

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

David Jelínek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Viskozitní chování amorfních materiálů systému Ge-Se
Bakalářská práce

2023

David Jelínek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: David Jelínek
Osobní číslo: C20111
Studijní program: B0531A130025 Chemie
Téma práce: Viskozitní chování amorfních materiálů systému Ge-Se
Zadávající katedra: Katedra anorganické technologie

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši.
2. Zpracujte přehled dosavadních výsledků souvisejících se zadaným tématem.
3. Připravte vzorky vybraných složení chalkogenidového systému Ge-Se a pomocí experimentálních metod využívajících termomechanické analýzy studujte jejich viskozitu.
4. Získané informace zpracujte a předložte formou bakalářské práce.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

LS.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Viskozitní chování amorfních materiálů systému Ge-Se jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 29.6.2023

David Jelínek v.r.

Rád bych poděkoval panu Ing. Petru Košťálovi, Ph.D. za jeho vedení a pomoc při zpracování mé bakalářské práce. Rád bych také poděkoval své rodině, která my byla oporou během celé doby studia.

Bakalářská 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

Práce se zabývá vlastnostmi a viskozitním chováním dvousložkového skla germania a selenu. Byla studována čtyři složení z toho systému s obsahem 5, 10, 15 a 20 at. % germania. Experiment se věnoval měření teplotní závislosti viskozity pomocí termomechanického analyzátoru. Byly použity metody transversálního toku a penetrace válcovým a polokulovým indentorem. Dále byly měřeny teploty skelné transformace pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Získaná data byla porovnána s dostupnými literárními daty a diskutována.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidové sklo, germanium, selen, viskozita, termomechanický analyzátor, diferenční skenovací kalorimetrie

TITLE

Viscosity behaviour of amorphous materials of the Ge-Se system

ANNOTATION

This thesis is focused on the properties and viscosity behavior of germanium and selenium binary glass-forming system. The four compositions (5, 10, 15, and 20 at. % of germanium) were studied. The experiment was focused on measuring the temperature dependence of viscosity by a thermomechanical analyzer. Parallel-plate method and penetration methods using cylindrical and hemispherical indentors were applied. Furthermore, glass transition temperatures were measured by differential scanning calorimetry. Obtained experimental data were correlated with literature data and discussed.

KEYWORDS

chalcogenide glass, germanium, selenium, viscosity, thermomechanical analyzer, differential scanning calorimetry

OBSAH

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek.....	11
Seznam použitých symbolů.....	12
Úvod.....	14
1 Teoretická část.....	15
1.1 Sklo	15
1.1.1 Amorfnní látka.....	15
1.1.2 Skelný přechod	16
1.1.3 Viskozita.....	17
1.1.4 Závislost viskozity na teplotě	18
1.2 Měření viskozity chalkogenidových skel.....	19
1.2.1 Penetrace polokruhovým indentorem.....	19
1.2.2 Penetrace válcovým indentorem.....	20
1.2.3 Metoda transversálního toku	20
1.3 Systém Ge-Se.....	21
1.3.1 Mechanické a tepelné vlastnosti	22
1.3.2 Elektrická vodivost.....	23
1.3.3 Magnetické, dielektrické a optické vlastnosti	24
1.3.4 Viskozita.....	26
2 Experimentální část	27
2.1 Příprava vzorků	27
2.2 Měření viskozity.....	27
2.2.1 Kalibrace teploty	28
2.2.2 Penetrační metody	29
2.2.3 Metoda transversálního toku	33

2.3	Měření teploty skelné transformace	34
3	Výsledky a diskuze	36
3.1	Rentgenová difrakční analýza a infračervená mikroskopie	36
3.2	Viskozita systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$	36
3.2.1	Složení Ge_5Se_5	36
3.2.2	Složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_9$	37
3.2.3	Složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_8$	38
3.2.4	Složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_8$	39
3.2.5	Měření teplot skelné transformace	40
3.2.6	Shrnutí naměřených dat	41
4	Závěr	44
5	Použitá literatura	45

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Závislost objemu vzorku na teplotě demonstující rozdíl mezi krystalickou fází, podchlazenou taveninou a sklem [34]	16
Obrázek 2: Fázový diagram systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [35].....	21
Obrázek 3: Závislost hustoty systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ na složení a teplotě vypočítané z teplotních roztažností [7] ((1) 20 °C; (2) T_0 ; (3) 100 °C; (4) 150 °C; (5) 200 °C; (6) 250 °C; (7) 300 °C; (8) 350 °C).....	22
Obrázek 4: Literární data [25, 28-32] závislosti viskozity na teplotě.....	26
Obrázek 5: Termomechanický analyzátor TMA PT 1600.....	28
Obrázek 6: Závislost tabelovaných a experimentálních teplot tání vybraných kovů použitých ke kalibraci TMA termočládku.....	29
Obrázek 7: Penetrace polokruhovým indentorem	30
Obrázek 8: Závislost hloubky penetrace $h^{3/2}$ na čase pro penetraci polokulovým indentorem (složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$; $\log \eta = 12,45$; $T = 81,9$ °C; $F = 300$ mN).....	30
Obrázek 9: Ustálení viskozity měřené pomocí penetrace polokulovým indentorem (složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$; $\log \eta = 12,45$; $T = 81,9$ °C; $F = 300$ mN).....	31
Obrázek 10: Závislost hloubky penetrace h na čase pro penetraci válcovým indentorem (složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$; $\log h = 10,25$; $T = 187,7$ °C; $F = 50$ mN).....	31
Obrázek 11: Ustálení viskozity měřené pomocí penetrace válcovým indentorem (složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$; $\log \eta = 9,61$; $T = 203,6$ °C; $F = 50$ mN).....	32
Obrázek 12: Penetrace válcovým indentorem	32
Obrázek 13: Ustálení viskozity měřené pomocí metody planparalelních destiček (složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$; $\log \eta = 7,45$; $T = 187,4$ °C; $F = 100$ mN).....	33
Obrázek 14: Metoda planparalelních desek.....	33
Obrázek 15: Měření teploty skelné transformace pomocí DSC s naznačením způsobu vyhodnocení (složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$; rychlost ohřevu $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)	34
Obrázek 16: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$. Data jsou proležena pomocí VFT rovnice.	37

Obrázek 17: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$. Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.	38
Obrázek 18: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$. Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.	39
Obrázek 19: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.	40
Obrázek 20: Závislost T_g a T_{12} na složení	41
Obrázek 21: Závislost $\log \eta$ na teplotě všech naměřených složení a srovnání s nalezenými literárními daty.....	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Závislost teploty skelné transformace určené pomocí dilatometrie, a hustoty vybraných složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [7].....	22
Tabulka 2: Závislost molární tepelné kapacity na teplotě pro vybraná složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [7].....	23
Tabulka 3: Závislost elektrické vodivosti a aktivační energie na složení [7].....	24
Tabulka 4: Závislost magnetické susceptibility, indexu lomu a polarizovatelnosti vybraných složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [7].....	25
Tabulka 5: Závislost relativní permitivity pro vybraná složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [7].....	25
Tabulka 6: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$	36
Tabulka 7: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	37
Tabulka 8: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$	38
Tabulka 9: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$	39
Tabulka 10: Teploty skelné transformace v závislosti na složení	40

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

A	parametr Vogel-Fulcher-Tammanova modelu (VFT)
A_D	parametr Doolittleova modelu
α_∞	polarizovatelnost
B	parametr Vogel-Fulcher-Tammanova modelu (VFT)
B_D	parametr Doolittleova modelu
C	korekční faktor
C_p	molární tepelná kapacita
d	výška vzorku
du/dx	gradient rychlosti
E_η	aktivační energie viskózního toku
ε_σ	aktivační energie vodivosti
F	aplikovaná síla
ΔG^\ddagger	aktivační Gibbsova energie
h	hloubka penetrace
h_p	Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)
I	proud
K	index konzistence toku
λ	vlnová délka
N_A	Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
η	dynamická viskozita
η_0	předexponenciální faktor (model Arrheniova typu)
η_B	parametr Binghamova modelu
n	index lomu
n_f	index toku
r	poloměr indentoru
R	univerzální plynová konstanta ($8,314$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
ρ	hustota
σ	elektrická vodivost
t	čas
τ	střihové napětí

τ_k	mez kluzu
T	termodynamická teplota
T_0	parametr Vogel-Fulcher-Tammanova modelu (VFT)
T_g	teplota skelné transformace
T_{12}	viskozitní teplota skelného přechodu
U	napětí
v	kinematická viskozita
v	rychlost penetrace
V	výška vzorku
V_f	volný objem
V_m	molární objem
V_{oc}	obsazený objem
χ	magnetická susceptibilita

ÚVOD

Chalkogeny jsou prvky VI. A skupiny periodické tabulky, patří mezi ně kyslík, síra, selen, tellur a polonium. Skelné materiály připravované z těchto prvků disponují některými důležitými vlastnostmi využitelnými v technické praxi. Jednou z významných vlastností je vysoká propustnost v infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření. Této vlastnosti se hojně využívá v optice a elektronice pro konstrukce čoček do termovizí, optických vláken, difrakčních mřížek, komponentů pro výrobu fotovoltaických panelů nebo pro záznamová zařízení (CD, DVD, SSD, RAM). Další vlastností chalkogenidových skel je, že jsou to polovodiče. Využívá se jich v elektrotechnice k výrobě citlivých spínačů.

Abychom mohli používat chalkogenidová skla v průmyslové praxi je za potřebí zvládnout syntézu daných materiálů v požadovaném množství, ale hlavně v požadované kvalitě. Je tedy třeba znát fyzikální a chemické procesy, ke kterým dochází při syntéze a používání daných materiálů. Podstatnými veličinami uplatňujícími se při syntéze jsou například viskozita a teplota skelné transformace, elektrická vodivost, která je důležitá hlavně pro elektrotechnické použití skla jako polovodiče nebo optická propustnost, která je velmi podstatná při použití skla jakožto optického prvku v termokamerách nebo v optických vláknech.

Tato práce se věnuje především měření viskozity v závislosti na teplotě u binárních skel systému germanium-selen, konkrétně složením s 5, 10, 15 a 20 at. % Ge. Měření probíhala různými metodami a hlavním přístrojem, na kterém měření probíhala byl termomechanický analyzátor.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Sklo

Sklo a skelné materiály jsou jedny z nejstarších a nejdéle používaných materiálů v historii. Nejstarší nalezené výrobky z těchto materiálů pocházejí z Mezopotámie a Egypta z období 3500 let př.n.l. Skelné výrobky z tohoto období byly převážně ozdobné šperky a jiné dekorativní předměty. První skleněné nádoby byly nalezeny z období okolo 1500 let př.n.l. [1] V následujících staletích se výroba skla rozšířila z Egypta díky Fénickým obchodníkům a řemeslníkům a později v rámci Římské říše po středomoří a západní Evropě. Velkého rozmachu se sklu dostalo v 13. a 14. století v období gotiky obzvláště v církevních kruzích. V této době se staly Benátky centrem sklářské výroby, obchodu a námořní velmocí ve Středozeří. Pro výrobu skla se používal mořský písek z lagun a potaš získaná z pálení mořských chaluh, které obsahují sodík, proto se v těchto případech hovoříme o sodném skle. Výhodou sodno-vápenatého skla (na rozdíl od draselno-vápenatého skla používaného např. v českých zemích) je, že je měkké a tažné díky čemuž je velmi dobře tvarovatelné. [2]

Mnohem starší a déle používaná jsou skla přírodní, pravděpodobně nejdéle používaným sklem je obsidián. Jedná se o hlinito-křemičité sklo sopečného původu, které bylo lidmi používáno jako primitivní řezný nástroj již v době kamenné. [3] Dalším typem přírodních skel jsou tektity. Je to materiál vzniklý prudkým ochlazením horniny vyvržené dopadem meteoritu. Jedním z podtypů jsou vltavíny (moldavity) nalezené v České republice. [4] Bleskovec (fulgurit) je typ přírodního skla vzniklý zásahem blesku do písku. [5] Extrémním případem je Trinitit, což je sklovitý materiál vzniklý po prvním jaderném testu Trinity v poušti v Novém Mexiku. [6]

