# UNIVERZITA PARDUBICE

# FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Jan Slavík

# UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

# STUDIUM TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI OPTICKÉ PROPUSTNOSTI VYBRANÝCH SKEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jan Slavík

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

2021

Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická Akademický rok: 2020/2021

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jan Slavík
Osobní číslo:	C18043
Studijní program:	B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor:	Chemie a technická chemie
Téma práce:	Studium teplotní závislosti optické propustnosti vybraných skel
Zadávající katedra:	Katedra obecné a anorganické chemie

# Zásady pro vypracování

- 1. Zpracujte literární rešerši na téma optické vlastnosti skel.
- 2. Proveďte syntézu vybraných skel a připravte vzorky pro optická měření.
- 3. Změřte teplotní závislosti optické propustnosti připravených vzorků a vyhodnoťte.
- 4. Zhodnoťte a diskutujte získané výsledky.

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

Seznam doporučené literatury: Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:	Ing. Jiří Schwarz, Ph.D. Katedra obecné a anorganické chemie		
Datum zadání bakalářské práce:	26. února 2021		
Termín odevzdání bakalářské práce:	2. června 2021		

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. děkan prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc. vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

#### Prohlašuji:

Práci s názvem Studium teplotní závislosti optické propustnosti vybraných skel 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 28. 7. 2021

Jan Slavík

# PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D. za odborné vedení při vytváření této práce, a také za nedocenitelnou pozornost a hlavně trpělivost, se kterou se mi věnoval. Dále chci poděkovat Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za pomoc při měření některých vlastností vzorků a jejich interpretaci.

Především bych však chtěl poděkovat svým rodičům a celé rodině, jejichž dlouholetá podpora umožnila vznik této práce.

### ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá studiem optických vlastností vybraných amorfních materiálů v závislosti na jejich teplotě. Celkem bylo studováno 8 vzorků: skla systému 75PbO –  $25Ga_2O_3$  a 20PbO –  $5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$ , podložní a krycí mikroskopické sklo od společnosti Menzel-Gläser, zelené a hnědé lahvové sklo, UV kyveta z polycyklického olefinu (BrandTech) a tenká dvojvrstva o složení As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub>.

Optická propustnost vzorků byla měřena od laboratorní teploty cca 25 °C až za hranici teploty skelného přechodu jednotlivých vzorků. Kromě měření optické propustnosti za různých teplot byly vzorky charakterizovány pomocí dilatometrické teploty skelné transformace ( $T_g$ ), koeficientem teplotní roztažnosti  $\alpha$  a deformační teplotou měknutí ( $T_d$ ). Použita byla metoda termomechanické analýzy. Na vybraných vzorcích byla také změřena Ramanova spektra před a po měření optické propustnosti.

Ze získaných spekter optické propustnosti v oblasti vlnových délek 190 až 1100 nm byly stanoveny hodnoty optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$ . Vyhodnocením krátkovlnné absorpční hrany pro jednotlivé teploty bylo zjištěno, že u všech vzorků dochází s rostoucí teplotou k prokazatelnému poklesu hodnoty šířky zakázaného pásu. Teplotní koeficienty šířky zakázaného pásu  $\gamma$  se pohybovaly v rozmezí 4·10<sup>-4</sup> až 12·10<sup>-4</sup> eV/K.

# KLÍČOVÁ SLOVA

optická šířka zakázaného pásu, krátkovlnná absorpční hrana, teplota skelného přechodu

## TITLE

Study of the temperature dependence of optical transmittance of selected glasses

### ANNOTATION

This bachelor's thesis studies the temperature dependence of optical properties of selected amorphous materials. A total of 8 samples were studied: glass systems  $75PbO - 25Ga_2O_3$  and  $20PbO - 5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$ , Menzel-Gläser microscope slide glass and microscope cover glass, green and brown bottle glass, polycyclical olefin UV cuvette (BrandTech) and a thin bilayer of  $As_2S_3 + Ge_{30}Se_{70}$ .

The optical transmittance of the samples was measured from the laboratory temperature of about 25 ° C beyond the limit of the glass transformation temperature of individual samples. In addition to measuring optical transmittance at different temperatures, the samples were characterized by dilatometric glass transformation temperature  $(T_g)$ , coefficient of thermal expansion  $\alpha$  and deformation softening temperature  $(T_d)$ . The method of thermomechanical analysis was used. Raman spectra before and after optical transmittance measurements were also measured on selected samples.

From the obtained spectra of the optical transmittance of amorphous materials in the wavelength range 190 to 1100 nm, the optical widths of the band gap  $E_g^{opt}$  of these materials were calculated. By evaluating the shortwave absorption edge for individual temperatures, it was found that in all samples there is a demonstrable decrease in the value of the band gap with increasing temperature. The temperature coefficients of the band gap width  $\gamma$  ranged from 4·10<sup>-4</sup> to 12·10<sup>-4</sup> eV/K.

### **KEYWORDS**

optical band gap, shortwave absorption edge, glass transformation temperature

# OBSAH

ÚVOD	9
1. TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 Základní charakteristika skla	
1.2 Optické vlastnosti	11
1.2.1 Absorpce, propustnost a odrazivost záření	
1.2.2 Části krátkovlnné absorpční hrany	
1.2.3 Teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu	
1.2.4 Ramanova spektroskopie	17
1.3 Termické vlastnosti	
1.3.1 Teplotní roztažnost	
1.3.2 Termomechanická analýza (TMA)	
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	
2.1 Příprava vzorků	
2.1.1 Syntéza skla PbO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2.1.2 Příprava vzorků pro stanovení optické propustnosti	
2.1.3 Příprava vzorků pro stanovení termomechanických vlastností	
2.2 Stanovení fyzikálních vlastností vzorků	
2.2.1 Měření optické propustnosti	
2.2.2 Měření termomechanických vlastností	
2.2.3 Měření Ramanových spekter	
3. VÝSLEDKY A DISKUSE	
3.1 Optické vlastnosti	
3.1.1 Optická šířka zakázaného pásu	
3.1.2 Závislost optické šířky zakázaného pásu na teplotě	
3.2 Termomechanické vlastnosti	
3.3 Ramanova spektra	
4. ZÁVĚR	
POUŽITÁ LITERATURA	
PŘÍLOHY	
PŘÍLOHA A – CHEMICKÉ SLOŽENÍ KOMERČNÍCH VZORKŮ	

