

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vliv přídavku stříbra na termické vlastnosti skla  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$   
Diplomová práce

2020

Michaela Včeláková

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Včeláková**  
Osobní číslo: **C18475**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Anorganická technologie**  
Téma práce: **Vliv přídavku stříbra na termické vlastnosti skla  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$**   
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši: Zpracujte přehled publikací související s vlastnostmi chalkogenidového systému  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$  a materiálů vzniklých jeho dopováním stříbrem.
2. Připravte a charakterizujte vzorky čistého a dopovaného  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ .
3. Změřte viskozity připravených vzorků.
4. Získané výsledky zpracujte a předložte formou diplomové práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Košťál, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **4. února 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

**prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 4. února 2020

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 16. 6. 2020

Michaela Včeláková

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu své práce Ing. Petru Košťálovi, Ph.D. za nabídku zajímavého tématu, ochotu a odborné rady během vypracování práce. Chtěla bych také poděkovat své rodině za podporu během studia.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a vybranými fyzikálními vlastnostmi chalcogenidového systému  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$ , kde  $x = 0 - 15$ . V teoretické části jsou popsány vlastnosti a použití čistého a dopovaného systému. Experimentální část byla věnována stanovení koeficientu teplotní délkové roztažnosti, teploty skelné transformace a viskozity v rozsahu zhruba  $10^6$  až  $10^{13}$  Pa·s.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Viskozita, chalcogenidové sklo, systém Ge-Sb-S-Ag, tepelná roztažnost, termomechanická analýza

## **TITLE**

Effect of silver addition on thermal properties of  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$  glass

## **ANNOTATION**

This thesis deals with the preparation and measuring of selected physical properties of the chalcogenide system  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$ , where  $x = 0 - 15$ . The theoretical part describes the properties and use of the pure and doped system. The experimental part was devoted to the determination of thermal expansion coefficients, glass transition temperatures, and viscosity approximately in the range of  $10^6$  to  $10^{13}$  Pa·s.

## **KEYWORDS**

Viscosity, chalcogenide glass, system Ge-Sb-S-Ag, thermal expansion, thermomechanical analysis

# Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	8
SEZNAM TABULEK .....	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	11
ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1 Sklo .....	15
1.2 Chalkogenidová skla .....	16
1.3 Systém Ge-Sb-S a materiály vzniklé jeho dotací.....	17
1.3.1 Systém Ge-Sb-S.....	17
1.3.2 Chalkogenidová skla dotovaná stříbrem.....	19
1.4 Viskozita .....	22
1.4.1 Teplotní závislost viskozity .....	24
1.4.2 Penetrační metody měření viskozity.....	26
1.4.3 Metoda transverzálního toku .....	28
1.5 Teplotní roztažnost.....	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
2.1 Příprava vzorků .....	31
2.2 Charakterizace skelných materiálů .....	32
2.2.1 Rentgenová difrakční analýza .....	32
2.2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie .....	32
2.3 Termomechanický analyzátor (TMA) .....	33
2.4 Skelná transformace a délková roztažnost .....	38
2.5 Měření viskozity .....	39
2.5.1 Penetrační metody .....	39
2.5.2 Metoda transverzálního toku .....	43

3	Výsledky a diskuze .....	45
3.1	Příprava a charakterizace .....	45
3.1.1	Rentgenová difrakční analýza .....	45
3.1.2	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	46
3.2	Délková teplotní roztažnost .....	47
3.3	Teplota skelné transformace $T_g$ .....	50
3.4	Viskozitní chování $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ .....	53
	ZÁVĚR .....	62
	POUŽITÁ LITERATURA .....	64



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Závislost entalpie H na teplotě v oblasti skelné transformace a krystalizace .....	16
Obrázek 2: Schématické zobrazení sklotvornosti systému Ge-Sb-S .....	17
Obrázek 3: Schématické zobrazení viskózního toku .....	23
Obrázek 4: Schéma měření viskozity penetrací polokoulí .....	27
Obrázek 5: Schéma měření viskozity penetrací válcem .....	28
Obrázek 6: Schéma měření viskozity metodou transversálního toku.....	29
Obrázek 7: Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek o složení $Ag_{10}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{90}$ .....	33
Obrázek 8: Termomechanický analyzátor CX03RA-T .....	34
Obrázek 9: Termomechanický analyzátor Linseis PT 1600.....	35
Obrázek 10: Schéma termomechanického analyzátoru Linseis PT1600.....	36
Obrázek 11: Kalibrace teploty pro TMA CX03RA-T .....	37
Obrázek 12: Kalibrace teploty pro Linseis PT1600.....	37
Obrázek 13: Příklad stanovení teploty skelné transformace u vzorku složení $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ - ohřev $5^\circ C / min$ .....	39
Obrázek 14: Graf závislosti logaritmu viskozity $\log(\eta)$ na čase t pro vzorek složení $Ag_5[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{95}$ . Hodnota ustálené viskozity je $11,50 \pm 0,002$ .....	40
Obrázek 15: Graf závislosti penetrační hloubky $h^{3/2}$ na čase t pro vzorek složení $Ag_5[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{95}$ při teplotě $222,4 \pm 0,01^\circ C$ .....	41
Obrázek 16: Graf závislosti penetrační hloubky h na čase t pro vzorek složení $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ při teplotě $238,5 \pm 0,004^\circ C$ .....	42
Obrázek 17: Graf závislosti logaritmu viskozity $\log(\eta)$ na čase t pro vzorek složení $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ . Hodnota ustálené viskozity je $9,66 \pm 0,01$ .....	42
Obrázek 18: Graf závislosti $1/d$ vzorku na čase t pro vzorek o složení $Ag_5[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{95}$ při teplotě $288,7 \pm 0,02^\circ C$ .....	43
Obrázek 19: Graf závislosti logaritmu viskozity $\log(\eta)$ na čase t pro vzorek složení $Ag_5[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{95}$ . Hodnota ustálené viskozity je $6,27 \pm 0,03$ .....	44
Obrázek 20: Difraktogramy připravených skel $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ .....	45
Obrázek 21: Přehled DSC křivek připravených skel .....	46
Obrázek 22: Změřená závislost délky l na teplotě T pro vzorek o složení $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ .....	47

Obrázek 23: Závislost $dl/dT$ na teplotě $T$ pro vzorek $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ , s vyznačeným vyhodnocením teplotní roztažnosti.....	48
Obrázek 24: Závislost koeficientů teplotní délkové roztažnosti na koncentraci stříbra .....	49
Obrázek 25: Srovnání hodnot teplot skelné transformace .....	50
Obrázek 26: Závislost teploty skelné transformace na koncentraci stříbra .....	52
Obrázek 27: Závislost $\log(\eta)$ na $1000/T_t$ pro několik složení systému $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ .....	56
Obrázek 28: Závislost aktivační energie na koncentraci stříbra .....	58
Obrázek 29: Normalizovaný Arrheniův graf pro systém $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ .....	60

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení připravených skel.....	31
Tabulka 2: Technické parametry přístroje .....	33
Tabulka 3: Podmínky měření hliníkového standartu .....	38
Tabulka 4: Získané hodnoty $T_g$ pomocí DSC .....	46
Tabulka 5: Teplotní délková roztažnost vzorků s přesností měření .....	48
Tabulka 6: Získané hodnoty $T_g$ .....	51
Tabulka 7: Naměřené hodnoty viskozit systému $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ pro $x = 0 - 7,5$ .	54
Tabulka 8: Naměřené hodnoty viskozit systému $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ pro $x = 10 - 15$ .	55
Tabulka 9: Parametry lineárních regresí .....	57
Tabulka 10: Vypočítaná aktivační energie pomocí Arrheniovy rovnice .....	58
Tabulka 11: Parametr fragility $m$ a $T_{12}$ určené pomocí rovnice MYEGA.....	60
Tabulka 12: Parametry $m$ a $T_{12}$ z Arrheniovy rovnice .....	61

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

a	Poloměr otisku indentoru
B	Parametr VFT rovnice
C	Parametr MYEGA rovnice
CD	Kompaktní disk
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
d	Tloušťka vzorku
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DVD	Digital Video (Versatile) Disc
EDX	Elektronově disperzní spektroskopie
$E_{\eta}$	Aktivační energie viskozitního toku
F	Síla
H	Entalpie
h	Výška, hloubka penetrace
IR	Infračervená oblast
JMA (model)	Nukleačně růstový model (Johnson-Mehl-Avrami)
K	Parametr MYEGA rovnice
l	Délka
m	Fragilita
NIR	Blízká infračervená oblast
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 viskozitě $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}) = 12$
$T_g$	Teplota skelného přechodu
TMA	Termomechanická analýza
TNM	Tool-Naraynaswamy-Moynihan model
$T_t$	Termodynamická teplota
$T_x$	Teplota počátku krystalizace
u	Rychlost proudění kapaliny
UV	Ultrafialová oblast
V	Objem

VIS	Viditelná oblast
XRD	Rentgenová difrakční analýza
$\alpha$	Koeficient délkové teplotní roztažnosti
$\alpha_{AM}, \beta_{AM}$	Parametry modelu AM
$\alpha_g$	Koeficient délkové teplotní roztažnosti pro sklo
$\alpha_m$	Koeficient délkové teplotní roztažnosti v podchlazené kapalině
$\beta$	Koeficient objemové teplotní roztažnosti
$\eta$	Dynamická viskozita
$\eta_0$	Parametr rovnic VFT, MYEGA a rovnice Arrheniova typu
$\Theta$	Bezrozměrná teplota ( $T/T_m$ ), parametr AM
$\nu$	Kinematická viskozita
$\rho$	Hustota
$\tau$	Tečné napětí

## ÚVOD

Chalkogenidová skla jsou materiály se zajímavými aplikačními vlastnostmi. Díky jejich propustnosti v infračervené oblasti spektra jsou často využívána v IR optice jako optická vlákna, filtry, čočky a podobně. Uplatnění ve snímacích, elektrických a záznamových prvcích je možné díky jejich polovodičovým vlastnostem a selektivní propustnosti, změně odrazivosti a indexu lomu zejména při fázové změně mezi amorfním a krystalickým stavem.

Vzhledem k široké oblasti použití chalkogenidových skel je důležité použít správnou technologii výroby. Kvůli tomu je nutná důkladná znalost vlastností, které mohou ovlivnit přípravu těchto skel. Při přípravě objemových vzorků skel a skelných vláken, pro popis jejich dlouhodobé stálosti i důležitého fázového přechodu krystal/sklo je klíčovou vlastností viskozitní chování materiálů.

Náplní této diplomové práce je příprava a studium viskozitního chování skel a podchlazených chalkogenidových tavenin o složení  $Ag_x[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{100-x}$ , kde  $x = 0 - 15$ . Materiály tohoto složení byly již zkoumány zejména z důvodu jejich iontové vodivosti. Jejich viskozitním chováním se však prozatím nikdo nezabýval. Amorfní charakter připravených vzorků byl ověřen pomocí rentgenové difrakční analýzy. Měření hodnot viskozit v závislosti na teplotě bylo provedeno penetrační metodou a metodou transversálního toku pomocí termomechanického analyzátoru. Byly stanoveny koeficienty teplotní délkové roztažnosti a teploty skelné transformace pomocí termomechanického analyzátoru a teploty skelné transformace také pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Pomocí normalizovaného grafu byly stanoveny fragility zkoumaných podchlazených tavenin.

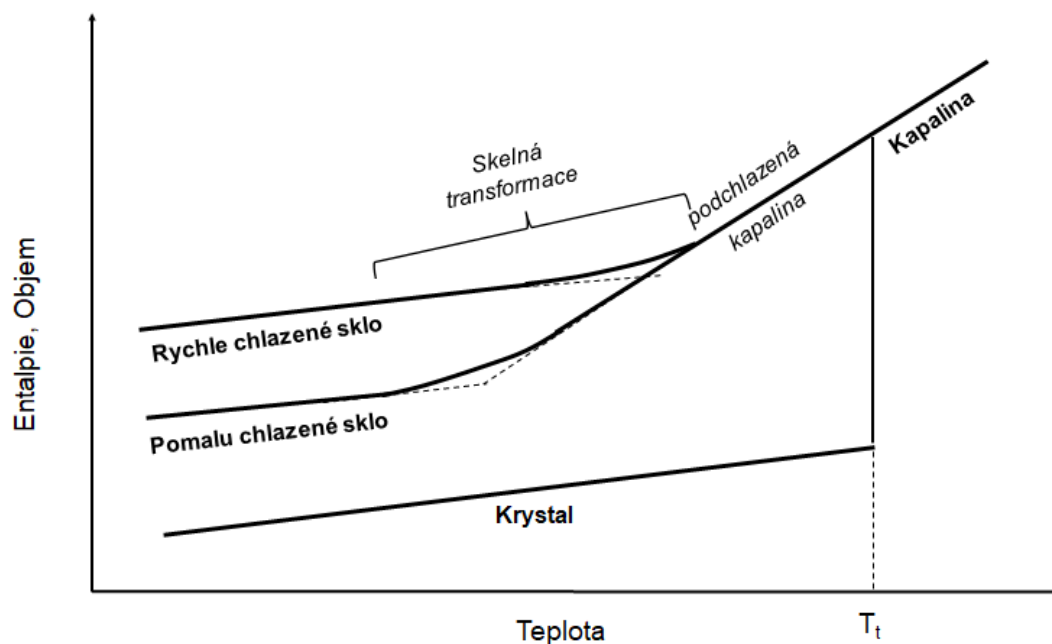
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Sklo

Sklo patří mezi nejvýznamnější metastabilní látky. Z hlediska termodynamiky se jedná o nerovnovážný stav s vyšší hodnotou Gibbsovy energie, než mají krystalické látky. Tento nestabilní stav vede ke snaze dosáhnout rovnováhy a dochází ke strukturní relaxaci. Ze strukturního hlediska je sklo bráno jako amorfni materiál, tzn. v jeho struktuře se neobjevují žádná pravidelná uspořádání stavebních jednotek na dlouhou vzdálenost. Sklo a skelné materiály jsou látky, které vznikají prudkým ochlazením taveniny a tím dochází k zabránění nukleace a následnému růstu krystalů. Rychlost chlazení musí být tedy vyšší než rychlost nukleace.

Při relativně pomalém chlazení materiálu, respektive jeho taveniny, dojde při teplotě  $T_i$  ke skokové změně objemu. Tato změna je důsledkem uspořádání atomů do krystalové struktury. Pokles viskozity není při pomalém chlazení tak rychlý a strukturní jednotky tak mají dostatek času se uspořádat. Naopak při dostatečné rychlosti chlazení nedochází při  $T_i$  k uspořádání atomů do krystalové mřížky a látka zůstává stále ve stejném uspořádání jako v tavenině. Tento stav se nazývá metastabilní stav nebo také tzv. podchlazená kapalina. Dalším chlazením dochází ke zvýšení viskozity a tím snížení pohyblivosti atomů. Snižováním pohyblivosti atomů dochází k „zamrznutí“ atomů v polohách a dochází ke vzniku skla. Přejít materiálu z metastabilního stavu podchlazené taveniny do stavu termodynamicky nerovnovážného stavu se nazývá skelná transformace. Skelná transformace je popsána teplotou sklené transformace  $T_g$ . Tato teplota je ale v podstatě interval možných hodnot teploty. Její hodnota je závislá na rychlosti chlazení a nejedná se tedy o materiálovou konstantu.

Tyto poznatky byly znázorněny do grafické podoby na obrázku 1 [1].



Obrázek 1: Závislost entalpie H na teplotě v oblasti skelné transformace a krystalizace

Je tedy možné kromě klasických oxidových skel, vytvořit i jiná skla. Podmínkou je pouze dostatečně rychlé chlazení materiálu. Příkladem mohou být halogenidová, fosfátová, nitrátová, kovová, organická nebo chalkogenidová skla. Skla jsou díky svým vlastnostem, jako je například vysoká optická propustnost, chemická odolnost, snadné zpracování nebo barevnost, využívána v řadě aplikací. Příprava skel může být různá. Některá skla mohou být připravena pouhým ochlazením taveniny nebo mohou být připravena ve formě tenkých vrstev pomocí reaktivní, nereaktivní depozice par nebo pomocí sol-gel metody [2].

## 1.2 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou anorganické materiály založené na prvcích VI. skupiny, kromě kyslíku. Jejich struktura tedy obsahuje jeden nebo více chalkogenů jako jsou síra, selen a telur. Přidáním dalších prvků V. a IV. skupiny jako germanium, antimon nebo arsen mohou vznikat stabilní skla. Schopnost tvorby skla klesá se zvyšující se molární hmotností prvků tj.  $S > Se > Te$ .

Chalkogenidová skla vykazují zajímavé vlastnosti, kterých se využívá při jejich aplikaci. Jsou to hlavně vynikající propustnost v IR oblasti, velký index lomu a další vlastnosti závislé na složení skla. Díky tomu jsou chalkogenidová skla, oproti klasickým oxidovým sklům, méně mechanicky a tepelně odolná. Použití chalkogenidových skel je široké. Díky jejich propustnosti v infračervené oblasti (v blízké, střední i v dlouhé oblasti)

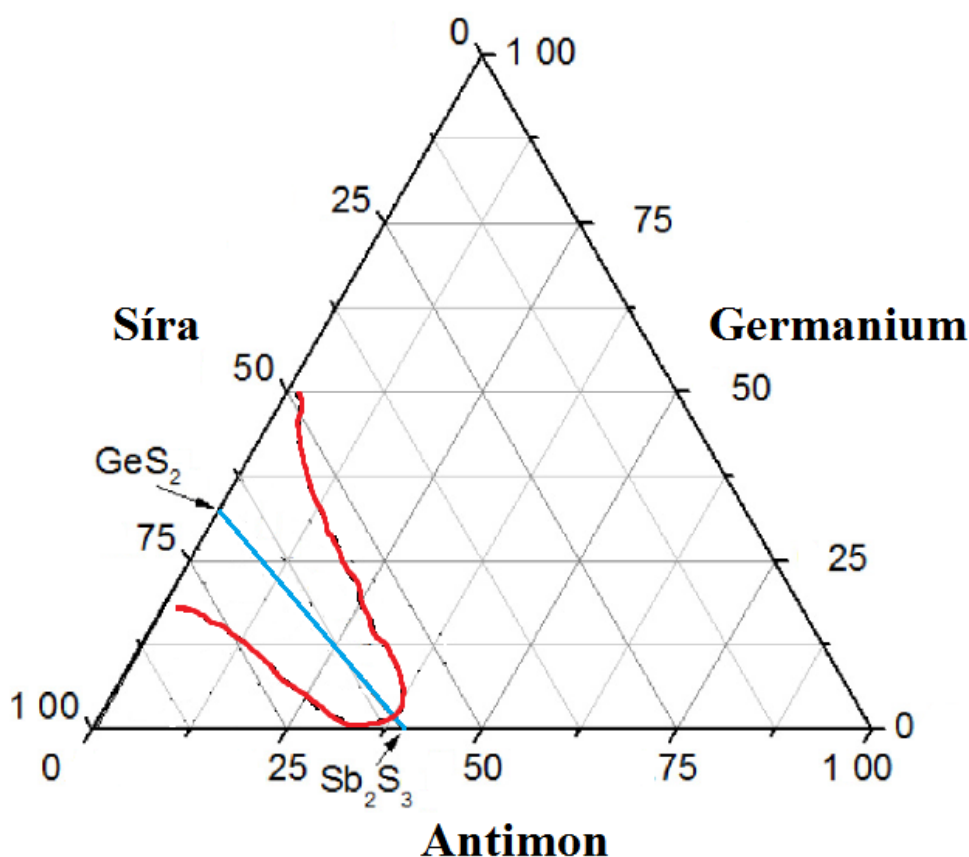


mohou být použity jako aktivní i pasivní prvky v optice, termální snímače, přepínače, integrované obvody, nebo v nelineární optice. Reverzibilní krystalizace chalkogenidových skel je využívána k zápisu informací. Příkladem jsou CD, DVD disky. Dále mohou být tyto materiály použity i ve formě sklokeramiky. Jejich uplatnění v praxi je stále častější [3], [4].