1.1.1 Amorfni látka

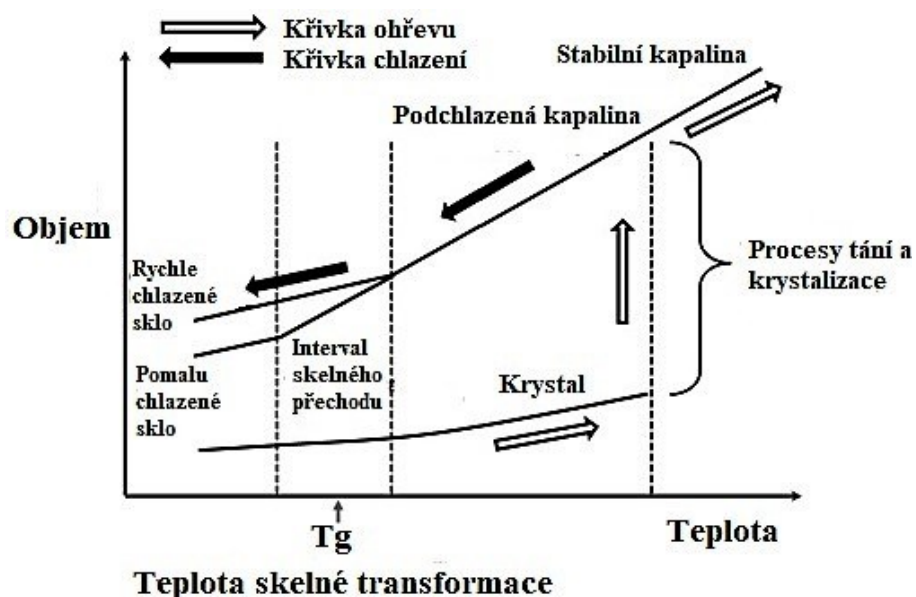
Amorfni stav je druh pevného skupenství, ve kterém se vyskytuje vysoká úroveň neuspořádanosti. Na rozdíl od krystalického stavu se zde objevuje uspořádanost atomů pouze na krátkou vzdálenost. Pokud dojde k přeměně amorfni látky na krystalickou, způsobí to uvolnění energie, jelikož se systém uspořádá, sníží se tím jeho entropie a ocitne se v rovnovážném stavu. Ale jelikož je energetická bariéra, kterou je nejdříve potřeba překonat dostatečně vysoká, jsou amorfni látky kineticky stabilním stavem i přesto, že z pohledu termodynamického nejsou rovnováže. Na rozdíl od krystalických látek, které mají přesně definovanou teplotu tání T_m , u amorfni látek dochází k přeměně z pevné na kapalnou fázi ve

spojitém intervalu, kde látka postupně měkne. Teplota, při které dochází k přeměně látky pevné na látku ve formě tzv. podchlazené taveniny se označuje jako teplota skelného přechodu T_g . Dalším rozdílem oproti krystalickým látkám je izotropie. Amorfní látky jsou typicky izotropní, jejich vlastnosti jsou tedy ve všech směrech stejné. To je způsobeno neuspořádaností atomů v amorfních látkách podobně jako v kapalinách. [7]

Jedním z podtypů amorfních látek jsou látky ve formě skla. Skelného stavu je dosaženo ochlazením taveniny dostatečnou rychlostí, aby látka nezačala krystalizovat. Tímto způsobem lze připravit skla z širokého spektra látek, například skla oxidická, chalkogenidová, polymerní, organická nebo při dostatečné rychlosti chlazení i skla kovová. Oproti krystalickým látkám, které z důvodu přesné krystalické struktury s uspořádáním na dlouhou vzdálenost, mají danou stechiometrii, u skel lze měnit jejich složení a tím i výrazně měnit jejich vlastnosti. [8]

1.1.2 Skelný přechod

Jak již bylo zmíněno skelného stavu látky je dosaženo ochlazováním taveniny. Pokud bude rychlost chlazení nižší než rychlost růstu krystalů, budou mít atomy dost času se uspořádat a látka při teplotě T_m přejde do krystalického stavu. Tento přechod je spojen se skokovou změnou objemu a enthalpie. Pokud je rychlost chlazení vyšší než rychlost krystalizace, atomy se nestihnou uspořádat do krystalové mřížky a připravíme tak podchlazenou taveninu. Při dalším chlazení dochází k pozvolnému snižování objemu a postupně roste viskozita, což má za



Obrázek 1: Závislost objemu vzorku na teplotě demonstrující rozdíl mezi krystalickou fází, podchlazenou taveninou a sklem [34]

následek ohyb na křivce. Pozorovaný ohyb na křivce je jev, který označujeme jako skelnou transformaci a teplotu která mu odpovídá jako teplotu skelné transformace T_g . [8]

1.1.3 Viskozita

Viskozita je fyzikální veličina popisující odpor kapaliny k pohybu či změně tvaru. Je definována pomocí Newtonova zákona jako poměr střížného napětí vůči rychlostnímu gradientu:

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

kde τ je střížové napětí, η je viskozita a du/dx je gradient rychlosti. Platnost Newtonova zákona nám umožňuje rozdělit tekutiny do dvou kategorií. Pokud chování tekutiny odpovídá Newtonovu zákonu, označujeme jí jako newtonskou. Pokud dochází k odchýlkám od Newtonova zákona, označujeme tekutinu jako neneutonskou. Neneutonské chování tekutin je často popisováno poloempirickými či empirickými matematickými modely. Příklady některých budou uvedeny dále v textu. Anomálních chování neneutonských tekutin existuje několik základních druhů. U pseudoplastických tekutin klesá viskozita s rychlostí deformace, příkladem tohoto chování mohou být roztoky polymerů. Naopak u dilatantních tekutin viskozita roste s rychlostí deformace, například suspenze škrobu ve vodě. [9] Chování obou těchto druhů tekutin lze popsat pomocí Ostwald-de Waeleova vztahu:

$$\tau = K \left(\frac{du}{dx} \right)^{n_f} \quad (2)$$

kde K je index konzistence toku a n_f je index toku ($n > 1$ – dilatantní; $n = 1$ – newtonská; $n < 1$ – pseudoplastická). Binghamské tekutiny se chovají podle Newtonova zákona až po překročení určité hodnoty napětí. Příkladem může být zubní pasta. Jejich chování lze popsat pomocí vztahu:

$$\tau = \tau_k + \eta_B \frac{du}{dx} \quad (3)$$

kde τ_k je mez kluzu a η_B je parametr Binghamova modelu. U tekutin tixotropních s časem při působení napětí klesá viskozita, příkladem mohou být nátěrové hmoty. Opačné chování vykazují látky reopexní, u nichž viskozita při napětí s časem roste. [9]

V praxi rozlišujeme dva typy viskozity. Dynamická viskozita, někdy také udávaná jako absolutní viskozita, vyjadřuje vnitřní odpor tekutiny k toku a je definována zmíněným

Newtonovým zákonem. Označuje se řeckým písmenem η (éta). V soustavě SI má dynamická viskozita jednotku $[\text{m}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}]$, ale častěji se používají odvozené jednotky jako $[\text{Pa}.\text{s}]$ nebo Poise $[\text{P}]$. Druhým typem viskozity je kinematická viskozita, která vyjadřuje poměr dynamické viskozity a hustoty tekutiny.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

V tomto vztahu je ν – kinematická viskozita a ρ – hustota. Jednotkou kinematické viskozity je $[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$ a označuje se řeckým písmenem ν (ný). [9]

1.1.4 Závislost viskozity na teplotě

Teplotní závislost viskozity je jednou z důležitých informací potřebných v technologii zpracování skla. Pro popis teplotní závislosti viskozity bylo odvozeno množství empirických rovnic i teoretických modelů. [10] Jeden z nejznámějších a často používaný je poměrně jednoduchý model Arrheniova typu:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{E_\eta}{\ln 10.RT} \quad (5)$$

kde η_0 představuje předexponenciální faktor, E_η je aktivační energie viskózního toku, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Tento model se používá pro popis viskozity tekutin v úzkém teplotním rozsahu, převážně v tavenině nebo v oblasti podchlazené taveniny. Pro popis širšího rozsahu teplot je potřeba použít rovnice s více parametry. [10] Příkladem může být tříparametrový Vogel-Fulcher-Tammanův model (VFT):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (6)$$

kde A (někdy též $\log \eta_0$), B a T_0 jsou konstanty nezávislé na teplotě, které je třeba zjišťovat experimentálně. Tento vztah byl poprvé odvozen v práci Vogela [11] a upraven do výše uvedeného tvaru v pracích Fulchera [12] a Tammana [13]. Objevovali se také pokusy o vytvoření univerzálnějších modelů. Za zmínku stojí práce Eyringa [14], v jehož modelu je rozvedena představa mříže s obsazenými a neobsazenými polohami, nahrazující kapalinu a na základě této myšlenky odvodil rovnici:

$$\eta = \frac{N_A h_P}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (7)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, h_P je Planckova konstanta, V_m je molární objem a ΔG^\ddagger je aktivační Gibbsova energie.

Doolittle ve své práci [15] formuloval tzv. teorii volného objemu., Ta definuje volný objem jako prostor, který vznikne při úplné tepelné expanzi bez změny fáze. Na základě této teorie odvodil vztah:

$$\ln \eta = B_D \left(\frac{V_{oc}}{V_f} \right) + \ln A_D \quad (8)$$

kde A_D , B_D jsou konstanty rovnice, V_{oc} – obsazený objem, V_f – volný objem.

1.2 Měření viskozity chalkogenidových skel

Měření viskozity v systémech chalkogenidových materiálů má určitá specifika. Především v oblasti taveniny nelze využít klasických metod, používaných například pro oxidické materiály. V této oblasti vykazují chalkogenidy často vysokou těkavost a jsou chemicky velmi agresivní. Navzdory komplikacím byly ale postupem času vyvinuty metody měření chalkogenidových skel i v této oblasti. Naopak v oblasti podchlazené taveniny a skla, tedy v oblasti vyšších viskozit, jsou i chalkogenidové materiály měřitelné relativně dobře. Samozřejmě při použití správných technik, postupů a vhodného a správně kalibrovaného experimentálního zařízení. V této oblasti se často kombinuje více experimentálních technik. Pro vysoké hodnoty viskozit se často využívá tzv. penetračních metod. Pro nižší viskozity z oblasti podchlazené taveniny a skla potom metoda transversálního toku. [10]

Penetrační metoda je založena na sledování časové závislosti hloubky penetrace způsobené vtačováním indentoru definovaných rozměrů do materiálu při konstantní síle. Indentor má nejčastěji tvar polokoule, válce, hranolu nebo kuželu [16]. Jednou z nevýhod penetračních metod, v případě vysokých hodnot viskozit, je velká časová náročnost měření způsobená relaxačními časy a potřebě ustálené rychlosti penetrace. Proto mohou experimenty trvat od několika hodin až po několik dní.

1.2.1 Penetrace polokruhovým indentorem

Tato metoda byla poprvé popsána Coxem [17] v 40. letech 19. století a později s oblibou používána například Douglasem [18] nebo Exnarem a kol. [19]. Výhodou této metody je, že je absolutní, nevyžaduje tedy kalibraci. Práce obou těchto autorů také popisují teoretický základ této metody, včetně rovnice pro výpočet viskozity:

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

kde r – poloměr indentoru, F – aplikovaná síla, t – čas, h – hloubka penetrace. Tato metoda senejčastěji používá pro viskozity v rozsahu 10^{10} - 10^{13} Pa.s.

1.2.2 Penetrace válcovým indentorem

Tato metoda byla v minulosti velmi oblíbená u vědců v bývalém Sovětském Svazu. Například Nemilovem [20] a jeho spolupracovníky, kteří využívali tuto metodu velmi často. Jedním z úskalí oproti polokruhové penetraci byl fakt, že byla složitě teoreticky popsatelná. Bylo odvozeno mnoho empirických a poloempirických rovnic autory jako Nemilov [20], Exnar a kol. [19] nebo Braglia a kol. [21]. Jako příklad můžeme uvést vztah použitý v práci Exnara [19] odvozený Hrubou [22],

$$\eta = C \cdot \frac{16F}{3\pi r v} \quad (10)$$

kde C je korekční faktor, F je aplikovaná síla, r je poloměr válce a v je rychlost penetrace.

Teoretický vztah byl odvozen až autory Yang a Li [16].

$$\eta = \frac{F}{8r \left(\frac{dh}{dt}\right)} \quad (11)$$

Symbole mají stejný význam jako v přechozích případech, tedy η – viskozita, F – aplikovaná síla, r – poloměr válce, h – hloubka penetrace, t – čas. Tato metoda se nejčastěji používá pro viskozity v rozsahu 10^8 - 10^{10} Pa.s.

1.2.3 Metoda transversálního toku

Tato metoda spočívá v kompresi válcového vzorku mezi dvěma paralelními destičkami. Z tohoto důvodu se tato metoda označuje také jako metoda planparalelních destiček. Dienes a Klemm odvodili ve své práci [23] vztah pro výpočet viskozity měřené pomocí této metody,

$$\eta = \frac{2\pi F d^5}{3V^2 \left(\frac{dd}{dt}\right)} \quad (12)$$

kde kromě dříve použitých symbolů označuje d výšku vzorku a V jeho objem vzorku. Tento vztah byl odvozen za předpokladu splnění několika podmínek, konkrétně za předpokladu laminárního toku, nestlačitelnosti měřeného vzorku, newtonského chování vzorku dostatečného přesahu destiček přes vzorek, cylindrického tvaru vzorku po celou dobu měření a výšku vzorku

menší než desetina jeho poloměru. Poslední podmínka je poměrně omezující, jelikož připravit dostatečně tenký vzorek může být problém.