## ÚVOD

Amorfní pevné materiály představují nedílnou součást moderního způsobu života. Mezi nejvýznamnější amorfní látky patří bezesporu sklo, s jehož výrobou a používáním začali lidé již ve starověkém Egyptě a Mezopotámii. První vyráběná skla byla sodno-vápenatá, vyráběná z oxidů křemíku, vápníku a sodíku. Výsledkem byla skla bezbarvá, případně nepatrně zabarvená kontaminujícími látkami nebo přídavky surovin obsahujících měď [1]. Více barvicích přídavných prvků se začalo používat ve středověku, největšího rozvoje však chemie skla dosáhla s příchodem 20. století, kdy se tato vědní disciplína stala jedním z hlavních přínosců na poli materiálového výzkumu.

Prvky a sloučeniny, které byly do skel původně přidávány kvůli barevnosti, mnohdy výrazně ovlivnily chemické a fyzikální vlastnosti skelných materiálů. Mezi hlavní parametry určující využití skel řadíme optickou propustnost, index lomu, elektrickou a tepelnou vodivost, teplotní roztažnost, teplotu tání a teplotu skelného přechodu. Vlastnosti amorfních materiálů se však mohou výrazně měnit v závislosti na teplotě. Cílem této bakalářské práce je studium teplotní závislosti optické propustnosti amorfních materiálů.

## 1. TEORETICKÁ ČÁST

#### 1.1 Základní charakteristika skla

Jako sklo označujeme nekrystalickou, jinak také amorfní, látku tvrdé, ale křehké povahy, která je v mnoha případech průhledná. Společným znakem všech typů skel je pravidelné uspořádání jejich atomů na krátké vzdálenosti, nejčastěji pouze 2 až 3 atomů. Tyto strukturní jednotky, jinak nazývané buňky, však nejsou uspořádané na větší vzdálenost, čímž se liší od látek krystalických [1].

Charakteristickým rysem těchto materiálů je oblast skelné transformace. Skelnou transformací označujeme postupný přechod materiálu mezi viskózním a pevným stavem. Protože je tento proces vratný, můžeme sklo vyfukovat a jinak tvarovat. Problémem při tvorbě skla je krystalizace, ke které obvykle dochází ještě nad teplotou skelné transformace. Tomuto jevu lze předejít velmi rychlým ochlazením skloviny do podoby podchlazené taveniny, přičemž se v materiálu nestihnou vytvořit krystaly [2].

Pokud při ochlazování taveniny dojde k tvorbě krystalů, změní se měrný objem materiálu skokově. Pokud však materiál přejde do podoby podchlazené kapaliny (taveniny), objem se s klesající teplotou mění pozvolně, až se materiál dostane do transformační oblasti. Střed této oblasti označujeme jako teplotu skelné transformace  $T_g$  [2]. Ukázka závislosti měrného objemu na teplotě je uvedena na obrázku č. 1.



Obrázek 1 – Závislost měrného objemu na teplotě pro krystalické a amorfní látky [3]

Skla můžeme dělit podle jejich složení na organická a anorganická, přičemž skla anorganická lze dále rozdělit na oxidová a neoxidová. Zvláštním typem jsou pak skla jednoprvková. Příkladem neoxidových jsou například halogenidová či chalkogenidová skla. Hlavní pozornost je v této práci věnována oxidovým sklům.

#### 1.2 Optické vlastnosti

Typickou vlastností skel je jejich propustnost pro záření v blízké ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti světelného spektra. V dnešní době se vyrábí mnoho skel se speciálními optickými vlastnostmi, jako jsou například fotosenzitivní, fotoplastická či luminiscenční skla. Optických vlastností se hojně využívá při studiu homogenity a struktury skelných materiálů [4].

Při dopadu záření na povrch skla může dojít k odrazu, lomu, absorpci, rozptylu, dvojlomu, polarizaci nebo interferenci záření. Odraz a lom záření probíhá na rozhraní skla a vnějšího prostředí. Absorpcí nazýváme pohlcení záření procházející objemem vzorku spojeného s poklesem intenzity. K rozptylu dochází, když jsou v materiálu přítomna rozptylová centra. Interference lze pozorovat u tenkých vrstev skelných materiálů. Celkový tok dopadajícího záření lze vyjádřit následující rovnicí:

$$\phi = \phi_{\rho r} + \phi_{\rho d} + \phi_{\tau r} + \phi_{\tau d} + \phi_{\alpha} \tag{1}$$

Celkový světelný tok  $\Phi$  je zde vyjádřen jako suma části toku zrcadlově odraženého ( $\Phi_{\rho r}$ ), toku rozptylně odraženého ( $\Phi_{\rho d}$ ), toku prostupujícího vzorkem ( $\Phi_{\tau r}$ ), toku rozptýleného ( $\Phi_{\tau d}$ ) a toku absorbovaného ( $\Phi_a$ ).

Pokud zanedbáme dvojlom, polarizaci a interferenci, můžeme vyjádřit záření dopadající na materiál následujícím zjednodušeným způsobem:

$$z \acute{a} \check{r} e n \acute{l}_{dopadajíci} = z \acute{a} \check{r} e n \acute{l}_{odra\check{z}en\acute{e}} + z \acute{a} \check{r} e n \acute{l}_{absorbovan\acute{e}} + z \acute{a} \check{r} e n \acute{l}_{vystupujíci}$$
(2)

Tento vztah můžeme přepsat za pomoci koeficientů jednotlivých dějů:

$$1 = \rho + \alpha + \tau \tag{3}$$

kde  $\rho$  vyjadřuje celkové odražené záření,  $\alpha$  je absorpční koeficient a  $\tau$  je koeficient propustnosti. Součet těchto koeficientů se musí rovnat jedné.