### 1.3 Systém Ge-Sb-S a materiály vzniklé jeho dotací

#### 1.3.1 Systém Ge-Sb-S

Materiály systému Ge-Sb-S jsou široce studovány kvůli jejich vlastnostem a případnému využití. Jejich důležitost je dána tvorbou stabilních ternárních skel v širokém intervalu složení [5]. Oblast sklotvornosti v systému Ge-Sb-S je znázorněna na obrázku 2 červenou čarou. Modrá přímka spojující sloučeniny  $\text{GeS}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  potom reprezentuje pseudobinární systém  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  [6].



Obrázek 2: Schématické zobrazení sklotvornosti systému Ge-Sb-S

Velkou výhodou těchto skel je velká odolnost vůči vzdušné vlhkosti. Díky tomu mají větší praktické uplatnění [7]. Chalkogenidová skla systému Ge-Sb-S jsou důležité hlavně pro své použití v nelineární optice [8].

V práci Vahalové a kol. [9], která se zabývala systémem Ge-Sb-S, konkrétně skly o složení  $\text{Ge}_x\text{Sb}_5\text{S}_{95-x}$  ( $x=15; 17,5; 20; 25; 29,17; 32,5; 35$ ) a  $\text{Ge}_x\text{Sb}_1\text{S}_{95-x}$  ( $x=15; 17; 20; 25; 28,5; 30; 32$ ), byla prokázána nepřítomnost dostatečného množství  $\text{GeS}_2$  jednotek ve skelné struktuře. Pyramida  $\text{SbS}_{3/2}$  nemusí být vždy obklopena jednotkami  $\text{GeS}_2$ . Předpokládá ale přednostní vaznost  $\text{GeS}_{4/2}$  na pyramidy  $\text{SbS}_{3/2}$ . V ideálním případě by byly všechny tetraedry  $\text{GeS}_{4/2}$  od sebe odděleny pyramidami  $\text{SbS}_{3/2}$ .

Kvůli zvyšujícímu se významu růstu tenkých vrstev připravených pomocí CVD metod se touto problematikou zabýval Huang a kol. [10]. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), Ramanovy spektroskopie a disperzní rentgenové analýzy zkoumali složení a tloušťku tenkých vrstev systému Ge-Sb-S s měnícím se obsahem germania (obsah 5 – 20 at.%) a antimonu (15 – 30 at.%). Optické vlastnosti těchto vrstev byly zkoumány pomocí UV-Vis-NIR spektroskopie a popsány pomocí Swanepoelovy metody.

Sklo systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  je tvořeno tetraedrálními jednotkami  $\text{GeS}_2$  a bipyramidami  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Pomocí Ramanovy spektroskopie lze odvodit strukturu. Je možné najít symetrické a asymetrické vibrace jednotek  $\text{SbS}_{3/2}$  a symetrické vibrace  $\text{GeS}_2$  jednotek. Další nalezené pásy je možné přiřadit ke spojeným tetraedrům  $\text{GeS}_{4/2}$ , asymetrickým vibracím  $\text{GeS}_2$ , vibračním můstkové síry nebo homopolárním vazbám Ge-Ge a Sb-Sb [11]. Mezi strukturními jednotkami není silná vazebná interakce [12].

Fyzikálními vlastnosti, jako je například teplota skelné transformace, šířka zakázaného pásu a elektrická vodivost, v závislosti na složení skel  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 100$ ) se ve své práci zabývala Tichá a kol. [13]. Takebe a kol. [14] se ve své práci zabývali termální stabilitou a strukturou skla systému Ge-Sb-S. Největší termální stabilitu (rozdíl teploty na počátku krystalizace  $T_x$  a teploty skelné transformace  $T_g$ ) mají skla s obsahem 20 – 60 mol.%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Skla o složení  $\leq 50$  mol.%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obsahují homopolární vazby S-S.

Vztahem mezi strukturou a nelineárními optickými a fyzikálními vlastnostmi skel v pseudobinárním systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  se zabýval Petit [15], [11]. Ve svých pracích využil techniky Ramanovy a IR spektroskopie a také DSC. Podle jeho zjištění s klesajícím počtem jednotek  $\text{GeS}_2$  ve skelné struktuře klesá hodnota teploty skelného přechodu. Strukturou a relaxací Ge-Sb-S skel se zabývali ve své práci Svoboda a kol. [16]. Strukturou skel zkoumali pomocí Ramanovy spektroskopie. Pomocí DSC studovali strukturní relaxaci a popsali ji s pomocí Tool-Narayanaswamy-Moynihan modelu (TNM).

Kinetikou krystalizace  $(\text{GeS}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{70}$  se zabývala Ryšavá a kol. [17]. Pomocí DSC měřili krystalizaci vzorků ve formě bulku. Naměřená data popsali pomocí modelu JMA s parametrem  $m = 2$ . Málek [18] ve své práci použil také popis modelem JMA pro data

vzorku  $(\text{GeS}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{70}$  ve formě bulku s parametrem  $m = 3$ . Naopak vyloučil využití tohoto modelu pro vzorky ve formě prášku. Z dat vyplývá, že s rostoucí velikostí částic se zvyšuje i teplota krystalizace, a naopak aktivační energie klesá. Málek a kol. také v práci [19] zkoumali růst krystalů  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  v  $(\text{GeS}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{70}$  pomocí DSC a optického mikroskopu v teplotním rozmezí 271 – 310 °C. Zjistili růst krystalů na náhodně rozmístěných jádrech ve viskózní podchlazené tavenině. Lineární závislost růstu krystalů na čase ukazuje na kinetiku růstu řízenou podmínkami na rozhraní. Barták a kol. [20] se zabývali krystalizací tenkého filmu  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  ( $x = 10; 20; 30$ ) o tloušťce kolem 1  $\mu\text{m}$ . Pomocí optického mikroskopu zkoumali izotermní růst krystalů v širokém teplotním rozmezí 207 – 352 °C. I oni během izotermní krystalizace pozorovali lineární růst krystalů s časem, což opět ukazuje na kinetiku růstu řízenou rozhraním kapalina-krystal.

Měřením viskozity se zabývala Shánělová a kol. [21]. V práci byla měřena viskozita pseudobinárního systému  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}$  pro  $x = 10 - 90$  penetrační metodou a metodou transverzálního toku pro  $x = 30$ . Pro  $x = 70$  byla pozorována fázová separace bez krystalických inkluzí. Viskozita pro toto složení tedy nebyla publikována.

### 1.3.2 Chalkogenidová skla dotovaná stříbrem

Chalkogenidová skla dotovaná stříbrem patří mezi materiály s velkým potenciálem využití. Tyto skla mají oproti nedotovaným chalkogenidovým sklům vyšší index lomu a koeficient optické nelinearity. Jejich odolnost vůči alkáliím je naopak nižší.

Tyto skla mohou být využita jako pevné elektrolyty, elektrochemické senzory, fotorezistory, optické vlnovody, optické a elektrické paměti nebo jako součásti optických a nelineárních optických prvků [22], [23].

Skla systému Ge-Sb-S jsou důležité hlavně pro své optické využití v infračervené optice, dotováním stříbrem se tyto vlastnosti ještě zlepšují. Zaváděním stříbra do skelné matrice chalkogenidů způsobuje podstatné změny také v elektrických vlastnostech materiálu. Dochází ke snížení elektrického odporu, a to o několik řádů [24]. Tato skla jsou iontové vodiče. Skla s obsahem 5 at.% jsou dobré iontové vodiče a s obsahem nad 30 at.% jsou nazývána jako superiontové vodiče. Iontovou vodivostí chalkogenidových skel se zabývala řada autorů, například Cui a kol. [25] nebo Bychkov a kol. [26].

Dotování stříbra do struktury lze zkoumat například Ramanovou spektroskopií. Mítkova a Kozicki [27] se zabývali dotací stříbra do chalkogenidových tenkých vrstev obsahujících germanium, konkrétně Ge-S. Ve své práci potvrdili, pomocí Ramanovy

spektroskopie, v čistém systému přítomnost jednotek  $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$ , struktur sdílejících hrany a vibrace odpovídající jednotkám Ge-Ge. Při fotodotaci stříbrem dochází ke zvýšení intenzity vibrací odpovídající Ge-Ge a jednotkám se sdílenými hranami. Zvýšení těchto intenzit je zapříčiněno vznikem jednotek  $\text{GeS}_3^{2-}$ ,  $\text{GeS}_{2,5}^-$ . Naopak dochází ke snížení intenzity pásů jednotek  $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$  [28].

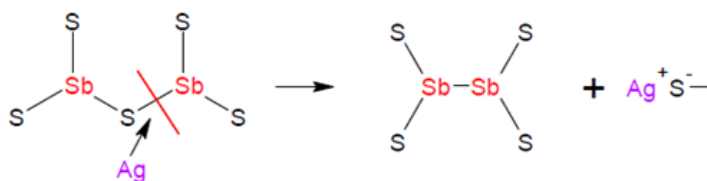
Wágner a kol. [29] se zabývali tenkými filmy  $\text{Ag}_x(\text{Sb}_{33}\text{S}_{67})_{100-x}$  připravenými opticky indukovaným rozpouštěním a difuzí stříbra. Koncentrace stříbra se pohybovala v rozmezí mezi 1 a 11 at.%. Zkoumali vliv dotování stříbra na optické vlastnosti a jeho strukturu v hostitelském materiálu.

Song a kol. [30] zkoumali vliv stříbra na krystalizaci amorfních tenkých vrstev Ge-Sb-Te, konkrétně  $\text{Ag}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11})_{100-x}$  ( $x = 5; 10$ ). Krystalizace byla způsobena nano-pulzním osvětlením o  $\lambda = 658$  nm. Vzniklé krystaly byly následně zkoumány pomocí skenovací elektronové a optické mikroskopie. Byla také měřena optická propustnost těchto tenkých vrstev pomocí spektrofotometru UV-Vis-NIR v rozmezí vlnové délky 800 – 3000 nm. Kumar a kol. [31] také zkoumali tenké vrstvy Ge-Sb-Te. Na tenkých vrstvách o složení  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  provedli fotodifuzi stříbra pomocí halogenové lampy v inertní atmosféře při pokojové teplotě. Zjistili, že skutečné složení tenké vrstvy je  $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{55}$  a množství stříbra difundovaného do struktury filmu bylo 0,7; 1,02; 2,48; 5,2 at.%. Vliv fotodotace zkoumali pomocí transmisní a odrazové spektrometrie. Optickou propustnost připravených tenkých vrstev měřili při pokojové teplotě pomocí UV-Vis-NIR spektrofotometru v rozmezí vlnových délek 400 – 2500 nm. Určili také závislost plošného odporu na teplotě. S rostoucí teplotou dochází k poklesu hodnoty plošného odporu. Vlivem přiblížení se k teplotě krystalizace, dochází k přeskupení atomů a následné krystalizaci. Teplota krystalizace se zvyšuje s rostoucí koncentrací stříbra.

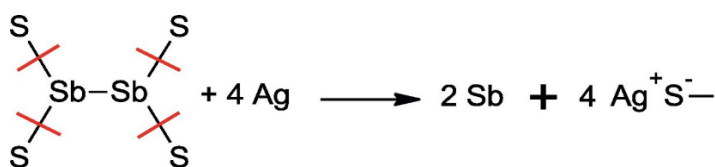
Systémem Ge-Sb-Se-Ag se zabýval Sharma a kol. [32]. Ve své práci zkoumali vliv nahrazení antimonu stříbrem ve struktuře chalkogenidového skla  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{20-x}\text{Ag}_x$  ( $x = 0; 5; 10; 15; 20$  at.%) ve formě tenkých vrstev. Zkoumali propustnost těchto tenkých vrstev pomocí UV-Vis-NIR spektrofotometru v rozmezí vlnových délek 400 – 2500 nm. Na základě měření propustnosti stanovili index lomu a absorpční index pomocí Swanepoelovy metody. Zjistili, že se zvyšujícím množstvím stříbra index lomu klesá. Ve výše zmíněné práci bylo také zjištěno, že s rostoucím obsahem stříbra klesá dielektrická konstanta a nelineární optická susceptibilita třetího řádu. Naopak s rostoucím obsahem stříbra roste i šířka zakázaného pásu. Ve své další práci [33] zkoumali Sharma a kol. tento systém znovu ve formě tenkých vrstev

z hlediska termoelektrických vlastností v teplotním rozmezí 27 – 177 °C. Byla měřena vodivost stejnosměrného proudu, která se s rostoucím množstvím stříbra zvyšuje.

Konkrétně systém Ge-Sb-S dotovaný stříbrem není příliš prozkoumaný. Podle [34] byly ve skelné struktuře nalezeny vibrace odpovídající vazbám Sb-Sb, tetraedrální jednotky GeS<sub>4</sub>, Sb-Sb vibrace v bipyramidových jednotkách (S<sub>2</sub>)Sb-Sb(S<sub>2</sub>), (SSb)Sb-Sb(S<sub>2</sub>) nebo (Sb<sub>2</sub>)Sb-Sb(SSb), Ag<sub>2</sub>S jednotky, SbS<sub>3</sub> pyramidové symetrické/asymetrické jednotky, Ge-Ge vazby, hranově i rohově sdílené jednotky GeS<sub>4</sub> a můstková síra. Byl nalezen slabý signál vibrační volné síry. Stříbro se dle této práce váže přednostně na síru původně vázanou do Sb-S jednotek. Tím dochází ke vzniku izolovaných jednotek antimonu. Naopak signál jednotek Ge-S zůstává stejný. Vliv stříbra na tuto jednotku je zanedbatelný. Fraenkl a kol. [35] navrhli čtyři možné způsoby zabudování stříbra do skelné struktury. Na základě znalosti vaznosti čistého systému Ge-Sb-S vyloučili autoři této práce dva způsoby navázání stříbra. Rozhodující faktor pro výběr vazebného mechanismus byla vazebná energie. Vazebná energie Sb-S je nižší než energie vazby Ge-S. Z těchto úvah rozhodli, že stříbro se bude do struktury zabudovávat na úkor vazby Sb-S podle mechanismu:



Při zvýšení koncentrace nad 15 % potom dochází ve skle ke vzniku nevázaného antimonu.



Termokinetickým chováním systému Ag<sub>x</sub>[(GeS<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>50</sub>]<sub>100-x</sub> se zabýval Svoboda a kol. [34]. Zkoumali strukturní relaxaci a krystalizaci systému s obsahem až 25 at.% Ag pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Výsledky termokinetického chování byly porovnány s informacemi získanými Ramanovou spektroskopií a XRD. Studium krystalizace provedli pro teploty v intervalu 100 – 450 °C pro různé rychlosti ohřevu. Složení ověřili EDX. Ve struktuře nebyla nalezena žádná segregace stříbra ani síry. Ze studia krystalizace vyplývá, že s rostoucí koncentrací stříbra se zvyšuje tendence ke krystalizaci. Od koncentrace 15 at.% stříbra dochází ke snížené schopnosti tvořit sklo a ve struktuře lze najít separované

krystaly antimonu. V případě složení s 25 % stříbra byla navíc nalezena krystalická fáze argyroditu ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ).

Fraenkl a kol. [35] ve své práci zkoumali vliv přídavku stříbra na skelnou strukturu devíti vzorků  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  ( $x = 0; 0,1; 1; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20$  a 25). Zkoumali změnu fyzikálních vlastností jako je tvrdost skla, elektrické vlastnosti a mobilita stříbrných iontů. Pro zkoumání vlastností použili impedanční spektroskopii a sledování difúze radioaktivního stříbra. Elektrická vodivost byla měřená pro vzorky s obsahem stříbra od 0,1 až po 25 %. V rozmezí  $x = 1 - 20$  % se vodivost stejnosměrného proudu exponenciálně zvyšuje. Z měření tvrdosti vyplývá, že se zvyšujícím množstvím dotovaného stříbra roste i tvrdost skla. Jako důvod uvádí ukládání stříbra do dutin ve skle, omezuje se tak jeho stlačitelnost a zvyšuje tvrdost.

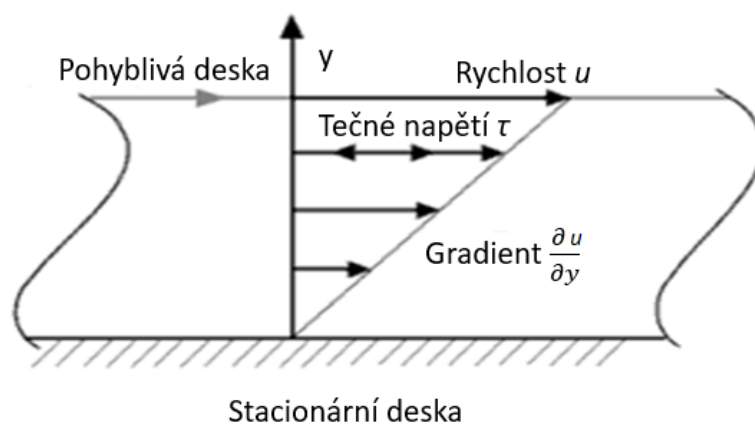
## 1.4 Viskozita

Viskozita je jedna z nejdůležitějších mechanických vlastností materiálu. Jedná se v podstatě o míru odolnosti proti deformaci. Viskozita může být také chápána jako míra vnitřní třecí síly vznikající mezi sousedními vrstvami tekutiny. Hodnoty viskozity ideální kapaliny jsou nulové. Nicméně platnost druhého termodynamického zákona vyžaduje kladnou hodnotu viskozity [36].

Viskozita je popsána Newtonovým zákonem:

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

kde  $\tau$  představuje tečné napětí,  $\eta$  je dynamická viskozita a  $du/dx$  je gradient rychlosti proudění kapaliny.



Obrázek 3: Schématické zobrazení viskózního toku

Newtonův zákon lze odvodit na základě představy laminárního toku mezi dvěma nekonečně velkými paralelními deskami. Jedna deska je pevná, nehybná. Na horní desku působí vnější síla ve směru osy  $x$  a pohybuje se konstantní rychlostí. Mezi jednotlivými vrstvami tekutiny vzniká třecí síla, která brání pohybu.

