

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

SKLA SYSTEMU PbO-CuO-ZnO-P₂O₅

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Kristýna Marklová

ŠKOLITEL: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

2021

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

GLASS OF SYSTEM $\text{PbO-CuO-ZnO-P}_2\text{O}_5$

THESIS

AUTHOR: Bc. Kristýna Marklová

SUPERVISOR: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kristýna Marklová**
Osobní číslo: **C19499**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Vybraná skla systému $\text{PbO-CuO-ZnO-P}_2\text{O}_5$**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o fosfátových sklech modifikovaných oxidem měďnatým.
2. Proveďte syntézu objemových vzorků skel systému $20\text{PbO} - x\text{CuO} - (40-x)\text{ZnO} - 40\text{P}_2\text{O}_5$.
3. U připravených vzorků studujte vliv CuO na základní fyzikální vlastnosti.
4. Zhodnoťte a diskutujte získané výsledky.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na tuto práci 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22.7.2021

V.R.

Poděkování:

Chtěla bych především poděkovat Ing. J. Schwarzovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce a jeho vstřícný přístup. Mé poděkování také patří Ing. P. Knotkovi Ph.D. za měření Ramanových spekter a Ing. P. Kutálkovi Ph.D. za pomoc při měření infračervených spekter. Rovněž bych ráda poděkovala Veronice Zemanové za pomoc v laboratoři. Velké díky patří mé rodině a přítelovi za velkou finanční i psychickou podporu při studiu.

Souhrn

Hlavním cílem diplomové práce je studium elektrických, termických a optických vlastností a struktury připravených fosfátových skel.

V práci byla studována fosfátová skla modifikovaná oxidy kovů v systému $20\text{PbO}-x\text{CuO}-(40-x)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0; 2.5; 5; 10; 15; 20$ a 25 mol. % CuO.

Vzorky skel byly připravovány přímou syntézou z výchozích látek vysoké čistoty. Celkem bylo připraveno 7 vzorků, z toho jeden vzorek byl částečně krystalický a jeden vzorek nebyl homogenní, kdy se polovina vzorku odlišovala barvou.

Vzorky byly charakterizovány pomocí hustoty a měrného objemu. Jejich struktura byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie. Teplota skelné transformace, deformační teplota měknutí a koeficient teplotní roztažnosti skel byly zkoumány pomocí termomechanické analýzy. Šířka optického gapu a optická propustnost byly měřeny pomocí UV-VIS a měření teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti bylo provedeno DC metodou.

Aktivační energie elektrické vodivosti byla vypočtena ze závislosti $\ln\sigma$ vs. $1000/T$, kdy se E_a nachází intervalu hodnot $\sim 1,06-0,78$ eV. Šířka optického zakázaného pásu se pohybovala v rozmezí $E_g^{02} \sim 3,89-2,39$ eV. Z trendů koeficientu teplotní roztažnosti, optického gapu a aktivační energie elektrické vodivosti lze vyvodit, že CuO se do koncentrace 10 mol. % CuO chová jako modifikátor fosfátové sítě. Při vyšších koncentracích se nejspíše chová síťotvorně.

Změny v Ramanových a infračervených spektrech odrážejí změny ve struktuře skel. V práci jsou přiřazovány nalezené vibrační pásy k vibračním strukturním celkům. S postupným přidáváním oxidu měďnatého se mění poměr Q^2 jednotek/ Q^0 celků. Pásy samotného Cu_xO nebyly v Ramanových ani infračervených spektrech identifikovány.

V odborné literatuře nebyla zatím systému $\text{PbO}-\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ věnovaná pozornost, proto je cílem této práce přiblížit termické, optické a elektrické vlastnosti fosfátových skel tohoto složení.

Summary

The main aim of the thesis is to study the electrical, thermal and optical properties and structure of the prepared phosphate glasses.

In this work, phosphate glasses modified with metal oxides in the system $20\text{PbO}-x\text{CuO}-(40-x)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 0; 2.5; 5; 10; 15; 20$ and 25 mol. % CuO, were studied.

The glass samples were prepared by direct synthesis from high purity starting materials. A total of 7 samples were prepared, of which one sample was partially crystalline and one sample was not homogeneous, with half of the sample differing in colour.

The samples were characterized by density and specific volume. Their structure was studied by Raman spectroscopy and infrared spectroscopy. The glass transition temperature, softening strain temperature and thermal expansion coefficient of the glasses were investigated by thermomechanical analysis. The optical gap width and optical transmittance were measured by UV-VIS, and the temperature dependence of DC electrical conductivity was measured by DC method.

The activation energy of electrical conductivity was calculated from the dependence of $\ln\sigma$ vs. $1000/T$, where E_a is in the interval of values $\sim 1.06-0.78$ eV. The width of the optical forbidden band was in the range of $E_g^{02} \sim 3.89-2.39$ eV. From the trends of thermal expansion coefficient, optical gap and activation energy of electrical conductivity, it can be inferred that CuO behaves as a modifier of phosphate network up to 10 mol. % CuO concentration. At higher concentrations it probably behaves as a network modifier.

Changes in the Raman and IR spectra reflect changes in the structure of the glasses. In this work, the found vibrational bands are matched to the vibrations of the structural units. With the gradual addition of copper oxide, the ratio of Q^2 units/ Q^0 units changes. Cu_xO bands alone were not identified in the Raman or infrared spectra.

The $\text{PbO}-\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system has not yet received attention in the literature, therefore the aim of this work is to present the thermal, optical and electrical properties of phosphate glasses of this composition.

Obsah

Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	12
Seznam zkratk	13
1. Úvod	14
2. Teoretická část	15
2.1 Skelný materiál a jeho vlastnosti	15
2.2 Pásový model amorfních látek	17
2.3 Termické vlastnosti skel	18
2.4 Optické vlastnosti skel	20
2.4.1 Index lomu	20
2.4.2 Optická propustnost	21
2.4.3 Optická reflektivita	21
2.4.4 Optická absorpce	22
2.4.5 Krátkovlnná absorpční hrana	22
2.5 Elektrické vlastnosti skel	24
2.5.1 Elektrická vodivost	24
2.5.2 Iontová vodivost	26
2.5.3 Teplotní závislost elektrické vodivosti	27
2.6 Skla s obsahem mědi	28
2.7 Fosfátová skla	30
2.7.1 Vliv mědi na fosfátová skla	32
2.8 Systém PbO-ZnO-P ₂ O ₅	33
3. Experimentální část	38
3.1 Použité chemikálie	38
3.2 Příprava studovaných skel	38
3.3 Příprava vzorků pro analýzy	38
3.4 Stanovení fyzikálních vlastností vzorků	39
3.4.1 Měření hustoty vzorků, stanovení molárního objemu	39
3.4.2 Termomechanická analýza	40
3.4.3 Ramanova spektroskopie	40
3.4.4 Infračervená spektroskopie	41
3.4.5 Měření teplotní závislosti elektrické vodivosti	41
3.4.6 Měření optické propustnosti	41
4. Výsledky a diskuze	42
4.1 Charakteristika skel	42

4.2	Hustota a molární objem	44
4.3	Termomechanická analýza	45
4.4	Optická propustnost	46
4.5	Stejnoseměrná elektrická vodivost.....	51
4.6	Studium Ramanových spekter	54
4.7	Infračervená spektra připravených vzorků	56
5.	Závěr.....	59
6.	Použitá literatura	60

Seznam obrázků

Obrázek 1 Teplotní závislost měrného objemu a entalpie látek v kapalném, krystalickém a skelném stavu [3].	15
Obrázek 2 Pásový model izolátoru [9].	17
Obrázek 3 Závislost hustoty stavů na energii odpovídající elektronickým stavům [57].	18
Obrázek 4 Ukázka dilatační křivky získané z TMA [13].	19
Obrázek 5 Spektrální závislost absorpčního koeficientu a amorfních polovodičích dle Taucze [24].	23
Obrázek 6 Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti [24].	27
Obrázek 7 Struktura molekuly P_4O_{10} [43].	31
Obrázek 8 Struktura molekuly tetraedru PO_4 .	31
Obrázek 9 Základní struktura jednotky fosfátových skel [48].	31
Obrázek 10 Ramanova a infračervená spektra systému skel $50PbO-xZnO-(50-x)P_2O_5$ [61].	34
Obrázek 11 Variace hustoty (\circ), molárního objemu (\bullet), skelného přechodu (\square) skel systému $50PbO-xZnO-(50-x)P_2O_5$ (vlevo) a skel systému $xPbO-10ZnO-(90-x)P_2O_5$ (vpravo) [61].	35
Obrázek 12 Krátkovlnná absorpční hrana jednotlivých vzorků. Číslo značí tloušťku vzorku [63].	36
Obrázek 13 Variace optického gapu a indexu lomu v systému $xPbO-10ZnO-(90-x)P_2O_5$ (vlevo) a systému $50PbO-xZnO-(50-x)P_2O_5$ (vpravo) [63].	37
Obrázek 14 Ukázka dilatační křivky vzorku $20PbO-2,5CuO-37,5ZnO-40P_2O_5$ s názorným stanovením teplotních charakteristik.	40
Obrázek 15 Ukázka rozdílu barvy vzorku s 5 mol. % CuO mezi vrchní a spodní částí.	42
Obrázek 16 Ukázka barvy jednotlivých vzorků skla systému $20PbO - xCuO - (40-x)ZnO - 40P_2O_5$	43
Obrázek 17 Závislost hustoty a molárního objemu na obsahu CuO.	45
Obrázek 18 Závislost teploty skelné transformace T_g , deformační teploty měknutí T_d a koeficientu teplotní roztažnosti KTR na složení skla.	46
Obrázek 19 Závislost optické propustnosti na vlnové délce pro všechny změřené vzorky.	47
Obrázek 20 Krátkovlnná absorpční hrana vybraných vzorků.	48
Obrázek 21 Ukázka stanovení hodnoty E_g^{02} u vzorku bez CuO.	49
Obrázek 22 Kompoziční závislost optické šířky zakázaného pásu (E_g^{02}) měřených vzorků.	50
Obrázek 23 Kompoziční závislost specifické stejnosměrné vodivosti pro teplotu 400 K.	51
Obrázek 24 Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti vzorku 20 Cu.	52
Obrázek 25 Kompoziční závislost aktivační energie elektrické vodivosti studovaných vzorků.	53
Obrázek 26 Ramanova spektra připravených vzorků.	54
Obrázek 27 Infračervená spektra připravených vzorků.	56
Obrázek 28 Rozklad pásu v oblasti $650-1600\text{ cm}^{-1}$ pro vzorek 10 Cu.	57