#### 1.2.1 Absorpce, propustnost a odrazivost záření

Na rozdíl od kovových materiálů, jejichž elektrony jsou delokalizované v kovové mřížce, jsou valenční elektrony amorfních látek vázány na konkrétní atomy. Tato skutečnost zajišťuje průhlednost skel. Pokud jsou však elektrony vybuzeny na vyšší energetickou hladinu zářením o určité vlnové délce, dochází k absorpci tohoto záření a tím pádem ke snížení optické propustnosti [5].

Amorfní látky jsou schopny pohltit více vlnových délek dopadajícího záření, vznikají takzvané absorpční pásy. Tyto pásy mohou vypovídat o strukturních vlastnostech nebo příměsích studovaného vzorku. Oblast, ve které prudce klesá absorpce a tím pádem strmě stoupá propustnost záření, označujeme jako krátkovlnnou absorpční hranu (KAH).

Pásový model, který je běžně používán k popisu krystalických látek, nelze použít u látek amorfního charakteru, jejichž nepravidelná struktura způsobuje fluktuace hladin zakázaného pásu. Jak lze pozorovat na obrázku č. 2, do zakázaného pásu energií zasahují v případě amorfních látek takzvané chvosty valenčního a vodivostního pásu. Tyto chvosty se překrývají a umožňují tak elektronům při horní hranici valenčního pásu přeskok do spodní části chvostu vodivostního pásu. Protože zakázaný pás amorfních látek obsahuje dovolené energetické stavy, označuje se jako mobilitní zakázaný pás [3].



Obrázek 2 – Pásový model amorfní látky (Mott-Cohen-Fritzche-Ovshinsky) [3];  $E_g^{opt}$  – optická šířka zakázaného pásu,  $E_F$  – Fermiho hladina, g(E) – hustota stavů,  $E_c$  a  $E_v$  – hranice lokalizovaných stavů valenčního a vodivostního pásu

Krátkovlnná absorpční hrana vzniká v důsledku přeskoku elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Energetický rozdíl těchto stavů odpovídá energii absorbovaných fotonů. Protože přeskok elektronů vznikl v důsledku excitace elektromagnetickým zářením, označujeme tuto energii jako optickou šířku zakázaného pásu (optický gap)  $E_g^{opt}$ . V oblasti vyšších vlnových délek se můžeme setkat i s takzvanou dlouhovlnnou absorpční hranou, která je způsobena vibracemi atomů materiálu.

Absorpci světelného záření můžeme vyjádřit dvěma způsoby: absorpčním koeficientem nebo za pomoci absorbance.

*Absorpční koeficient* se zakládá na Lambert-Beerově zákoně, definujeme ho jako zlomek absorbované intenzity záření na jednotku délky studovaného materiálu. Tato hodnota je určována pro každou vlnovou délku zvlášť. Protože záření o vlnové délce spadající do oblasti propustnosti není ve vzorku materiálu absorbováno, nabývá absorpční koeficient v této oblasti nulových hodnot. Absorbovanou část záření můžeme určit podle rovnice:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \tag{4}$$

kde *I* vyjadřuje absorbovanou část záření,  $I_0$  intenzitu záření dopadajícího na vzorek, *e* je Eulerovo číslo,  $\alpha$  je absorpční koeficient a *d* je tloušťka vzorku vyjádřená v cm [5].

*Absorbance* je druhým způsobem vyjádření míry pohlcení záření. Absorbanci lze vyjádřit na základě poměru intenzit dopadajícího a prošlého záření nebo ze známé transmitance daného materiálu, pokud jsou tato data dostupná. V obou případech je absorbance vyjádřena jako záporný logaritmus:

$$A = -\log\frac{I_t}{I_0} = -\log T \tag{5}$$

kde *A* je absorbance a *T* je transmitance [5].

*Transmitance* vyjadřuje intenzitu záření prošlého materiálem. Stejně jako u výpočtu absorbance lze transmitanci vyjádřit jako poměr intenzity dopadajícího a prošlého záření:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \tag{6}$$

Transmitanci lze při vyhovující tloušťce vzorku vyjádřit i za pomoci hodnoty optické odrazivosti R a absorpčního koeficientu  $\alpha$ . V oblasti KAH platí rovnice [6]:

$$T = \frac{(1-R)^2 exp(-\alpha d)}{1-R^2 exp(-2\alpha d)}$$
(7)

Z tohoto vztahu můžeme vyjádřit absorpčního koeficientu  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T}$$
(8)

*Odrazivost* vyjadřuje poměr intenzity záření odraženého a dopadajícího. Můžeme ho také vyjádřit za pomoci indexů lomu:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(9)

kde *n* je index lomu a *k* je extinkční koeficient [6]. Pokud u opticky kvalitního vzorku neznáme tyto hodnoty, lze přibližnou hodnotu odrazivosti odhadnout z předpokladu, že v oblasti propustnosti nabývá absorpční koeficient daného materiálu nulových hodnot a nedochází k rozptylu záření. Z rovnice č. 3 tak po úpravě dostaneme vyjádření odrazivosti pro určitou vlnovou délku  $\lambda$  v závislosti na známé transmitanci:

$$R_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)} \tag{10}$$

#### 1.2.2 Části krátkovlnné absorpční hrany

Tvar krátkovlnné absorpční hrany amorfních materiálů závisí na energii fotonů dopadajících na vzorek. S rostoucí energií roste exponenciálně i absorpční koeficient. Tato závislost, kterou poprvé schematicky znázornil Tauc, je uvedena na obrázku č. 3.