V praxi se rozlišuje dynamická a kinematická viskozita. Mezi nimi platí vztah:

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

kde  $\eta$  je symbol pro dynamickou viskozitu,  $\nu$  představuje kinematickou viskozitu a  $\rho$  je hustota. Jednotkou dynamické viskozity je Pa·s. Jednotka se může uvádět také jako  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kinematická viskozita  $\nu$  má tedy rozměr  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

Podle platnosti Newtonova zákona se tekutiny dělí na newtonovské a neneutronovské. Pro newtonovské kapaliny je dynamická viskozita  $\eta$  materiálovou konstantou. Není funkcí tečného napětí  $\tau$ . Za newtonovskou tekutinu lze považovat většinu běžných plynů a jednoduchých kapalin, jako například vzduch, voda, alkohol, glycerol. Pro řadu látek ale Newtonův zákon neplatí. Jedná se o tzv. neneutronovské tekutiny. Dynamická viskozita těchto látek je funkcí tečného napětí. Nejedná se tedy o materiálovou konstantu. Podle typu závislosti viskozity na tečném napětí rozlišujeme tyto látky na:

- plastické,
- pseudoplastické,
- dilatantní,
- trixotropní,
- reopexní.

Znalost viskozity při dané teplotě je důležitým parametrem při zpracování a práci se sklem. Kromě tohoto má viskozita také vliv na dlouhodobou stabilitu skelných materiálů a jejich tepelnou odolnost.

Metod pro měření viskozity je spousta. Nelze použít jednu univerzální metodu pro široké spektrum hodnot viskozit. V následujícím textu jsou uvedeny metody, které je možné použít při měření pomocí termomechanického analyzátoru. Tyto metody je možné využít v relativně široké oblasti viskozit skel a podchlazených tavenin [36].

### 1.4.1 Teplotní závislost viskozity

Závislost viskozity na teplotě je důležitá, protože právě teplota ovlivňuje hodnotu viskozity nejvíce. Základní rovnicí pro popis závislosti viskozity na teplotě je rovnice Arrheniova typu:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{R \cdot T_t}\right) \quad (3)$$

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  $T_t$  je termodynamická teplota.

Po zlogaritmování nabývá rovnice (3) tvaru:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{E_\eta}{2,303 \cdot R \cdot T_t} \quad (4)$$

Graficky se často využívá vynesení závislosti  $\log(\eta)$  na  $1000/T_t [K^{-1}]$ , v kterém je rovnice Arrheniova typu reprezentována přímkou. Tato rovnice je vztahem empirickým a její parametry nemají fyzikální smysl. Rovnice (3)(4) jsou pro většinu systémů využitelné pouze v úzkém intervalu teplot.

Pro popis viskozity v širokém teplotním intervalu, včetně oblastí skelné taveniny, podchlazené kapaliny a skla, je nutné použít rovnice s více parametry než má Arrheniova rovnice. Příkladem takové rovnice je tříparametrová rovnice Vogel-Fulcher-Tammannova (VFT) [37]:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{B}{T_t - T_0} \quad (5)$$



kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor,  $B$  a  $T_0$  jsou parametry VFT rovnice,  $T_t$  je termodynamická teplota. Mauro a kol. [38] vyjádřili rovnici (5) pomocí dalších tří důležitých parametrů ( $m$ ,  $\log(\eta_0)$ ,  $T_{12}$ ):

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{(12 - \log(\eta_0))^2}{m \cdot (T_t/T_{12} - 1) + (12 - \log(\eta_0))} \quad (6)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je viskozita při nekonečné teplotě,  $m$  je fragilita,  $T_{12}$  je termodynamická teplota odpovídající  $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}) = 12$  a  $T_t$  je termodynamická teplota. Teplota skelné transformace, neboli viskozitní teplota skelné transformace, je definována jako teplota stanovená z údajů o viskozitě. Je definována jako teplota, kdy hodnota viskozity je rovna  $10^{12}$  Pa·s. Pod touto teplotou lze předpokládat, že se kapalina „zmrazí“ na sklo [39].

Dalším používanou teorií viskozity představil Avramov a Milchev (AM) [40]:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{\beta_{AM}}{\theta^{\alpha_{AM}}} \quad (7)$$

kde  $\eta_0$ ,  $\alpha_{AM}$ ,  $\beta_{AM}$  jsou parametry modelu,  $\theta$  je bezrozměrná teplota ( $T/T_m$ ).

Jejich teorie vychází z předpokladu, že aktivační energie molekulárního transportu je distribuována náhodně. Při vysokoteplotní extrapolaci vede rovnice (7) k nefyzickým hodnotám viskozity.

Další důležitou rovnicí je rovnice MYEGA (Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan) [38]:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{K}{T} \cdot \exp\left(\frac{C}{T_t}\right) \quad (8)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor (viskozita při nekonečné teplotě),  $K$  a  $C$  jsou parametry MYEGA rovnice a  $T_t$  je termodynamická teplota. Tato rovnice je vhodná i pro extrapolaci ve vysokoteplotní oblasti i tam, kde rovnice (7) selhává. Mauro a kol. [38] upravili také rovnici (8) pomocí tří stejných parametrů jako u rovnice VFT na tvar:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + (12 - \log(\eta_0)) \cdot \frac{T_{12}}{T_t} \cdot \exp\left[\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_0)}\right) \cdot \left(\frac{T_{12}}{T_t} - 1\right)\right] \quad (9)$$

Možným zobrazením závislosti viskozity na teplotě je tzv. Angellův graf. Tento graf popisuje závislost logaritmu viskozity  $\log(\eta)$  na  $T_{12}/T_t$ . V těchto souřadnicích jsou podle

parametru fragility ( $m$ ) kapaliny rozděleny na dva extrémní případy. Prvním případem jsou kapaliny tzv. křehké (fragile). Tyto kapaliny vykazují teplotní závislost viskozity, kterou nelze popsat rovnicí Arrheniova typu v širokém rozsahu teplot. Zobrazení v grafu vykazuje silnou odchylku od linearity. Horní limit parametru  $m$  těchto kapalin může teoreticky dosahovat až hodnoty 200 [41]. Příkladem těchto kapalin je například o-terfenyl. Jeho jednotlivé molekuly jsou spojeny pomocí van der Waalsových vazeb. Druhým extrémem jsou tzv. silné (strong) kapaliny. Jejich viskozitní závislost je v grafu zobrazena jako přímka v širokém rozsahu teplot. Příkladem těchto kapalin je například amorfní  $\text{SiO}_2$ . Ten je tvořen kovalentními vazbami. Parametr  $m$  těchto kapalin dosahuje až nejnižších možných hodnot, tj.  $m = 17$ .

### 1.4.2 Penetrační metody měření viskozity

Tyto metody jsou založeny na principu vtisku tělesa do měřeného vzorku. Měření viskozity je založeno na měření hloubky vtisku indentoru způsobeného aplikací konstantní síly za určitý čas. Touto metodou je možné měřit viskozity v rozsahu  $10^7 - 10^{13}$  Pa·s. Jako penetrační tělesa mohou být použita jednoduchá geometrická tělesa: válec, kužel nebo polokoule. Výběrem vhodného indentačního tělesa se ve své práci zabývali Brückner a Demharter [42]. Na základě jejich ověření je nejvhodnějším tělesem polokoule, kterou lze použít pro absolutní měření viskozity. Výhodou penetračních metod je, že není nutné kalibrovat na hodnotu absolutní výšky vzorku, protože je měřena hloubka průniku indentoru. Naopak nevýhodou metod je dlouhý čas ustálení rychlosti penetrace, tedy i dlouhá doba měření.

#### 1.4.2.1 Penetrace polokoulí

Jedním z prvních, kteří tuto metodu použili byl Cox [43]. Ten měřil viskozitu skla pomocí ocelové tyče se zakulaceným koncem při určitém zatížení po určitou dobu a následně změřil velikost otisku. Dalšími byli Haynes a Rawson [44], kteří použili tyčinku z oxidu hlinitého pro měření skla  $\text{UO}_2$ . Později Douglas a kol. [45] stanovili závislost mezi hloubkou vniku a časem. K výpočtu viskozity použili následující vztah:

$$\eta = \frac{9RFt}{16a^3} \quad (10)$$

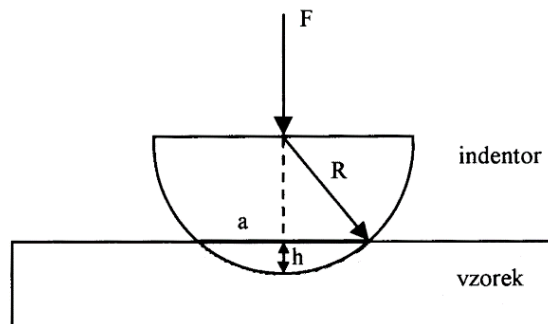
kde  $a$  je poloměr otisku indentoru,  $F$  je použitá přitlačná síla,  $R$  je poloměr indentoru a  $t$  je doba penetrace. Tento vztah byl odvozen na základě představy kontaktu dvou koulí a několika předpokladů:

- Koule jsou dokonale nestlačitelné.
- Poloměr otisku je zanedbatelný oproti poloměru indentoru.
- Indentor je dokonale tuhá koule.
- Tok kapaliny se řídí Newtonovým zákonem.

Vzhledem k časové náročnosti tohoto měření a rozvoji nových citlivých přístrojů dochází k úpravě rovnice (10) na vztah:

$$\eta = \frac{9}{32\sqrt{2R}} \cdot \frac{Ft}{h^{3/2}} \quad (11)$$

kde  $h$  je hloubka penetrace. Rovnice je odvozena na základě platnosti vztahu mezi poloměrem vtisku indentoru a hloubkou vtisku  $a = \sqrt{h(2R - h)}$  a předpokladu  $R \gg h$ . Tato rovnice neobsahuje žádné přístrojové konstanty, je možné ji použít pro výpočet absolutní hodnoty viskozity. Uspořádání během měření je zobrazeno na obrázku 4.



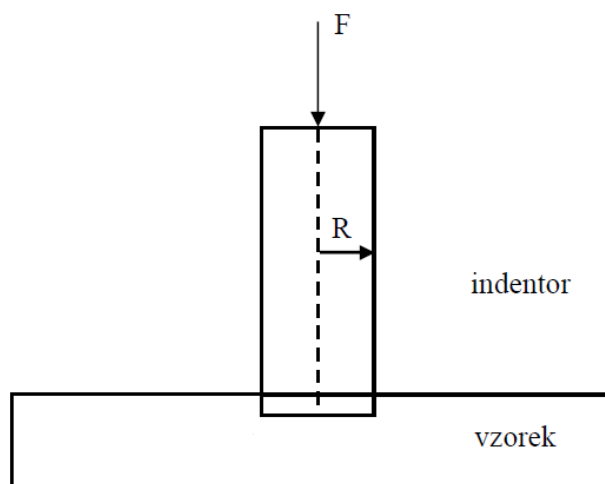
Obrázek 4: Schéma měření viskozity penetrací polokoulí

#### 1.4.2.2 Penetrace válcem

Teoretické základy této metody položil Nemilov [46]. Ten na základě experimentálních výsledků ověřil použitelnost válcového indentoru. Dalšími, kteří zkoumali teoretický popis penetrace pomocí válcového indentoru byli Yang a Li [47]. Ve své práci se zabývali viskozitním chováním amorfního selenu. Odvodili vztah používaný pro výpočet viskozity:

$$\eta = \frac{F}{8R(dh/dt)} \quad (12)$$

Ve vztahu je  $F$  opět aplikovaná síla,  $R$  poloměr indentoru a  $dh/dt$  je rychlost penetrace. Uspořádání experimentu je zobrazeno na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma měření viskozity penetrací válcem

### 1.4.3 Metoda transverzálního toku

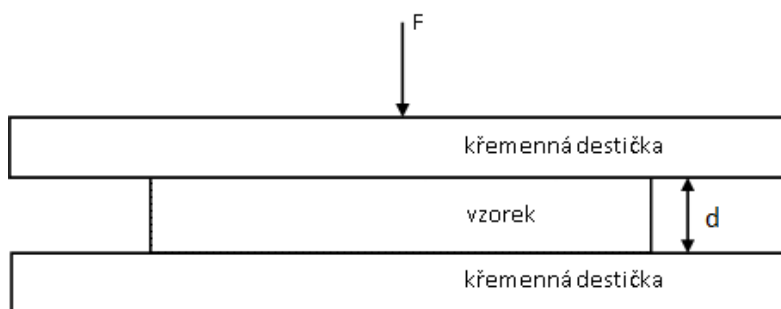
Tato metoda je také označována jako metoda paralelních desek. Název metody je odvozen od geometrického uspořádání během měření (obrázek 6). Vzorek skla je stlačován mezi dvěma paralelními deskami, na které se po určitý čas působí konstantní silou. Tuto metodu je vhodné používat pro měření viskozit v rozmezí  $10^4 - 10^8$  Pa·s. Výhodou této metody je možnost měřit v izotermním i neizotermním režimu. Z rychlosti stlačování vzorku lze vypočítat viskozitu podle vztahu:

$$\eta = \frac{2\pi F d^5}{3V \frac{dd}{dt}(2\pi d^3 + V)} \quad (13)$$

kde  $\pi$  je Ludolfovo číslo,  $F$  je aplikovaná síla,  $d$  je tloušťka vzorku,  $V$  je objem vzorku a  $dd/dt$  je rychlost stlačování vzorku.

Tento vztah je odvozen na základě platnosti následujících předpokladů:

- Vzorek je nestlačitelný.
- Pro tok platí Newtonův zákon.
- Vzorek během měření nevyplňuje celý prostor mezi destičkami.
- Vzorek si během měření udržuje tvar válce [48], [49].



Obrázek 6: Schéma měření viskozity metodou transversálního toku

## 1.5 Teplotní roztažnost

Naprostá většina pevných látek reaguje na změnu teploty změnou svého objemu, tedy změnou délky ve všech směrech. U izotropních látek je délková roztažnost ve všech směrech stejná. U anizotropních látek může být v různých směrech různá. Je tedy nutné u nich specifikovat směr, ve kterém délkovou roztažnost popisujeme. Teplotní roztažnost je možné vyjádřit pomocí koeficientu teplotní délkové roztažnosti  $\alpha$  nebo koeficientem objemové teplotní roztažnosti  $\beta$ .

Koeficient délkové teplotní roztažnosti  $\alpha$  je dán vztahem:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (14)$$

kde  $l_0$  je původní délka tělesa při pokojové teplotě,  $dl$  je změna délky při změně teploty  $dT$ .

Koeficient objemové teplotní roztažnosti  $\beta$  lze pozorovat u všech skupenství. Je popsán následujícím vztahem:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dT} \quad (15)$$

kde  $V_0$  je původní objem látky při pokojové teplotě,  $dV$  je změna objemu při změně teploty  $dT$ .

Koeficient teplotní délkové roztažnosti je v praxi často používán pro vyjádření délky tělesa dle rovnice:

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (16)$$

$$\Delta T = (T - T_0) \quad (17)$$

kde  $l$  je konečná délka,  $l_0$  je počáteční délka,  $\alpha$  je koeficient teplotní délkové roztažnosti,  $\Delta T$  je rozdíl teplot mezi konečnou teplotou  $T$  a počáteční teplotou  $T_0$ .

Mezi koeficienty délkové a objemové roztažnosti platí pro izotropní látky vztah:

$$\beta = 3\alpha \quad (18)$$

Způsobů měření délkové teplotní roztažnosti je více. Jednou skupinou je měření pomocí mechanických metod, například pomocí dilatometrů nebo pomocí termomechanických analyzátorů. Dalším způsobem jsou optické metody, kde je zaznamenávána změna délky pomocí optického snímání vzorku, příkladem jsou interferometry [50].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava vzorků

Vzorčky skla o složení  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  byly připraveny rychlým ochlazením taveniny. Elementární prvky o vysoké čistotě (5N) byly v daných atomových poměrech naváženy do křemenné ampule (Tabulka 1). Křemenné ampule byly evakuovány na tlak okolo  $10^{-3}$  Pa a zataveny. Celková navážka prvků v ampulích byla 7,5; 10; 12 g. Takto připravené ampule byly následně vloženy do syntézní pece s horizontálním kýváním. V ní byla ampule nejdříve pomalu ( $0,1$  °C/min) ohřáta na  $400$  °C a následně ohřáta rychlostí  $5$  °C/min na  $950$  °C. Potom bylo za účelem homogenizace zapnuto kývání pece. Syntéza při  $950$  °C probíhala 20 hodin, následně byla teplota snížena na 2 hodiny na  $750$  °C. Poté byla ampule vyjmuta z pece a zchlazena ve studené vodě. Po zhruba 10vteřinovém chlazení ve vodě byla ampule vložena do temperační pece a temperována přibližně  $10$  °C pod teplotou skelné transformace po dobu 20 hodin kvůli odstranění vnitřního pnutí.

Tabulka 1: Složení připravených skel

Složení	Ag [ at. % ]	Ge [ at. % ]	Sb [ at. % ]	S [ at. % ]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	0	12,5	25	62,5
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	5	11,875	23,75	59,375
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	7,5	11,56	23,13	57,81
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	10	11,25	22,5	56,25
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	15	10,63	21,25	53,13

Pro přípravu byly použity dva druhy ampulí, o vnitřním průměru 6 a 14 mm. Sklo v ampuli o průměru 6 mm bylo následně nařezáno na pomaloběžné pile Buehler IsoMet<sup>®</sup> Low speed saw i s ampulí na válcové vzorky. Tloušťka takto nařezaných vzorků byla 2,5 mm. Sklo z ampulí s průměrem 14 mm bylo nařezáno na vzorky velikosti přibližně 6 x 6 mm. Po nařezání byly všechny vzorky ručně zbrúšeny za účelem dosažení planparalelnosti. Takto připravené vzorky pro měření byly následně uchovávány v exsikátoru při laboratorní teplotě. Tímto způsobem byly připraveny vzorky chalkogenidových skel o složení  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  ( $x=0; 5; 7,5; 10; 15$ )

## 2.2 Charakterizace skelných materiálů

V praxi se pro charakterizaci materiálu používá mnoho analytických metod. Mezi nejběžnější metody patří elektronový mikroskop, metody termické analýzy nebo rentgenová difrakční analýza.