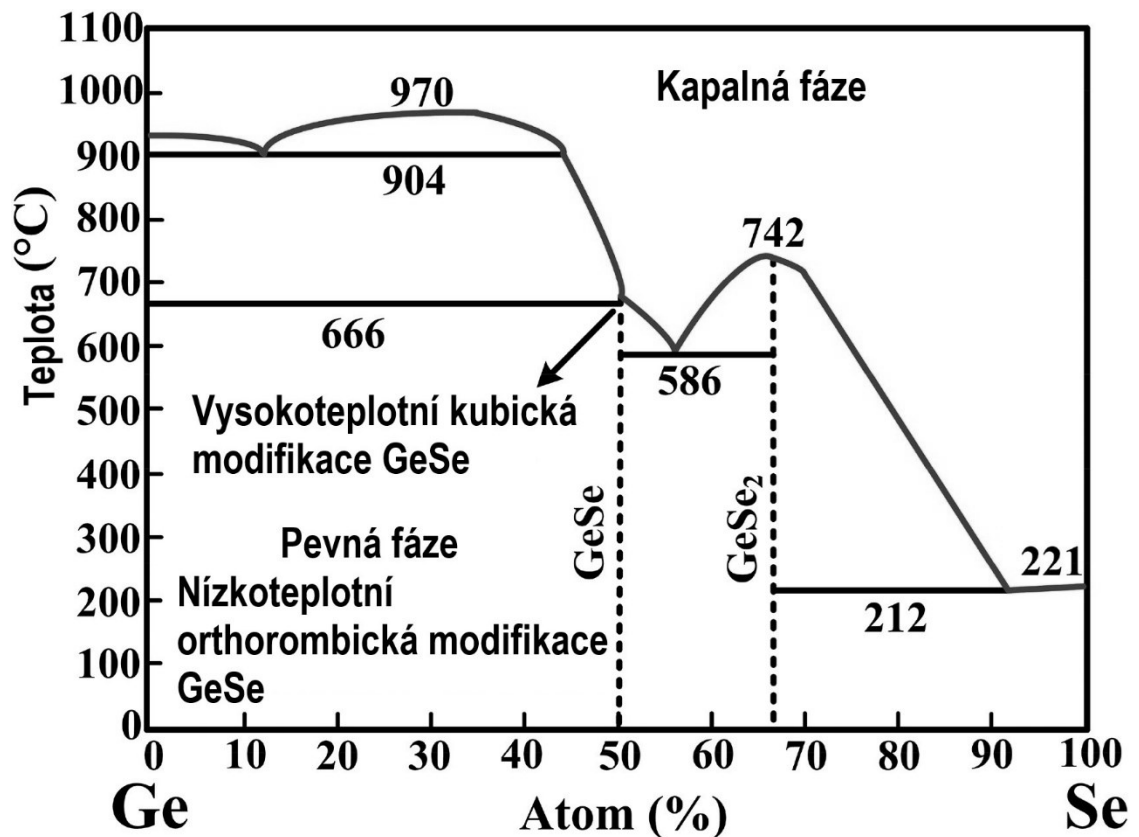
Grent [24] odvodil obecnější vztah, který již neobsahuje podmínku poměru výšky a poloměru vzorku. Symboly v ní mají stejný význam jako v rovnici předešlé.

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

Tato metoda se nejčastěji používá pro viskozity v rozsahu 10^4 - 10^8 Pa.s.

1.3 Systém Ge-Se

Skla systému germanium-selen jsou již dlouhou dobu a velmi důkladně studována především z důvodu velmi dobré propustnosti v daleké infračervené oblasti vlnových délek spektra (FIR spektrum) [25]. Této vlastnosti je využíváno hlavně v optice a optoelektronice pro výrobu zařízení na noční vidění a termovize. [26] Systém $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ vykazuje širokou oblast sklotvornosti v rozsahu složení $x = 0 - 0,43$. [27] Atomy ve skle jsou vázány kovalentními vazbami a vlastnosti vzniklé sítě vazeb lze měnit úpravou poměru Ge:Se.



Obrázek 2: Fázový diagram systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [35]

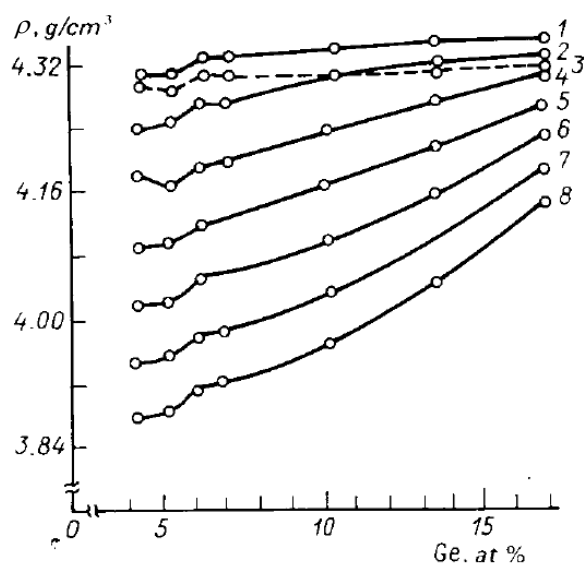
Binární systém germanium–selen byl zkoumán pomocí diferenční termické analýzy. Touto technikou byla potvrzena existence dvou sloučenin, GeSe a GeSe₂. Dále bylo zjištěno, že mezi 647 °C a 666 °C dochází k přeměně GeSe na vysokoteplotní modifikaci, která je mírně bohatší na selen a rozkládá se peritekticky při teplotě 675 °C. Na straně germania dochází k monotektické rovnováze při 904 °C. Směs GeSe a GeSe₂ tvoří eutektikum při teplotě 586 °C a 56 % selenu. Bod tání GeSe₂ byl stanoven na 742 °C. Další eutektikum mezi GeSe₂ a Se se nachází při teplotě 212 °C a při koncentraci 92 % selenu. [28]

1.3.1 Mechanické a tepelné vlastnosti

Závislost hustoty systému Ge_xSe_{1-x} v závislosti na teplotě je shrnuta v přehledové práci Borisové [7]. Při zvyšování obsahu germania ve skelném systému Ge_xSe_{1-x} do přibližně 5 at. % je změna hustoty minimální. Následné zvýšení obsahu germania na 20 at. % je doprovázeno

Tabulka 1: Závislost teploty skelné transformace určené pomocí dilatometrie, a hustoty vybraných složení systému Ge_xSe_{1-x} [7]

Složení systému	hustota [g/cm ³]	T _g [°C]
Ge ₄ Se ₉₆	4,325	60
Ge ₅ Se ₉₅	4,323	67
Ge _{5,9} Se _{94,1}	4,338	74
Ge _{6,7} Se _{93,3}	4,337	80
Ge ₁₀ Se ₉₀	4,359	100
Ge _{14,3} Se _{85,7}	4,367	125
Ge _{16,7} Se _{83,3}	4,369	140
Ge ₂₀ Se ₈₀	4,372	-
Ge ₂₅ Se ₇₅	4,355	-
Ge _{33,3} Se _{66,7}	-	386
Ge ₄₀ Se ₆₀	4,325	-



Obrázek 3: Závislost hustoty systému Ge_xSe_{1-x} na složení a teplotě vypočítané z teplotních roztažností [7] ((1) 20 °C; (2) T₀; (3) 100 °C; (4) 150 °C; (5) 200 °C; (6) 250 °C; (7) 300 °C; (8) 350 °C)

nárustem hustoty. Toto složení s rovnocenným obsahem tetraedrálních strukturních jednotek GeSe_{4/2} a selenových řetězců má nejtěsnější prostorové uspořádání. Další zvýšení obsahu germania ke 40 at. % naopak doprovází snížení hustoty. Při analýze závislosti hustoty na teplotě v intervalu 20-360 °C je pozorována pouze malá změna hustoty což naznačuje, že uspořádanost atomů na krátkou vzdálenost a charakter chemických vazeb jsou na teplotě pouze málo závislé.

Závislost molární tepelné kapacity na složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ a teplotě je rovněž popsána v práci Borisové [7]. Hodnoty molární tepelné kapacity byly měřeny na vzorcích se složením 5,9; 20; 25; 40 at. % a na vzorku skla čistého selenu.

Tabulka 2: Závislost molární tepelné kapacity na teplotě pro vybraná složení systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [7]

teplota [K]	C_p [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]					teplota [K]	C_p [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]				
	Se	Ge _{5,9} Se _{94,1}	Ge ₂₀ Se ₈₀	Ge ₂₅ Se ₇₅	Ge ₄₀ Se ₆₀		Se	Ge _{5,9} Se _{94,1}	Ge ₂₀ Se ₈₀	Ge ₂₅ Se ₇₅	Ge ₄₀ Se ₆₀
78	15,86	15,61	14,10	13,85	13,39	190	22,93	22,97	22,09	21,63	21,80
80	16,11	15,86	14,39	14,10	13,72	200	23,22	23,26	22,47	21,92	22,17
90	17,24	16,95	15,65	15,31	14,94	210	23,51	23,55	22,76	22,22	22,47
100	18,20	17,91	16,69	16,60	16,07	220	23,79	23,81	23,05	22,47	22,76
110	19,04	18,74	17,61	16,90	17,03	230	24,06	24,06	23,30	22,68	22,97
120	19,79	19,25	18,41	17,74	17,91	240	24,31	24,31	23,51	22,89	23,22
130	20,42	20,29	19,12	18,87	18,70	250	24,56	24,52	23,72	23,10	23,44
140	20,98	20,96	19,75	19,50	19,41	260	24,81	24,69	23,93	23,26	23,60
150	21,46	21,51	20,29	20,00	19,79	270	25,12	24,39	24,10	23,43	23,81
160	21,88	21,84	20,79	20,50	20,50	280	25,10	24,27	24,27	23,56	23,93
170	22,26	22,26	21,30	20,92	21,00	290	25,79	25,27	24,43	23,68	24,10
180	22,59	22,63	21,71	21,30	21,42	298,15	26,99	25,40	24,52	23,76	24,18
						300	27,10	25,44	24,56	23,80	24,21

Měření bylo provedeno v teplotním rozsahu 70-310 K. Linearita závislostí funkcí $C_p = f(T)$ vypovídá o nepřítomnosti fázového přechodu nebo jiných anomálií tepelných kapacit v měřeném teplotním intervalu. S přidavkem germania klesá molární tepelná kapacita. To je způsobeno vznikem tetraedrálních strukturních jednotek $\text{GeSe}_{4/2}$, které obsahují pevnější vazby Ge-Se v porovnání s Se-Se vazbami v cyklických řetězcích pozorovaných ve sklovitém selenu.

1.3.2 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ je shrnuta v práci Borisové [7]. Jak je v práci uvedeno, studiem vodivosti se zabývalo několik prací, jejichž výsledky se ne vždy shodovaly. Tyto neshody jsou v práci Borisové [7] vysvětleny jednak způsobem přípravy vzorků, (teplotou tavení a rychlostí chlazení) a také nízkou přesností měření velkých odporů, které právě Ge-Se skla vykazují. V uvedené tabulce jsou publikovaná data pro systémy s obsahem 4-25 at. % germania syntetizované při 900 °C s pomalým (~12 h) chlazením taveniny.

Tabulka 3: Závislost elektrické vodivosti a aktivační energie na složení [7]

Složení systému	ε_{σ} [eV]	$-\log \sigma_{20^{\circ}\text{C}}$
Ge ₄ Se ₉₆	1,85	14,30
Ge ₅ Se ₉₅	2,38	14,90
Ge _{5,9} Se _{94,1}	2,48	15,10
Ge _{6,7} Se _{93,3}	2,47	15,90
Ge _{9,1} Se _{90,9}	2,53	16,60
Ge _{9,5} Se _{90,5}	2,22	15,50
Ge ₁₀ Se ₉₀	1,78	13,70
Ge _{11,1} Se _{88,9}	1,85	14,40
Ge _{12,5} Se _{87,5}	2,18	15,60
Ge _{14,3} Se _{85,7}	2,13	15,80
Ge _{16,7} Se _{83,3}	2,23	15,80
Ge ₂₀ Se ₈₀	2,10	17,10
Ge ₂₅ Se ₇₅	1,70	14,10

Podle hodnot vodivosti ($-\log \sigma_{20^{\circ}\text{C}} = 14-17$) by se Ge-Se skla zařadila spíše mezi izolanty než polovodiče. Aktivační energie vodivosti ε_{σ} se pohybuje v intervalu 1,7-2,5 eV. Elektrická vodivost u vzorků skel s obsahem do 5 % germania je způsobena tzv. elektronovými dírami ve struktuře amorfniho selenu. Nízká elektrická vodivost je zapříčiněna komplikovanou strukturou tohoto typu skla, přítomností Se₈ selenových kruhů a řetězců s nepárovými elektrony na koncích. Při zvýšení množství germania dojde ke zvýšení aktivační energie vodivosti a snížení vodivosti. To je způsobeno rovnoměrnou distribucí strukturních jednotek GeSe_{4/2} díky čemuž je ztížen transport skrz strukturu. Po dalším zvýšení koncentrace dojde k uspořádání struktury způsobené shlukováním jednotek GeSe_{4/2} a zvýšení pravděpodobnosti lepšího průchodu strukturou. [7]

1.3.3 Magnetické, dielektrické a optické vlastnosti

Hodnoty měrné magnetické susceptibility v Tabulka 4 z práce Borisové [7] byly měřeny Faradayovou metodou za standardního tlaku a teploty. Měření potvrdilo, že skla neobsahují ferromagnetické nečistoty a že v rámci chyby měření nezávisí magnetická susceptibilita na okolí. Magnetická susceptibilita χ , polarizovatelnost α_{∞} i index lomu n se mění se změnou složení pouze minimálně.