Obrázek 3 – Spektrální závislost absorpčního koeficientu amorfních látek podle Tauce [3]

Krátkovlnnou absorpční hranu amorfních látek lze rozdělit do tří základních částí:

 $\check{C}$ ást *A* je takzvaná mocninná část krátkovlnné absorpční hrany. Zde nabývá absorpční koeficient nejvyšších hodnot. Tato část křivky znázorňuje přechody elektronů z valenčního pásu do vodivostního. Mocninnou část lze využít ke stanovení optické šířky zakázaného pásu u velmi tenkých vzorků.

*Část B* označujeme jako exponenciální část krátkovlnné absorpční hrany nebo také jako Urbachovu hranu. Závislost absorpčního koeficientu na energii dopadajícího záření lze vyjádřit následující rovnicí:

$$\alpha(hv) \sim exp\left[\sigma'^{\frac{(hv - E_g(T))}{k_E \cdot T^*}}\right]$$
(11)

kde  $\sigma'$  je materiálová konstanta,  $T^*$  je efektivní teplota, která je za nízkých teplot konstantní a za vyšších teplot přímo úměrná teplotě T.  $E_g(T)$  je teplotně závislá optická šířka zakázaného pásu. Při stanovování  $E_g^{opt}$  z exponenciální části grafu závislosti  $log(\alpha)$ na energii záření hv [eV] je důležité uvést, pro kterou hodnotu logaritmu absorpčního koeficientu byla  $E_g^{opt}$  vypočítána. *Část C* krátkovlnné absorpční hrany je oblastí nízkých hodnot absorpčního koeficientu, jedná se o pokračování exponenciální části KAH. Tvar této části křivky je do značné míry ovlivněn přípravou, čistotou a teplotní historií vzorku [5].

#### 1.2.3 Teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu

Optická šířka zakázaného pásu amorfních materiálů se zpravidla mění v závislosti na teplotě. Se změnou teploty se posouvají hranice valenčního a vodivostního pásu. K posunu dochází ze dvou důvodů: atomy látky se pohybují v důsledku teplotní roztažnosti a zároveň dochází ke změně jejich uspořádání vlivem elektron-fononové interakce. Teplotní závislost optického gapu popisuje rovnice [7]:

$$E_g = E_{g0} - \frac{\alpha \cdot T^2}{\beta + T} \tag{12}$$

kde  $E_g$  je optická šířka zakázaného pásu při teplotě vzorku *T*,  $E_{g0}$  je optická šířka zakázaného pásu při teplotě absolutní nuly a  $\alpha$  a  $\beta$  jsou konstanty charakteristické pro materiál.

Pro popis teplotní závislosti hodnoty  $E_g$  v oblasti teplot nad 0 °C lze pro zjednodušení použít následující lineární rovnici:

$$E_g = E_{g0} - \gamma \cdot T \tag{13}$$

kde  $E_g$ ,  $E_{g0}$  a *T* zastupují stejné veličiny jako v rovnici č. 12 a  $\gamma$  je teplotní koeficient optické šířky zakázaného pásu [7].

#### 1.2.4 Ramanova spektroskopie

Jednou z možností charakterizace struktury amorfních materiálů je Ramanova spektroskopie. Jedná se spektroskopickou metodu založenou na rozptylu záření dopadajícího na povrch vzorku. Záření může být rozptylováno elasticky nebo neelasticky. Za zdroj záření při Ramanově spektroskopii bývá obvykle používán monochromatický laserový paprsek.

*Elastický rozptyl* nastává, pokud se po odražení od vzorku nezmění frekvence použitého záření. Při elastickém rozptylu jsou elektrony ve valenční vrstvě atomů látky excitovány na vyšší virtuální hladinu, ovšem ihned se vracejí do svého původního stavu. Tento typ rozptylu, jímž se odrazí většina dopadajících fotonů, se nazývá Rayleighův rozptyl [8].

*Neelastický rozptyl* pozorujeme v případě, že se změní frekvence odraženého záření. Dochází k tomu z důvodu srážky fotonů s elektrony valenčních vrstev s přenosem energie. Tato energie způsobuje rozvibrování vazeb mezi atomy studované látky. Obrázek č. 4 znázorňuje dva možné způsoby neelastického rozptylu:



*Obrázek 4 – Znázornění energetických hladin při elektronových přechodech [8];* v<sub>0</sub> – *frekvence budícího záření, v<sub>vib</sub> – vibrační frekvence* 

Při takzvaném Stokesově rozptylu je elektron nejprve excitován fotonem na vyšší virtuální energetickou hladinu. Poté se však elektron nevrátí do svého původního energetického stavu, ale přejde do excitovaného vibračního stavu. Při tomto přechodu se vyzáří foton s nižší energií a nižší frekvencí, než mělo původní excitační záření.

Pro vznik anti-Stokesova rozptylu je nutné, aby atomy zkoumané látky již obsahovaly elektrony ve vyšších vibračních stavech. Tyto elektrony jsou poté opět excitovány pomocí dopadajících fotonů a určitá část z nich se po vyzáření této energie vrátí do základního stavu. Protože se tímto procesem uvolní více energie, než bylo za pomoci fotonu dodáno, vzniklé Ramanovo záření bude mít větší energii a vyšší frekvenci než záření původní.

Pro měření Ramanových spekter se ve většině případů využívá Stokesova rozptylu, protože tato metoda nespoléhá na přítomnost elektronů ve vyšším vibračním stavu. Každá chemická látka, měřitelná Ramanovou spektroskopií, vyžaduje charakteristickou energii záření na přeskok elektronů do vyššího vibračního stavu, čehož lze využít při porovnávání jednotlivých pásů charakteristických Ramanových spekter. Ramanovo spektrum je nejčastěji znázorněno jako závislost rozptýleného světla na vlnočtu.