### 2.2.1 Rentgenová difrakční analýza

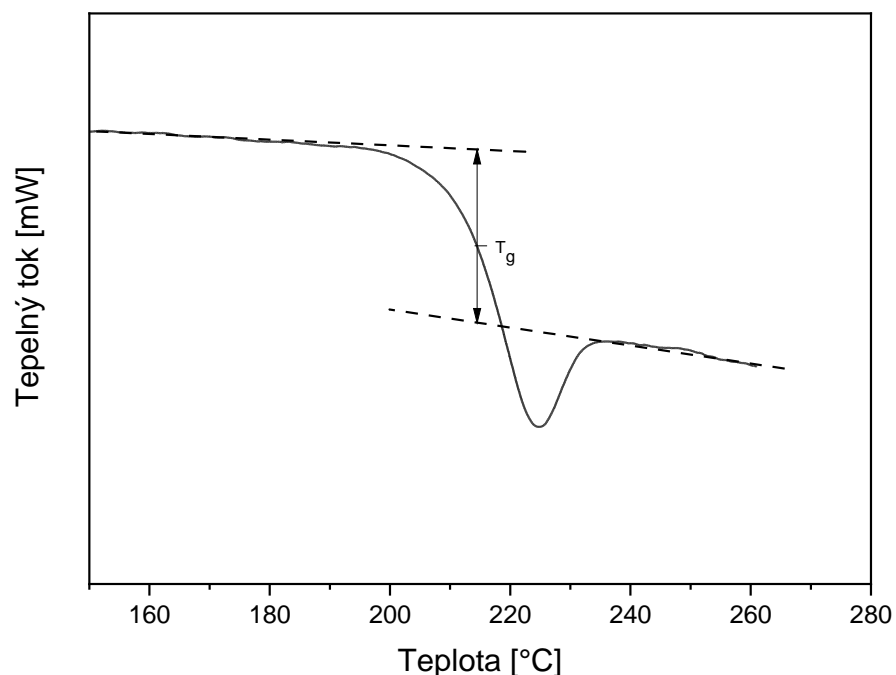
Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla provedena za účelem ověření amorfního charakteru připravených skel. Měření bylo provedeno na difraktometru D8 Advance (Bruker AXS) v rozsahu  $2\Theta = 5 - 65^\circ$  krokově po  $0,04^\circ$  s krokem trvajícím 5 sekund. Jako zdroj byla použita měděná anoda ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , urychlovací napětí 40 kV, žhavicí proud 30 mA). Signál byl snímán scintilačním Na(Tl)I detektorem. Pro analýzu byly vzorky skla rozmělněny v achátové třecí misce na prach. Rentgenová difrakční analýza byla provedena pro vzorky skla o složení  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  ( $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ )

### 2.2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie byly změřeny teploty skelné transformace. Měření bylo provedeno na kalorimetru Setaram DSC 131 Evo. Vzorky skla  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  ( $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ ) byly umístěny do standartních hliníkových kelímků a uzavřeny studeným svárem. Jako srovnávací vzorek byl použit prázdný hliníkový kelímek. Navážka jednotlivých vzorků se pohybovala v rozmezí 27 – 42 mg. Měření bylo provedeno pro vzorky s definovanou tepelnou historií. Před samotným měřením byl vzorek ohříván rychlostí  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  nad teplotu skelné transformace. A tam byl 20 minut temperován. Tímto krokem byla vymazána teplotní historie vzorku. Poté byl vzorek chlazen rychlostí  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hluboko pod teplotu skelné transformace a následně znovu zahříván rychlostí  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Z naměřených DSC křivek byla vyhodnocena teplota skelné transformace  $T_g$  jako tzv. middle point podle ISO 11357-2. Každý vzorek byl takto měřen třikrát.

Obrázek 7 zobrazuje příklad vyhodnocení  $T_g$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$ .





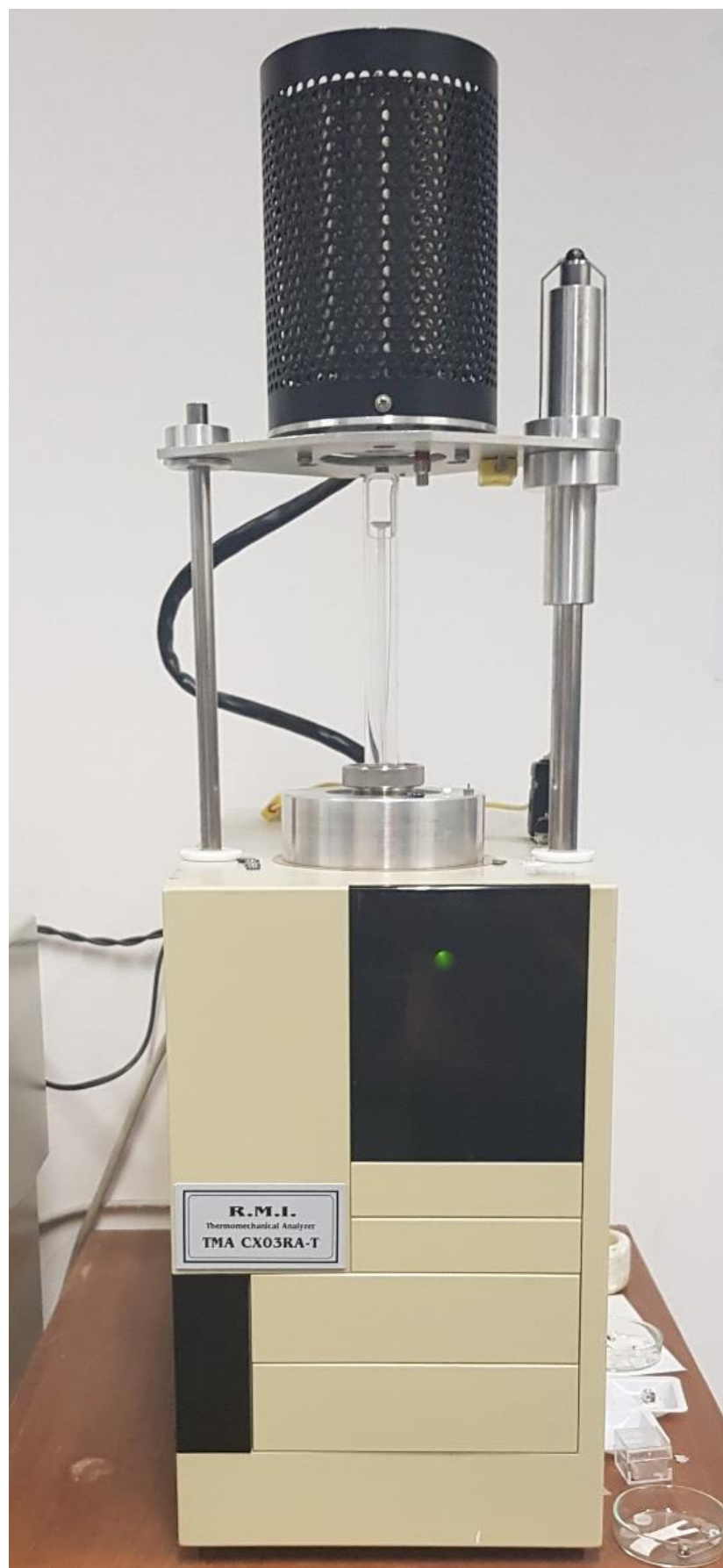
Obrázek 7: Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek o složení  $\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$

### 2.3 Termomechanický analyzátor (TMA)

Měření viskozit chalkogenidových materiálů bylo provedeno na dvou přístrojích. Termomechanickém analyzátoru TMA CX03R (obrázek 8) od firmy R.M.I. a termomechanickém analyzátoru PT 1600 od firmy Linseis (obrázek 9, 10). Specifikace termomechanických analyzátorů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Technické parametry přístroje

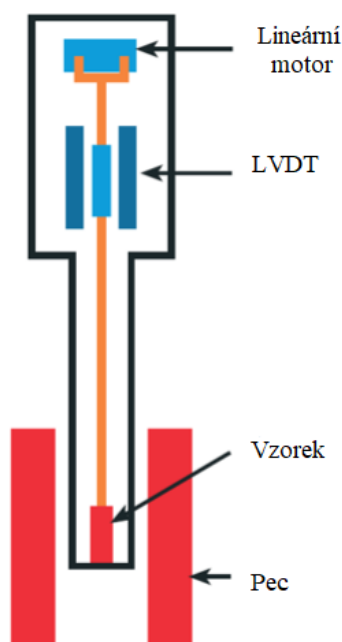
Specifikace	TMA CX03R	PT 1600
Teplotní rozsah pece	-50 – 800 °C	-150 – 1550 °C
Maximální velikost vzorku	16 mm	30 mm
Rozsah aplikovatelné síly	0 – 1 N	0 – 1 N
Rozlišení snímače výšky	1 nm	0,125 nm
Materiál držáku	křemen	křemen/korund
Uspořádání pecí	Jedna pec	Dvě pece
Měření v inertní atmosféře	Ne	Ano
Měření v režimu dynamické změny síly	Ne	Ano



Obrázek 8: Termomechanický analyzátor CX03RA-T



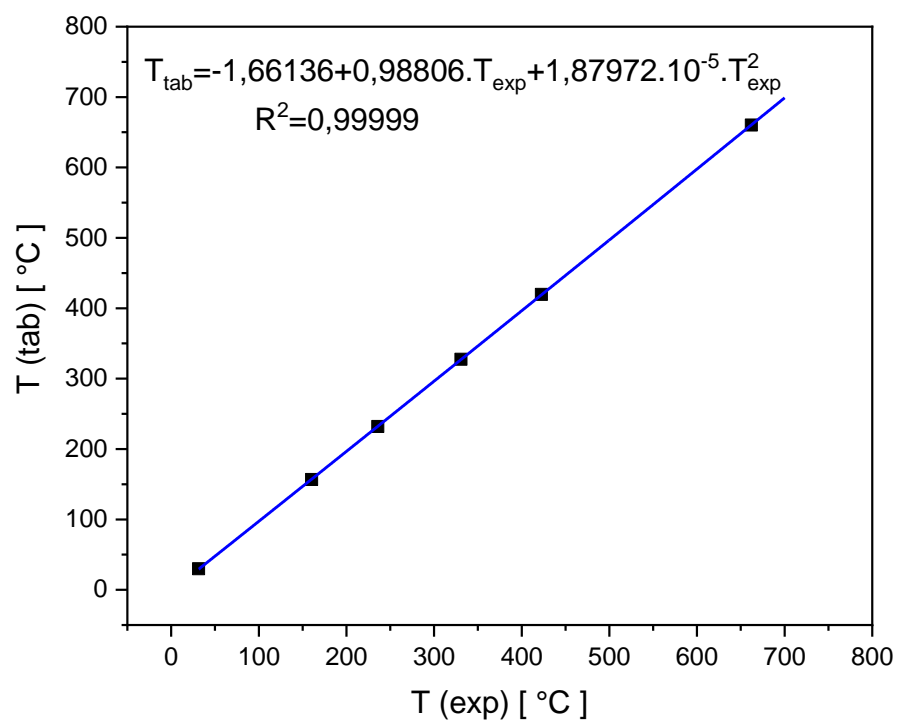
Obrázek 9: Termomechanický analyzátor Linseis PT 1600



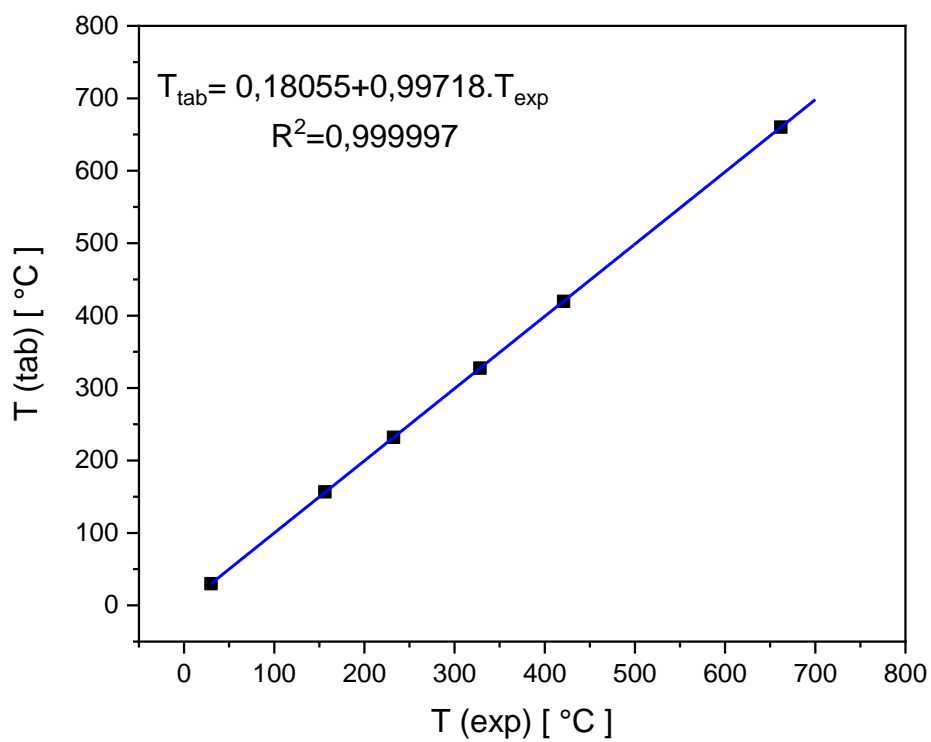
Obrázek 10: Schéma termomechanického analyzátoru Linseis PT1600

Termomechanický analyzátor Linseis PT1600 je tvořen vertikální pecí, LVDT senzorem, termočlánkem a motorem, díky kterému lze posouvat držák se vzorkem. Na rozdíl od TMA CX03R se u TMA od firmy Linseis zasouvá držák se vzorkem do pece. Manipulace s tímto přístrojem je tedy jednodušší.

Pro dosažení přesných výsledků je nutné přístroj nejprve před měřením kalibrovat. Pro termickou analýzu je velmi důležité přesné měření teploty. Teplota je měřena termočlánkem, který je nutné kalibrovat. Byly kalibrovány oba přístroje TMA. Kalibrace termočlánku se provádí pomocí teploty tání čistých kovů. Pro kalibraci bylo použito: Ga ( $T_m=29,8\text{ °C}$ ), In ( $T_m=156,6\text{ °C}$ ), Sn ( $T_m=231,9\text{ °C}$ ), Pb ( $T_m=327,5\text{ °C}$ ), Zn ( $T_m=419,5\text{ °C}$ ), Al ( $T_m=660,3\text{ °C}$ ). Z kalibrace se následně získá rovnice, která se používá pro přepočítání experimentálních dat. Tato rovnice byla použita pro přepočítání všech teplot měřených na daném přístroji. Kalibrační křivky obou přístrojů jsou zobrazeny na obrázcích 11 a 12. Správnost stanovení teploty je odhadovaná na  $\pm 0,5\text{ °C}$  [51]. Hodnoty udáváme u teploty měření pomocí TMA v dalším textu odpovídají směrodatné odchylce přesnosti měření teploty.



Obrázek 11: Kalibrace teploty pro TMA CX03RA-T



Obrázek 12: Kalibrace teploty pro Linseis PT1600

## 2.4 Skelná transformace a délková roztažnost

Pro získání hodnot teplotní roztažnosti vzorků byla nejprve nutná kalibrace TMA pomocí hliníkového standartu. Toto měření bylo provedeno podle normy ASTM (American Society for Testing and Material) [52]. Všechna měření vzorků se následně přepočítávají na standard hliníku. Ze změřených hodnot koeficientů teplotní délkové roztažnosti hliníku se určí kalibrační konstanty podle rovnice:

$$k = \frac{\alpha_{Al,tab}}{\alpha_{Al,exp}} \quad (19)$$

kde  $\alpha_{Al,tab}$  je tabelovaný koeficient teplotní délkové roztažnosti hliníku,  $\alpha_{Al,exp}$  je změřený koeficient teplotní délkové roztažnosti hliníku. Kalibrační koeficienty jsou měřeny ve 100 °C intervalech.

Z takto získaného kalibračního koeficientu se následně podle rovnice (20) získá hodnota délkové roztažnosti  $\alpha_{vz}$  pro vzorek skla.

$$\alpha_{vz} = \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)^{vz}}{l_o} \cdot k \quad (20)$$

kde  $l_o$  je počáteční délka vzorku a  $(dl/dT)^{vz}$  je hodnota směrnice nad i pod teplotou skelné transformace,  $\alpha_{vz}$  je koeficient teplotní délkové roztažnosti vzorku.

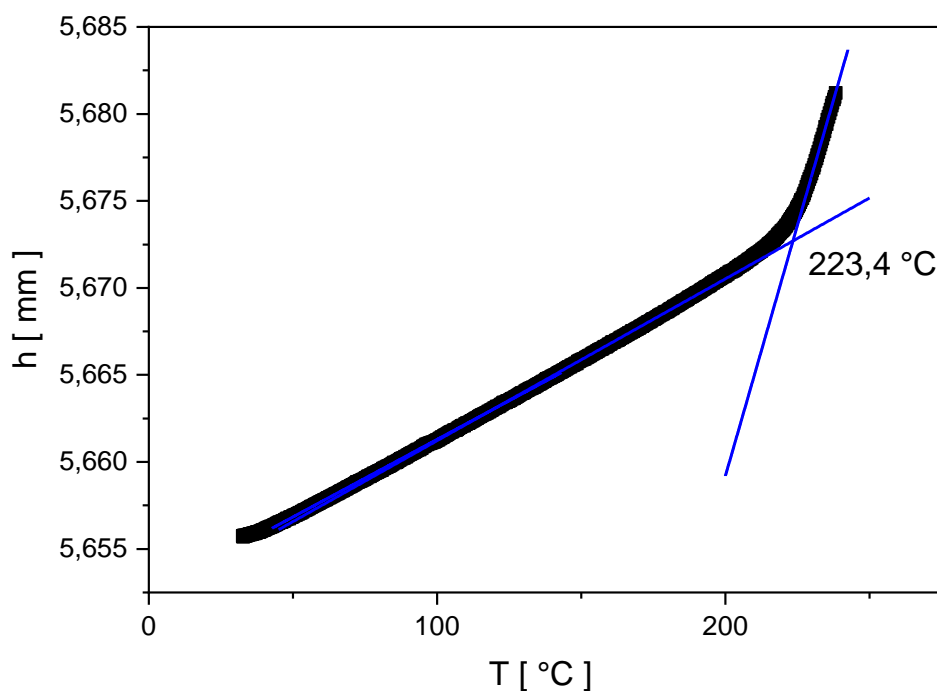
Podmínky měření hliníkového standartu a následného měření vzorků jsou určeny normami [52], [53] a uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Podmínky měření hliníkového standartu

Aplikovaná síla	1 – 100 mN
Rychlost ohřevu	2 – 10 °C /min
Aplikovatelná teplota	-150 – 600 °C
Velikost vzorku	2 – 10 mm

Pro získání hodnot skelné transformace  $T_g$  a koeficientů délkové teplotní roztažnosti  $\alpha_{vz}$  je nutné provést měření délky vzorku v závislosti na teplotě. Připravený, zbrousený vzorek o velikosti 5 až 8 mm byl umístěn mezi dvě křemenné destičky. Nejprve byl vzorek ohříván rychlostí ohřevu 5 °C/min nad teplotu skelné transformace. A následně nad  $T_g$  20 minut temperován. Tímto krokem byla vymazána teplotní historie vzorku. Poté byl vzorek chlazen

rychlostí 2,5 °C/min na 40 °C. Tento proces střídavého ohřevu a chlazení byl opakován minimálně dvakrát. Během měření byla na vzorek aplikovaná konstantní síla 20 mN. Při zahřívání amorfního materiálu pod a nad teplotou skelné transformace je závislost délky na teplotě téměř lineární. Kolem  $T_g$  dochází ke změně této směrnice. Hodnoty koeficientů teplotní délkové roztažnosti se vypočítají podle vztahu (20). Příklad vyhodnocení teploty skelné transformace vzorku  $\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$  je na obrázku 13.