Tabulka 4: Závislost magnetické susceptibility, indexu lomu a polarizovatelnosti vybraných složení systému Ge_xSe_{1-x} [7]

Složení systému	$-\chi$ [cm^3/g]	n	α_∞	Složení systému	$-\chi$ [cm^3/g]	n	α_∞
Ge_4Se_{96}	0,255	2,5	4,57	$Ge_{10}Se_{90}$	0,253	2,4	4,36
Ge_5Se_{95}	0,258	-	-	$Ge_{14,3}Se_{85,7}$	0,25	2,48	4,47
$Ge_{5,4}Se_{94,6}$	0,228	-	-	$Ge_{16,7}Se_{83,3}$	0,256	2,49	4,48
$Ge_{5,9}Se_{94,1}$	0,221	2,51	4,58	$Ge_{20}Se_{80}$	0,254	-	-
$Ge_{6,7}Se_{93,3}$	0,234	2,41	4,41	$Ge_{25}Se_{75}$	0,252	2,5	4,4
$Ge_{7,1}Se_{92,9}$	0,241	-	-	$Ge_{33,3}Se_{66,7}$ (krystal)	0,246	-	-
Ge_8Se_{92}	0,267	-	-	$Ge_{33,3}Se_{66,8}$ (sklo)	0,25	-	-
$Ge_{9,1}Se_{90,9}$	0,2	-	-	$Ge_{40}Se_{60}$	0,271	2,62	4,6

Měření relativní permitivity (dříve dielektrické konstanty) ϵ_r skel systému Ge-Se ukázalo, že s rostoucím obsahem germania roste monotónně i relativní permitivita.

Tabulka 5: Závislost relativní permitivity pro vybraná složení systému Ge_xSe_{1-x} [7]

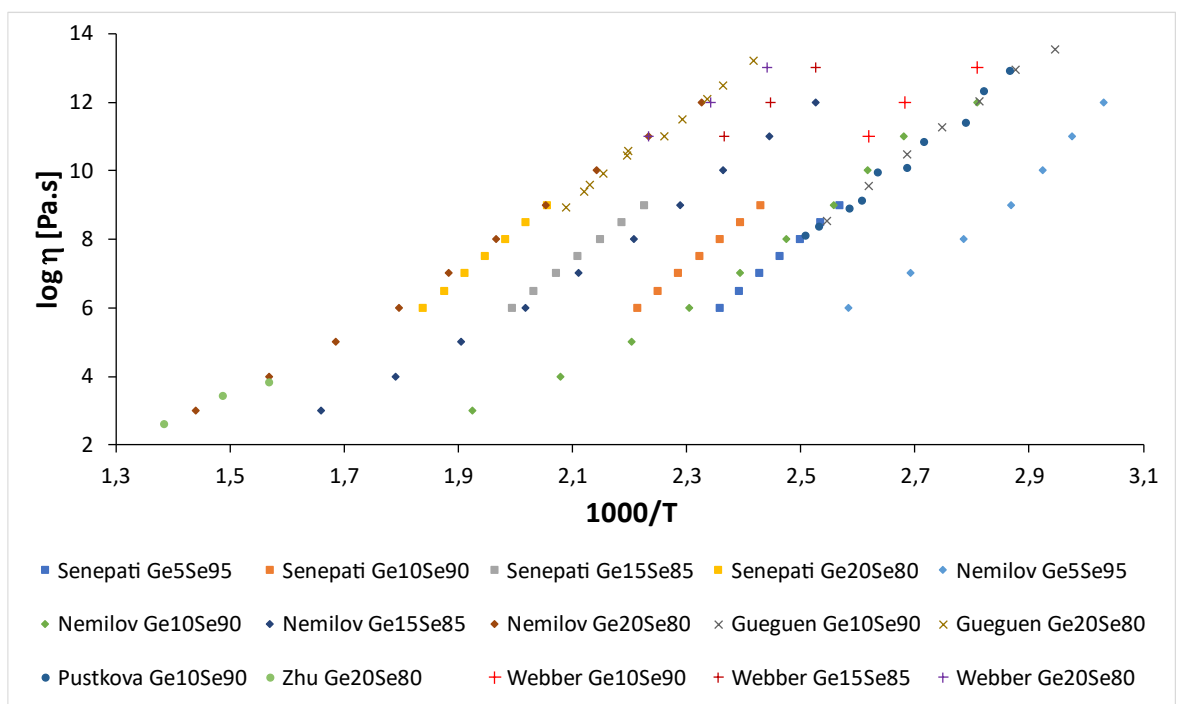
Složení systému	ϵ_r
Ge_5Se_{95}	6,53
$Ge_{10}Se_{90}$	6,70
$Ge_{15}Se_{85}$	6,84
$Ge_{20}Se_{80}$	6,98
$Ge_{25}Se_{75}$	7,10

Další z vlastností shrnutých Borisovou [7] je transmitanční spektrum v oblasti infračerveného záření. Při shrnutí poznatků ve své práci zjistila, že struktura Ge-Se skel je lineární při studiu prvního harmonického absorpčního pásů ($\sim 40 \mu m$) vazeb Ge-Se. Studium druhého harmonického absorpčního pásu vazeb Ge-Se a Se-Se odhalilo postupný pokles síly vazeb z důvodu vibrací atomů selenu a nárůst intenzity čáry díky vyšší četnosti Ge-Se vazeb ve skle při zvyšování obsahu germania. Maximální transmitance v měřených sklech (síla vzorku přibližně 3 mm) v oblasti blízké oblasti infračerveného spektra nepřesáhla 70 %. Ve střední oblasti infračerveného spektra ($5000-400 \text{ cm}^{-1}$) se vyskytuje několik absorpčních pásů. V intervalu $3700-3400 \text{ cm}^{-1}$ se nalézají dva pásy zapříčiněné absorbovanými molekulami vody. Absorpční pás s maximem v 1590 cm^{-1} je způsoben deformačními vibracemi vazeb O-H. Intenzivní pásy v oblasti pod 1000 cm^{-1} jsou způsobeny přítomností nečistot kyslíku. V daleké oblasti infračerveného spektra je přítomen absorpční pás kolem 260 cm^{-1} charakteristický pro skla. Intenzita tohoto pásu roste s rostoucím obsahem germania ve vzorcích. Podle autorky je

tento pás zapříčiněn valenčními vibracemi atomů germania a selenu v deformované struktuře $\text{GeSe}_{4/2}$ tetraedru, tvar tohoto tetraedru se mění se změnou obsahu germania ve vzorku skla. [7]

1.3.4 Viskozita

V neposlední řadě je třeba se zmínit o viskozitě, jelikož je to velmi důležitá fyzikální vlastnost a také hlavní veličina, kterou se tato práce zabývá. Měření viskozit se zabývala spousta autorů jako například Nemilov [29], Senepati [30], Gueguen [26], Webber [31], Zhu [32], Pustková [33]. V grafu jsou shrnuty data z prací výše zmíněných autorů i dalších, kteří jsou jmenováni konkrétně v legendě. Z grafu je patrné, že některá data se od sebe více či méně liší, to může být způsobeno více faktory. Většina prací používá k výpočtům empirické či poloempirické matematické modely, obtížnost přesného stanovení teploty nebo přesnost jednotlivých měřících metod, jelikož tato měření byla prováděna přibližně od 50. let minulého století až do současnosti a instrumentace se během této doby posunula.



Obrázek 4: Literární data [25, 28-32] závislosti viskozity na teplotě

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava vzorků

Vzorky chalkogenidových skel byly připraveny navážením prvků o celkové hmotnosti vzorku přibližně 12 g. Jednalo se konkrétně o germanium a selen (Sigma-Aldrich, HiChem spol. s r.o.; čistota 99,999 % M.B.). Prvky byly váženy do křemenné ampule, ta byla poté evakuována na tlak 10^{-3} Pa a zatavena. Následně byla ampule vložena do syntézní pece, kde probíhala syntéza za stálého míchání při teplotě 950 °C po dobu 20 hodin. Po uplynutí této doby byla teplota v peci snížena na 750 °C na 4 hodiny. Po ukončení syntézy byla ampule rychle vyjmuta z pece a prudce zchlazena ve vodní lázni. Po zchladnutí byla opatrně rozbita a její obsah vyjmut. Nasyntetizované vzorky skla byly opticky zkontrolovány, zda nedošlo ke krystalizaci či jinému znehodnocení vzorku. Následně u fragmentů vzorků, které byly příliš rozměrné, došlo k jejich rozpojení na optimální velikost. Fragmenty vhodného tvaru a velikosti byly poté ručně broušeny pomocí brusného papíru a korundového prachu tak, aby bylo dosaženo optimální velikosti vzorku. Tedy přibližně rozměrů 6 x 6 x 2,5 mm³ pro měření penetračními metodami. V případě metody transverzálního toku musel být vzorek dodatečně zbroušen do tvaru nízkého válce o průměru přibližně 6 mm a výšce 2,5 mm. Vybroušené vzorky byly následně očištěny a připraveny pro měření.

2.2 Měření viskozity

Studium viskozitního chování připravených vzorků probíhalo pomocí termomechanického analyzátoru TMA PT 1600 (Linseis, Německo).

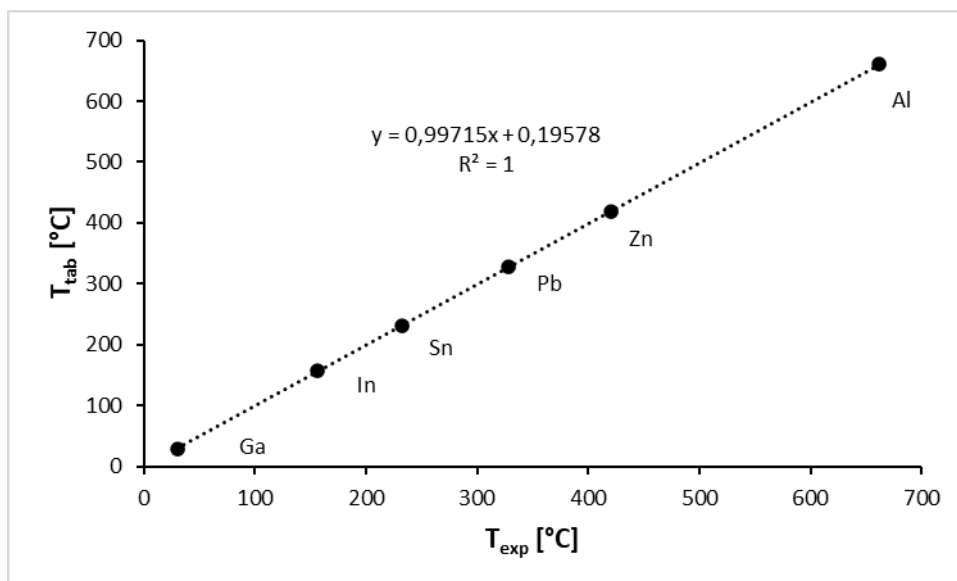


Obrázek 5: Termomechanický analyzátor TMA PT 1600

Jedná se o přístroj využitelný pro širokou škálu metod měření. Díky vyměnitelným nástavcům a možnosti měřit v režimu tlaku i tahu a také při modulované aplikované síle lze na tom přístroji stanovovat celou řadu materiálových vlastností včetně viskozity. Teplotní rozsah přístroje je od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (chladicí okruh s tekutým dusíkem) až do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se standardní pecí nebo až do $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ s vysokoteplotní pecí a měrným přípravkem z korundu. Přístroj je schopen vytvářet přítláčnou sílu v rozsahu 1 mN až 1 N pomocí lineárního motoru, popřípadě je schopen sílu aplikovat i oscilacemi ve frekvenčním rozsahu $0,001$ až 1 Hz . Důležitou charakteristikou tohoto přístroje je jeho schopnost přesně měřit změnu výšky vzorku, a to s digitálním rozlišením $0,125\text{ nm}$.