Základní podmínkou pro měření vzorku na Ramanově spektrometru možnost změny polarizovatelnosti molekul, která do jisté míry souvisí se symetrií molekul a vibračních pohybů. Proto je metoda zkoumání Ramanových spekter komplementární s infračervenou spektroskopií, která k úspěšnému měření vyžaduje změnu dipólového momentu molekuly. Dohromady se tyto dvě metody využívají ve strukturní analýze materiálů [8].

#### 1.3 Termické vlastnosti

Chování materiálů v závislosti na teplotě se charakterizuje pomocí termických vlastností. U skelných materiálů se zejména studuje teplota skelné transformace, teplota tání, teplota deformace, teplotní roztažnost, tepelná vodivost a viskozita. Tyto vlastnosti se používají při výrobě, opracování a následném užívání skelných materiálů. Ke studiu těchto vlastností se nejčastěji používá diferenční termická analýza (DTA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a dilatometrická metoda, jakou je např. termomechanická analýza (TMA) [9].

#### 1.3.1 Teplotní roztažnost

Obecně je teplotní roztažnost definována jako relativní změna rozměru v závislosti na teplotě za konstantního tlaku, v případě délkové teplotní roztažnosti jde o relativní změnu délky vzorku. Tato změna je způsobena oddalováním jednotlivým atomů zkoumané látky v důsledku prodlužování meziatomových vazeb [5].

Délkovou teplotní roztažnost lze popsat pomocí koeficientu teplotní délkové roztažnosti:

$$KTR = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT},\tag{14}$$

kde *KTR* je koeficient teplotní délkové roztažnosti,  $l_0$  je původní délka vzorku, dl popisuje změnu délky tělesa při změně teploty dT [5]. Koeficient teplotní délkové roztažnosti se nejčastěji stanovuje z nízkoteplotní části dilatační křivky.

#### 1.3.2 Termomechanická analýza (TMA)

Podstatou termomechanické analýzy je sledování změny délky vzorku při měnící se teplotě a mechanické síle. Výstupem TMA je takzvaná dilatometrická křivka závislosti délky nebo výšky vzorku na jeho teplotě. Tuto křivku můžeme v případě zkoumání skelných materiálů rozdělit na tři hlavní části (viz obrázek č. 5) [10].



Obrázek 5 – Příklad dilatometrické křivky skelného materiálu [10]

*První část*, ohraničená na obrázku č. 5 body *1* a 2, je lineární nízkoteplotní část dilatační křivky. Z této části lze stanovit hodnotu koeficientu teplotní délkové roztažnosti *KTR*.

*Druhá část*, na obrázku mezi body 2 a 3, popisuje prudký růst délky zkoumaného vzorku spojeného s přechodem skla z pevné látky do podoby podchlazené kapaliny.

Lineární část tohoto intervalu, takzvanou vysokoteplotní část dilatační křivky, lze společně s nízkoteplotní částí využít k určení hodnoty teploty skelné transformace  $T_g$ , jejíž hodnota se běžně určuje jako průsečík směrnic těchto dvou částí.

*Třetí část*, na obrázku napravo od bodu *3*, ilustruje situaci, kdy se délka vzorku začíná postupně zmenšovat vlivem deformace materiálu. Z této části lze odečíst dilatometrickou teplotu deformace  $T_d$ , která je určena maximální hodnotou výšky vzorku na dilatační křivce [10].

# 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 2.1 Příprava vzorků

Pro studium teplotní závislosti optické propustnosti byly vybrány materiály jak komerční, tak i laboratorně připravené. Vlastní syntéza byla provedena pouze u vzorku skla o složení 75PbO-25Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.1.1 Syntéza skla PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pro přípravu byly použity práškové PbO a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o vysoké čistotě (>99 %; Sigma Aldrich) z důvodu požadované optické kvality vzorků.

Vlastní syntéza byla provedena přímou tavbou 20g navážky v korundovém kelímku přikrytém porcelánovým víčkem.

Navážka byla vložena do elektrické kelímkové pece (KP001, Elektrické Pece Svoboda) předehřáté na teplotu 800 °C. Následně byla teplota zvýšena až na 1100 °C. Po homogenizaci byla tavenina odlita na grafitovou podložku a temperována při teplotě 350 °C po dobu dvou hodin.

### 2.1.2 Příprava vzorků pro stanovení optické propustnosti

Pro měření optické propustnosti v UV-VIS oblasti spektra byly použity planparalelní destičky vzorků tloušťky cca 0,1-1 mm. Vzorky s nedostatečnou optickou kvalitou povrchu byly oboustranně vyleštěny do požadované kvality. Seznam měřených vzorků a jejich tloušťky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Číslo vzorku	Vzorek	Tloušťka / mm
1	$75PbO - 25Ga_2O_3$	0,45
2	$20PbO-5CuO-35ZnO-40P_2O_5$	1,03
3	Podložní mikroskopické sklo (Menzel-Gläser)*	1,01
4	Krycí mikroskopické sklo (Menzel-Gläser)*	0,13
5	Zelené lahvové sklo*	0,14
6	Hnědé lahvové sklo*	0,14
7	Plastová UV kyveta	1,05
8	Dvojvrstva $As_2S_3 + Ge_{30}Se_{70}$	1,1.10-3

Tabulka 1 – Průměrné tloušťky vzorků pro stanovení optické propustnosti

\*Chemické složení mikroskopických a lahvových skel je uvedena v příloze v tabulce A1.

#### 2.1.3 Příprava vzorků pro stanovení termomechanických vlastností

Pro stanovení termomechanických vlastností vzorků metodou termomechanické analýzy byly připraveny objemové vzorky ve tvaru kvádrů o nejdelší hraně přibližně 1 cm.

#### 2.2 Stanovení fyzikálních vlastností vzorků

#### 2.2.1 Měření optické propustnosti

Optická propustnost vzorků v závislosti na teplotě byla měřena na UV-VIS spektrofotometru HP UV-VIS 8453 od společnosti Hewlett-Packard opatřeném měřící celou s ohřevem. Vzorek vyleštěný do optické kvality byl vložen do měřící cely a poté bylo provedeno měření jeho optické propustnosti za laboratorní teploty. Následně byla zvyšována teplota vzorku na požadované teploty, při nichž byla opět provedena měření optické propustnosti. U všech vzorků byla teplota zvyšována až za hranici jejich teploty skelného přechodu.