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled připravených vzorků skel systému $20\text{PbO-xCuO-(40-x)ZnO-40P}_2\text{O}_5$	42
Tabulka 2 Hodnoty experimentální hustoty a molárního objemu pro určité složení vzorků	44
Tabulka 3 Naměřené hodnoty teploty skelné transformace, deformační teploty měknutí a hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti pro určité vzorky.....	45
Tabulka 4 Experimentální hodnoty E_g^{02} pro studované vzorky.....	49
Tabulka 5 Hodnoty aktivační energie a předexponenciálního faktoru pro vybrané vzorky.	52
Tabulka 6 Frekvence vibračních pásů a jejich přiřazení pro Ramanova spektra.	55
Tabulka 7 Frekvence vibračních pásů a jejich přiřazení pro infračervená spektra.....	58

Seznam zkratk

E_a	aktivační energie elektrické vodivosti
E_g^{opt}/E_g^{02}	šířka optického zakázaného pásu
UV-VIS	ultrafialovo-viditelná spektroskopie
T_g	teplota skelného přechodu
T_d	deformační teplota měknutí
KTR	koeficient teplotní roztažnosti
KAH	krátkovlnná absorpční hrana
T	transmitance
A	absorbance
R	reflektivita
α	absorpční koeficient
TMA	termomechanická analýza
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR	zeslabená totální reflektance

1. Úvod

Sklo je nedílnou součástí našeho světa už několik tisíc let. Dnes je sklo považováno za velmi atraktivní materiál, který se používá jako stavební materiál, chemické nádobí, v optice a mnoho dalšího. Látek schopných tvořit sklo je hned několik. Převážnou část historie, lidstvo používalo skla na bázi oxidu křemičitého. Postupem času se kromě tradičních silikátových skel začali vyrábět i skla netradiční, mezi které patří skla fosfátová, borátová, chalkogenidová, halogenidová atd. Tyto skla mají využití v lékařství (bioaktivní skla), elektrotechnice, optice (speciální čočky), letectví nebo při ukládání radioaktivního odpadu.

Fosfátová skla se na Katedře obecné a anorganické chemie studují od roku 1997. Pozornost je jim věnována zejména, kvůli jejich specifickým vlastnostem jako je vysoký index lomu a nízký rozptyl světla. Oproti křemičitým sklům, mají fosfátová skla nižší teploty tavení, nižší teplotu skelné transformace i deformační teplotu měknutí. Propouštějí světlo v infračervené i UV oblasti a mají vysokou odolnost vůči elektrickému průrazu. Nevýhoda fosfátových skel je jejich nízká odolnost proti vlhkosti. Chemickou odolnost lze zvýšit přidávkem různých dopantů, které mají charakter modifikátorů nebo pomáhají tvořit skelnou síť. Fosfátová skla se složením $\text{PbO-CuO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ zatím nebyla prostudována.

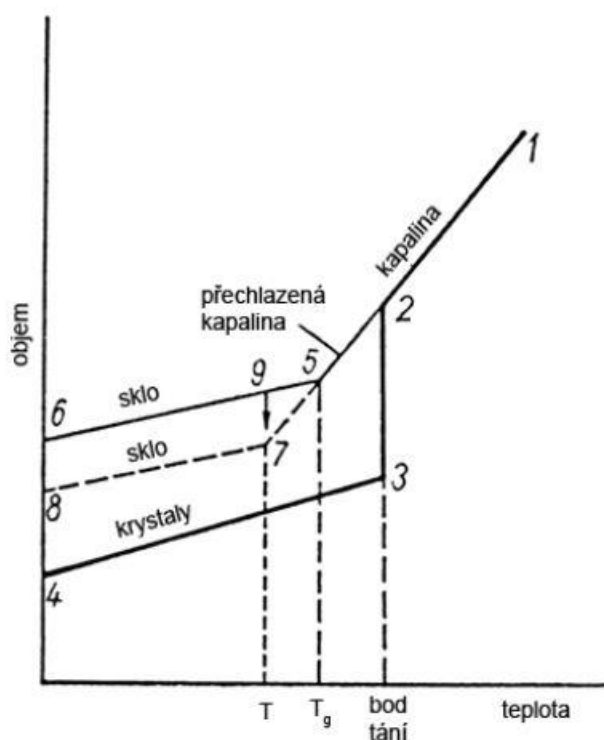
Cílem této diplomové práce byla příprava fosfátových skel systému $\text{PbO-CuO-ZnO-P}_2\text{O}_5$, dále pak vyšetření jejich fyzikálně-chemických a termických vlastností, studium jejich struktury a nalezení vzájemných vztahů mezi vlastnostmi a strukturou skel.

Práce je členěna následujícím způsobem. V první kapitole jsou probrány teoretické aspekty a dosavadní poznatky o skelném stavu, fosfátových sklech a jednotlivých optických, elektrických a termických vlastnostech skel. V druhé kapitole je popsána metodika přípravy, zpracování a měření studovaných skel. V poslední části jsou uvedeny výsledky studie, které jsou v této kapitole diskutovány. Následuje závěr, který shrnuje výsledky studie, a nakonec je uveden seznam použité literatury.

2. Teoretická část

2.1 Skelný materiál a jeho vlastnosti

Pojem sklo nemá zcela ustálenou definici. Ta se měnila s postupným vývojem skelných materiálů. Pod termínem sklo si lze představit neomezenou řadu materiálů, nejčastěji anorganické látky, které považujeme ze strukturního hlediska za amorfni pevné látky, postrádající uspořádání strukturních jednotek na dlouhou vzdálenost a vykazující oblast skelné transformace, získané postupným chlazením taveniny [1]. Při stejných množstvích zaujímá sklo větší objem než krystalická látka, protože neuspořádaná struktura se vykazuje větším objemem než látka uspořádaná (obr. 1) [2].



Obrázek 1 Teplotní závislost měrného objemu a entalpie látek v kapalném, krystalickém a skelném stavu [3].

Obrázek 1 znázorňuje závislost měrného objemu na teplotě. Spojnice bodů (1,2,3,4) představuje krystalizující látku, kde bod 1 je tavenina a bodem 2 se rozumí teplota tuhnutí. Mezi body 2-3 se důsledkem uspořádání atomů do krystalové mřížky výrazně změní objem. Látka tvořící sklo je znázorněna pomocí spojnice bodů (1,2,5,6 resp. 7,8), kdy nenastává krystalizace v důsledku dostatečné rychlosti chlazení, ale dochází k plynulé změně objemu až do bodu 5, kde látka dosáhne takové viskozity (10^{13} dPa·s), že se jeví jako pevná látka. V této chvíli se jedná o takzvanou přechlazenou kapalinu, která má stále stejné uspořádání atomů jako v tavenině. Vlivem dalšího ochlazení se snižuje pohyblivost atomů, tím se zmenšuje i objem látky až do bodu 6, a dochází k „zamrznutí“ a vzniku skelného

materiálu. Pakliže se tavenina ochlazuje pomaleji, přesto vyšší rychlostí než kritickou pro vznik krystalizace, dojde k plynulé změně objemu až při teplotě T , kterou představuje bod 7. Následně se objem postupně sníží až do bodu 8, představující sklo [4].

Skla nejčastěji vznikají tavením tzv. sklářského kmene (směs surovin) ve sklářské peci. Výsledkem je homogenní tavenina, která vlivem prudkého ochlazení sníží svůj objem a zabrání se nukleaci a následné krystalizaci [2]. Skla lze připravit i jinými metodami, jako je metoda sol-gel nebo v případě přípravy tenkých vrstev se používají různé depoziční techniky [4].

Skelný materiál může být tvořen řadou anorganických (i organických) látek, kdy nejběžnější jsou skla oxidická, zejména křemičitá skla, kde je hlavní složkou oxid křemičitý (SiO_2), nebo boritokřemičitá s hlavní složkou oxidem boritým (B_2O_3). Skla jsou výhradně složené z více oxidů, výjimkou je křemenné sklo. Můžeme tedy mluvit o sklech jako o anorganických systémech, kdy podle procentuálního množství zastoupených oxidů rozlišujeme různé druhy skel [5].

Kromě klasických oxidových skel, lze vytvořit při dostatečně rychlém ochlazení i jiná skla, která jsou již méně běžná. Jedná se o takzvaná speciální skla, kam řadíme skla chalkogenidová (S-Se-Te), halogenidová (převážně fluoridová), fosfátová, kovová nebo organická. Speciální skla tvoří jen 5 % vyrobeného skelného materiálu, 95 % tvoří skla oxidická (křemičité, sodno-vápenaté, křišťálové, boritokřemičité) [5]. Zvláštní skupinou jsou skla přírodní, nejsou vyráběna průmyslově, ale vznikají přírodními procesy. Například vulkanická skla vznikají rychlým ochlazením lávy na zemském povrchu (pemza, obsidián) [6].

Velká rozmanitost struktur skel i různorodá povaha chemických vazeb způsobují, že nelze vyvozovat závěry ze vztahů mezi vlastnostmi a chemickým složením z jedné skupiny na jinou skupinu odlišného chemického typu. Jediné, co mají všechna skla společná je neuspořádaná struktura jejich strukturních jednotek na větší vzdálenost. Charakterizovat povahu těchto chemicky tak odlišných skel na společném obecně platném základě se snaží přístup z hlediska termodynamiky a přístup z hlediska kinetiky [7].