2.2.1 Kalibrace teploty

Pro zajištění co nejvyšší přesnosti měření je nutno u přístroje provádět pravidelné kalibrace. Jedná se o výškovou kalibraci pomocí výškového standardu, kalibraci přítláčné síly a teplotní kalibraci pomocí teplot tání čistých kovů. V případně TMA používaného v této práci se konkrétně jednalo o galium ($T_m = 29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), indium ($T_m = 156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), cín ($231,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), olovo ($T_m = 327,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), zinek ($T_m = 419,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) a hliník ($T_m = 660,3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tání těchto kovů se stanovuje pro

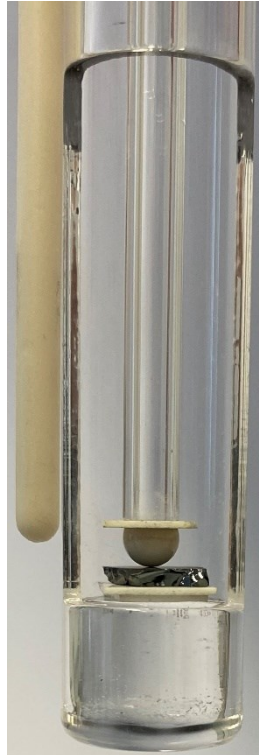


Obrázek 6: Závislost tabelovaných a experimentálních teplot tání vybraných kovů použitých ke kalibraci TMA termočláčku.

pět rychlostí ohřevu: 0,01; 0,1; 0,5; 1; 2; K/min. Po extrapolaci na nulovou rychlost ohřevu se hodnoty porovnály s tabelovanými teplotami tání čistých kovů. Následně byla získána kalibrační rovnice pro přepočty změřených teplot na teploty skutečné.

2.2.2 Penetrační metody

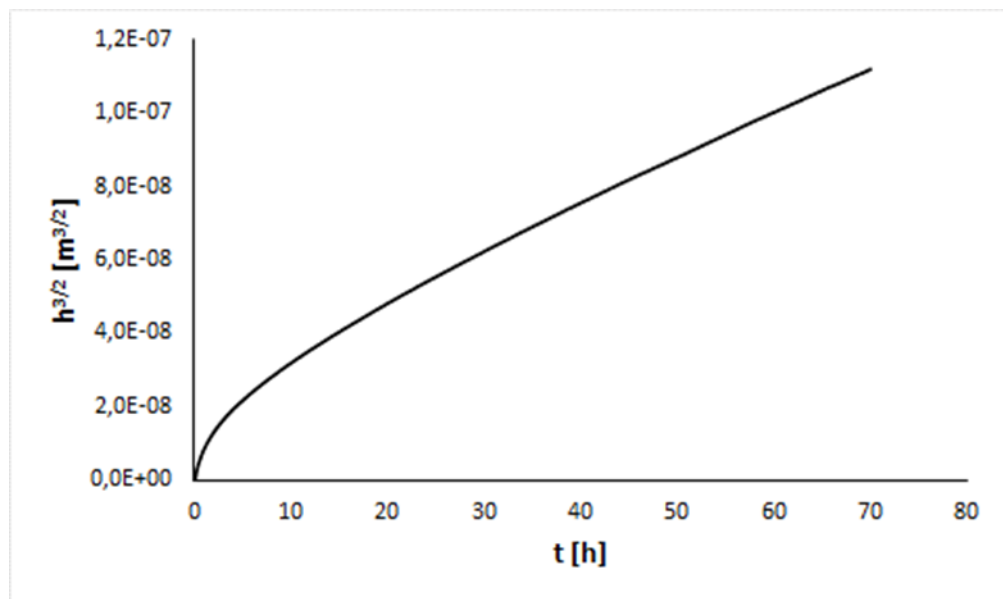
Vzhledem k široké oblasti viskozit, které byly v této práci stanovovány nelze všechna měření provádět stejným způsobem. Viskozity v rozsahu 10^8 - 10^{13} Pa.s byly měřeny penetračními metodami. Vzorky vložené do přístroje byly nejprve vyhřáty na požadovanou teplotu při minimální aplikované síle. Poté byly 10 minut temperovány při dané teplotě kvůli ustálení teploty měřicí soustavy a poté byla na vzorek aplikována nastavená měřicí síla. Vysoké viskozity v rozsahu 10^{10} - 10^{13} Pa.s byly měřeny penetrační metodou za použití polokruhového indentoru o poloměru 1,99 mm vyrobeného z korundu. Aplikovaná síla se pohybovala v rozmezí 30–300 mN.



Obrázek 7: Penetrace polokruhovým indentorem

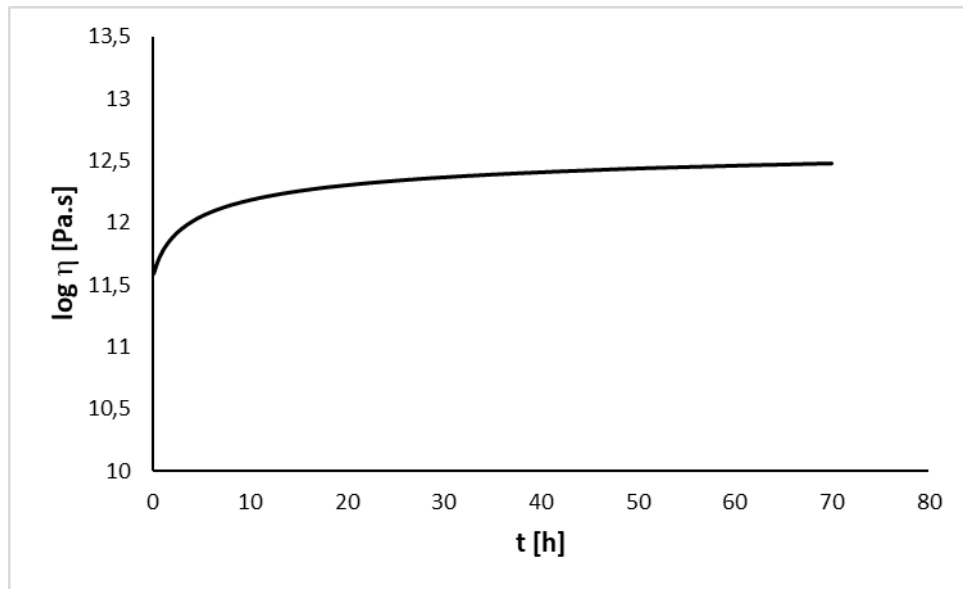
Viskozita vzorku se následně vypočte pomocí vztahu (9) uvedeného v teoretické části této práce.

Pro ověření správnosti použité rovnice a ustálení rovnovážné hodnoty viskozity lze vynést závislost $h^{3/2}$ na čase.



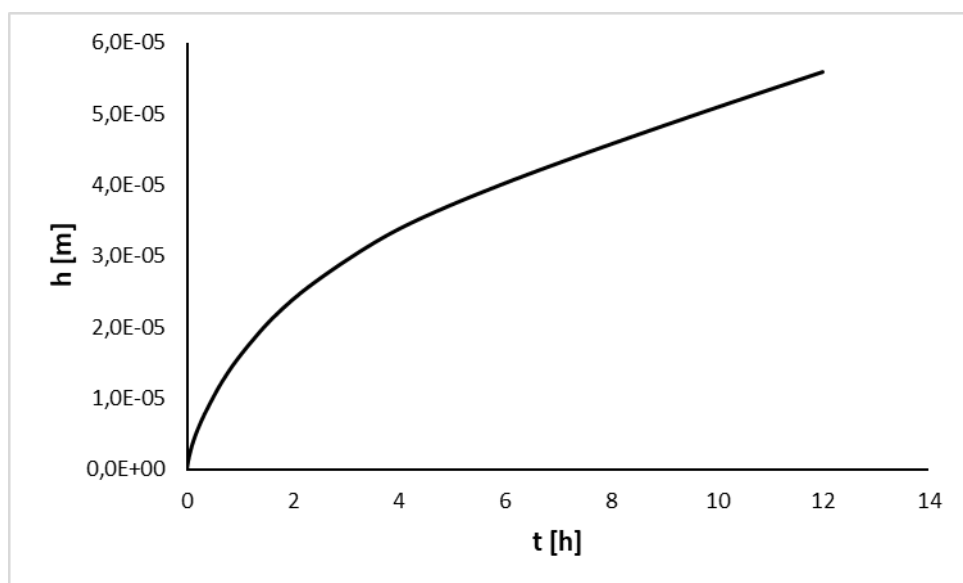
Obrázek 8: Závislost hloubky penetrace $h^{3/2}$ na čase pro penetraci polokulovým indentorem (složení $Ge_{10}Se_{90}$; $\log \eta = 12,45$; $T = 81,9$ °C; $F = 300$ mN)

Na obrázku lze vidět, že z počátku závislost probíhá nelineárně, to je způsobeno stabilizací viskózního toku a rychlosti penetrace indentoru do vzorku. Doba trvání této stabilizace je úměrná viskozitě. Z toho plyne nevýhoda této metody, jelikož časy měření se pohybují u vyšších viskozit v řádech desítek hodin, u nejvyšších viskozit může délka měření přesáhnout i hranici 100 hodin.



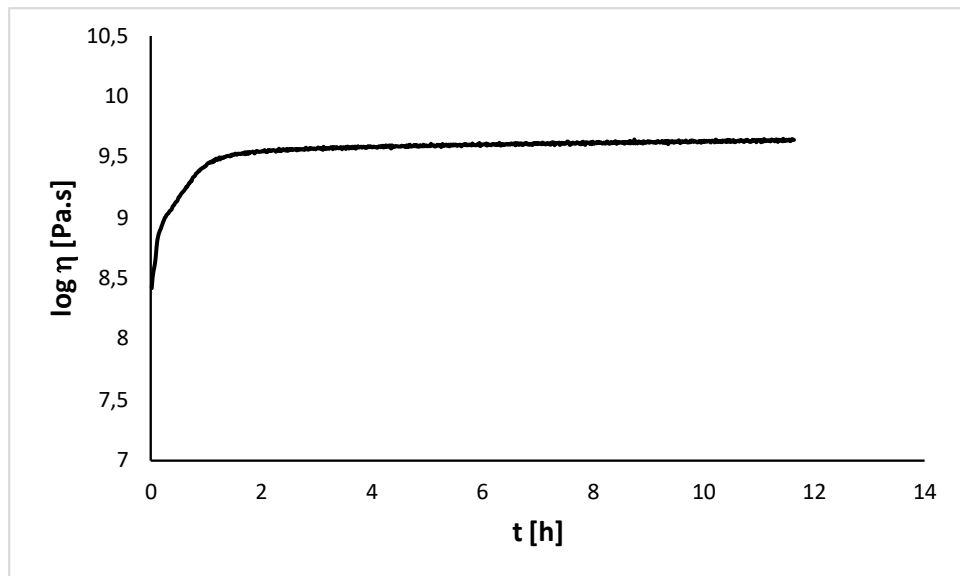
Obrázek 9: Ustálení viskozity měřené pomocí penetrace polokulovým indentorem (složení Ge10Se90; $\log \eta = 12,45$; $T = 81,9$ °C; $F = 300$ mN)

Pro střední oblast viskozit, zhruba v rozmezí 10^8 - 10^{10} Pa.s, byla použita penetrační metoda za použití válcového indentoru o průměru 0,534 mm vyrobeného z nerezové oceli.



Obrázek 10: Závislost hloubky penetrace h na čase pro penetraci válcovým indentorem (složení Ge₂₀Se₈₀; $\log h = 10,25$; $T = 187,7$ °C; $F = 50$ mN)

Aplikovaná síla se pohybovala v rozmezí 10-200 mN. Viskozita byla v případě těchto měření vypočtena podle vztahu (11). Správnost použité rovnice lze ověřit vynesemím závislosti hloubky penetrace h na čase.



Obrázek 11: Ustálení viskozity měřené pomocí penetrace válcovým indentorem (složení $Ge_{20}Se_{80}$; $\log \eta = 9,61$; $T = 203,6$ °C; $F = 50$ mN)

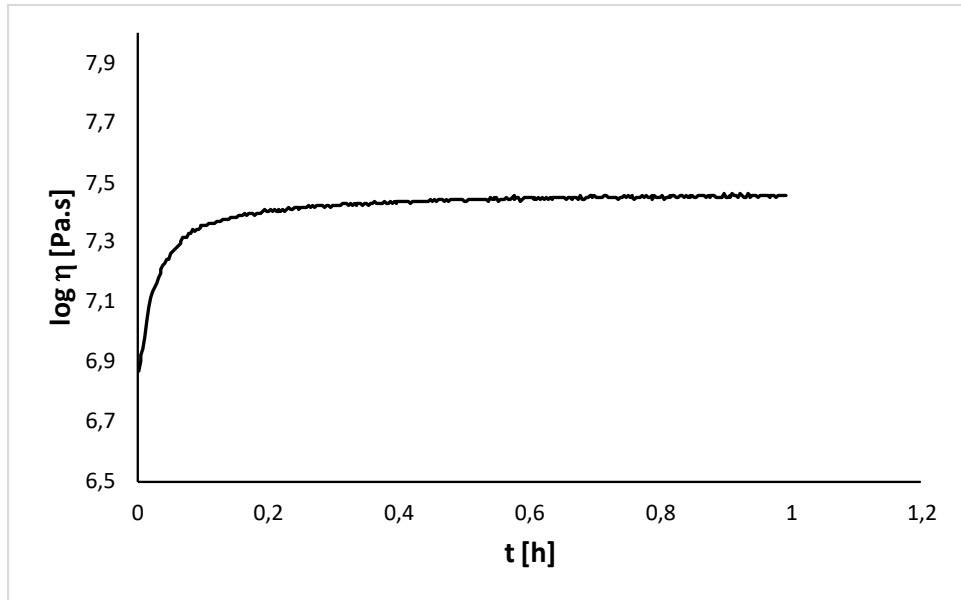
Z obrázku lze opět vidět nejdříve nelineární chování, než dojde ke stabilizaci viskózního toku. Vzhledem k nižším viskozitám se délka měření pohybuje zhruba v rozmezí 2-15 hodin.