Obrázek 13: Příklad stanovení teploty skelné transformace u vzorku složení  $\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$  - ohřev 5°C/min

## 2.5 Měření viskozity

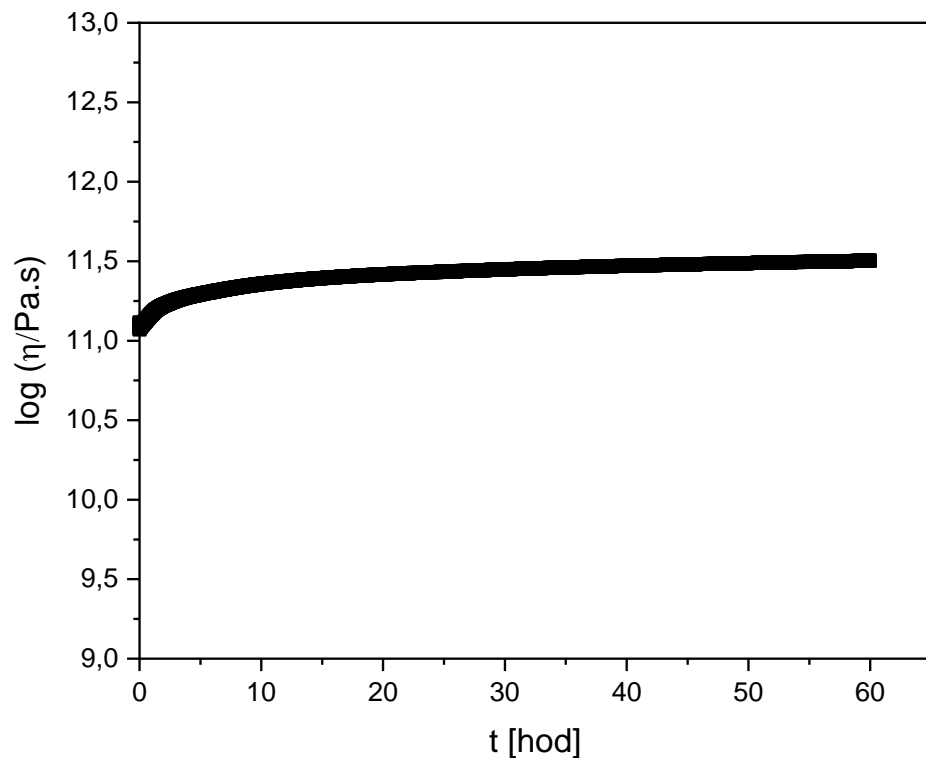
### 2.5.1 Penetrační metody

Penetrační metody jsou metody založené na vtisku indentoru do vzorku. V této práci byly použity indentory ve tvaru polokoule a válce, a to pro měření viskozit v intervalu  $10^7 - 10^{13}$  Pa·s. V prvním kroku měření byly vzorky ohřívány na zvolenou teplotu a následně izotermně temperovány deset minut bez vložené působící síly z důvodu dosažení teplotní rovnováhy. Během následného měřicího kroku byla na vzorek aplikována přítlačná síla.

### 2.5.1.1 Penetrace polokulovým indentorem

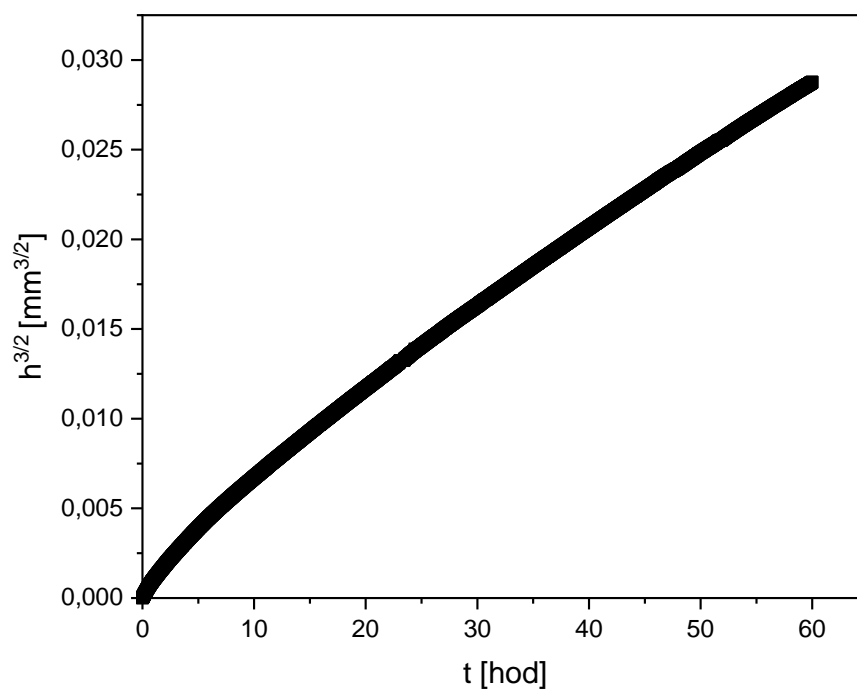
Tento způsob měření byl použit pro oblast nejvyšších viskozit v rozsahu  $10^{10} - 10^{13}$  Pa·s. Jako indentor byla použita korundová polokoule s poloměrem 1,99 mm. Přítlačná síla se pohybovala v rozsahu 100 – 500 mN. Příklad tohoto měření je ukázán na grafu 14. Podle rovnice (11), uvedené v teoretické části, je možné vypočítat hodnotu viskozity. Tuto metodu je možné ověřit, protože podle vztahu (11) platí lineární závislost  $h^{3/2}$  na čase  $t$ . Pokud tedy po vynesení této závislosti do grafu získáme směrnici  $k = \frac{9F}{32\sqrt{2r\eta}}$  lineární můžeme tuto metodu použít pro měření viskozity.

Tato lineární závislost byla při měření potvrzena (obrázek 15). Na počátku měření je však závislost odchylena od linearitu v důsledku ustalování viskózního toku. Z důvodu vysokých viskozit a dlouhých časů ustálení rovnováhy jsou tato měření velmi dlouhá, řádově desítky hodin.



Obrázek 14: Graf závislosti logaritmu viskozity  $\log(\eta)$  na čase  $t$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$ . Hodnota ustálené viskozity je  $11,50 \pm 0,002$ .

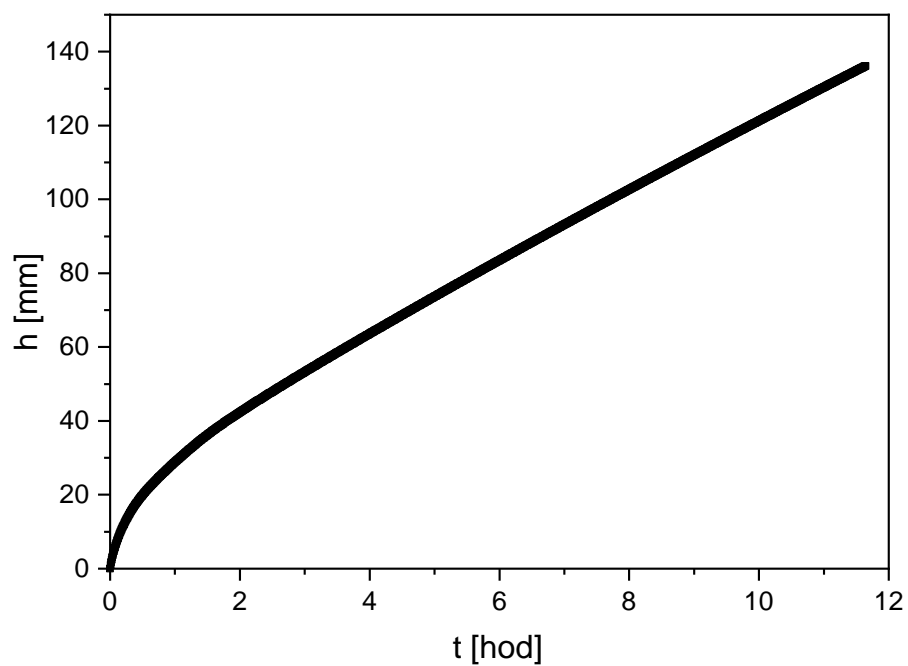




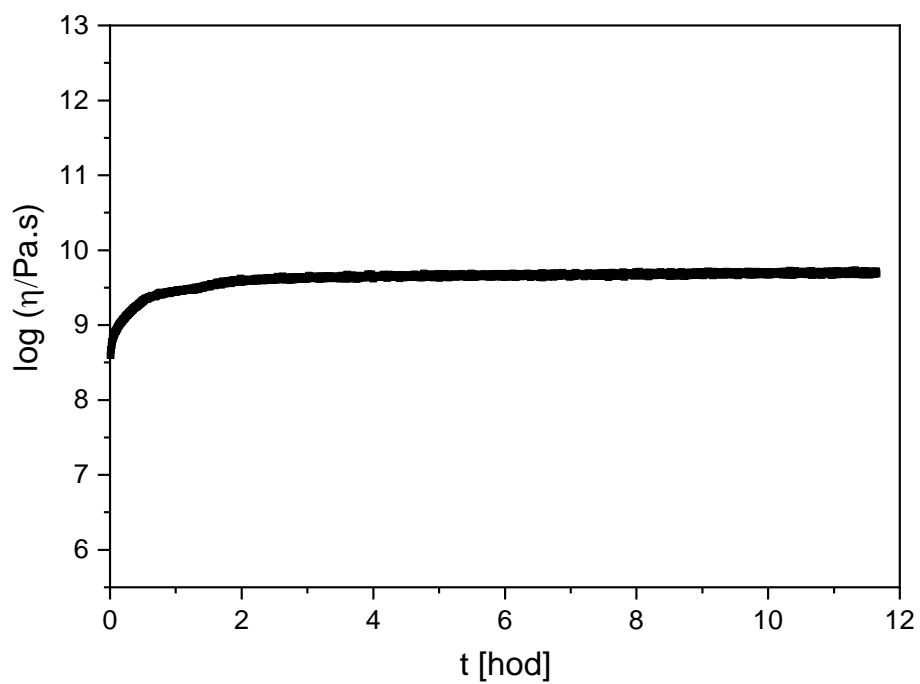
Obrázek 15: Graf závislosti penetrační hloubky  $h^{3/2}$  na čase  $t$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_3[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$  při teplotě  $222,4 \pm 0,01$  °C

### 2.5.1.2 Penetrace válcovým indentorem

Pro měření viskozit v rozsahu  $10^7 - 10^{11}$  Pa·s byl jako indentor zvolen ocelový válec s průměrem 1,031 mm. Aplikovaná přítláčná síla se pohybovala v rozsahu 10 – 150 mN. Podle rovnice (12) můžeme vypočítat hodnotu viskozity. Z tohoto vztahu vyplývá lineární závislost mezi hloubkou penetrace  $h$  a časem měření  $t$ .



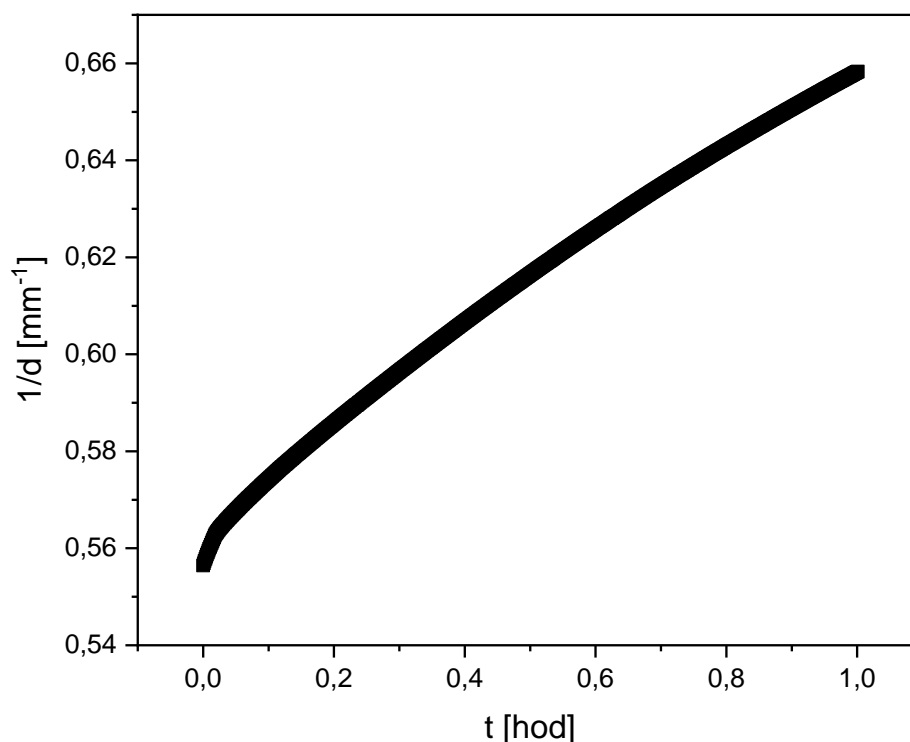
Obrázek 16: Graf závislosti penetrační hloubky  $h$  na čase  $t$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$  při teplotě  $238,5 \pm 0,004$  °C



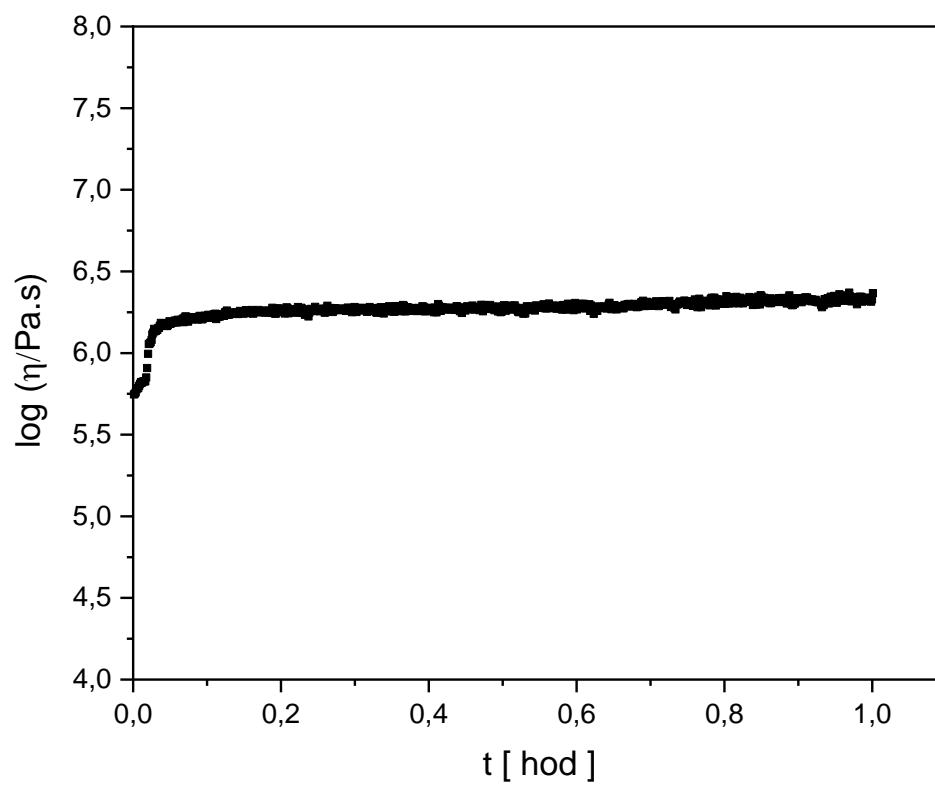
Obrázek 17: Graf závislosti logaritmu viskozity  $\log(\eta)$  na čase  $t$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$ . Hodnota ustálené viskozity je  $9,66 \pm 0,01$ .

## 2.5.2 Metoda transverzálního toku

Metoda transverzálního toku je založena na stlačování vzorku mezi dvěma deskami, kde na horní desku je aplikována síla  $F$ . Tato metoda byla využita pro rozsah viskozit  $10^6 - 10^8$  Pa·s. V případě izotermního měření byl vzorek v prvním kroku nejprve zahříván mezi dvěma deskami na požadovanou teplotu, následně byl vzorek temperován po dobu deseti minut. Ve třetím kroku byla na vzorek aplikována síla v intervalu od 10 do 200 mN. Pro výpočet viskozity byl použit vztah (13). Při tomto měření je zaznamenávána výška vzorku  $d$  a také čas  $t$ . Při použití této metody je nutné znát objem válcového vzorku, je tedy důležité připravit vzorky pravidelného tvaru. Ze vztahu (13) vyplývá přímá úměra mezi časem měření  $t$  a převrácenou hodnotnou výšky vzorku  $1/d$ . Tato závislost je zobrazena na obrázku 18. Na počátku měření je však závislost odchýlena od linearitu v důsledku ustalování viskózního toku. Příklad měření viskozity metodu transverzálního toku je pro vzorek  $\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$  znázorněna na obrázku 19.



Obrázek 18: Graf závislosti  $1/d$  vzorku na čase  $t$  pro vzorek o složení  $\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$  při teplotě  $288,7 \pm 0,02^\circ\text{C}$



Obrázek 19: Graf závislosti logaritmu viskozity  $\log(\eta)$  na čase  $t$  pro vzorek složení  $\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$ . Hodnota ustálené viskozity je  $6,27 \pm 0,03$

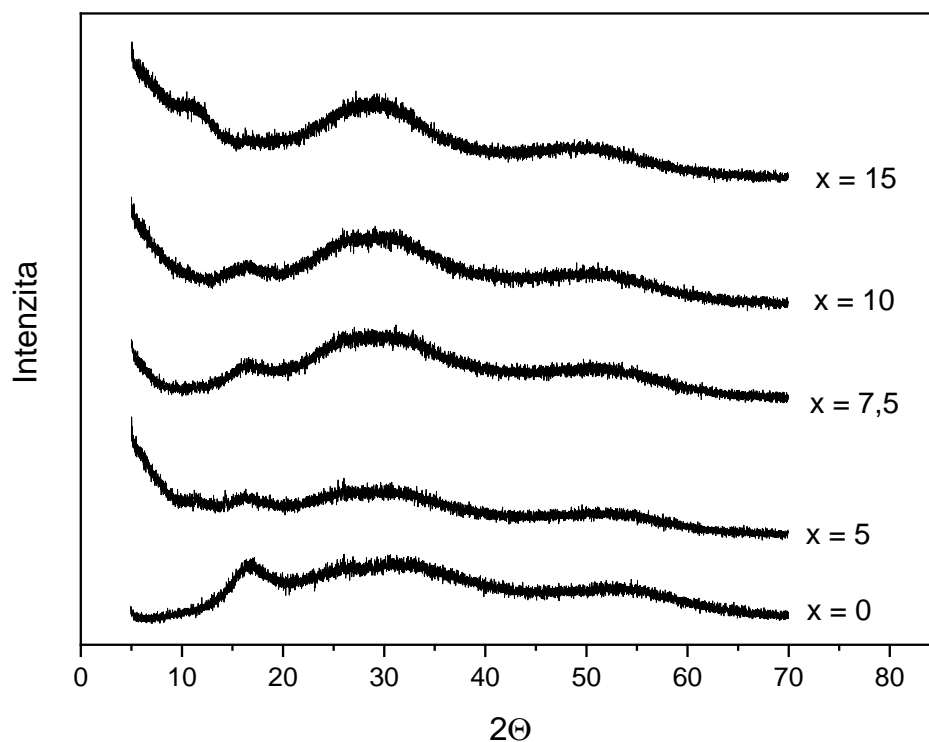
### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Příprava a charakterizace

V práci byla připravena chalkogenidová skla o složení  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  pro  $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ . Sklo  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$  má červenou barvu. S rostoucí koncentrací stříbra vzorky postupně tmavnou a stávají se kovově lesklými.