- a) Termodynamicky je sklo bez ohledu na své chemické složení definováno obecně tím, že jeho struktura není v rovnovážném stavu. Teprve zahřátím nad transformační interval přechází sklo do metastabilní rovnováhy podchlazené tekutiny. Přísně vzato je sklo definováno pouze pod svou transformační teplotou T_g .
- b) Kinetický přístup vychází z toho, že každá tekutina je teoreticky schopná tvořit sklo, jestliže ji ochladíme k T_g takovou rychlostí, aby v ní nedošlo ke krystalizaci. [7]

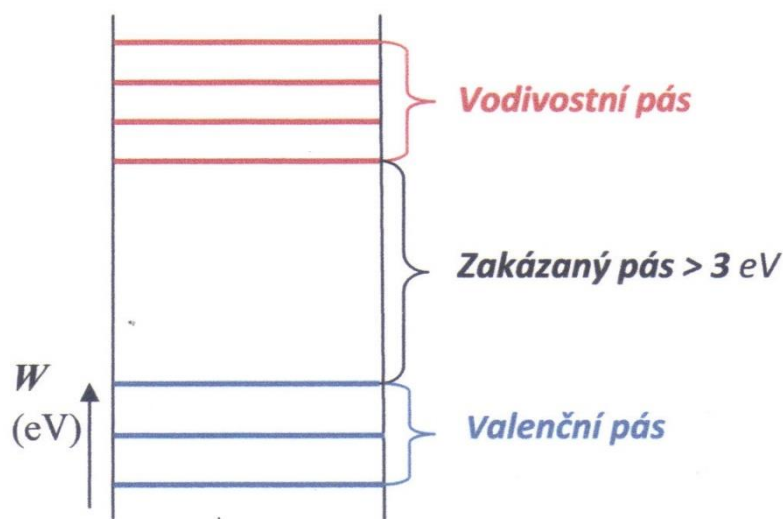
Oba uvedené přístupy ke sklotvornosti hledí na sklo jako na celek, bez ohledu na jeho chemické složení.

Mezi významné vlastnosti skel řadíme chemickou odolnost, relativně vysokou optickou propustnost, barevnost, vysokou pevnost v tlaku, nízkou měrnou teplotou a elektrickou vodivost, křehkost a vysokou odolnost vůči vzduchu, vodě a povětrnostním vlivům. Díky těmto vlastnostem jsou skla hojně využívána v řadě odvětví [4].

2.2 Pásový model amorfních látek

Pásový model popisuje elektronovou strukturu látek v pevném stavu a rozděluje látky z pohledu vodivosti na vodiče, polovodiče a izolátory (dielektrika). Je odvozen z předpokladu, že energetické hladiny patřící jednotlivým elektronům nabývají v atomech definované hodnoty. Při interakci jednotlivých atomů dochází k posunu hladin a vzniká pás energetických hladin. Množství hladin v energetickém pásu odpovídá počtu atomů. Energetické pásy s nižší energií se označují jako valenční pásy a pásy s nejvyšší energií se nazývají vodivostní pásy. Ve valenčním pásu jsou elektrony vázané, kdežto ve vodivostním páse se elektrony volně pohybují, tím pádem mají vyšší energii. Energetický pás mezi oběma pásy se nazývá zakázaný pás, který odpovídá energii potřebné pro přeskok elektronů z valenčního do vodivostního pásu.

Skla, která se řadí mezi dielektrika nemají při teplotě 0 K ve vodivostním páse elektrony a jejich zakázaný pás je větší než 3 eV (obr.2).

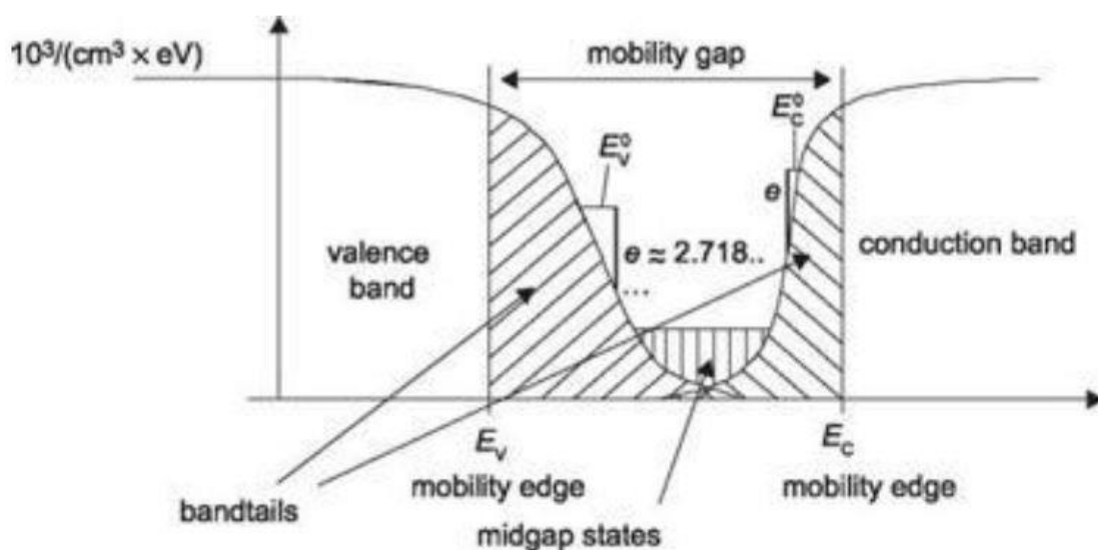


Obrázek 2 Pásový model izolátoru [9].

U amorfních látek dochází k fluktuaci zakázaného pásu, z důvodu zabudování atomů mimo mřížku. Na jeho hranicích s vodivostním a valenčním pásem se tvoří lokalizované elektronové stavy, ze kterých se elektrony mohou pohybovat přeskokovým mechanismem z jedné lokalizované hladiny na druhou. Vysoká koncentrace lokalizovaných energetických stavů v zakázaném páse způsobí rozmazání okrajů valenčního a vodivostního pásu a hrany pásů dovolených energií již nejsou ostré. V zakázaném páse

amorfních látek se vyskytuje celá řada lokálních hladin vysoké hustoty, které se chovají jako donory nebo akceptory elektronové hustoty [8].

Z obrázku 3 vyplývá, že lokalizované stavy se navzájem překrývají v blízkosti zakázaného pásu v závislosti na stupni neuspořádanosti struktury skel. Lokalizované hladiny ve spodní části vodivostního pásu zachycují elektrony z horní části valenčního pásu a energetické stavy valenčního pásu získají vyšší energetickou úroveň, než mají energetické stavy vodivostního pásu [24].



Obrázek 3 Závislost hustoty stavů na energii odpovídající elektronickým stavům [57].

Schéma zobrazuje elektrické stavy zakázaného pásu v amorfním polovodiči, mezeru mobility, volné a zachycené nosiče. Hodnoty E_C , E_V označují hranice lokalizovaných stavů příslušejících vodivostnímu a valenčnímu pásu a E_C^0 , E_V^0 značí mobilitní hrany.

2.3 Termické vlastnosti skel

Termické vlastnosti popisují chování skel v závislosti na teplotě. K důležitým vlastnostem z pohledu praktického využití patří teplotní roztažnost, která je srovnávacím parametrem mezi skly, kovy a keramikou.

Teplotní roztažnost skel se definuje jako změna rozměrů vzorku v důsledku dodání či odebrání tepla. Jelikož je sklo izotropní materiál, vyjadřuje se koeficientem délkové teplotní roztažnosti (α) pro daný teplotní interval:

$$\alpha_{t_1-t_2} = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} \quad (2.1)$$

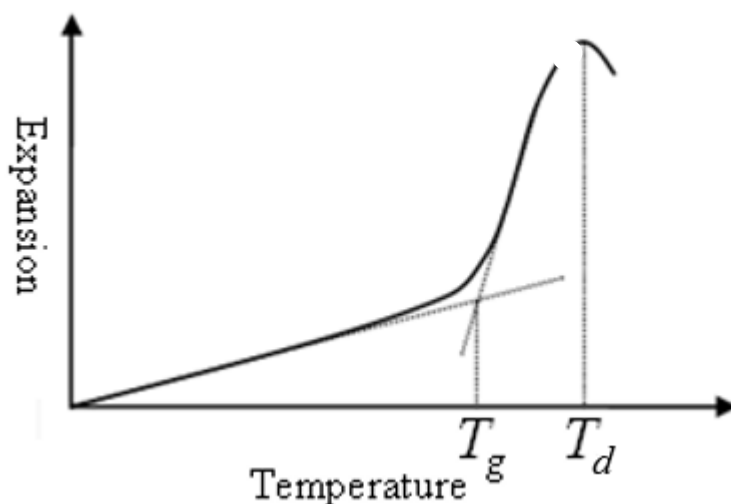
kde L_2 a L_1 jsou délky vzorku při teplotě t_1 a t_2 , které představují interval měřených teplot. U anizotropních látek se délková roztažnost může lišit ve všech směrech, proto je důležité specifikovat směr, ve kterém délkovou roztažnost sledujeme [10].

Pokud se jedná o změnu objemu, tzn. chceme měřit změnu délky vzorku ve všech směrech, teplotní roztažnost izotropních látek lze vyjádřit koeficientem objemové roztažnosti β :

$$\beta = 3 \cdot \alpha \quad (2.2)$$

Hodnota koeficientu délkové teplotní roztažnosti materiálu silně závisí na jeho struktuře a složení. Čím je struktura materiálu pevnější, tím nižší roztažnost vykazuje. Prvky, které mohou zastoupit křemík v mřížce (např. P, B, Al) zvyšují tepelnou roztažnost nejméně, zato prvky v druhém oxidačním stupni (Pb, Zn, Cu) zvyšují roztažnost o poznání více. Nejlepšími modifikátory ke zvýšení roztažnosti jsou oxidy alkalických kovů [11].

K měření délkové teplotní roztažnosti se nejčastěji používají dilatometrické metody, mezi které patří termomechanická analýza (TMA). Jedná se o měření deformace vzorku vyvolanou mechanickou silou a změnou teploty. Výsledkem je dilatometrická křivka (obr. 4), ze které lze stanovit teplotní roztažnost KTR , teplotu skelné transformace T_g a teplotu deformace T_d . Koeficient délkové roztažnosti se poté odečte ze směrnice dilatační křivky při daném teplotním intervalu [12].



Obrázek 4 Ukázka dilatační křivky získané z TMA [13].

Z grafu dilatační křivky určíme transformační teplotu T_g jako průsečík dvou tečen křivky. Za teplotu skelného přechodu je považována teplota, při které se skelný stav amorfního materiálu mění na stav plastický. U velkého množství skel odpovídá viskozitě 10^{13} dPa·s a leží přibližně uprostřed transformačního intervalu. Hodnotu T_g ovlivňuje střední molární hmotnost skla (M_s), kdy je T_g přímo úměrná střední molární hmotnosti skla a chemické struktuře (substituční skupiny, zesítnění).

Výskyt objemových substitučních skupin zvyšuje T_g , kvůli zvýšení amorfní povahy skla. Zesíťení mřížky skla zvýší T_g , z důvodu omezení rotačního pohybu atomů [14].