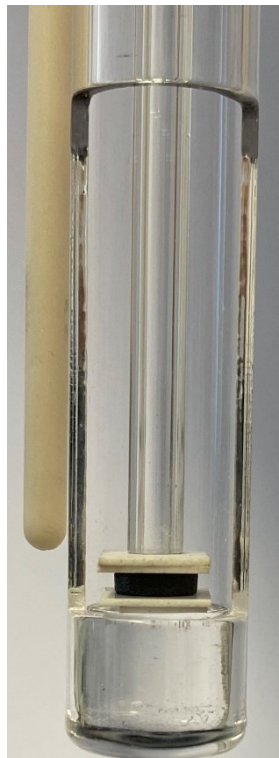
Obrázek 12: Penetrace válcovým indentorem

2.2.3 Metoda transversálního toku

Pro oblast nízkých viskozit 10^4 - 10^8 Pa.s byla použita metoda transversálního toku. Zde byl válcový vzorek vložen mezi dvě dostatečně velké korundové destičky, aby nehrozilo roztečení vzorku do těla měřícího přístroje. Aplikovaná síla se pohybovala v rozmezí 20-100



Obrázek 13: Ustálení viskozity měřené pomocí metody planparalelních destiček (složení $Ge_{15}Se_{85}$; $\log \eta = 7,45$; $T = 187,4$ °C; $F = 100$ mN)

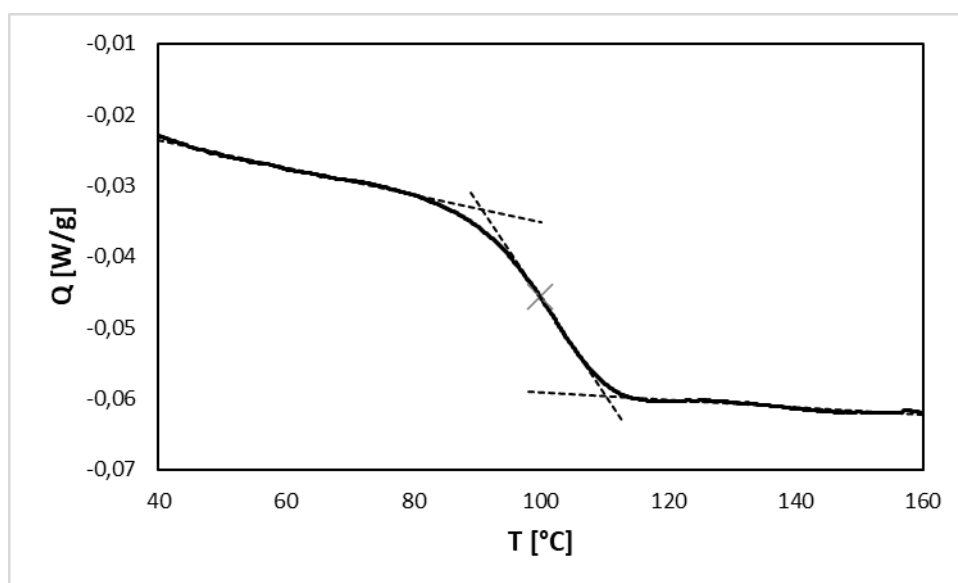


Obrázek 14: Metoda planparalelních desek

mN. Viskozita byla vypočtena dle vztahu (13). Délka měření se v případě této metody pohybovala kolem 1-2 hodin.

2.3 Měření teploty skelné transformace

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly zjišťovány hodnoty teploty skelné transformace u jednotlivých skelných systémů. Předběžná stanovení určená k odhadu vhodného teplotního intervalu měření byla provedena na přístroji DSC 131 (Setaram). Přesná měření byla následně provedena na přístroji Discovery DSC 2500 (TA Instruments, USA). Vzorek skla byl nejprve rozemlet v achátové třecí misce na jemný prach. Ten byl vložen do kelímku z tenkého hliníku a hermeticky uzavřen víčkem. Kelímek byl poté vložen do kalorimetru. Měrný prostor kalorimetru byl během měření profukován dusíkem rychlostí $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Teplotní program byl zvolen s ohledem na typ vzorku. Nejprve byla každému vzorku vtisknuta stejná tepelná historie a to tak, že byl vzorek ohřát nad hodnotu teploty skelné transformace a následně zchlazen na pokojovou teplotu. Oba kroky byly provedeny definovanou rychlostí ohřevu, konkrétně $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Stejnou rychlostí ohřevu byl proveden následující měrný krok, který byl použit k přesnému určení teploty skelné transformace.



Obrázek 15: Měření teploty skelné transformace pomocí DSC s naznačením způsobu vyhodnocení (složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$; rychlost ohřevu $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Hodnota teploty skelné transformace byla určena pomocí vyhodnocovacího software přístroje tzv. Midpoint způsobem. Tedy způsobem kdy dojde k prodloužení linií signálu přístroje před a po efektu a následným určením bodu ležícího na měrné křivce a zároveň rozdělujícího prodloužené linie signálů na dvě stejné úsečky rovnoběžné s osou pořadnic.

2.4 Ověření amorfности vzorku

K ověření amorfности vzorku, tedy k potvrzení nepřítomnosti krystalické fáze, bylo použito rentgenové difrakční analýzy (XRD). Měření bylo provedeno na přístroji MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko) vybaveného Bragg-Brentanovou geometrií θ - 2θ a zdrojem Cu K_{α} záření ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$). Přístroj byl osazen vysokorychlostním detektorem a všechny vzorky byly proměřeny v intervalu úhlů 2 - 90° s krokem $0,02^{\circ}$. Pro tato měření byly vzorky rozemlety v achátové třecí misce na jemný prach. Následně byly opatrně přeneseny na měřicí skleněnou destičku s vybroušenou plochou. Přebytný prach byl odstraněn a vzorek vložen do difraktometru.

Kromě rentgenové difrakční analýzy byla nepřítomnost krystalů ve vzorcích ověřena také pomocí infračerveného mikroskopu. Povrch vzorků, včetně povrchů lomů vytvořených až po syntéze, byl zkoumán v režimu odrazu světla.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Rentgenová difrakční analýza a infračervená mikroskopie

Pomocí infračerveného mikroskopu byla ověřena amorfnost povrchu vzorků. Prozkoumáním povrchu nebyla zjištěna přítomnost krystalů. Po ověření v mikroskopu byly části vzorků rozemlety v achátové třecí misce na jemný prášek a připraveny pro měření v rentgenovém difraktometru. Proměřením vzorků bylo zjištěno, že výsledné difraktogramy neobsahují difrakční linie typické pro krystalické látky. Tímto byla ověřena amorfnost vzorků i v objemu.

3.2 Viskozita systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

Po ověření amorfnosti vzorků bylo změřeno jejich viskozitní chování pomocí termomechanického analyzátoru metodami penetrace a transversálního toku. Konkrétně se jednalo o vzorky se složením $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$; $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$; $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. Pro vyhodnocení naměřených dat byl použit model Arrheniova typu (rovnice 5) a model VFT (rovnice 6).

3.2.1 Složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$

Měření viskozity složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$ bylo provedeno v teplotním intervalu 54–106 °C. Viskozity vypočítané podle rovnic 9, 11 a 13 s příslušnými teplotami jsou uvedeny v Tabulka

Tabulka 6: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$

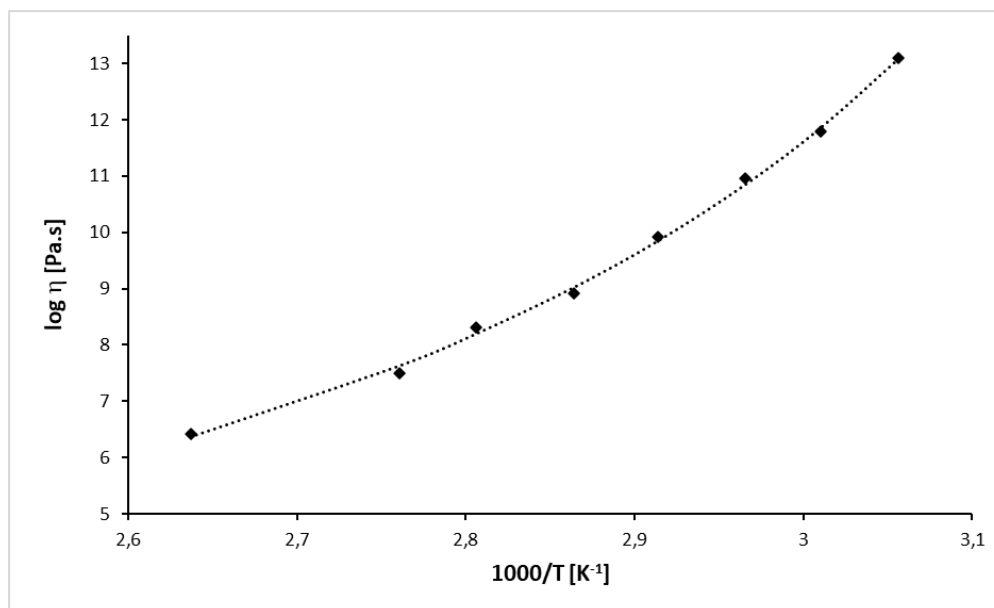
log η [Pa.s]	Teplota [°C]
13,09	54,0
11,79	59,0
10,97	64,0
9,92	70,0
8,91	76,0
8,30	83,2
7,50	89,1
6,43	106,0

6 a také znázorněny v obrázku 16. Pomocí nelineární regrese byly určeny parametry rovnice VFT:

$$\log \eta = 0,2115 + \frac{613,99}{T-6,3602} \quad (14)$$

Aktivační energie viskózního toku je v tomto případě tedy teplotě závislá a není možné určit jednu její hodnotu. Lze ale určit teplotu T_{12} , tedy teplotu odpovídající viskozitě 10^{12} Pa.s. a

považovanou ze viskozitní ekvivalent teploty skelné transformace. V případě tohoto složení se tato hodnota rovná 58,4 °C.



Obrázek 16: Závislost viskozity na teplotě složení Ge_5Se_{95} .
Data jsou proložena pomocí VFT rovnice.

3.2.2 Složení $Ge_{10}Se_{90}$

Měření viskozity složení $Ge_{10}Se_{90}$ bylo provedeno v teplotním intervalu 81–149 °C. Viskozity vypočítané podle výše zmíněných rovnic 9, 11 a 13 s příslušnými teplotami jsou

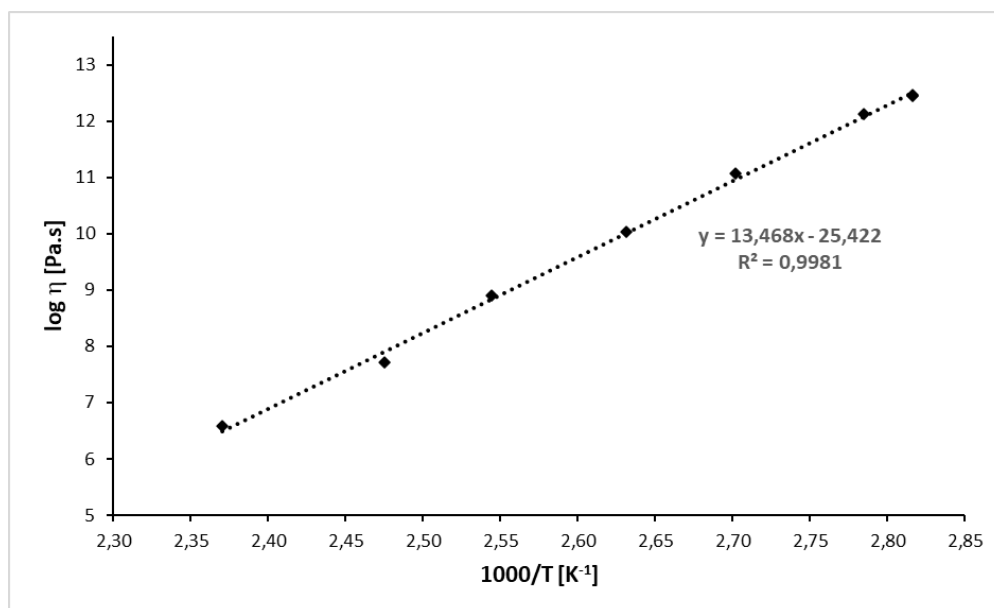
Tabulka 7: Naměřené hodnoty viskozity složení $Ge_{10}Se_{90}$

log η [Pa.s]	Teplota [°C]
12,46	82,0
12,45	82,0
12,12	86,0
11,07	96,9
10,03	106,9
8,90	119,9
7,72	130,8
6,58	148,8

uvedeny v Tabulka 7. Pomocí lineární regrese byly určeny parametry rovnice Arrheniova typu:

$$\log \eta = - 25,422 + \frac{13468}{T} \quad (15)$$

Z parametrů rovnice lze vypočítat hodnotu aktivační energie viskózního toku $E_\eta = 257,9$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a teplotu $T_{12} = 85,7$ $^\circ\text{C}$.