##### 3.1.1 Rentgenová difrakční analýza

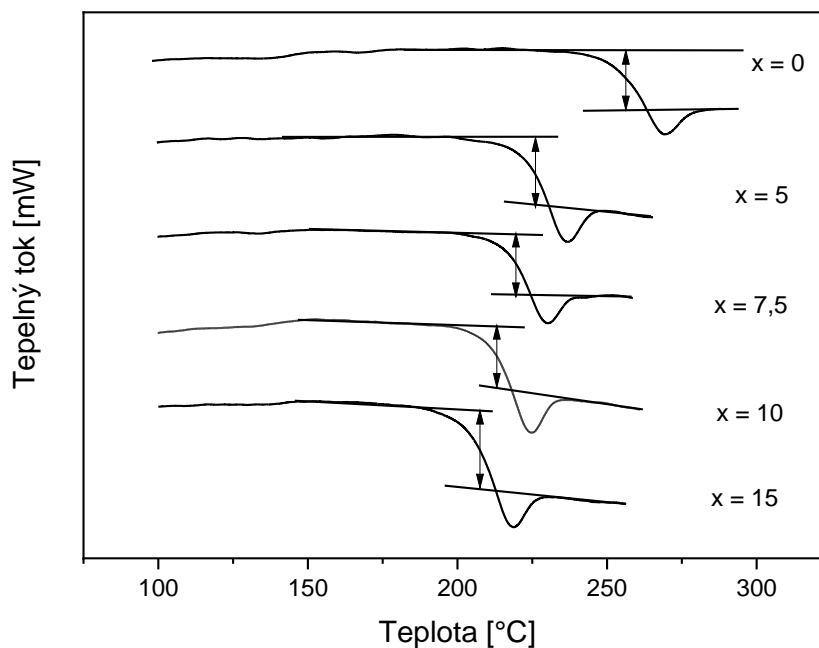
Rentgenovou difrakční analýzou, vhodnou pro ověření amorfности vzorku, byly změřeny vzorky všech složení. Měřené vzorky byly ve formě jemného prášku. Pro amorfní látky je typické, že změřené difraktogramy neobsahují ostré pásy, které jsou typické pro krystalické látky. Na obrázku 20 jsou zobrazené difraktogramy pro vzorky  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  pro  $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ .



Obrázek 20: Difraktogramy připravených skel  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$

### 3.1.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie byly změřeny závislosti tepelného toku na teplotě. Z těchto závislostí (obrázek 21) byly následně vyhodnoceny teploty skelné transformace  $T_g$ . Hodnoty  $T_g$  pro jednotlivá složení jsou uvedeny v tabulce 4 i se směrodatnou odchylkou  $s$  vyjadřující přesnost jejich stanovení. Změřené hodnoty  $T_g$  jsou porovnány s hodnotami  $T_g$  získanými jinými metodami a prodiskutovány v kapitole 3.3.



Obrázek 21: Přehled DSC křivek připravených skel

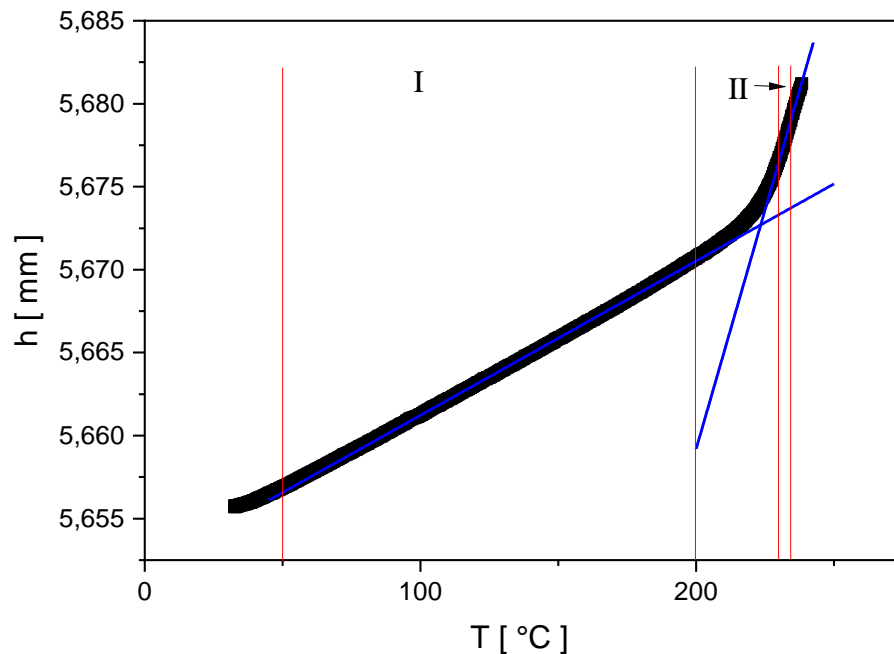
Tabulka 4: Získané hodnoty  $T_g$  pomocí DSC

Chemické složení	$T_g$ [ °C ]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$259,0 \pm 0,2$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$226,1 \pm 0,5$
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	$219,0 \pm 0,3$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$214,1 \pm 0,1$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$207,8 \pm 0,2$

### 3.2 Délková teplotní roztažnost

Pomocí termomechanického analyzátoru byla měřena závislost změny délky vzorku na teplotě. Závislost délky na teplotě je pod i nad  $T_g$  přibližně lineární. Okolo  $T_g$  ale dochází ke změně směrnice této závislosti. Koeficienty teplotní délkové roztažnosti se stanoví podle rovnice (20).

Pro všechny složení byla změřena roztažnost připravených vzorků pro oblast skla ( $\alpha_g$ ), v teplotních intervalech po 100 °C, a pro podchlazenou kapalinu ( $\alpha_m$ ). Na obrázku 22 je zobrazen průběh měření vzorku  $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$ . Jsou na něm zobrazeny oblasti měření roztažnosti pro sklo (oblast I) a pro oblast podchlazené kapaliny (oblast II). Rozsahy teplotních intervalů jednotlivých vzorků skla jsou 50 – 150°C a 100 – 200°C.



Obrázek 22: Změřená závislost délky  $l$  na teplotě  $T$  pro vzorek o složení  $Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$

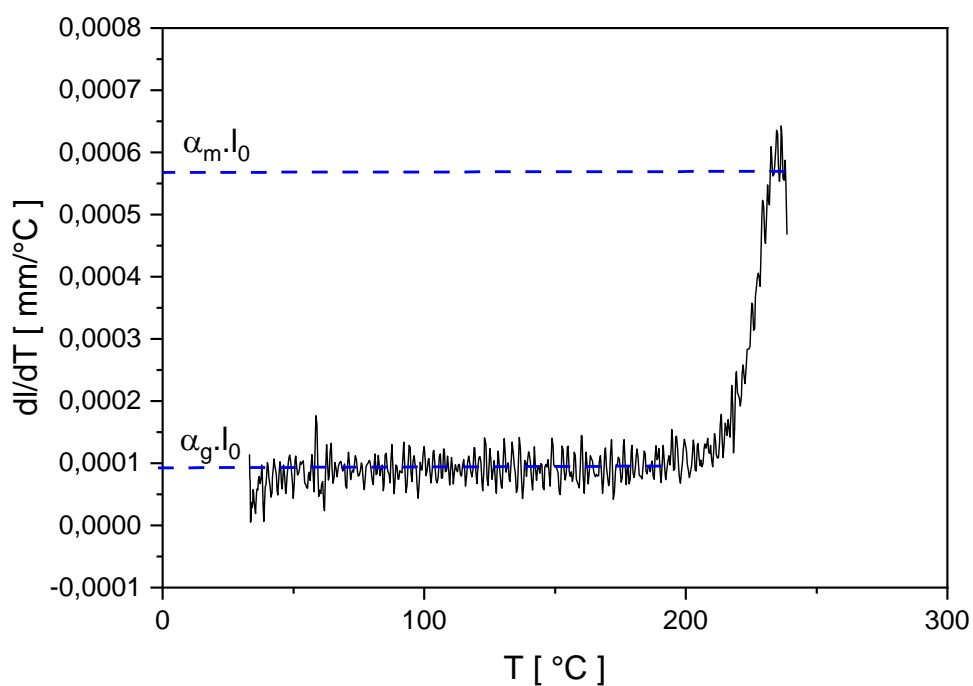
V jednotlivých intervalech byla pomocí lineární regrese určena směrnice  $dl/dT$  a následně podle vztahu (20) byl stanoven koeficient teplotní délkové roztažnosti. Tyto koeficienty jsou uvedeny v tabulce 5 i s jejich směrodatnými odchylkami.

Koeficienty teplotní roztažnosti je možné určit také derivací původní křivky. Závislost změny délky na teplotě se zderivuje podle teploty (obrázek 23). Na tomto obrázku je zobrazen odečet směrnic  $dl/dT$ . Pro oblast I je odečtena směrnice pro interval 50 – 150°C a 100 – 200°C a pro oblast podchlazené kapaliny ve vyznačeném rozmezí. Následně lze podle vztahu

(20) spočítat koeficient teplotní roztažnosti. Hodnoty koeficientu získané touto metodou se neliší od hodnot získaných pomocí lineární regrese.

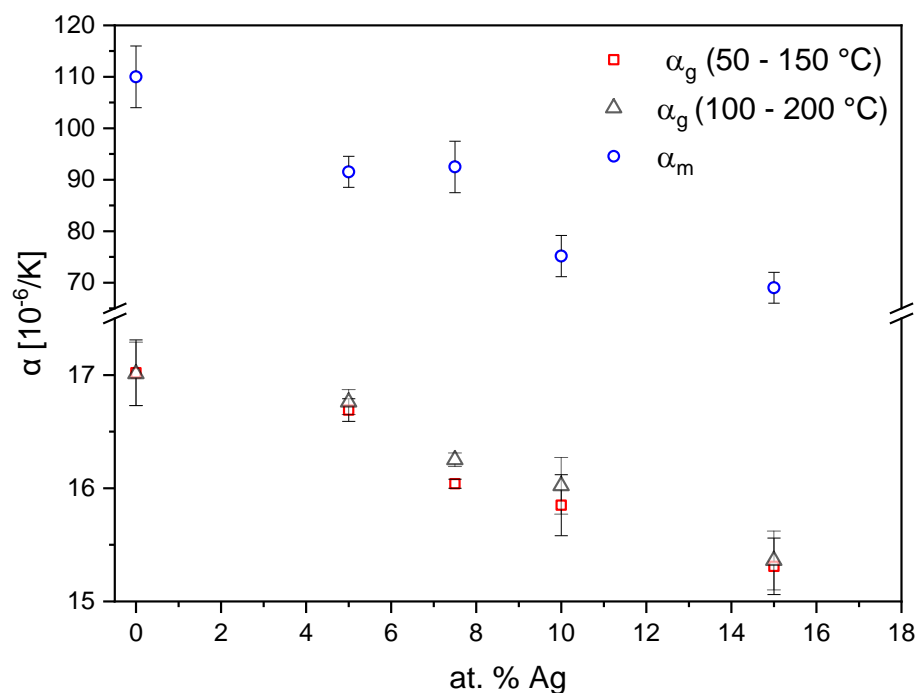
Tabulka 5: Teplotní délková roztažnost vzorků s přesností měření

Chemické složení	$\alpha_g$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ] 50 - 150 °C	$\alpha_g$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ] 100 - 200 °C	$\alpha_m$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$17,01 \pm 0,29$	$17,02 \pm 0,29$	$110 \pm 6$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$16,69 \pm 0,10$	$16,76 \pm 0,11$	$92 \pm 3$
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	$16,04 \pm 0,04$	$16,25 \pm 0,06$	$92 \pm 5$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$15,85 \pm 0,27$	$16,02 \pm 0,25$	$75 \pm 4$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$15,31 \pm 0,25$	$15,36 \pm 0,26$	$69 \pm 3$



Obrázek 23: Závislost  $dl/dT$  na teplotě  $T$  pro vzorek  $\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$ , s vyznačeným vyhodnocením teplotní roztažnosti





Obrázek 24: Závislost koeficientů teplotní délkové roztažnosti na koncentraci stříbra

Obecně lze na základě naměřených dat říci, že hodnoty koeficientu teplotní délkové roztažnosti závisí na koncentraci stříbra. Z naměřených dat uvedených v tabulce 5 vyplývá, že nejvyšší hodnotu tepelné délkové roztažnosti  $\alpha_g$  má sklo bez obsahu stříbra ( $x = 0$ ). S rostoucím obsahem stříbra se hodnota tepelné roztažnosti snižuje. V obrázku 24 jsou uvedeny hodnoty koeficientu teplotní délkové roztažnosti i s jejich směrodatnými odchylkami reprezentujícími přesnost měření.

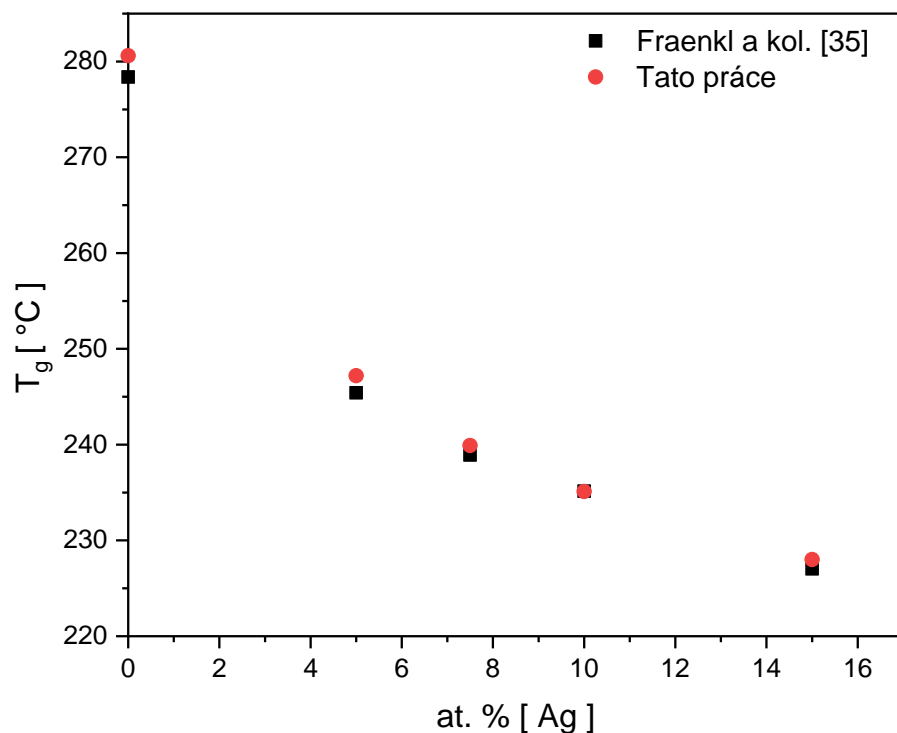
Podobná závislost je pozorovatelná u hodnot teplotní délkové roztažnosti v podchlazené kapalině ( $\alpha_m$ ). Největší hodnoty dosahuje opět čisté sklo bez dotace stříbrem. Následně dochází k poklesu hodnot pro  $x = 5$ . Pro  $x = 7,5$  je hodnota stejná. Nicméně experimentální chyba je větší než pro  $x = 5$ . Poté hodnota roztažnosti pro  $x = 10$  a  $x = 15$  opět klesá. Určení hodnoty koeficientu teplotní délkové roztažnosti pro podchlazenou kapalinu je nepřesné z důvodu vlivu viskózního toku v oblasti skelné transformace. Tato hodnota je tedy zatížena relativně velkou chybou a jedná spíše o její odhad.

### 3.3 Teplota skelné transformace $T_g$

Teplota skelné transformace  $T_g$  je důležitým parametrem při charakterizaci materiálů. Hodnota  $T_g$  závisí na rychlosti chlazení/ohřevu vzorku, jeho tepelné historii a také na způsobu určení, nejedná se tedy o materiálovou konstantu.

Teploty skelné transformace připravených vzorků byly určeny různými metodami, konkrétně dilatometricky, pomocí DSC a pomocí viskozitního měření. Hodnota  $T_g$  kalorimetrickým a dilatometrickým způsobem se stanoví v místě největší změny veličiny, v případě viskozitního stanovení se hodnota stanoví jako teplota, při které dosahuje viskozita hodnoty  $10^{12}$  Pa·s. Tato teplota se značí jako  $T_{12}$ .

Na obrázku 25 je uvedeno srovnání hodnot skelné transformace  $T_g$  publikované v práci Fraenkla a kol. [35]. V jejich práci jsou teploty skelné transformace určeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie s rychlostí ohřevu  $5$  °C/min. Data změřená v této práci jsou získána také pomocí DSC s rychlostí ohřevu  $5$  °C/min na vzorcích bez definované tepelné historie.



Obrázek 25: Srovnání hodnot teplot skelné transformace

Z obrázku 25 je patrný stejný trend obou závislostí, ale mezi hodnotami je vidět mírný posun. Tento posun může být způsoben například rozdílnou navázkou vzorku, jinou tepelnou

historií (naše měření byla v tom případě provedena na tzv. „as-prepared“ vzorcích a tepelná historie tedy nebyla vůbec definována), případně samozřejmě i mírným rozdílem ve složení materiálu daným odlišným způsobem přípravy a použitými výchozími materiály.

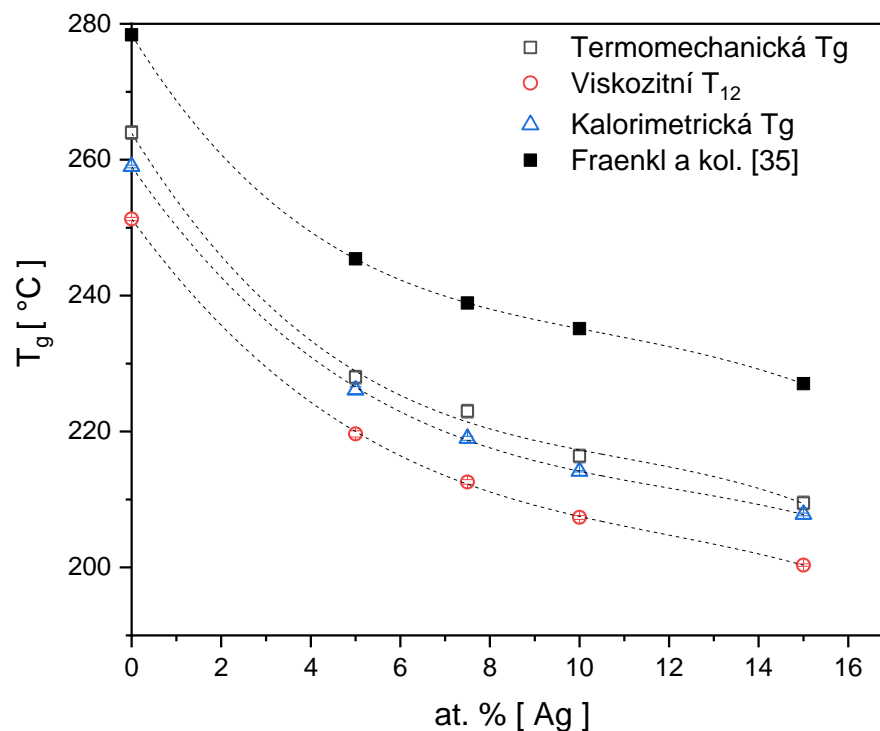
Rozdíl hodnot  $T_g$  získaných různými metodami uvedenými výše je patrný na obrázku 26. Změřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6 i se směrodatnými odchylkami reprezentující přesnost jejich stanovení.