Deformační teplota/dilatometrická teplota měknutí (T_d) je teplota, při níž se měřený vzorek právě přestane vlivem vlastní deformace prodlužovat. Stanovuje se graficky jako první maximum dilatační křivky za teplotou T_g (obr. 4) U skelných materiálů obvykle leží 30 °C nad teplotou skelného přechodu. U skel odpovídá viskozitě přibližně 10^{11} dPa·s [14].

2.4 Optické vlastnosti skel

Optické vlastnosti skel jsou charakterizovány jejich optickými konstantami, k nimž patří především:

- index lomu,
- disperze a Abbeovo číslo,
- optická propustnost, reflektivita a absorpce záření,
- krátkovlnná absorpční hrana.

2.4.1 Index lomu

Index lomu se značí n_λ , kde λ označuje vlnovou délku, pro kterou je index lomu měřen.

Index lomu je v určitém prostředí dán vztahem:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2.3)$$

kde c je rychlost šíření vlnění ve vakuu ($3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) a v je rychlost šíření vlnění v daném prostředí (vlnění o určité vlnové délce λ), ϵ_r označuje relativní permitivitu a μ_r je relativní magnetická permeabilita, obě tyto veličiny jsou pro vakuum rovny jedné. Z toho je patrné, že index lomu pro vakuum se rovná také jedné.

Pokud na sklo dopadne paprsek o určité vlnové délce, rozdělí se na dva paprsky, postupující od místa dopadu jinými směry. První paprsek (lomený) přechází do druhého prostředí (skla), zatímco druhý paprsek (odražený) zůstává v prvním prostředí (vzduch) [15].

Hodnota indexu lomu se u běžných skel pohybuje v rozmezí 1,5–1,9. U speciálních skel se dosahuje mezních hodnot 1,35–2,25. Na zvýšení indexu lomu se nejvíce podílejí oxidy jako PbO, BaO, ZnO nebo TiO₂ [10].

2.4.2 Optická propustnost

Transmitance charakterizuje schopnost skla propouštět světlo. Základním vztahem pro její výpočet je:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2.4)$$

kde I_T je prošlá intenzita záření a I_0 je intenzita dopadajícího záření.

Propustnost je závislá na odrazivosti i na absorpčním koeficientu. Proto pro výpočet propustnosti planoparalelní desky použijeme vztah:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.5)$$

Z tohoto vztahu je možné při experimentálně změřené propustnosti a odrazivosti dopočítat hodnotu absorpčního koeficientu:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2 T^2}}{2T} \quad (2.6)$$

Propustnost je významně ovlivněna použitou vlnovou délkou světla. Ultrafialové záření propouští skla na bázi SiO_2 , skla fluoridová a skla fosfátová. V infračervené oblasti vykazují dobrou propustnost skla halogenidová a chalkogenidová [10].

2.4.3 Optická reflektivita

Odražené záření je charakterizováno tzv. reflektivitou R , která je funkcí indexu lomu skla n_1 a indexu lomu optického prostředí n_2 , kterým prošlo záření před dopadem na povrch skla. Tuto závislost vyjadřuje rovnice:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.7)$$

Ze vztahu vyplývá, že odrazivost je tím větší, čím je větší rozdíl indexů lomu, obzvlášť je-li jedním z prostředí vzduch nebo vakuum, kdy $n = 1$.

2.4.4 Optická absorpce

Jestliže se intenzita vstupujícího záření při průchodu sklem změní, dochází ve skle k absorpci (za předpokladu, že nedochází k rozptylu záření). Velikost absorpce je závislá na délce vrstvy a na koncentraci absorbující složky.

Vztah mezi absorpcí, délkou vrstvy a koncentrací vyjadřuje Lambert-beerův zákon:

$$A = e \cdot c \cdot d \quad (2.8)$$

kde A je absorbance, e je molární absorpční koeficient, c značí koncentraci absorbující látky a d je délka vrstvy. Tento zákon platí pouze pro monochromatické záření. Pokud se ve skle vyskytuje více absorbujících složek je absorbance sumou absorbancí jednotlivých složek. Absorbance je měřítkem absorpce a jedná se o bezrozměrnou veličinu, která je nejčastěji udávána v procentech, stejně jako transmitance. Absorbanci lze přepočítat z transmitance podle vzorce:

$$A = -\log T \quad (2.9)$$

Lambert-beerův zákon lze vyjádřit i jako úbytek intenzity po průchodu sklem:

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (2.10)$$

kde I je výstupní intenzita záření, I_0 je vstupní intenzita, a je absorpční koeficient, který závisí na vlnové délce světla a druhu prostředí, ale nezávisí na vzdálenosti od místa, kde paprsek vstupuje do absorbujícího prostředí a d je tloušťka vzorku.

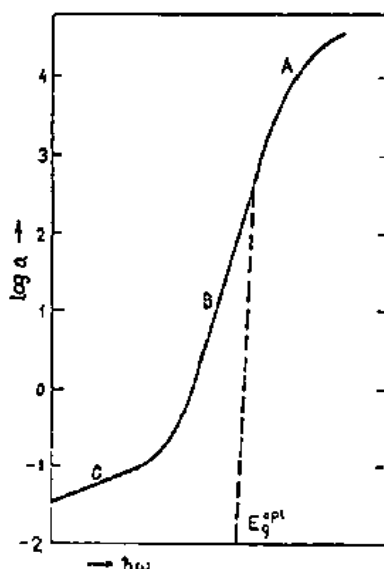
V rámci zachování energie platí vztah mezi transmitancí, reflexí a absorbancí:

$$R + T + A = 1 \quad (2.11)$$

2.4.5 Krátkovlnná absorpční hrana

V oblasti krátkých vlnových délek je propustnost skel omezena krátkovlnnou absorpční hranou (KAH), která je dána optickou šířkou zakázaného pásu E_g^{opt} . Pro polovodivá skla se hodnota E_g^{opt} pohybuje v rozmezí 1-3 eV. Díky tomu je možné pro přeskok elektronů z valenčního do vodivostního pásu využít světlo z viditelné oblasti, které dodá elektronům dostatečnou energii [21].

Absorpční spektrum v oblasti KAH lze rozdělit na tři části (obr. 5). Oblast vysoké (A), střední (B) a nízké (C) absorpce.



Obrázek 5 Spektrální závislost absorpčního koeficientu α amorfních polovodičích dle Tauc [24].

Oblast vysoké absorpce (A) je mocninou částí, kde absorpční koeficient nabývá hodnot $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Tento mocninný úsek odpovídá pravděpodobně přeskokům elektronů z valenčního pásu do vodivostního a naopak [22].

Spektrální závislost absorpčního koeficientu lze vyjádřit pomocí hustoty stavů:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \frac{|M|^2}{h\nu} \int_0^{h\nu - E_g} g_v(E) g_c(h\nu - E_g - E) dE \quad (2.12)$$

kde g_v, g_c jsou hustoty stavů ve valenčním a vodivostním pásu a $|M|$ je maticový element, popisující pravděpodobnost přechodu elektronů z valenčního do vodivostního pásu.

Oblast střední absorpce (B) je exponenciální část a nazývá se Urbachova hrana. Hodnota absorpčního koeficientu nabývá hodnot od 1 do 10^4 cm^{-1} .

Spektrální závislost chování absorpčního koeficientu v této oblasti vyjadřuje rovnice:

$$\alpha(h\nu) \sim \exp\left(\frac{h\nu}{E_e}\right) \quad (2.13)$$

kde energie E_e představuje rozšíření krátkovlnné absorpční hrany, která se s rostoucí teplotou snižuje. Mechanismus vzniku Urbachovy hrany byla přijata tzv. elektron-fononová interakce. Podle Redfielda [25] exponenciální rozšíření absorpční hrany způsobují vnitřní elektrická mikropole, která vznikají

prostorovou fluktuací potenciálu, způsobeného změnou hustoty nebo ztrátou uspořádanosti na dlouhou vzdáleností.

Defekty v oblasti střední absorpce způsobují výskyt hladin v zakázaném pásu tzv. lokalizovaných stavů, na kterých se může zachytit excitovaný elektron, přestože jeho energie není dostatečná k překonání celé šířky zakázaného pásu. Dojde tak k absorpci, která se stále zvyšuje, až mají elektrony dostatečnou energii na překonání E_g^{opt} a dojde tak k úplné absorpci [23].

Hodnota absorpčního koeficientu v oblasti s nízkou absorpcí (C) je $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ a lze ho vyjádřit vztahem:

$$\alpha(h\nu) \sim \exp\left(\frac{h\nu}{E_t}\right) \quad (2.14)$$

kde $E_t > E_e$.

2.5 Elektrické vlastnosti skel

Z pohledu elektrických vlastností jsou skla považována za dielektrika (izolanty se schopností polarizace). Charakterizujeme je pomocí konduktivity (měrná elektrická vodivost), relativní permitivity, ztrátového činitele, elektrické pevnosti a měrného odporu.

2.5.1 Elektrická vodivost

Elektrické vlastnosti skel podléhají platnosti Ohmova zákona, kdy jedna z hlavních vlastností je měrná elektrická vodivost σ (konduktivita). Definujeme ji podle vztahu:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (2.15)$$

kde n je koncentrace volných nositelů proudu, e značí náboj těchto nositelů a μ udává jakou mají nositelé mobilitu. Teplotní závislost elektrické vodivosti lze popsat Arrheniovým vztahem, kdy Hinrichsen a Rasch tento vztah vyjádřili jako empirickou rovnicí:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.16)$$

kde σ je vodivost při aktuální teplotě T , σ_0 je předexponenciální faktor a E_a je aktivační energie.

Elektrickou vodivost rozdělujeme podle charakteru na vodivost elektronovou (vodiče 1. typu) a vodivost iontovou (vodiče 2. typu). Zatímco elektronová vodivost se vyskytuje zejména u kovů a speciálních druhů skel (chalkogenidová a oxidová skla s vyšším množstvím přechodných prvků), tak iontovou vodivost nalezneme převážně u elektrolytů a vyskytuje se ve většině běžných skel (skla s obsahem alkalických kovů, dvojmocných kationtů kovů Pb^{2+} , Ba^{2+}) [26]. Hlavním rozdílem je transport hmoty v látce, který je spojený s iontovou vodivostí.