Obrázek 17: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.

Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.

3.2.3 Složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$

Měření viskozity složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ bylo provedeno v teplotním intervalu 107–207 $^\circ\text{C}$. Viskozity vypočítané dle stejných rovnic jako v předchozích případech jsou uvedeny v Tabulka 8 a znázorněny na obrázku 18.

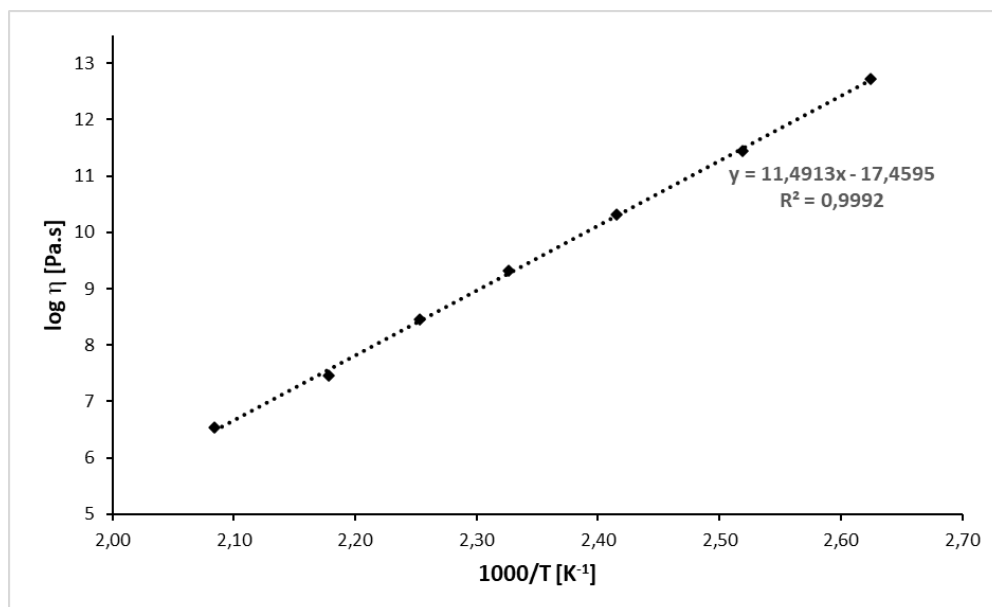
Tabulka 8: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$

log η [Pa.s]	Teplota [$^\circ\text{C}$]
12,72	107,9
11,44	123,8
10,31	140,8
9,32	156,7
8,46	170,7
7,45	186,0
6,54	206,7

Pomocí lineární regrese byly určeny parametry rovnice Arrheniova typu:

$$\log \eta = -17,4595 + \frac{11491,3}{T} \quad (16)$$

Z parametrů rovnice lze vypočítat hodnotu aktivační energie viskózního toku $E_\eta = 219,9$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a teplotu $T_{12} = 116,9$ $^\circ\text{C}$.



Obrázek 18: Závislost viskozity na teplotě složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$.

Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.

3.2.4 Složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$

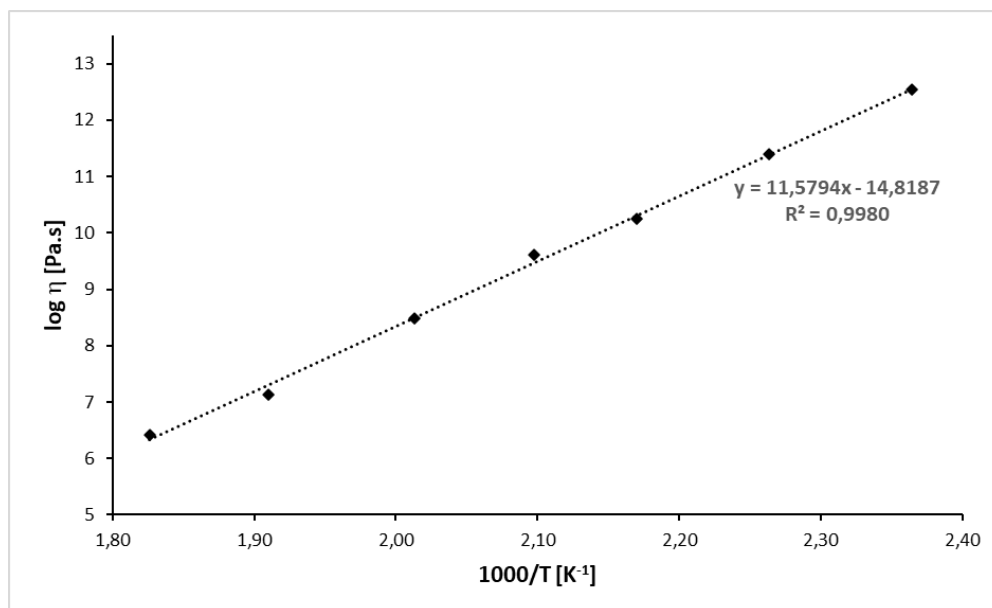
Měření viskozity složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ bylo provedeno v teplotním intervalu 149–275 $^\circ\text{C}$. Vypočítané viskozity s příslušnými teplotami jsou uvedeny v Tabulka 9 a znázorněny na obrázku 19. Pomocí lineární regrese byly určeny parametry rovnice Arrheniova typu:

$$\log \eta = -14,8187 + \frac{11579,4}{T} \quad (17)$$

Tabulka 9: Naměřené hodnoty viskozity složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$

log η [Pa.s]	Teplota [$^\circ\text{C}$]
12,54	149,8
11,40	168,7
10,25	187,7
9,62	203,6
8,49	223,6
7,13	250,5
6,41	274,4

Z parametrů rovnice lze vypočítat hodnotu aktivační energie viskózního toku $E_\eta = 221,7$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a teplotu $T_{12} = 158,6$ $^\circ\text{C}$.



Obrázek 19: Závislost viskozity na teplotě složení $Ge_{20}Se_{80}$.

Data jsou proložena rovnicí Arrheniova typu.

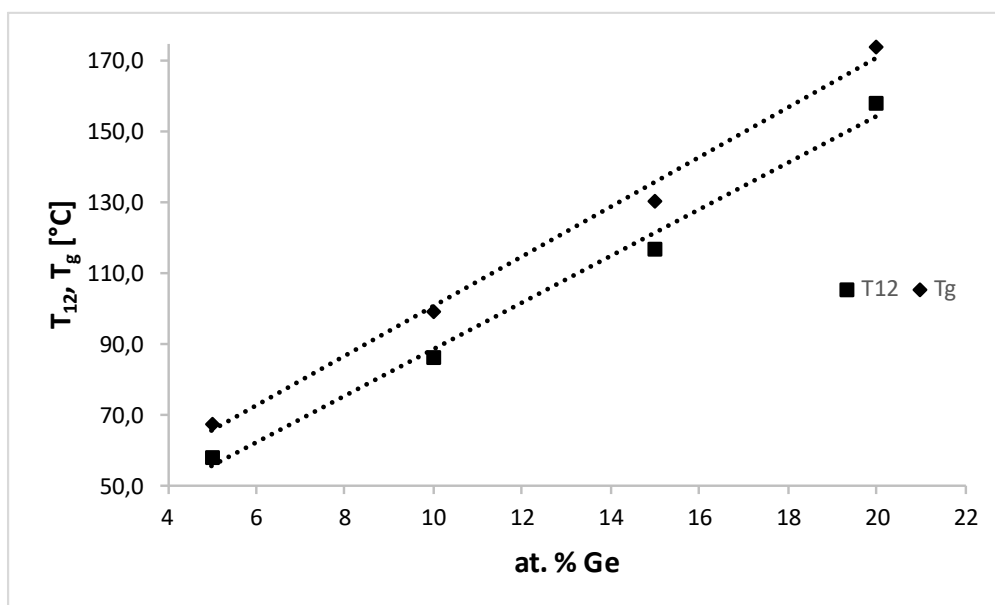
3.2.5 Měření teplot skelné transformace

Měření teplot skelné transformace všech složení bylo provedeno způsobem, který je popsán v kapitole 2.3. Měřením byly získány hodnoty T_g pro všechna čtyři složení. Z tabulky vyplývá, že teplota skelné transformace se zvyšuje s obsahem germania ve skelném systému

Tabulka 10: Teploty skelné transformace v závislosti na složení

Složení	T_g [°C]
Ge_5Se_{95}	67,8
$Ge_{10}Se_{90}$	99,8
$Ge_{15}Se_{85}$	130,6
$Ge_{20}Se_{80}$	174,4

Na Obrázek 20 je vyobrazena závislost teploty skelné transformace T_g určené pomocí DSC a viskozitní teploty skelného přechodu T_{12} vypočítané z dat naměřených pomocí TMA na obsahu germania ve vzorcích. T_{12} je definovaná jako teplota, při které dosahuje viskozita hodnoty 10^{12} Pa.s. Z grafu je patrné, že T_g a T_{12} mají velmi podobné závislosti, pouze hodnoty T_g jsou na ose y posunuty k vyšším teplotám. To souvisí s tím, že teplota T_{12} je určena z rovnovážných viskozitních dat. Tyto hodnoty by tedy měly být nižší než hodnoty určené pomocí DSC, jelikož ty jsou ovlivněny použitou rychlostí ohřevu a tepelnou historií vzorku. Naopak teplota T_{12} není těmito parametry ovlivněna a na rozdíl od T_g je materiálovou konstantou.



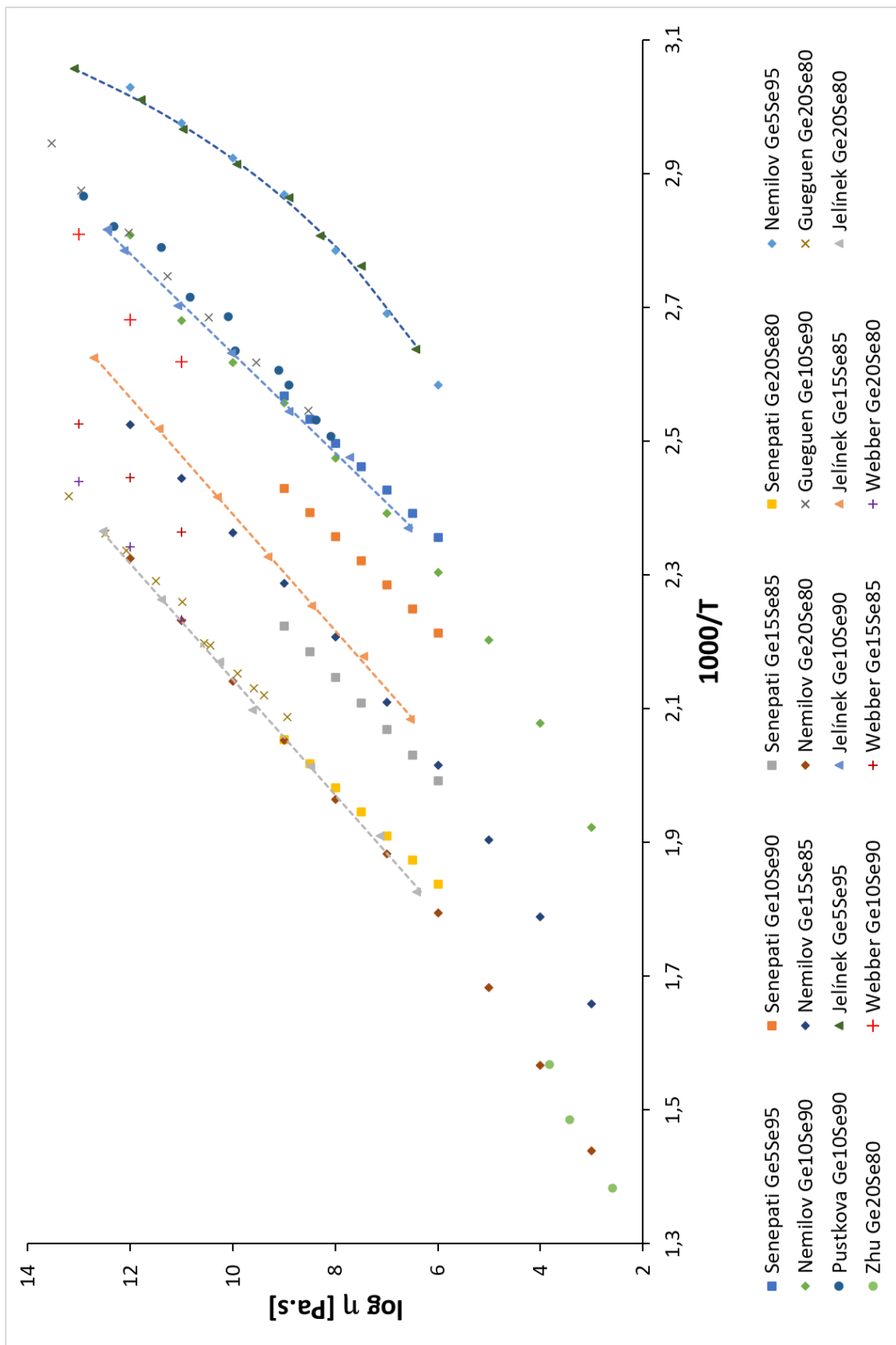
Obrázek 20: Závislost T_g a T_{12} na složení

3.2.6 Shrnutí naměřených dat

Hodnoty viskozit naměřené penetračními metodami a metodou transversálního toku pro složení 5–20 at. % Ge v oblasti 10^5 – 10^{13} Pa·s jsou shrnuty v grafu níže. Uvedený obrázek shrnuje data získaná v rámci této práce a data literární popsána v kapitole 1.3.4. Jak je patrné z výsledků uvedených výše složení s obsahem 10, 15 a 20 at. % Ge jsou popsitelná jednoduchou rovnicí Arrheniova typu (rovnice 5). Složení s 5 at. % Ge musí být popsáno složitější VFT rovnicí (rovnice 6).