Tabulka 6: Získané hodnoty  $T_g$

Chemické složení	Dilatometrická $T_g$ [°C]	Kalorimetrická $T_g$ [°C]	Viskozitní $T_{12}$ [°C]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$264,0 \pm 1$	$259,0 \pm 0,2$	$251,2 \pm 0,2$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$228,0 \pm 1$	$226,1 \pm 0,5$	$218,9 \pm 0,5$
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	$223,0 \pm 1$	$219,0 \pm 0,3$	$212,5 \pm 0,3$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$216,4 \pm 1$	$214,1 \pm 0,1$	$207,3 \pm 0,3$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$209,5 \pm 1$	$207,8 \pm 0,2$	$199,9 \pm 0,2$

Mezi jednotlivými metodami měření  $T_g$  byl prokázán rozdíl získaných hodnot daný odlišnou metodikou jejich určení. Získané výsledky jsou porovnány na obrázku 26. V grafu jsou také zobrazeny směrodatné odchylky měření, které jsou ale menší než samotný bod v případě kalorimetrických a dilatometrických dat. Křivky proložení dat na obrázku 26 nemají žádný fyzikální význam, jsou uvedeny pouze pro lepší názornost zobrazených dat.

V obrázku 26 jsou také vyneseny hodnoty získané Fraenklem a kol. [35], které byly již dříve zmiňovány. Tyto hodnoty vykazují stejný trend jako data získaná v této práci. Posun mezi absolutními hodnotami je ale výrazný. Toto posunutí je způsobeno vyšší rychlostí ohřevu ( $5\text{ °C/min}$ , v této práci  $2\text{ °C/min}$  u měření na DSC) a také pravděpodobně jiným způsobem vyhodnocení  $T_g$ . Což je potvrzeno i na obrázku 25, kde jsou hodnoty teplot skelné transformace velmi blízké. Hodnoty  $T_g$  vynesené v obrázku 26 byly totiž určeny jako tzv. middle point podle ISO 11357-2. Data prezentovaná v obrázku 25 byla určena pomocí metody inflexního bodu. V práci Fraenkla a kol. [35] není metoda určení přesně specifikována, ale vzhledem k podobnosti dat na obrázku 25 je velmi pravděpodobné, že i v jejich práci se jednalo o určení  $T_g$  pomocí inflexního bodu skoku pozorovaného při  $T_g$  na křivce tepelného toku.



Obrázek 26: Závislost teploty skelné transformace na koncentraci stříbra

Obecně lze říci, že hodnoty teplot skelné transformace jsou závislé na koncentraci stříbra. Nejvyšší teplotu  $T_g$  má nedotovaný  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ . Se zvyšujícím se množstvím dotovaného stříbra dochází k poklesu  $T_g$ . Nejprve dochází ke strmému snížení  $T_g$ , od koncentrace  $x = 5$  již  $T_g$  klesá pomaleji. Pro jednotlivé metody měření lze pozorovat podobný trend.

Z obrázku 26 vyplývá, že nejnižší hodnoty  $T_g$  vykazují viskozitní data (tedy hodnoty  $T_{12}$ ). Ty byly získány z experimentálních dat pomocí Arrheniova vztahu (rovnice 4). Stanovení  $T_g$  touto metodou je nezávislé na množství vzorku a jako jediné nezávisí na teplotní historii,  $T_{12}$  je určena z rovnovážných dat a je závislá pouze na složení. Lze tedy říci, že se jedná o materiálovou konstantu.

### 3.4 Viskozitní chování $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$

Viskozitní chování skelných materiálů bylo zkoumáno pomocí penetračních metod měření a metodou transverzálního toku.

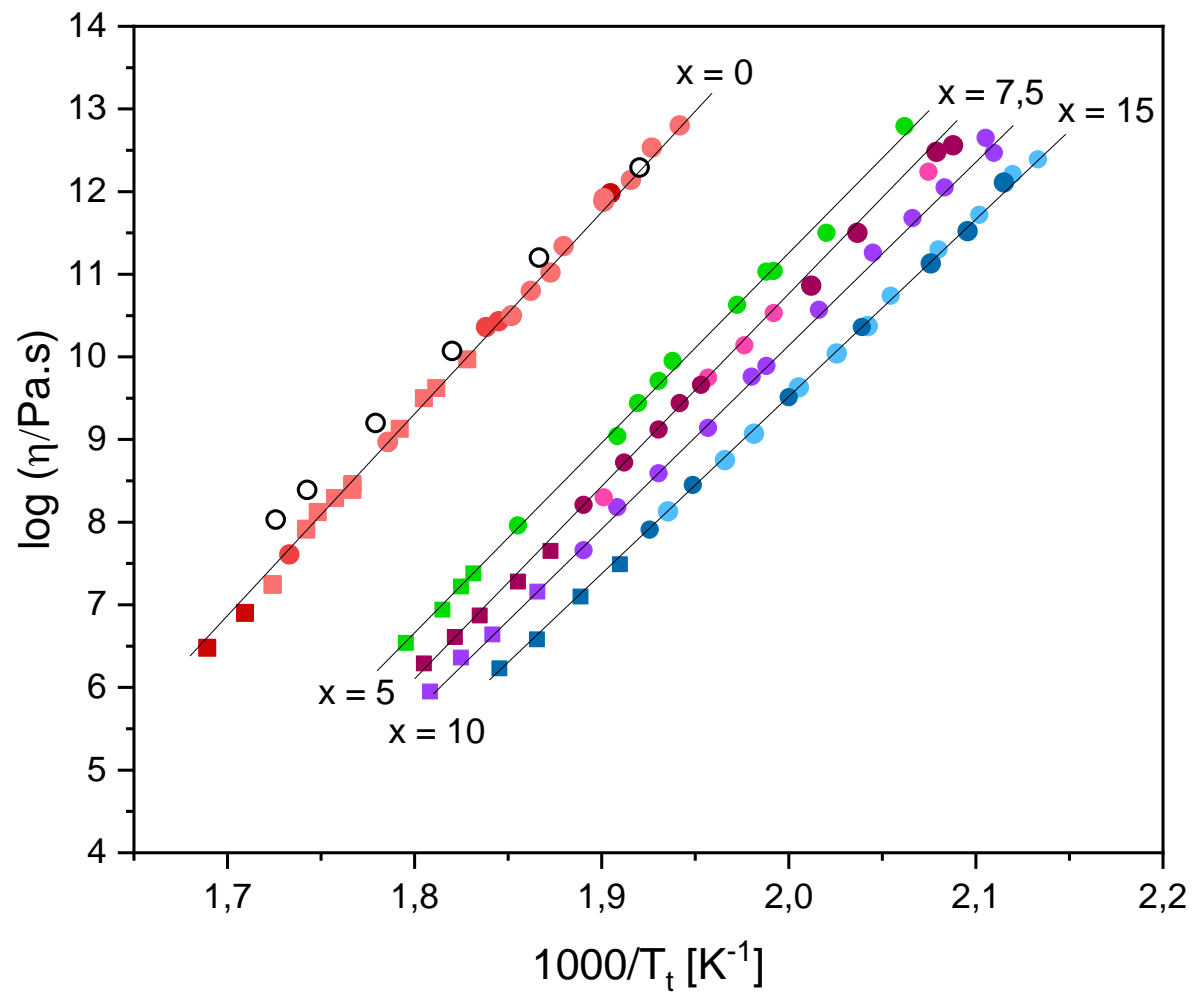
U chalkogenidových skel bylo měřeno složení systému  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  pro  $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ . Naměřené hodnoty viskozity pro jednotlivá složení a danou teplotu jsou uvedeny v tabulce 7 a 8. Hodnoty viskozity byly měřeny pomocí penetračních metod (polokoule a válce) a pomocí metody transverzálního toku. V tabulce jsou jednotlivé metody označeny písmenem:  $p$  – polokoule,  $v$  – válec,  $d$  – transverzální tok. Rozsah měřených hodnot viskozit se pohyboval v intervalu zhruba mezi  $10^6$  až  $10^{13}$  Pa·s. Průměrná směrodatná odchylka ustálení byla  $0,03$  °C v případě teploty a  $0,03$  logaritmu viskozity. Hodnoty viskozity jsou graficky zobrazeny v obrázku 27.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty viskozit systému  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  pro  $x = 0 - 7,5$

x=0 CX03R			x=0 Linseis			x=5 CX03R			x=7,5 CX03R			x=7,5 Linseis		
T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )	
252,3	11,98	p	241,7	12,80	p	212,1	12,79	p	205,8	12,56	p	208,1	12,24	p
252,7	11,88	p	246,5	12,53	p	222,4	11,50	p	207,6	12,48	p	238,5	9,66	v
267,2	10,50	p	248,7	12,14	p	229,4	11,04	p	217,7	11,50	p	241,5	9,44	v
268,9	10,43	v	252,7	11,88	p	230,3	11,03	p	223,6	10,86	p	245,0	9,12	v
271,2	10,36	v	253,5	11,92	p	233,7	10,63	p	228,8	10,53	v	249,5	8,72	v
286,8	8,97	v	259,0	11,34	p	243,0	9,95	p	232,9	10,14	v	256,5	8,21	v
304,3	7,61	v	261,2	11,02	p	244,6	9,71	v	237,6	9,75	v			
312,3	6,89	d	264,4	10,80	p	248,1	9,44	v	253,5	8,30	v			
319,5	6,47	d	265,2	10,50	p	250,8	9,04	v	261,5	7,65	d			
			247,3	9,97	v	259,2	8,32	v	266,0	7,28	d			
			279,4	9,62	v	265,7	7,82	v	271,8	6,87	d			
			280,8	9,50	v	265,8	7,96	v	276,2	6,61	d			
			285,4	9,13	v	273,3	7,50	v	281,1	6,29	d			
			286,8	8,97	p	272,5	7,38	d						
			293,4	8,46	v	275,4	7,22	d						
			293,4	8,45	v	277,8	6,94	d						
			293,3	8,39	v	284,0	6,54	d						
			296,3	8,29	v	288,7	6,27	d						
			299,3	8,12	v	295,6	5,94	d						
			301,3	7,92	v									
			301,3	7,91	v									
			307,3	7,24	d									

Tabulka 8: Naměřené hodnoty viskozit systému  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$  pro  $x = 10 - 15$

x=10	CX03R		x=15	Linseis		x=15	CX03R	
T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )		T [ °C ]	log( $\eta$ )	
201,4	12,47	p	195,6	12,39	k	199,7	12,11	k
201,7	12,65	p	198,6	12,21	k	204,0	11,52	v
207,4	12,05	p	202,6	11,72	k	208,6	11,13	k
211,1	11,68	p	207,6	11,30	k	217,0	10,36	v
215,7	11,26	p	213,6	10,74	k	226,8	9,51	v
222,6	10,57	p	216,5	10,37	v	240,0	8,45	k
230,0	9,89	v	220,5	10,04	v	246,1	7,91	v
232,0	9,76	p	225,5	9,63	v	250,5	7,49	d
238,2	9,14	v	231,5	9,07	v	256,3	7,10	d
244,9	8,59	v	235,5	8,75	v	262,9	6,58	d
251,1	8,18	v	243,5	8,13	v	268,8	6,23	d
255,8	7,66	v						
262,7	7,16	d						
269,9	6,64	d						
275,0	6,22	d						
280,4	5,95	d						



Obrázek 27: Závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T_t$  pro několik složení systému  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$



Viskozitu čistého systému ( $x = 0$ ) měřila již Shánělová a kol. [21]. Její data jsou v grafu uvedena pro porovnání jako prázdné body. Měřila viskozitu pomocí penetračních metod v rozmezí viskozit  $\log(\eta/Pa \cdot s) = 8 - 13$ . Mezi jejími změřenými hodnotami viskozity a hodnotami změřenými v této práci je patrný jistý rozdíl. Tento rozdíl je ale zejména u sirných chalkogenidů poměrně běžný [39] a souvisí pravděpodobně s relativně velkou těkavostí samotné síry a případné změny složení tím vyvolané.

Data měřená v této práci pomocí penetračních metod (polokoule, válec) jsou v obrázku 27 znázorněna plným kolečkem. Data měřená pomocí metody transverzálního toku jsou zobrazena pomocí plného čtverce. Dále hodnoty naměřené na TMA CX03R jsou zobrazeny tmavým odstínem, data z TMA Linseis mají světlý odstín. Z obrázku 27 vyplývá, že jednotlivé oblasti měřené penetračními metodami a metodou transverzálního toku na sebe plynule navazují. Tento plynulý přechod a částečná zástupnost jednotlivých metod měření jsou důkazem jejich správného použití. Zejména metoda transverzálního toku může poskytovat zkreslené výsledky v případě nesplnění některé z podmínek měření. Také z dat vyplývá, že nezáleží na použitém přístroji. Data z obou přístrojů jsou téměř totožná.

V použitém teplotním intervalu byla zjištěna lineární závislost  $\log(\eta)$  na  $1000/T_r$ . Data byla proložena lineární regresí a pomocí Arrheniovy rovnice byla zjištěna aktivační energie  $E_\eta$ . V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty směrnic a úseků pro jednotlivá složení. Správnost využití Arrheniovy rovnice je ověřitelné díky hodnotám spolehlivosti  $R^2$ .

Tabulka 9: Parametry lineárních regresí

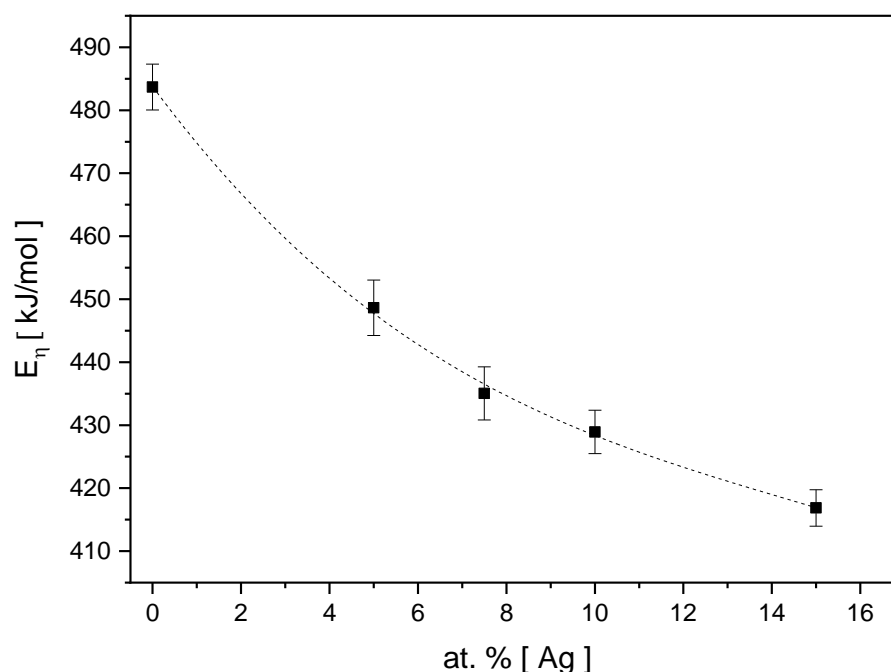
Chemické složení	Směrnice	Úsek	Spolehlivost
$(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}$	$25,26 \pm 0,19$	$-36,17 \pm 0,34$	0,99830
$Ag_5[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{95}$	$23,43 \pm 0,23$	$-35,55 \pm 0,44$	0,99861
$Ag_{7,5}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{92,5}$	$22,72 \pm 0,22$	$-34,78 \pm 0,42$	0,99842
$Ag_{10}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{90}$	$22,41 \pm 0,18$	$-34,62 \pm 0,35$	0,99907
$Ag_{15}[(GeS_2)_{50}(Sb_2S_3)_{50}]_{85}$	$21,75 \pm 0,12$	$-33,98 \pm 0,25$	0,99935

Hodnoty aktivační energie  $E_\eta$  jsou uvedeny v tabulce 10 i s jejich směrodatnými odchylkami. Z vypočítaných hodnot vyplývá, že aktivační energie s rostoucí koncentrací stříbra klesá.

Tabulka 10: Vypočítaná aktivační energie pomocí Arrheniovy rovnice

Chemické složení	$E_\eta$ [ kJ/mol ]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$484 \pm 4$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$449 \pm 4$
$\text{Ag}_{7.5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92.5}$	$435 \pm 4$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$429 \pm 3$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$417 \pm 3$

Hodnoty aktivační energie  $E_\eta$  jsou vyneseny v závislosti na koncentraci stříbra na obrázku 28. Nejvyšší hodnotu aktivační energie má čistý nedotovaný systém a to 484 kJ/mol. Tato hodnota nejprve prudce klesá až po  $x = 5$  a následně klesá pouze pozvolna. Závislost má tedy velmi podobný průběh jako závislost teploty skelné transformace na složení. Křivka proložení dat na obrázku 28 nemá žádný fyzikální význam, je uvedena pouze pro vedení očí a zvýraznění trendu zobrazených dat.