Dále rozlišujeme, zda se jedná o vodivost objemovou (elektronová, iontová) nebo povrchovou. Povrchovou vodivost způsobují volné nosiče náboje, které vznikají disociací molekul nečistot na povrchu skla. Disociace je zesílena absorbovanou vlhkostí na povrchu skla. Při měření elektrické vodivosti je povrchová vodivost nežádoucí a lze ji zjistit pomocí tekoucího proudu na povrchu skla I_p a intenzity elektrického pole E vztahem [27]:

$$\gamma_p = \frac{I_p}{E} \quad (2.17)$$

Povrchová vodivost je zpravidla výrazně vyšší a uplatňuje se při teplotách do 100 °C.

Elektrická vodivost se ve sklech pohybuje v rozmezí 10^{-3} – $10^{17} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Nejnižší elektrickou vodivost vykazují skla křemenná (SiO_2) a skla boritá (B_2O_3) [27].

Elektronová vodivost úzce souvisí s pásovým modelem pevných látek. Z nevodivých skel se dají elektronově vodivá skla připravit dvěma hlavními metodami.

- 1) Přidání oxidů přechodných kovů do základní matrice skla, čímž se vytvoří nové energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu.
- 2) Přidáním prvku s nízkou vazebnou energií a vyšší polaritou vazeb, díky čemu se sníží velikost šířky zakázaného pásu. Příkladem těchto prvků jsou především polovodičové prvky skupiny IV. a V. a jejich amorfní modifikace [28].

Elektronová vodivost se vyskytuje u oxidových skel (P_2O_5 , B_2O_3) s přísávkou přechodných prvků (Ti, Mn, Fe, Co, Ni) a u skel chalkogenidových (S, Se, Te) s obsahem As, Sb, Ge. U těchto typů skel je vodivost podmíněna přeskoky elektronů mezi ionty prvků s neúplně obsazenými elektronovými hladinami, kde přechodné kovy existují ve skle současně ve dvou oxidačních stavech. Koncentrace přechodných prvků by měla být vyšší jak 10 %, z důvodu snížení šířky zakázaného pásu. Ke zvýšení elektronové vodivosti je zapotřebí omezit alkálie nebo je nahradit většími ionty (Pb^{2+} , Ba^{2+}).

2.5.2 Iontová vodivost

V průmyslově vyráběných sklech převažuje obvykle iontová vodivost, kde je elektrický proud přenášen kationty modifikujících oxidů a řídící silou je zde vložené elektrické pole.

Iontová vodivost v krystalech může být způsobena dvojitým způsobem. Prvním mechanismem jsou bodové poruchy, kdy je pohyb iontů způsoben tepelně aktivovanou tvorbou poruch ve struktuře. Rozlišujeme dva typy poruch, a to poruchy Schottkyho typu (vakance po aniontu nebo kationtu) a Frenkelova typu (vakance iontu nebo ion v intersticiální poloze). Druhým mechanismem je roztavená podmřížka, kde počet iontů jednoho typu převyšuje množství neobsazených míst v jeho podmřížce, tím pádem je distribuce iontů vysoce neuspořádaná. Ionty vykazující tento typ mechanismu vedou proud s nižší aktivační energií než při mechanismu bodové poruchy (Schottkyho poruchy) [29].

Princip transportu iontů ve sklech není zatím zcela objasněn, z důvodu neuspořádanosti struktury skla [10]. Ke studiu iontové vodivosti ve sklech je potřeba využít, jak tradičních makroskopických metod jako jsou měření el. vodivosti ve střídavém i stejnosměrném proudu nebo sledování difúze, tak je nutné použít i metody ke studiu struktury [30].

Ve sklech se pohybují kationty i anionty. Největší předpoklad k difúzi mají jednovalentní kationty, kdy nejlepší iontovou vodivost mají ionty Li^+ a Ag^+ . Pokud se do skla přidají tyto dva ionty, nejlépe ve formě jodidů, který též přispívá ke zvýšení vodivosti, lze syntetizovat skla s vysokou vodivostí.

Do teploty pod transformační teplotou T_g se iontová vodivost všech skel řídí Arrheniovým zákonem, kdežto po překročení T_g se teplotní závislost chová nearrheniovsky.

Arrheniový vztah pro iontovou vodivost je popsána vztahem:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.18)$$

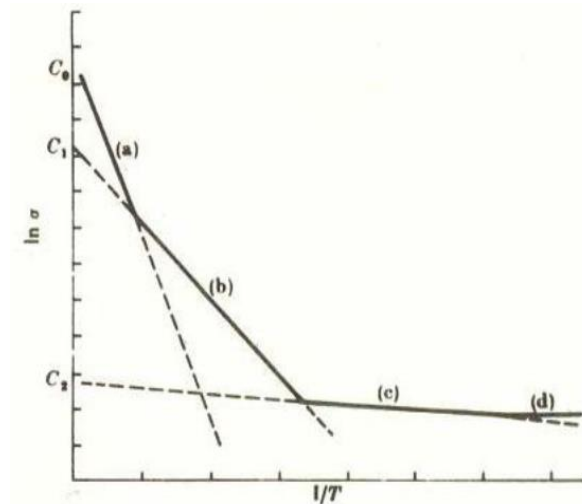
kde n je koncentrace pohyblivých iontů nesoucí náboj q a μ značí pohyblivost těchto iontů. Tento vztah platí pouze za předpokladu, že pohyb iontů v poli nastane tepelnou aktivací a projeví se přeskoky mezi sousedními místy ve struktuře.

Elektronová vodivost se s časem nemění, ale pohyblivé ionty se nakonec shluknou u jedné elektrody a dále k vodivosti nepřispívají, proto příspěvek iontové vodivosti klesá s časem [28].

2.5.3 Teplotní závislost elektrické vodivosti

Vysoký stupeň neuspořádanosti skel je spojován s množstvím poruch a vytváří tak vhodné podmínky pro tepelně aktivovanou vodivost [31].

Křivka teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti je zobrazena na obrázku 6.



Obrázek 6 Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti [24].

Křivku lze rozdělit na čtyři části:

- a) Vodivost je tvořena nositeli excitovanými do nelokalizovaných stavů a většina nositelů jsou díry. Zde platí vztah:

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \cdot \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right] \quad (2.19)$$

kde σ_{01} značí předexponenciální faktor, E_F představuje Fermiho hladinu, E_V je hranice lokalizovaných stavů ve valenčním pásu a k_B je Boltzmannova konstanta.

- b) Vodivost je dána tunelovými nositeli v lokalizovaných stavech. Elektrický proud je přenášen dírami. Zde platí vztah:

$$\sigma_2 = \sigma_{02} \cdot \exp\left[-\frac{E_F - E_B + \Delta W_1}{k_B T}\right] \quad (2.20)$$

kde ΔW_1 označuje aktivační energii mechanismu přeskočení a E_B je energie u hrany pásu.

- c) Vodivost je tvořena nositeli přeskakující mezi jednotlivými lokalizovanými stavy poblíž Fermiho meze. Zde platí vztah:

$$\sigma_3 = \sigma_{03} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta W_2}{k_B T}\right] \quad (2.21)$$

kde ΔW_2 představuje aktivační energie přeskovového mechanismu.

- d) Nastává při poklesu teploty. Nositelé tunelují do vzdálenějších stavů a ΔW_2 se snižuje [24].

V případě amorfních látek je celková elektrická vodivost systému dána vztahem:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad (2.22)$$

2.6 Skla s obsahem mědi

Měď se řadí mezi prvky B-podskupin, což znamená, že má zcela zaplněný $3d^{10}$ orbital a má jeden valenční elektron v orbitalu $4s^1$. D-orbital není zcela stabilní a dochází k přeskokům jednoho d-elektronu do valenční vrstvy. Tento elektron se následně může podílet na tvorbě chemické vazby. Díky tomu se měď může nacházet ve sloučenině jak v oxidačním stavu +I, tak v oxidačním stavu +II. Měď v oxidačním stavu +II je dokonce stabilnější. Pro Cu^{+1} je nejvýhodnější koordinační číslo 4, zatímco Cu^{+2} preferuje koordinační číslo 6 [7].

Ve skle se měď vyskytuje ve dvou formách a) koloidní až makroskopické částice b) iontová forma. V iontové formě se vedle sebe nacházejí oba oxidační stavy. Přítomnost Cu^{2+} barví sklo do modra až zelena, kdy vliv na posun mezi modrým a zeleným zbarvením má základní složení skla. Na druhou stranu forma Cu^{+1} je bezbarvá, ale dokáže vyvolat fluorescenci v ultrafialové oblasti, což umožňuje její identifikaci ve skle. Iontové zbarvení skel se podobá zbarvení vodných roztoků sloučenin mědi [7].

Ionty Cu^{2+} dobře propouštějí modré a zelené paprsky, naopak pohlcují oranžové, žluté a obzvláště červené. Zbarvení podporují skla alkalická, snadno tavitelná. Do zelena posouvají barvu například PbO a ZnO a do modra Na_2O a MgO . Ke změně barvy z modré na zelenou dochází i vlivem zvyšování teploty a záleží i na bezprostředním okolí iontů Cu^{2+} a jejich geometrickém uspořádání a pravděpodobně i poměru Cu^{2+}/Cu^{+1} . Pro modré zbarvení je lepší pravidelné uspořádání, kdežto zelené zbarvení je výsledkem rostoucí strukturní neuspořádanosti. Dobré probarvení vyžaduje vysokou tavicí teplotu [7].

Ve skle lze vlivem redukčního prostředí vytvořit rovnováhu vedoucí až ke kovové mědi v řadě $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^0$. Pokud nastane stav, kdy je dvojmocná měď ve skle zcela zredukována, sklo se zbarví do červena. Celkové zbarvení tedy závisí na koncentraci, tvaru a velikosti kovových částic mědi.

Podle toho rozlišujeme tyto typy skel:

- Bezbarvé sklo – vzniká při prudkém zchlazení,
- Aventurin – obsahuje viditelné krystaly mědi krystalograficky různě vyvinuté,
- Haemation – sklo zbarvené cihlově červenými částicemi kovové mědi,
- Měďný rubín – kdy jsou Cu^{1+} ionty v rovnováze s částicemi mědi,
- Měděná lazura [7].

Měď se ve sklech udává jako kovová Cu nebo jako CuO. CuO se snadno redukuje a redukována měď se v křemičitanovém skle rozpouští lépe než stříbro nebo zlato.