Výsledná spektra optické propustnosti v závislosti na teplotě byla použita k výpočtu hodnoty optické šířky zakázaného pásu.

#### 2.2.2 Měření termomechanických vlastností

Připravené hranoly vzorků byly měřeny pomocí termomechanického analyzátoru TMA CX04R od firmy R.M.I. (obrázek č. 6). Analyzátor zaznamenával změnu výšky hranolu vzorku v závislosti na rostoucí nebo klesající teplotě. Na měření byla použita přítlačná síla 20 mN a rychlost ohřevu byla 5 °C za minutu.



Obrázek 6 – Termomechanický analyzátor TMA CX04R (R.M.I.)

Teplotní křivky získané z tohoto měření byly vyhodnocovány s pomocí programu TMA Grapher. Byla stanovena dilatometrická teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), koeficient teplotní roztažnosti ( $KTR = \alpha_A$ ) v rozmezí laboratorní teploty až  $T_g - 50$  °C, a nakonec byla stanovena deformační teplota měknutí ( $T_d$ ). Příklad vyhodnocené křivky termomechanické analýzy je uveden na obrázku č. 7.



Obrázek 7 – Vyhodnocená křivka termomechanické analýzy vzorku hnědého lahvového skla

#### 2.2.3 Měření Ramanových spekter

Vzorky skla 20PbO – 5CuO – 35ZnO –  $40P_2O_5$  a UV kyvety z polycyklického olefinu byly podrobeny měření Ramanových spekter před a po měření jejich optické propustnosti v závislosti na teplotě. Ramanova spektra byla buzena laserem o vlnové délce 532,06 nm a měřena spektrometrem Dimension 02 (Lambda Solution). Výkon laseru byl v průběhu experimentu upravován tak, aby bylo dosaženo spekter s nejmenším možným rušením. Měření probíhalo v rozsahu vlnočtů 60 až 3100 cm<sup>-1</sup>.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 3.1 Optické vlastnosti

Cílem předkládané bakalářské práce je studium optických vlastností skel v závislosti na teplotě. Za tímto účelem byla u 8 vzorků měřena optická propustnost od teploty cca 25 °C až za teplotu skelného přechodu. Měřené spektrum se pohybovalo v rozsahu vlnových délek 190-1100 nm. Na obrázku č. 8 je pro ilustraci uvedeno naměřené spektrum vzorku krycího mikroskopického skla pro teploty 26-570 °C. Měření bylo prováděno dle postupu popsaného v kapitole 2.2.1 experimentální části.



Obrázek 8 – Závislost optické propustnosti vzorku krycího mikroskopického skla na teplotě

Z naměřené spektrální závislosti je zřejmé, že krátkovlnná absorpční hrana (KAH) se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším hodnotám vlnových délek.

#### 3.1.1 Optická šířka zakázaného pásu

Pro spektrální závislosti všech vzorků byly podle rovnice č. 10 stanoveny hodnoty optické šířky zakázaného pásu. U vzorků 1 až 7 byly tyto hodnoty určeny z exponenciální části krátkovlnné absorpční hrany. Pomocí lineární spojnice trendu byla vypočtena hodnota  $E_g^{opt}$  pro  $log(\alpha) = 1$ . U vzorku tenké dvojvrstvy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub> bylo pro vyhodnocení naměřených spekter použito Swanepoelovy metody, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3. Hodnoty  $E_g^{opt}$  byly určeny extrapolací závislosti  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs hv na nulovou hodnotu.

#### 3.1.2 Závislost optické šířky zakázaného pásu na teplotě

Vypočítané hodnoty optických šířek zakázaného pásu jednotlivých vzorků byly vyneseny do grafu v závislosti na teplotě. Pomocí rovnice č. 13 byla ze směrnice lineární závislosti vypočítána hodnota teplotního koeficientu optické šířky zakázaného pásu  $\gamma$ . Na obrázku č. 9 jsou znázorněny vypočítané hodnoty  $E_g^{opt}$  v závislosti na teplotě. Uvedené jsou hodnoty do teploty blížící se teplotě skelné transformace.



Obrázek 9 – Závislost optické šířky zakázaného pásu vybraných vzorků na teplotě

Z předloženého grafu je patrné, že hodnota optické šířky zakázaného pásu se u všech vzorků s rostoucí teplotou snižuje. Nejvyšší hodnota  $E_g^{opt} = 5,54-5,53$  eV byla zjištěna u UV kyvety z polycyklického olefinu. Nejnižší hodnoty (2,13-1,94 eV) vykazoval vzorek tenké dvojvrstvy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub>.

Hodnoty teplotních koeficientů optické šířky zakázaného pásu  $\gamma$  a hodnoty  $E_g^{opt}$  při laboratorní teplotě všech vzorků jsou uvedeny v následující tabulce:

č		ТМА		UV-VIS	
vzorku	Složení vzorku	T <sub>g</sub> / °C	KTR / (10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> )	${\rm E_g^{opt}}$ / ${\rm eV}$	γ / eV·K <sup>-1</sup>
1	$75PbO - 25Ga_2O_3$	394	9,3	2,66	8,80.10-4
2	$20PbO - 5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$	366	10,8	3,33	1,00.10-3
3	Podložní mikroskopické sklo	539	5,4	4,20	6,94·10 <sup>-4</sup>
4	Krycí mikroskopické sklo	550	7,6	3,88	7,68.10-4
5	Zelené lahvové sklo	552	11,4	3,90	7,15.10-4
6	Hnědé lahvové sklo	549	10,8	3,31	4,02.10-4
7	Plastová UV kyveta	77	82,3	5,54	2,19.10-4
8	Dvojvrstva $As_2S_3 + Ge_{30}Se_{70}$	-	96,8*	2,13	5,41.10-4