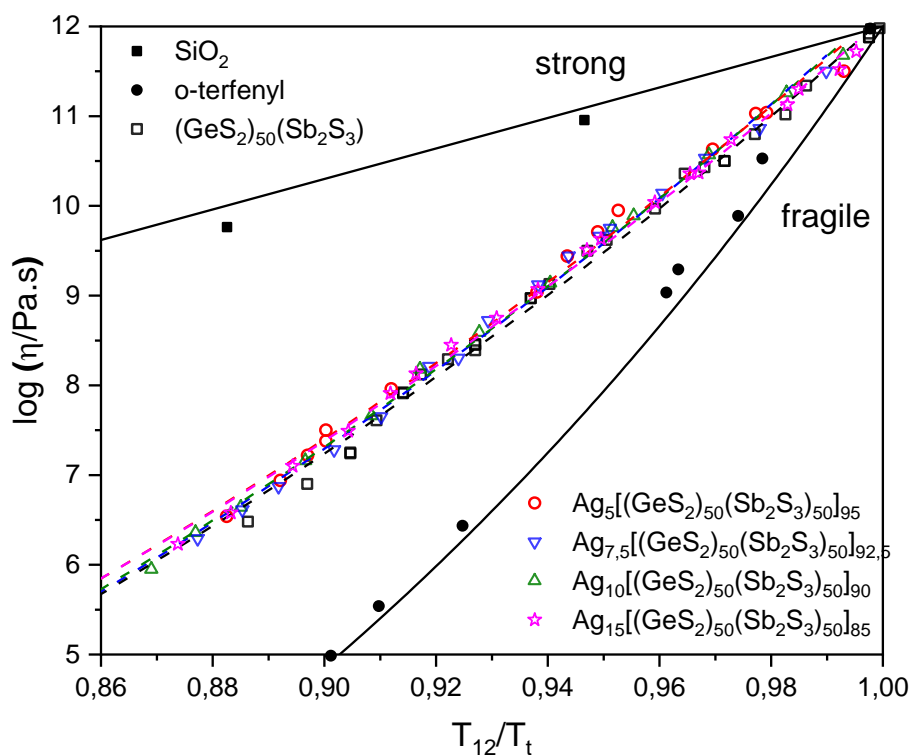
Obrázek 28: Závislost aktivační energie na koncentraci stříbra

Viskozitní chování podchlazených tavenin a tavenin materiálů lze porovnávat pomocí normalizovaného Arrheniova grafu, který významně propagoval ve svých pracích Angell (např. [54]). Graf popisuje závislost logaritmu viskozity na normalizované teplotě  $T_{12}/T_i$ . Podle parametru  $m$  se materiály rozdělují na dva extrémy. První extrém jsou látky označované

jako silné (strong). Příkladem je pochlazená tavenina a tavenina SiO<sub>2</sub>. Závislost logaritmu viskozity na normalizované teplotě je pro tyto materiály přímková a lze ji popsat Arrheniovou rovnicí v širokém teplotním intervalu. Druhým případem jsou látky označované jako křehké (fragile). Příkladem je pochlazená tavenina a tavenina o-terfenylu, který vykazuje velkou odchylku od Arrheniovy rovnice. Z naměřených dat vyplývá, že všechny zkoumané materiály se nachází mezi těmito extrémy. Parametr  $m$ , označovaný také jako index strmosti (nebo také fragilita), je definován vztahem:

$$m = \frac{d \log \eta}{d(T_{12}/T_t)} = \frac{E_\eta}{RT_{12} \ln 10} \quad (21)$$

Všechny systémy zkoumané v této práci zobrazuje normalizovaný Arrheniův graf (obrázek 29). Změřená data byla proložena pomocí modelu MYEGA (rovnice 9). Jako parametr  $\log(\eta_0)$  byla použita pevná hodnota -5. Tato hodnota viskozity při nekonečné teplotě je dle Angellova grafu [54] očekávána jako obecná hodnota platící pro všechny kapaliny. Proto byla zvolena pro konstrukci proložení experimentálními daty pomocí MYEGA rovnice. Parametry proložení se zafixovanou hodnotou lépe odpovídají viskozitnímu chování zvoleného systému v široké oblasti teplot než parametry bez zafixované hodnoty  $\log(\eta_0)$ . Parametry určené pro systém Ag<sub>x</sub>[(GeS<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>50</sub>]<sub>100-x</sub>, které jsou uvedeny v tabulce 11 i s jejich směrodatnými odchylkami, lze tedy použít pro odhad viskozit i mimo oblast teplot měřených v této práci, zejména například pro oblast taveniny nebo oblast podchlazené taveniny o nízké viskozitě, kde již dochází ke krystalizaci vzorku a data jsou tedy experimentálně nestanovitelná. Tato extrapolace dat je samozřejmě doprovázená určitou chybou, ale byla s úspěchem použita například v práci Martinkové a kol. [55]



Obrázek 29: Normalizovaný Arrheniův graf pro systém  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$

Tabulka 11: Parametr fragility  $m$  a  $T_{12}$  určené pomocí rovnice MYEGA

Chemické složení	$m$	$T_{12}$ [°C]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$55,8 \pm 0,7$	$252,4 \pm 0,4$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$54,4 \pm 1,2$	$220,1 \pm 0,7$
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	$56,5 \pm 1,0$	$215,0 \pm 0,6$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$56,1 \pm 0,7$	$209,4 \pm 0,4$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$53,8 \pm 0,7$	$201,1 \pm 0,4$

Ze získaných hodnot fragility vyplývá, že vykazují podobnou hodnotu  $m \sim 55$ . Na rozdíl od ostatních měřených veličin se fragilita tedy s rostoucím obsahem stříbra téměř nemění.

Parametr fragility  $m$  a teplota  $T_{12}$  lze stanovit i z Arrheniovy rovnice (21). Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12 včetně jejich směrodatných odchylek.

Tabulka 12: Parametry  $m$  a  $T_{12}$  z Arrheniovy rovnice

Chemické složení	$m$	$T_{12}$ [°C]
$(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$	$48,2 \pm 0,4$	$251,2 \pm 0,2$
$\text{Ag}_5[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{95}$	$47,6 \pm 0,5$	$218,9 \pm 0,5$
$\text{Ag}_{7,5}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{92,5}$	$46,8 \pm 0,5$	$212,5 \pm 0,3$
$\text{Ag}_{10}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{90}$	$46,6 \pm 0,3$	$207,3 \pm 0,3$
$\text{Ag}_{15}[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{85}$	$46,0 \pm 0,3$	$199,9 \pm 0,2$

Porovnáním hodnot fragility  $m$  a  $T_{12}$  získané pomocí Arrheniovy rovnice a hodnot získaných z MYEGA rovnice je vidět poměrně výrazný rozdíl, a to zejména u fragilit. Rozdíl hodnot je způsoben použitou rovnicí k popisu. Použití pevného parametru  $\log(\eta_0) = -5$  v rovnici MYEGA způsobí násilné „natlačení“ této rovnice na změřená data viskozit tak, aby viskozita v nekonečnu odpovídala právě zvolené hodnotě. To způsobí, že rovnice MYEGA samotná experimentální data nepopisuje úplně přesně, ale je v oblasti změřených dat více konvexní než by pro popis dat bylo ideální. To ovlivní zejména hodnotu fragility, která je daná směrnicí viskozitní závislosti při teplotě  $T_{12}$ . Samotná hodnota  $T_{12}$  je pak ovlivněna spíše mírně. I přesto je, z hlediska případné extrapolace dat mimo změřenou oblast, výhodnější právě použití rovnice MYEGA se zafixovanou hodnotou viskozity při nekonečné teplotě.

## ZÁVĚR

V této práci byla provedena literární rešerše zaměřená na vlastnosti chalkogenidových skel a sklotvorných systémů Ge-Sb-S a Ge-Sb-S-Ag. Byly připraveny vzorky o složení  $\text{Ag}_x[(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}]_{100-x}$ , kde  $x = 0; 5; 7,5; 10; 15$ . Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a ověřen jejich amorfní charakter. Pomocí termomechanického analyzátoru byla změřena teplotní délková roztažnost a teplotní závislost viskozity jednotlivých složení. Naměřené hodnoty byly proloženy modelem Arrheniova typu. Z těchto proložení byly vyhodnoceny hodnoty aktivační energie. Teplota skelné transformace byla stanovena několika různými metodami, a to pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, pomocí termomechanického analyzátoru a stanovena i z viskozitních dat. Viskozitní data byla také proložena rovnicí MYEGA se zafixovaným parametrem viskozity při nekonečné teplotě.

Z naměřených dat vyplývá:

- Teplotní závislosti viskozity vykazují pro všechna složení v rozmezí  $10^6$  až  $10^{13}$  Pa·s plynulý přechod mezi použitými metodami penetrační viskozimetrie a metodou transverzálního toku s jejich částečným překryvem. To dokazuje správnost použití těchto metod pro stanovení viskozity.
- Hodnoty aktivační energie, určené z Arrheniovy rovnice, vykazují podobný trend jako teploty skelné transformace. Největší hodnotu aktivační energie vykazuje čisté nedotované složení ( $x = 0$ ) a to 484 kJ/mol. Přídavkem stříbra do skelné matrice následně dochází k poklesu této hodnoty až na 417 kJ/mol pro  $x = 15$ .
- Teploty skelné transformace stanovené pomocí různých metod vykazují vzájemně stejný trend. Nejvyšší hodnotu teploty skelné transformace má čistý nedotovaný  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ . S rostoucí koncentrací stříbra pak dochází k poklesu hodnoty  $T_g$ .
- Hodnoty koeficientů teplotní délkové roztažnosti ve skle i v podchlazené tavenině mají podobný trend. Nejvyšší hodnoty dosahuje čistý systém. Roztažnost potom s rostoucím množstvím stříbra klesá.

- Pomocí Arrheniova normalizovaného grafu byly studované systémy zařazeny jako středně fragilní. Indexy strmosti (fragility) byly stanoveny pomocí Arrheniovy rovnice i rovnice MYEGA. Hodnoty získané těmito způsoby se liší. Nicméně fragility se na rozdíl od ostatních zkoumaných veličin mění s koncentrací stříbra jen málo.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] JIANG, Z. H., Q. Y. ZHANG. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Progress in Materials Science*. 2014, **61**, 144-215. ISSN 00796425.
- [2] FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek*. Pardubice: VŠCHT, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [3] ADAM, J.L, X. Zhang, *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-345-5.
- [4] MUSGRAVES, J.D., N. CARLIE, J. HU, L. PETIT, A. AGARWAL, L.C. KIMERLING a K.A. RICHARDSON. Comparison of the optical, thermal and structural properties of Ge–Sb–S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques. *Acta Materialia*. 2011, **59**(12), 5032-5039. ISSN 13596454.
- [5] KOUDELKA, L., M. FRUMAR a M. PISARCIK. Raman spectra of Ge-Sb-S system glasses in the S-rich region. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980, **41**(2), 171-178. ISSN 00223093.
- [6] LEE, J. H., W. H. LEE, J. H. CHOI a Y. G. 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. ISSN 02728842.
- [7] BARÓ, M. D., N. CLAVAGUERA, S. SURIÑACH, Č. BARTA, N. RYSAVA a A. TRISKA. DSC study of some Ge-Sb-S glasses. *Journal of Materials Science*. 1991, **26**(13), 3680-3684. ISSN 0022-2461.
- [8] ZAKERY, A a S.R ELLIOTT. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, **330**(1-3), 1-12. ISSN 00223093.



- [9] VAHALOVA, R., L. TICHY, M. VLCEK a H. TICHA. Far Infrared Spectra and Bonding Arrangement in Some Ge-Sb-S Glasses. *Physica status solidi (a)*. 2000, **181**(1), 199-209. ISSN 0031-8965.
- [10] 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. ISSN 00223093.
- [11] 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. ISSN 02540584.
- [12] LIN, C., Z. LI, L. YING, Y. XU, P. ZHANG, S. DAI, T. XU a Q. NIE. Network Structure in  $\text{GeS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses: Raman Spectroscopy and Phase Transformation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, **116**(9), 5862-5867. ISSN 1932-7447.
- [13] TICHA, H., L. TICHY, N. RYSAVA a A. TRISKA. 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. ISSN 00223093.
- [14] TAKEBE, H., T. HIRAKAWA, T. ICHIKI a K. MORINAGA. Thermal Stability and Structure of Ge-Sb-S Glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2003, **111**(1296), 572-575. ISSN 0914-5400.
- [15] PETIT, L., N. CARLIE, A. HUMEAU, G. BOUDEBS, H. JAIN, A.C. MILLER a K. RICHARDSON. Correlation between the nonlinear refractive index and structure of germanium-based chalcogenide glasses. *Materials Research Bulletin*. 2007, **42**(12), 2107-2116. ISSN 00255408.
- [16] SVOBODA, R., J. MALEK a M. LISKA. 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. ISSN 00223093.

- [17] RYSAVA, N., T. SPASOV a L. TICHY. Isothermal DSC method for evaluation of the kinetics of crystallization in the Ge-Sb-S glassy system. *Journal of Thermal Analysis*. 1987, **32**(4), 1015-1021. ISSN 0368-4466.
- [18] MALEK, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochimica Acta*. **355**(1-2), 239-253. ISSN 00406031.
- [19] MALEK, J., D. SVADLAK, T. MITSUHASHI a H. HANEDA. Kinetics of crystal growth of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in  $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, **352**(21-22), 2243-2253. ISSN 00223093.
- [20] BARTAK, J., V. PODZEMNA, J. MALEK, G. EISING a B. J. KOOL. Crystal growth in  $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, **410**, 7-13. ISSN 00223093.
- [21] SHANELOVA, J., P. KOSTAL, J. MALEK. 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. ISSN 00223093.
- [22] SCHUBERT, J, M.J SCHÖNING, Yu. G. MOURZINA, A.V LEGIN, Yu. G. VLASOV, W ZANDER, H. LÜTH. Multicomponent thin films for electrochemical sensor applications prepared by pulsed laser deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, **76**(1-3), 327-330. ISSN 09254005.
- [23] FICK, J, B. NICOLAS, C. RIVERO, K. ELSHOT, R. IRWIN, K.A. RICHARDSON, M. FISCHER, R. VALLÉE. Thermally activated silver diffusion in chalcogenide thin films. *Thin Solid Films*. 2002, **418**(2), 215-221. ISSN 00406090.
- [24] PRADEL, A. Ion dynamics in superionic chalcogenide glasses studied in large frequency and temperature ranges. *Solid State Ionics*. **105**(1-4), 139-148. ISSN 01672738.

- [25] CUI, S., D. L. COQ, C. BOUSSARD-PLÉDEL, B. BUREAU. Electrical and optical investigations in Te–Ge–Ag and Te–Ge–AgI chalcogenide glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **639**, 173-179. ISSN 09258388.
- [26] BYCHKOV, E., V. TSEGELNIK, Y. VLASOV, A. PRADEL, M. RIBES. Percolation transition in Ag-doped germanium chalcogenide-based glasses: conductivity and silver diffusion results. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **208**(1-2), 1-20. ISSN 00223093.
- [27] MITKOVA, M. a M.N. KOZICKI. Ag-photodoping in Ge-chalcogenide amorphous thin films—Reaction products and their characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, **68**(5-6), 866-872. ISSN 00223697.
- [28] BALAKRISHNAN, M., M. N. KOZICKI, C. D. POWELEIT, S. BHAGAT, T. L. ALFORD, M. MITKOVA. Crystallization effects in annealed thin GeS<sub>2</sub> films photodiffused with Ag. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, **353**(13-15), 1454-1459. ISSN 00223093.
- [29] WAGNER, T., J. GUTWIRTH, M. KRBAL, Mir. VLCEK, Mil. VLCEK a M. FRUMAR. Ag–Sb–S amorphous chalcogenide thin films prepared by optically induced dissolution and diffusion of silver. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, **326-327**, 238-242. ISSN 00223093.
- [30] SONG, K.H., S. W. KIM, J. H. SEO, H.Y. LEE. Influence of the additive Ag for crystallization of amorphous Ge–Sb–Te thin films. *Thin Solid Films*. 2009, **517**(14), 3958-3962. ISSN 00406090.
- [31] KUMAR, S., D. SINGH, R. THANGARAJ. Optical properties and phase transition in photodoped amorphous Ge–Sb–Te: Ag thin films. *Thin Solid Films*. 2013, **540**, 271-276. ISSN 00406090.
- [32] SHARMA, P., A. DAHSHAN, K.A. ALY. New quaternary Ge–Se–Sb–Ag optical materials: Blue shift in absorption edge and evaluation of optical parameters. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **616**, 323-327. ISSN 09258388

- [33] SHARMA P., DAHSHAN, A., H.H. HEGAZY, K.A. ALY. Semiconducting Ge-Se-Sb-Ag chalcogenides as prospective materials for thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*. 2017, **526**, 117-121. ISSN 09214526.
- [34] SVOBODA, R., M. FRAENKL, B. FRUMAROVÁ, T. WÁGNER., J. MÁLEK. Thermokinetic behaviour of Ag-doped  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, **449**, 12-19. ISSN 00223093.
- [35] FRAENKL, M., B. FRUMAROVÁ, V. PODZEMNÁ, S. SLANG, L. BENEŠ, M. VLČEK, T. WÁGNER. How silver influences the structure and physical properties of chalcogenide glass  $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, **499**, 412-419. ISSN 00223093.
- [36] Viscosity. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>
- [37] VOGEL H. Das Temperatur-abhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys Z.* 1921, 22,645–646
- [38] MAURO, J. C., Y. YUE, A. J. ELLISON, P. K. GUPTA, D. C. ALLAN. Viscosity of glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2009, **106**(47), 19780-19784. ISSN 0027-8424.
- [39] KOSTAL, P., J. SHANELOVA, J. MALEK. Viscosity of chalcogenide glass-formers. *International Materials Reviews*. 2020, **65**(2), 63-101. ISSN 0950-6608.
- [40] AVRAMOV, I., A. MILCHEV. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988, **104**(2-3), 253-260. ISSN 00223093.
- [41] BÖHMER, R., K. L. NGAI, C. A. ANGELL a D. J. PLAZEK. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*. 1993, **99**(5), 4201-4209. ISSN 0021-9606.

- [42] BRÜCKNER R., G. DEMHARTER. Systematic investigation of the use of penetration viscometers. *Glastechn.Ber.* 1975, vol. 48 (1), 12-18.
- [43] COX, S M. A Method of Viscosity Measurement in the Region  $10^8$  Poises. *Journal of Scientific Instruments.* 1943, **20**(7), 113-114. ISSN 0950-7671.
- [44] HAYNES, M.S.R., H. RAWSON. *Phys. Chem. Glasses* 2.1961, 9,1-11
- [45] DOUGLAS, R.W., W.L. ARMSTRONG, J.P. EDWARD, D. HALL. A penetration viscometer. *Glass Technol.*1965,6 (7), 52-55. ISSN 0017-1050
- [46] NEMILOV S.V. A theoretical and experimental justification of the method of measuring the viscosity of glass by the indentation of a plate by a solid indenter. *Sov. J. Glass Phys. Ch.* 1977;3(2):137–145.
- [47] YANG, F., J.C.M. LI. Newtonian viscosity measured by impression test. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1997, **212**(2-3), 126-135. ISSN 00223093.
- [48] GENT, A N. Theory of the parallel plate viscometer. *British Journal of Applied Physics.* 1960, **11**(2), 85-87. ISSN 0508-3443.
- [49] DIENES, G. J. a H. F. KLEMM. Theory and Application of the Parallel Plate Plastometer. *Journal of Applied Physics.* 1946, **17**(6), 458-471. ISSN 0021-8979.
- [50] Thermal expansion. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- . Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_expansion](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion)
- [51] KOSTAL, Petr, T. HOFIREK, J. MALEK. Viscosity measurement by thermomechanical analyzer. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2018, **480**, 118-122. ISSN 00223093.
- [52] ASTM E2113 – 18: Standard Test Method for Length Change Calibration of Thermomechanical Analyzers

- [53] ASTM E831 – 14: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis
- [54] ANGELL, C.A. Perspective on the glass transition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988, **49**(8), 863-871. ISSN 00223697.
- [55] MARTINKOVÁ, Simona, Jaroslav BARTÁK, Petr KOŠTÁL, Jiri MÁLEK a Hiroyo SEGAWA. Extended Study on Crystal Growth and Viscosity in Ge–Sb–Se Bulk Glasses and Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017, **121**(33), 7978-7986. ISSN 1520-6106.