S rostoucím obsahem Cu^{2+} se posunuje maximum propustnosti do modrozelené části spektra k 500 nm. V infračervené oblasti jeví skla barvená ionty mědi zřetelný absorpční pás sahající ke 2,5 μm . V ultrafialové oblasti způsobují ionty mědi malý posun absorpční hrany k delším vlnám, který se s koncentrací Cu^{2+} posunuje dále doleva. Při obsahu 2,5 % CuO a tloušťce 1 mm je absorpční hrana při 315 nm.

Pokud se měď do skla zavádí jako iontově barvicí prvek v malém množství má pouze nepatrný vliv na fyzikální vlastnosti skla. Ve vlivu na hustotu i index lomu má nejbližší přechodným prvkům Fe, Ni, Co, jen co se týče viskozity se vliv mědi vymyká, neboť silně snižuje viskozitu skla. Měď má ovšem značný vliv na povrch skla, kdy například chlorid mědi reaguje na povrchu skel s alkáliemi (Na, K) za vzniku chloridů alkalických kovů ve formě bílého výkvětu, zatímco měď difunduje do skla ve formě Cu^{1+} , což se projeví fluorescencí v ultrafialové oblasti nebo změnou barvy [32]. Sorbovaná měď na některé organismy působí toxicky.

Zavedení CuO do oxidového skla mění skelnou síť. Přestože CuO sám o sobě není sklotvorným oxidem, může být do skelné matrice zabudován ve značném množství. Cu může existovat ve skelné síti jako modifikátor. Ve studii [33] IR spektra ukázala, že mezi 0-15 % CuO funguje oxid měďnatý jako modifikátor, kdy s nárůstem CuO dochází k progresivní změně strukturních jednotek BO_3 na BO_4 což podpořilo tvorbu kruhu borů a kyslíků. Výsledky studie ukázaly nelineární poklesy hustoty i molárního objemu s nárůstem obsahu CuO.

Hopper [34] uvedl, že dopování mědi může vést k určitým změnám fyzikálních vlastností skla a bioaktivity. Wu [35] studoval mezoporézní bioaktivní skleněné náhrady z boritého skla obsahující měď, která propůjčuje sklu multifunkční vlastnosti, jako je kapacita angiogeneze (proces tvorby nových

krevních kapilár), osteostimulace (zlepšení hojení kostních poranění nebo defektů) a antibakteriální aktivita.

U skel s Cu^{2+} byly v UV-VIS oblasti spektra zjištěny absorpční pásy se středem v rozmezí 750–850 nm způsobené d-d přechody [36].

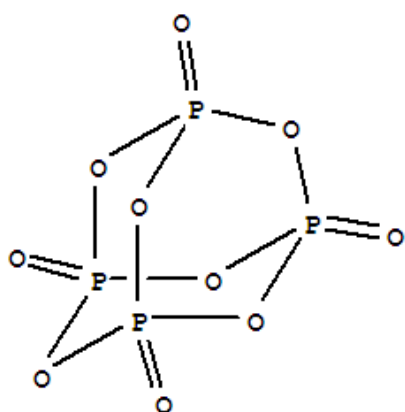
Zavedením nadměrného množství mědi do skelné struktury nebo nesprávné poměry mědi s jinými složkami může usnadnit krystalizaci vytvořené taveniny.

Při studiu [37] systému $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CuO}$ se zjistilo, že oxid boritý zvýšil rozpustnost CuO . Při 15 mol. % B_2O_3 a 15-25 mol. % CuO ve skle, způsobilo během syntézy krystalizaci CuO na malé jehličky. Pokud byl obsah B_2O_3 vyšší než 20 mol. %, skla nevykazovala během syntézy žádnou tendenci ke krystalizaci [38]. Zvýšení obsahu mědi Cu v systému $(0,70 - x) \text{SiO}_2 - 0,30 \text{Na}_2\text{O} - x\text{CuO}$, kde x bylo od 0 do 0,2 mol. %, mělo za následek snížení jejich T_g [39].

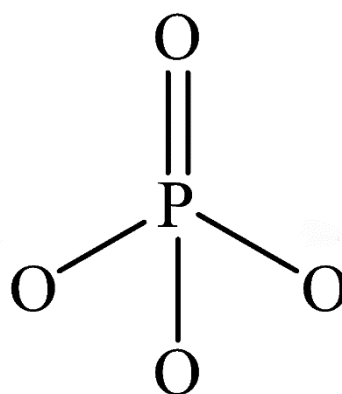
2.7 Fosfátová skla

Fosfátová skla se řadí mezi tzv. netradiční skla a poprvé byla podrobně studována a popsána v roce 1958 Van Wazerem [40], na kterého navázal svojí prací v roce 1960 Westman. Ten se zabýval převážně strukturou fosfátových skel [41].

Základním prvkem fosfátových skel je oxid fosforečný P_2O_5 , který patří mezi sklotvorné oxidy. Jeho primární strukturální jednotkou je dimer P_4O_{10} (obr. 7) složený ze čtyř tetraedru PO_4 (obr. 8), kde je fosfor pětimocný. Z důvodu zachování neutrality tetraedru se z každého tetraedru jeden kyslík stává tzv. koncovým kyslíkem. Fosfor má o jeden valenční elektron více než křemík, který způsobuje zkrácení vazeb P-O. Toto zkrácení vazeb v tetraedrech PO_4 se vyjadřuje dvojnou vazbou mezi fosforem a koncovým kyslíkem P=O . U křemičitých skel ke zkrácení vazeb nedochází, tedy dvojná vazba v tetraedrech SiO_4 chybí, což má za následek rozdílné vlastnosti fosfátových a křemičitých skel [42].



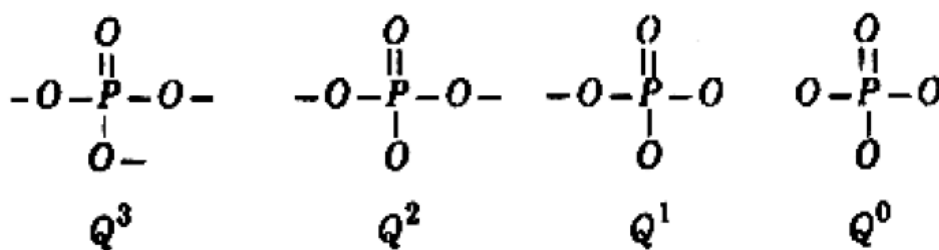
Obrázek 7 Struktura molekuly P_4O_{10} [43].



Obrázek 8 Struktura molekuly tetraedru PO_4 .

Tetraedry PO_4 obsahují tři typy kyslíků: kyslík tvořící dvojnou vazbu $P=O$, nemůstkový kyslík tvořící vazbu $P=O^-$ a můstkový kyslík tvořící vazbu $P-O-P$. Právě pomocí můstkových kyslíků jsou mezi sebou kovalentní vazbou propojeny jednotlivé tetraedry PO_4 . Podle počtu můstkových kyslíků na jeden tetraedr (hodnota n v Q^n) rozlišujeme čtyři základní typy strukturních jednotek (obr. 9):

- Ortoskupiny (označovány Q^0) neobsahují žádné můstkové atomy kyslíku.
- Koncové celky (Q^1) obsahují jen jeden můstkový kyslík.
- Střední celky (Q^2) se objevují v jedné nerozvětveném řetězci.
- Rozvětvené celky (Q^3) mají tři můstkové kyslíky, které vedou k maximálnímu zasíťování struktury skel [44].



Obrázek 9 Základní struktura jednotky fosfátových skel [48].

Pokud se jedná o samotné skelné molekuly P_2O_5 , mluvíme pouze o strukturních jednotkách Q^3 [44].

Fosfátová skla se svými vlastnostmi značně liší od zbylých oxidových skel. Projevují se vysokými koeficienty teplotní roztažnosti, nízkými hodnotami viskozity v roztaveném stavu, nízkými teplotami měknutí a nízkými teplotami tavení. Mají vysokou odolnost vůči HF, ale nízkou odolnost proti působení vody z důvodu hydrofobických vlastností oxidu fosforečného. V oblasti UV záření vykazují vysokou propustnost a v oblasti infračerveného záření jsou nepropustné [45,46,47].

V současné době se ke studiu fosfátových skel upírá pozornost zejména kvůli jejich možnostem využití. Zajímavé využití mají například fosfátová skla s přídavkem oxidu železitého, které se využívají jako materiály pro ukládání radioaktivních odpadů. Zinečnatá fosfátová skla se používají při přípravě anorganicko-organických kompozitních materiálů [44].

2.7.1 Vliv mědi na fosfátová skla

Skla dopované ionty přechodných kovů přitahují velkou pozornost, kvůli schopnosti iontů existovat ve více než dvou valenčních stavech, což umožňuje vedení energie. K vedení energie dochází při přechodu „nosičů“ energie z nižších stavů do vyšších [49]. Přidáním oxidů přechodných kovů lze zvýšit chemickou odolnost skel, kdy fosfátová skla ve srovnání se skly křemičitými a boritými mají schopnost pojmout vysoké koncentrace iontů přechodných kovů, aniž by nastala krystalizace. Přechodné kovy zabudované do fosfátových skel zlepšují jejich chemickou odolnost, tvrdost, mechanickou pevnost a index lomu [50].

Měď má v základním stavu elektronovou konfiguraci $3d^{10}4s^1$, což z ní dělá výbornou dopující látku. Pokud Cu^+ ionty nahrazují kationt hostitele s menším poloměrem, zaujmou v základním stavu místa mimo střed molekul. Přechodová energie mezi $3d-4s$ orbitaly Cu^+ je téměř nezávislá na hostitelském krystalu [51]. Ionty mědi se obvykle ve sklech nacházejí v oxidačních stavech Cu^{2+} a Cu^+ . Zatímco ionty Cu^{2+} , podobné iontům alkalických kovů / kovů alkalických zemin, působí jako modifikační ionty, u Cu^+ iontů se uvádí, že se chovají jako substituční atomy, nahrazující atomy fosforu ve skelné síti a propojují se s fosfátovými strukturními jednotkami prostřednictvím vazby $P-O-Cu$. Síla takových vazeb je obvykle vyšší ve srovnání s pevností vazeb $P-O-P$ [52].