Tabulka 2 – Teplota skelné transformace ( $T_s$ ), koeficient teplotní roztažnosti (KTR), optická šířka zakázaného pásu při laboratorní teplotě ( $E_s^{opt}$ ) a teplotní koeficient optické šířky zakázaného pásu ( $\gamma$ ) studovaných materiálů

\* hodnota stanovena z tloušťky filmů stanovených pomocí Swanepoelovy metody

Na obrázku č. 10 je zobrazena závislost teplotního koeficientu optické šířky zakázaného pásu ( $\gamma$ ) na koeficientu teplotní roztažnosti (*KTR*) vybraných vzorků. Zde je patrno, že se zvyšuje  $\gamma$  se zvyšující se hodnotou *KTR*. Pro lahvová skla je tato závislost strmější.



Obrázek 10 – Závislost teplotního koeficientu optické šířky zakázaného pásu na koeficientu teplotní roztažnosti vybraných vzorků

#### 3.2 Termomechanické vlastnosti

Termomechanická analýza vzorků 1 až 7 byla prováděna podle postupu popsaného v kapitole 2.2.2. experimentální části. Měření probíhalo od laboratorní teploty do doby, kdy se výška vzorku začala výrazněji zmenšovat (byla překročena deformační teplota měknutí  $T_d$ ). Pomocí získaných dilatometrických křivek byly v programu TMA Grapher stanoveny hodnoty dilatometrické teploty skelné transformace  $T_g$  a koeficientu délkové teplotní roztažnosti *KTR*, které jsou uvedeny v tabulce č. 2. Teploty skelné transformace vzorků oxidových skel (vzorky 1-6) se pohybovaly v rozmezí 366-552 °C. U plastové UV kyvety z polycyklického olefinu, zastupující skupinu organických skel, byla stanovena hodnota  $T_g$  77 °C.

U vzorku dvojvrstvy ( $As_2S_3 + Ge_{30}Se_{70}$ ) nebyla provedena termomechanická analýza z důvodu malé tloušťky vzorku. Proto byla jeho hodnota koeficientu délkové teplotní roztažnosti 96,8 ppm·K<sup>-1</sup> odhadnuta z hodnot tloušťky vrstvy stanovených pomocí Swanepoelovy metody (tab. č. 3).

Teplota / °C	Výška / nm	Hrubost / nm	Index lomu
26	1110	15,1	2,43
40	1113	15,0	2,43
80	1116	15,0	2,43
120	1119	13,0	2,43
160	1123	12,6	2,43
200	1128	10,4	2,42
220	1131	10,1	2,42
240	1133	12,9	2,42
260	1136	14,5	2,42
280	1138	17,6	2,42

Tabulka 3 – Výška, hrubost a index lomu dvojvrstvy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub>

#### **3.3 Ramanova spektra**

Měření Ramanových spekter proběhlo podle postupu uvedeného v kapitole 2.2.3 u vzorků plastové UV kyvety a skla systému 20PbO –  $5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$ . V obou případech bylo provedeno měření v rozsahu vlnočtů 60 až 3100 cm<sup>-1</sup>. Vzorky byly testovány před a po teplotním měření na UV-VIS spektrofotometru. Cílem bylo zjistit, zda se během měření, vlivem vysokých teplot, mění struktura zkoumaných materiálů. Výsledná spektra vzorků 2 a 7 jsou uvedena na obrázcích 11 a 12.



Obrázek 11 – Ramanova spektra skla 20PbO – 5CuO – 35ZnO – 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> před a po měření UV-VIS

Na obrázku č. 11 jsou u vzorku 20PbO – 5CuO – 35ZnO – 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> patrné charakteristické pásy fosfátové skelné sítě uvedené v práci [11]. Pás v oblasti cca 650-850 cm<sup>-1</sup> přísluší symetrickým P-O-P vibracím fosfátových tetraedrů. Absorpční pásy na vlnočtech ~ 980 a 1030 cm<sup>-1</sup> dokazují přítomnost jednotek  $PO_4^{3-}$  a koncových skupin (PO<sub>3</sub>) ve vzorku. Nejintenzivnější pás v oblasti okolo vlnočtu ~ 1140 cm<sup>-1</sup> poukazuje na přítomnost koncových skupin (P-O)<sup>-</sup> fosfátových řetězců.



Obrázek 12 – Ramanova spektra UV kyvety z polycyklického olefinu před a po měření UV-VIS

Ramanova spektra naměřená u UV kyvety z polycyklického olefinu odpovídají spektru naměřenému v práci Gopanny [12]. Ramanův pás na ~ 932 cm<sup>-1</sup> odpovídá vibracím prstenců cyklického olefinu. Ostrý pík na 1416 cm<sup>-1</sup> reprezentuje ortorombické krystalové struktury polyethylenu. Absorpční pásy na vlnočtech ~ 2870 a 2924 cm<sup>-1</sup> znázorňují symetrické a asymetrické vibrace skupin  $-CH_2-$ .

Na základě porovnání Ramanových spekter u dvou výše uvedených vzorků lze předpokládat, že nedošlo ke změně jejich struktury vlivem měření teplotní závislosti transmitance v oblasti UV-VIS.

## 4. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat teplotní závislost optické propustnosti skelných materiálů. Za tímto účelem bylo zkoumáno 8 vzorků: skla o složení 75PbO –  $25Ga_2O_3$  a 20PbO –  $5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$ , podložní a krycí mikroskopické sklo, zelené a hnědé lahvové sklo, UV kyveta z polycyklického olefinu a tenká dvojvrstva o složení As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub>. Vzorek 75PbO –  $25Ga_2O_3$  byl připraven přímou syntézou z výchozích látek vysoké čistoty. U všech vzorků s výjimkou dvojvrstvy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub> byla provedena termomechanická analýza. Optická propustnost v závislosti na teplotě byla změřena pomocí UV-VIS spektrofotometru a vybrané vzorky byly taktéž charakterizovány Ramanovou spektroskopií.