U složení $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$ se experimentální data změřená v rámci této práce dobře shodují s daty z práce Nemilova [29]. Obě sady dat jsou dobře charakterizovány VFT rovnicí. Naopak s literárními daty z práce Senepatiho [30] se experimentální data výrazně rozcházejí. Tato literární data [30] jsou posunuta v až do oblasti dat odpovídající experimentálním viskozitám $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ a mají lineární závislost odpovídající rovnici Arrheniova typu. U složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ se experimentální data z této práce opět přibližně shodují s daty Nemilova [29], které ale experimentálním datům pokračují až k nižším viskozitám (do oblasti kolem 10^3 Pa·s). Data z práce Gueguena [26] se rovněž relativně shodují, ale pokračují k vyšším hodnotám viskozit do oblasti kolem 10^{13} Pa·s. Výrazně se shodují i data z práce Pustkové [33]. Data Webbera [31] i Senepatiho [30] se neshodují a jsou posunuta přibližně doprostřed mezi složení $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ a $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$. U složení $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ je v grafu pozorována podobnost experimentálních dat opět s daty Nemilova [29]. Data Senepatiho [30] jsou již mnohem podobnější než u předchozích složení. Data Webbera [31] jsou znovu mezi složeními $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. U dat složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ se

výrazně podobají data z prací Gueguena [26], Senepatiho [30], Nemilova [29] i Webbera [31] s experimentálními daty této práce. Data získaná z práce Zhu [32] nelze porovnat přímo, jelikož jsou změřena pouze pro nízké viskozity v oblasti kolem 10^1 – 10^4 Pa·s ale přibližně odpovídají datům Nemilova [29] v této oblasti viskozit.



Obrázek 21: Závislost $\log \eta$ na teplotě všech naměřených složení a srovnání s nalezenými literárními daty

4 ZÁVĚR

V rámci této práce byla provedena literární rešerše věnující se tématu měření viskozity chalkogenidových skel. V teoretické části se práce zabývá historií skelných materiálů, vlastnostmi amorfních a skelných látek, způsoby přípravy skelných materiálů, viskozitě, jejími různými modely a její závislostí na teplotě. Dále se práce věnuje metodám měření viskozity a vlastnostem konkrétních složení systému Ge-Se. V experimentální části je popsán způsob přípravy vzorků, jsou představeny přístroje, na nichž probíhalo měření a konkrétní měřicí metody a podmínky, při kterých byla měření prováděna a je popsán proces kontroly kvality připravených vzorků.

V rámci samotné experimentální práce byly připraveny čtyři skelné vzorky systému Ge-Se s různou koncentrací prvků, konkrétně se jednalo o vzorky s obsahem 5, 10, 15 a 20 at. % germania. Pomocí infračervené mikroskopie a rentgenové difrakce byl ověřen jejich amorfni charakter. Viskozity připravených vzorků byly zkoumány pomocí TMA a metod penetrační viskozimetrie a metody transversálního toku přibližně ve viskozitním intervalu $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}) = 6,5 - 13$. Ze závislosti viskozity na teplotě bylo zjištěno, že u složení 10, 15 a 20 at. % Ge je možné chování popsat pomocí jednoduchého dvouparametrového modelu Arrheniova typu. U složení 5 at. % bylo zapotřebí použít složitějšího tříparametrového modelu Vogel-Fulcher-Tammanova, jelikož závislost viskozity na teplotě v souřadnicích $\log \eta$ proti reciproké teplotě není lineární. Při porovnání všech naměřených dat bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem germania ve vzorcích se závislost viskozity posouvá k vyšším teplotám. Porovnání s literárními daty ukázalo, že se ve většině případů data přibližně shodují. Z hodnot teplot skelné transformace naměřených pomocí DSC je patrné, že se s rostoucím obsahem germania ve skle se teplota skelné transformace zvyšuje. Stejný trend lze pozorovat i na teplotách T_{12} , tedy tzv. teplotách skelné transformace určených z rovnovážných viskozitních dat. Obě tyto závislosti vykazují stejnou kompoziční závislost.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] History of Glass. In: *The History of Glass – Glass Facts* [online]. 2023 [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: <http://www.historyofglass.com>
- [2] PODZEMNÁ, Alena PhDr. *HISTORIE VÝROBY SKLA* [online]. [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: <http://ads.fmk.utb.cz/Contexts/atelier/Documents/Historie%20v%C3%BDroby%20skla.pdf>
- [3] Obsidian: Igneous Rock - Pictures, Uses, Properties. In: *Geology.com* [online]. c2005-2023 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://geology.com/rocks/obsidian.shtml>
- [4] Tektite. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. Britannica, The Editors of Encyclopaedia, 2023 [cit. 2023-06-19]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/tektite>
- [5] Fulgurite: a Petrifying Flash of Lightning!. In: *GeologyIn* [online]. 2023 [cit. 2023-06-19]. Dostupné z: <https://www.geologyin.com/2023/03/fulgurite-petrifying-flash-of-lightning.html>
- [6] Trinitite. In: *ORAU Museum of Radiation and Radioactivity Museum of Radiation and Radioactivity* [online]. Los Alamos National Laboratory: Jim Berger [cit. 2023-06-19]. Dostupné z: <https://www.ornl.gov/health-physics-museum/collection/nuclear-weapons/trinity/trinitite.html>
- [7] BORISOVA, Z. U. *Glassy Semiconductors* [online]. Boston, MA: Springer US, 1981 [cit. 2023-04-03]. ISBN 978-1-4757-0853-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4757-0851-6
- [8] FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Vyd. 1. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [9] HOLUBOVÁ, Renata. *Základy reologie a reometrie kapalin*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN isbn978-80-244-4178-8.
- [10] HOFÍREK, T. *Vybrané fyzikální vlastnosti čistého a dopovaného As₂S₃* [online]. Pardubice, 2014 [cit. 2023-06-25]. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [11] VOGEL, Hans. *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*. 1921. Physikalische Zeitschrift, 1921, . ISSN ISSN 0369-982X.
- [12] FULCHER, Gordon S. ANALYSIS OF RECENT MEASUREMENTS OF THE VISCOSITY OF GLASSES. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1925, **8**(6), 339-355 [cit. 2023-06-18]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x
- [13] TAMMANN, G. a W. HESSE. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 1926, **156**(1), 245-257 [cit. 2023-06-18]. ISSN 08631786. Dostupné z: doi:10.1002/zaac.19261560121

- [14] EYRING, Henry. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1936, **4**(4), 283-291 [cit. 2023-06-18]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1749836
- [15] DOOLITTLE, Arthur K. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics* [online]. 1951, **22**(12), 1471-1475 [cit. 2023-06-18]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1699894
- [16] YANG, Fuqian a J.C.M. LI. Newtonian viscosity measured by impression test. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1997, **212**(2-3), 126-135 [cit. 2023-05-15]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(96)00656-4
- [17] COX, S M. A Method of Viscosity Measurement in the Region 10 8 Poises. *Journal of Scientific Instruments* [online]. 1943, **20**(7), 113-114 [cit. 2023-05-15]. ISSN 0950-7671. Dostupné z: doi:10.1088/0950-7671/20/7/304
- [18] DOUGLAS, R, W.L. ARMSTRONG a J.P. EDWARD. A penetration viscosimeter. *Glass technology*. 1965, **1965**(6), 52-55. ISSN 0017-1050.
- [19] EXNAR, P., M. HRUBÁ, J. UHLÍŘ a J. VOLDÁN. Zkušenosti s penetračním viskozimetrem. *Silikáty*. 1980, **24**(2), 169-179. ISSN 0037-5241.
- [20] NEMILOV, S.V. Glass viscosity measurement by indentation with a cylindrical indenter: elimination of systematic errors and use of thin plates for measurements. *Fizika i Khimiya Stekla*. 1993, **19**(6), 829-849. ISSN 0132-6651.
- [21] BRAGLIA, M, C BRUSCHI, D CAVALLI, G COCITO, Dai GUOJUN, J KRAUS a S MOSSO. Rheology of fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1997, **213-214**, 325-329 [cit. 2023-05-15]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(96)00673-4
- [22] HRUBÁ, M. *Měření skla penetrační metodou*. Praha, 1975. Disertační práce. KTS VŠCHT.
- [23] DIENES, G. a H. KLEMM. Theory and Application of the Parallel Plate Plastometer. *Journal of Applied Physics* [online]. 1946, **17**(6), 458-471 [cit. 2023-05-15]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1707739
- [24] GENT, A N. Theory of the parallel plate viscometer. *British Journal of Applied Physics* [online]. 1960, **11**(2), 85-87 [cit. 2023-05-15]. ISSN 0508-3443. Dostupné z: doi:10.1088/0508-3443/11/2/310
- [25] CHAMBERLAIN, J, S SIRBEGOVIĆ a P NIKOLIC. Far-infrared absorption in amorphous and crystalline GeSe. *Journal of Physics C: Solid State Physics* [online]. 1974, **7**(7), 150-153 [cit. 2023-06-19]. ISSN 0022-3719. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3719/7/7/013
- [26] GUEGUEN, Yann, Tanguy ROUXEL, Pascal GADAUD, Cedric BERNARD, Vincent KERYVIN a Jean-Christophe SANGLEBOEUF. High-temperature elasticity and viscosity of Ge x Se 1 - x glasses in the transition range. *Physical Review B* [online]. 2011, **84**(6) [cit. 2023-06-19]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.84.064201

- [27] SALMON, Philip S. Structure of liquids and glasses in the Ge–Se binary system. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2007, **353**(32-40), 2959-2974 [cit. 2023-06-19]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.152
- [28] IPSEK, Herbert, Michèle GAMBINO a Wilfried SCHUSTER. The germanium-selenium phase diagram. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly* [online]. 1982, **113**(4), 389-398 [cit. 2023-06-19]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/BF00799914
- [29] NEMILOV, S.V. The connection between activation free energy for viscous flow and chemical bond energy in glasses. *Fizika Tverdogo Tela*. 1964, **6**(5), 1375-1379. ISSN 0367-3294.
- [30] SENAPATI, Udayan a Arun VARSHNEYA. Viscosity of chalcogenide glass-forming liquids: an anomaly in the ‘strong’ and ‘fragile’ classification. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1996, **197**(2-3), 210-218 [cit. 2023-06-25]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(95)00628-1
- [31] WEBBER, P.J. a J.A. SAVAGE. Some physical properties of Ge-As-Se infrared optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1976, **20**(2), 271-283 [cit. 2023-06-25]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(76)90136-8
- [32] ZHU, W., M.A.T. MARPLE, M.J. LOCKHART, B.G. AITKEN a S. SEN. An experimental critique on the existence of fragile-to-strong transition in glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2018, **495**, 102-106 [cit. 2023-06-25]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.009
- [33] PUSTKOVÁ, P., J. SHÁNELOVÁ, J. MÁLEK a P. CICMANEC. Relaxation behavior of selenium based glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2005, **80**(3), 643-647 [cit. 2023-06-25]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-005-0707-5
- [34] FULCHIRON, René, Imane BELYAMANI, Joshua OTAIGBE a Véronique BOUNOR-LEGARÉ. A simple method for tuning the glass transition process in inorganic phosphate glasses. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(1) [cit. 2023-06-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep08369
- [35] LIU, Guangyu, Liangcai WU, Xin CHEN et al. The investigations of characteristics of GeSe thin films and selector devices for phase change memory. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **792**, 510-518 [cit. 2023-06-19]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.041