Při zkoumání fosfátového skla na bázi $Na_2O-CuO-P_2O_5$ bylo zjištěno, že po přidání méně než 10 mol. % CuO se jen nepatrně zvýšila chemická odolnost skel, z důvodu převládajících vazbám $P-O-P$. Pokud se ovšem přidalo více jak 10 mol. % CuO , zvýšil se výskyt vazby $P-O-Cu$. Přítomnost vazeb $P-O-Cu$ zvyšuje hustotu zesílení ve skelné matici a vede k růstu teploty skelného přechodu, mikrotvrdosti a ke snížení koeficientu tepelné roztažnosti. Nahrazením vazeb $P-O-P$ vazbami více hydratačně odolnými $P-O-Cu$ způsobuje zlepšení chemické odolnosti skla [53].

Podle studie [54], která se zabývala účinky Cu_2O na fosfátová skla (konkrétně $Cu_2O-CaO-P_2O_5$), se u skel s přídavkem Cu_2O změnila barva skla ze světlé na tmavě zelenou. Důvodem zbarvení byl elektronový přechod iontů mědi mezi dvěma valenčními stavy. Dále bylo zjištěno, že poloha absorpční hrany a tím i hodnota optické šířky zakázaného pásu závisí na chemickém složení skla, kdy se hodnota optické šířky zakázaného pásu zvyšuje se snižováním obsahu Cu_2O [54].

Ionty mědi vykazují antibakteriální a angiogenní vlastnosti. Uvádí se, že v bioaktivních sklech ionty mědi hrají klíčovou roli při depozici kolagenu, buněčné aktivitě a při zrání cév [52]. Skla na bázi fosforečnanu vápenatém dopované mědí se ukázaly jako multifukční, protože kombinují regenerační vlastnosti kostí s antibakteriální aktivitou [55].

Fosfátová skla modifikovaná mědí mají pozoruhodné elektrické a optické vlastnosti a jsou zajímavá pro své potenciální využití jako superiontové vodiče, pevnolátkové lasery, barevné filtry a nelineární optiku [45–47].

Výzkumem [56] vazebných možností iontů Cu^{2+} ve fosfátové skelné síti se zjistilo, že všechna studovaná skla obsahující ionty mědi jsou rozdělena do dvou skelných fází, tj. že kationt Cu^{2+} způsobuje kolísání chemického složení tavenin vytvářejících sklo, což způsobuje nemísitelnost jednotlivých fází a jejich oddělení. To je příčinou nelineární kompoziční závislosti teplot skelného přechodu jednotlivých skel. Proč dochází k oddělené skelných fází ve sklech obsahující Cu^{2+} není stále objasněné.

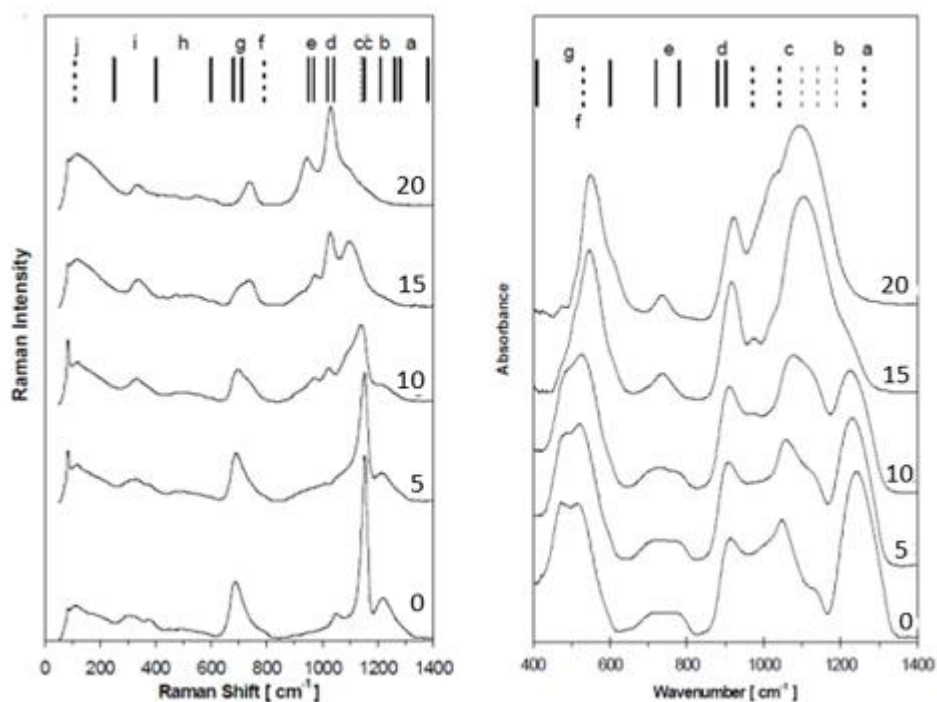
2.8 Systém $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$

Fosfátová skla s přidavkem oxidu olovnatého a zinečnatého se vyznačují nízkými teplotami skelného přechodu T_g a značně vysokou tepelnou roztažností. Studia skel systému $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ došla k několika závěrům:

- a) Skla jsou bezbarvá [58],
- b) chemická trvanlivost skel s obsahem $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 40$ mol. % se podobá chemické trvanlivosti běžných okenních skel [59],
- c) a teplota T_g se mění v rozmezí 280–380 °C [59].

Ve sklech s obsahem $\text{P}_2\text{O}_5 > 50$ mol. % plní oxid olovnatý a oxid zinečnatý funkci modifikátoru skelné sítě. Snížením obsahu ($\text{P}_2\text{O}_5 \leq 50$ mol. %) se začínají tvořit vazby P-O-Zn a P-O-Pb, které zvyšují zesílení skelné struktury. Díky tomu se zvyšuje teplota skelné transformace i odolnost skel vůči korozi způsobené vodou [59]. U skel s obsahem P_2O_5 rovným 40 mol. % se ZnO chová jako modifikátor, zatímco ionty olova mají dvojí charakter. PbO vstupuje do skelné sítě jako modifikátor a zároveň ji formuje a vytváří vazby P-O-Pb, což má za následek pokles teploty T_g s nárůstem množství PbO [60].

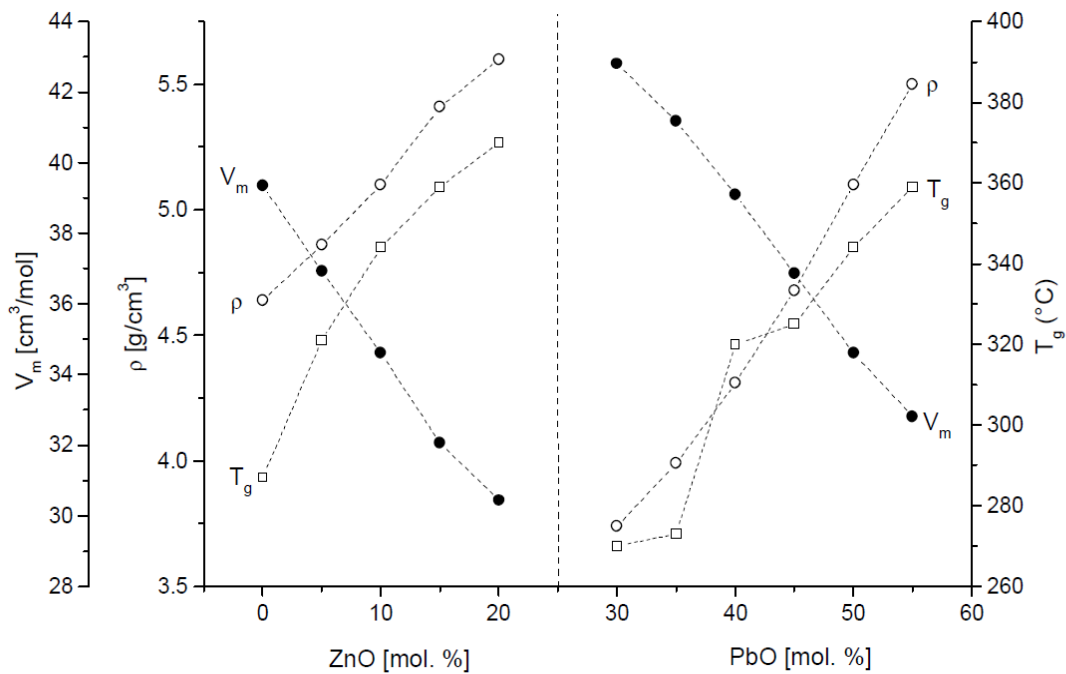
Struktura systému skel $50\text{PbO-xZnO-(50-x)P}_2\text{O}_5$, kde x nabývá hodnot 0;5;10;15 a 20, byla studována v práci [61], kde byla skla zkoumána pomocí infračervené spektroskopie a Ramanovy spektroskopie.



Obrázek 10 Ramanova a infračervená spektra systému skel $50\text{PbO-xZnO-(50-x)P}_2\text{O}_5$ [61].

Ramanovo spektrum vzorku $x = 0$ představuje typický metafosfátový systém s dominantním pásem v oblasti vlnočtů (c) $\sim 1150 - 1210 \text{ cm}^{-1}$, který odpovídá Q^2 jednotkám (PO_2) a s dvěma méně intenzivními pásy, kde první je v oblasti vlnočtů (b) $\sim 1210 - 1260 \text{ cm}^{-1}$, který souvisí s asymetrickým roztažením PO_2 v PO_4 tetraedrech, a druhý se nachází při vlnočtech (d) $\sim 1020-1040 \text{ cm}^{-1}$ a značí symetrické roztažení koncových skupin PO_3 . Pokles obsahu P_2O_5 způsobeným substitucí ZnO vede k depolarizaci sítě (roztažení pásu (c) u vzorku $x = 10$). Rozšíření nízkofrekvenčního pásu (c) naznačuje přítomnost tetrafosfátů a pásy (d) a (e) přítomnost trifosfátů. U vzorku $x = 20$ se objevuje pás při vlnočtu $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, který náleží pyrosfosfátovým jednotkám a při vlnočtu $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ dochází k asymetrickému roztažení koncových skupin PO_3 , proto se fosfátová síť depolymeruje.

