vybočuje, prakticky shodné a pohybují se okolo hodnoty 275 kJ/mol (tabulka VI). Dalším vzrůstem obsahu GeS_2 (0,8 a 0,9) dochází k poklesu aktivační energie krystalizace. Toto by mohlo být způsobeno změnou krystalické fáze, kdy při nižším obsahu GeS_2 (do 0,7) krystalizuje ve vzorcích Sb_2S_3 , zatímco při obsahu GeS_2 nad 0,7 krystalizuje výhradně GeS_2 .

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo studium krystalizace systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x = 0,1 - 0,9$). Měření bylo provedeno pomocí termomechanické analýzy (TMA) za neizotermních podmínek. Na základě tohoto měření byly formulovány následující závěry:

1. Byla studována krystalizace z podchlazené taveniny systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pomocí TMA. Vzorky byly proměřeny při různých rychlostech ohřevu.
2. Metodami rentgenové difrakční analýzy (XRD), optickou a elektronovou mikroskopií byly zkoumány krystalické fáze vzorků $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ po měření na TMA. Bylo zjištěno, že ve vzorcích s obsahem GeS_2 do 0,7 krystalizoval orthorombický Sb_2S_3 , zatímco u vyšších složení (nad 0,7) krystalizoval monoklinický $\alpha\text{-GeS}_2$.
3. U vzorků $(\text{GeS}_2)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,7}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,4}$ byl zkoumán vliv přítlačné síly na krystalizaci. Bylo zjištěno, že velikost přítlačné síly v rozmezí 2 – 40 mN nemá vliv na teplotu krystalizace T_c ani na teplotu měknutí vzorku T_s . Mnohem významnější byl vliv na velikost relativního propadu vzorku.
4. U jednotlivých složení byla z TMA křivek vyhodnocena teplota krystalizace T_c a teplota měknutí T_s . Vlivem rostoucího obsahu GeS_2 ve vzorcích docházelo k posunu obou teplot k vyšším hodnotám.
5. Z teplot T_c pro jednotlivé rychlosti ohřevu byly vyhodnoceny aktivační energie krystalizace daných složení. Hodnoty aktivačních energií E_a byly porovnány s daty z literatury. Bylo zjištěno, že E_a jsou blízké aktivačním energiím E_G zjištěných ze sledování růstů krystalů pomocí mikroskopických metod.

Seznam použité literatury

- [1] M. Frumar: Chemie pevných látek I, Vysoká škola chemicko-technologická, Pardubice (1992), ISBN 80-85113-41-4
- [2] T. Podgrabinski: Struktura a vlastnosti skel systému Ge-Se, diplomová práce, Univerzita Pardubice (2002)
- [3] D. Ležal, P. Macko: Nekryštalické polovodiče, Bratislava (1988)
- [4] B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch: Úvod do studia materiálů, VŠCHT Praha (2005), ISBN 80-7080-568-4
- [5] M. Frumar, H. Tichá, M. Bureš, Z. Chem. 15, 199 (1975)
- [6] D. von Linke, I. Böckel, Z. anorg. allg. Bd. 419, 97 (1976)
- [7] M. D. Baró, N. Clavaguera, S. Sutinách, Č. Barta, N. Ryšavá, A. Tříška, J. Mat. Sci. 26, 3680 (1991)
- [8] D. Švadlák, P. Pustková, P. Košťál, J. Málek, Thermochim. Acta 446, 121 (2006)
- [9] L. Červinka, O. Smotlacha, L. Tichý, J. Non-Cryst. Solids 97&98, 183 (1987)
- [10] H. Takebe, T. Hirakawa, T. Ichiki, K. Morinaga, J. Ceramic Society of Japan 111, 572 (2003)
- [11] T Asami, K. Matsiushi, S. Onari, T. Arai, J. Non.-Cryst. Solids 211, 89 (1997)
- [12] L. Petit, N. Charlie, F. Adamietz, M. Nouzi, V. Rodriguez, K.C. Richardson, Materials Chem. and Ph. 97, 64 (2006)
- [13] Tichá H., Tichý L., Ryšavá N., Tříška A., J. Non-Cryst. Solids 74, 37 (1985)
- [14] P.P. Shtets a kol. , J. Opt. Adv. Materials 3 (2001) 937.
- [15] T.S. Kavetsky, A:P: Kovalskiy, V:D: Pamukchieva, O.I. Shpotyuk, Infrared Physic & Technology 41, 41 (2000)
- [16] T. Asami, K. Matsiushi, S. Onari, T. Arai, J. Non-Cryst. Solids 226, 92 (1998)
- [17] D. Švadlák, Z. Zmrhalová, P. Pustková, J. Málek, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, J. Non-Cryst. Solids 354, 3354 (2008)
- [18] J. Málek, S. Švadlák, T. Mitsuhashi, H. Haneda, J. Non-Cryst. Solids 352, 2243 (2006)
- [19] P. Pustková, Z. Zmrhalová, J. Málek, Thermochim. Acta 466, 13 (2007)
- [20] A. Navrátilová, Diplomová práce, Univerzita Pardubice (2007)
- [21] P. Šulcová, L. Beneš, Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, Pardubice (2002)
- [22] B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson, J. Appl. Phys. 95, 4714 (2004)

- [23] Y.J. Park, J.Y. Lee, Y.T. Kim, *Applied Surface Science* 252, 8102 (2006)
- [24] R. Polanský, *Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy*, Západočeská univerzita v Plzni (2008)
- [25] J. Barták, *Bakalářská práce*, Univerzita Pardubice (2007)
- [26] S.M. Cox, *J. Sci. Instrum.* 20, 113 (1943)
- [27] E.H. Fontana, *Ceramic Bulletin*, 594 (1970)
- [28] J. Wang, *Materials Letters* 31, 99 (1997)
- [29] J. Šesták, *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*, Academia, Praha (1982)
- [30] P.E. Slade, Jr., L.T. Jenkins, *Techniques and Methods of Polymer Evaluation*, vol. 2, New York (1970)
- [31] J. Málek, *Doktorská disertační práce*, Pardubice (1998)
- [32] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29, 1702 (1957)
- [33] W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* 86, 225 (1933)
- [34] G. von Dittmar, H. Schafer, *Acta Cryst.* B31, 2060 (1975)
- [35] G. von Dittmar, H. Schafer, *Acta Cryst.* B32, 1188 (1976)
- [36] D. Švadlák, *Disertační práce*, Univerzita Pardubice (2006)
- [37] J. Shánělová, J. Málek, M.D. Alcalá, J.M. Criado, *J. Non.-Cryst. Solids* 351, 557 (2005)
- [38] Y.C. Chan, T.H. Hung, H.M. Chen, J.C. Huang, T.G. Nieh, C.J. Lee, *Intermetallics* 15, 1303 (2007)
- [39] W.N. Myung, H.-Y. Bae, I.-S. Hwang, H.-G. Kim, N. Nishiyama, A. Inoue, A.L. Greer, *Mater. Sci. Eng. A* 304–306, 687 (2001)
- [40] H. Takebe, D.J. Brady, D.W. Hewak, K. Morinaga, *J. Non.-Cryst. Solids* 258, 239 (1999)
- [41] J. Shánělová, P. Košťál, J. Málek, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 3952 (2006)
- [42] P. Pustková, D. Švadlák, J. Shánělová, J. Málek, *Thermochim. Acta* 445, 116 (2006)