Hodnoty teplot skelné transformace, získané pomocí termomechanické analýzy, se u oxidových skel pohybovaly v rozmezí  $T_g \sim 366-552$  °C, přičemž nejvyšší hodnotu  $T_g = 552$  °C vykazoval vzorek zeleného lahvového skla, a nejnižší hodnota ( $T_g = 366$  °C) byla naměřena u skla 20PbO – 5CuO – 35ZnO – 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Vzorek UV kyvety z polycyklického olefinu vykazoval hodnotu  $T_g$  77 °C.

Koeficienty teplotní délkové roztažnosti vzorků oxidových skel se nacházely v rozmezí  $KTR \sim 5,4-11,4 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ , u vzorku plastové UV kyvety je hodnota  $KTR = 82,3 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ . Hodnota  $KTR = 96,8 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$  u tenké dvojvrstvy byla stanovena z optických parametrů stanovených pomocí Swanepoelovy metody.

Hlavní pozornost byla věnována teplotní závislosti optické propustností. Ze závislosti absorpčního koeficientu na energii byly stanoveny hodnoty optické šířky zakázaného pásu pro  $log(\alpha) = 1$ . Pro laboratorní teplotu se hodnoty  $E_g^{log(\alpha)=1}$  pohybovaly v rozmezí 2,66-5,54 eV. Hodnota  $E_g^{opt} = 2,13$  eV tenké dvojvrstvy byla stanovena ze závislosti  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs hv.

Z teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu byly stanoveny teplotní koeficienty optické šířky zakázaného pásu  $\gamma$  pro všechny vzorky. Tyto koeficienty se pohybovaly v rozmezí  $\gamma \sim 2,19 \cdot 10^{-4}$  až  $1,00 \cdot 10^{-3}$  eV/K. Hodnoty  $\gamma$  vzorků oxidových skel se s rostoucím koeficientem teplotní roztažnosti *KTR* prokazatelně zvyšovaly.

Pomocí Ramanovy spektroskopie nebyla u vzorků  $20PbO - 5CuO - 35ZnO - 40P_2O_5$ a plastové UV kyvety z polycyklického olefinu zaznamenána žádná změna struktury způsobená měřením teplotní závislosti optické propustnosti v UV-VIS oblasti spektra.

# POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VOLF, Miloš Bohuslav. Chemie skla. 1. vyd. Praha: SNTL, 1978. Řada sklářské literatury.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] MOTT, N. F. a Ewart Arthur DAVIS. *Elektronové procesy v nekrystalických látkách*. Praha: Jednota čs. matematiků a fyziků, 1974.
- [4] FANDERLÍK, Ivan. *Optické vlastnosti skel*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979. Hutní sklářská příručka.
- [5] BACH, Hans a Norbert NEUROTH, ed. *The Properties of Optical Glass*. 2nd printing. Mainz: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 3-540-58357-2.
- [6] ZÁVĚTOVÁ, Milena. Absorpční hrana polovodičů. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie [online]. 1963, 8(3), 131-144 [cit. 2021-07-9]. ISSN 0032-2423. Dostupné z: https://dml.cz/handle/10338.dmlcz/139488?show=full
- [7] TESFAYE, Negash. *Temperature dependence of the optical band gap of a-Si:H thin films*. Addis Ababa, 1998. Master's thesis. Addis Ababa University.
- [8] NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Spektrální metody studia chemických látek. Olomouc, 2011. Učební text. Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci.
- [9] FANDERLÍK, Ivan. Vlastnosti skel. Vyd. 1. Praha: Informatorium, 1996. Sklářská knižnice. ISBN 80-85427-91-5.
- [10] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [11] SCHWARZ, Jiří, Helena TICHÁ, Ladislav TICHÝ a Mertens R. Physical properties of PbO-ZnO-P2O5 glasses I. Infrared and Raman spectra. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* [online]. 2004, 6(3), 737-746 [cit. 2021-07-22]. Dostupné z: https://old.joam.inoe.ro/arhiva/pdf6\_3/Schwarz.pdf
- [12] GOPANNA, Aravinthan, Ramesh N MANDAPATI, Selvin P. THOMAS, Krishnaprasad RAJAN a Murthy CHAVALI. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin* [online]. 2019, **76**(4259–4274) [cit. 2021-07-21]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s00289-018-2599-0
- [13] BRAGANÇA,, S. R. a C. P. BERGMANN. Use of glass waste in the red clay-wares processing [online]. 2014 [cit. 2021-07-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/242177467\_use\_of\_glass\_waste\_in\_the\_red\_claywares\_processing. Laboratório de Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

# PŘÍLOHY

Příloha A Chemické složení komerčních vzorků

# PŘÍLOHA A – CHEMICKÉ SLOŽENÍ KOMERČNÍCH VZORKŮ

Tabulka A1 uvádí chemické složení vzorků mikroskopických a lahvových skel [13].

	Mikroskopické sklo		Lahvové sklo	
Chemikalie	Podložní sklo	Krycí sklo	Zelené sklo	Hnědé sklo
SiO <sub>2</sub>	72,2	64,1	71,17	71,62
Na <sub>2</sub> O	14,3	6,4	13,27	13,24
K <sub>2</sub> O	1,2	6,9	0,26	0,75
CaO	6,4	-	10,11	10,36
MgO	4,3	-	2,64	1,76
$Al_2O_3$	1,2	4,2	2,28	1,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	-	0,24	0,29
SO <sub>3</sub>	0,3	-	-	-
$B_2O_3$	-	8,4	-	-
ZnO	-	5,9	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	4,0	0,04	0,15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1	-	-

Tabulka A1 – Chemické složení komerčních vzorků oxidových skel