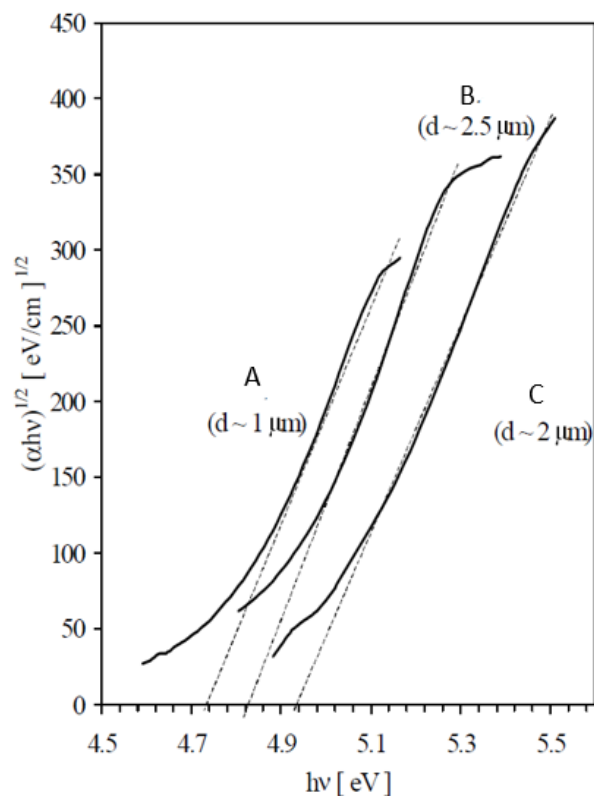
Infračervená spektra (obr.10) naznačují pokles pásu (a) $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$, zastupující skupinu PO_2 a značné zvýšení pásu (c) v důsledku symetrického natahování nemůstkového kyslíku atomy v Q^2 fosfátových tetraedrech. Předpokládáme, že přibližně v oblasti $0 \leq x$ (mol. % ZnO) $\leq 10\text{--}15$ se ZnO chová hlavně jako síťový modifikátor [62] a zvyšuje roli PbO jako síťového formátoru, viz např. [59]. S nárůstem obsahu ZnO ($x > 10\text{--}15$) se pravděpodobně ZnO zabudovává do skelné sítě a chová se jako síťotvorný oxid. Díky tomu je skelná síť více propojená a teplota skelného přechodu T_g se bude zvyšovat s narůstajícím obsahem ZnO .



Obrázek 11 Variace hustoty (\circ), molárního objemu (\bullet), skelného přechodu (\square) skel systému $50\text{PbO}-x\text{ZnO}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (vlevo) a skel systému $x\text{PbO}-10\text{ZnO}-(90-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (vpravo) [61].

Na obrázku 11 je znázorněná závislost hustoty a molárního objemu, současně s teplotou skelného přechodu pro skla, ve kterých je P_2O_5 nahrazován ZnO nebo PbO . Kompoziční trend pro PbO a ZnO je podobný. S poklesem P_2O_5 se zvyšuje hustota skel a následuje zvýšení hodnot T_g , zatímco hodnoty molárního objemu V_m klesají. Pokles V_m odráží s největší pravděpodobností celkové zvýšení zesílení skleněné matrice, což potvrzují i závěry z Ramanovy a infračervené spektroskopie.

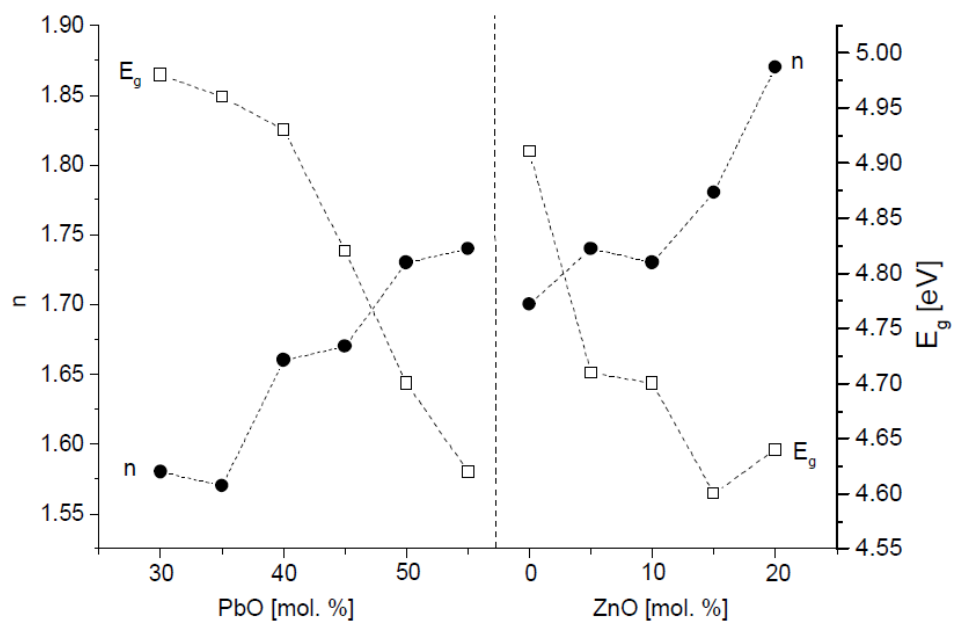
Optickými vlastnostmi fosfátových skel s obsahem PbO a ZnO se zabývali autoři ve studii [63]. Na obrázku 12 je znázorněn závislost absorpčního koeficientu $(\alpha h\nu)^{1/2}$ na $h\nu$ pro vzorky a) 60PbO-40P₂O₅ b) 45PbO-10 ZnO-45 P₂O₅ c) 10PbO-50ZnO-40P₂O₅.



Obrázek 12 Krátkovlnná absorpční hrana jednotlivých vzorků. Číslo značí tloušťku vzorku [63].

Hodnota optického gapu roste s nárůstem obsahu P₂O₅. Pro skla s obsahem P₂O₅ = 40 mol. % je optický gap E_g^{opt} ovlivněn PbO, kdy E_g^{opt} klesá s obsahem PbO.

Obrázek 13 zobrazuje kompoziční trendy optického gapu a indexu lomu. Ze kterého vyplývá, že nahrazení P₂O₅ oxidem olovnatým nebo oxidem zinečnatým má podobný průběh jako samotný pokles P₂O₅, kdy E_g^{opt} hodnoty se snižují a hodnoty indexu lomu se zvyšují. Nárůst indexu lomu ovlivňuje zvýšení hustoty, přidání polarizovaných iontu Pb²⁺, které zpomalují šíření světla fosfátovým sklem, tak i přeměna můstkového kyslíku na nemůstkový kyslík.



Obrázek 13 Variace optického gapu a indexu lomu v systému $x\text{PbO}-10\text{ZnO}-(90-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (vlevo) a systému $50\text{PbO}-x\text{ZnO}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (vpravo) [63].

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

PbO (čistota $\geq 99,9$ %, Honeywell)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (čistota >98 %, Lach:ner, s.r.o.)

ZnO (čistota $99,9$ %, Lach:ner, s.r.o.)

H_3PO_4 (čistota p.a., 85 %, Penta, s.r.o.)

KBr (čistota $99+$ %, Fisher Scientific, s.r.o.)

3.2 Příprava studovaných skel

Vzorky skel studovaného systému $\text{PbO-CuO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ byly připraveny z oxidu olovnatého, dihydrátu chloridu měďnatého, oxidu zinečnatého a 85% kyseliny fosforečné.

Byla připravena řada sedmi skel, se zvyšující se koncentrací chloridu měďnatého na úkor oxidu zinečnatého v systému $20\text{PbO} - x\text{CuO} - (40-x)\text{ZnO} - 40\text{P}_2\text{O}_5$, kde x nabývá hodnot: 0 ; $2,5$; 5 ; 10 ; 15 ; 20 a 25 mol. %.

Syntéza byla provedena v korundovém kelímku s navážkou 20 gramů. Nejdříve se do kelímku navážily v požadovaných molárních poměrech práškové komponenty, které se důkladně zhomogenizovaly a za stálého míchání se do kelímku opatrně přilévala kyselina fosforečná. Vzniklá směs byla kalcinována a tavena v kelímkové peci. Proces kalcinace probíhal v teplotním intervalu $250-500$ °C, kdy se při maximální teplotě vzorky nechaly 20 minut temperovat. Poté se teplota postupně zvyšovala na $950-1000$ °C podle složení navážky. Všechny taveniny byly vylity na grafitový blok v temperanční peci zahřáté na 350 °C, ve které se vzorky nechaly hodinu temperovat.

3.3 Příprava vzorků pro analýzy

Pro většinu měření byly použity objemové vzorky (kromě infračervené spektroskopie), které se buď ponechaly v původní velikosti (měření hustoty), nebo byly nařezány pomocí laboratorní řezačky do požadovaného tvaru.

Pro měření teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti byly vzorky nařezány a zbrušeny na rozměry přibližně 10x10x1 mm do tvaru planparalerních destiček. Poté byly destičky nakontaktovány z obou stran grafitovým lakem.

Termomechanická analýza byla provedena na vzorcích o rozměrech 5x5x8 mm.

Pro měření optické propustnosti v UV-VIS oblasti spektra a Ramanovu spektroskopii byly připraveny destičky o rozměrech 8x8x0,5 mm. Destičky byly zbrušeny a následně vyleštěny z obou stran. Na infračervenou spektroskopii v transmisičním módu, byly použity stejné vzorky jako pro UV-VIS měření, které se ukázaly být z důvodu vysoké koncentrace (tloušťky) neměřitelné. Dále bylo vyzkoušeno měření reflexe na stejných vzorcích z jedné strany zbrušených a začerněných grafitem pro zabránění zpětného odrazu záření. Tento pokus opět nepřinesl požadované výsledky. Podobného výsledku bylo dosaženo použitím ATR techniky. Vhodnou technikou se nakonec ukázalo použití KBr tablet. Ze směsi prášků skla a KBr v poměru 1:66 byly vylisovány tablety. Tablety byly lisovány 2 minuty při tlaku 7 MPa.

3.4 Stanovení fyzikálních vlastností vzorků

3.4.1 Měření hustoty vzorků, stanovení molárního objemu

Hustota objemových vzorků skel byla stanovena pomocí Archimedovy hydrostatické metody. U jednotlivých vzorků skel byla porovnávána jejich hmotnost na vzduchu (m_1) s jejich hmotností v destilované vodě (m_2), kdy hustota destilované vody je $\rho_1 = 0,9982 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při 20 °C. Hustoty vzorků byly vypočítány ze vztahu:

$$\rho = \frac{\rho_1 m_1}{(m_1 - m_2)} \quad (3.1)$$

Na základě takto vypočtené hustoty vzorků byl následně vypočten molární objem skla V_m podle vztahu:

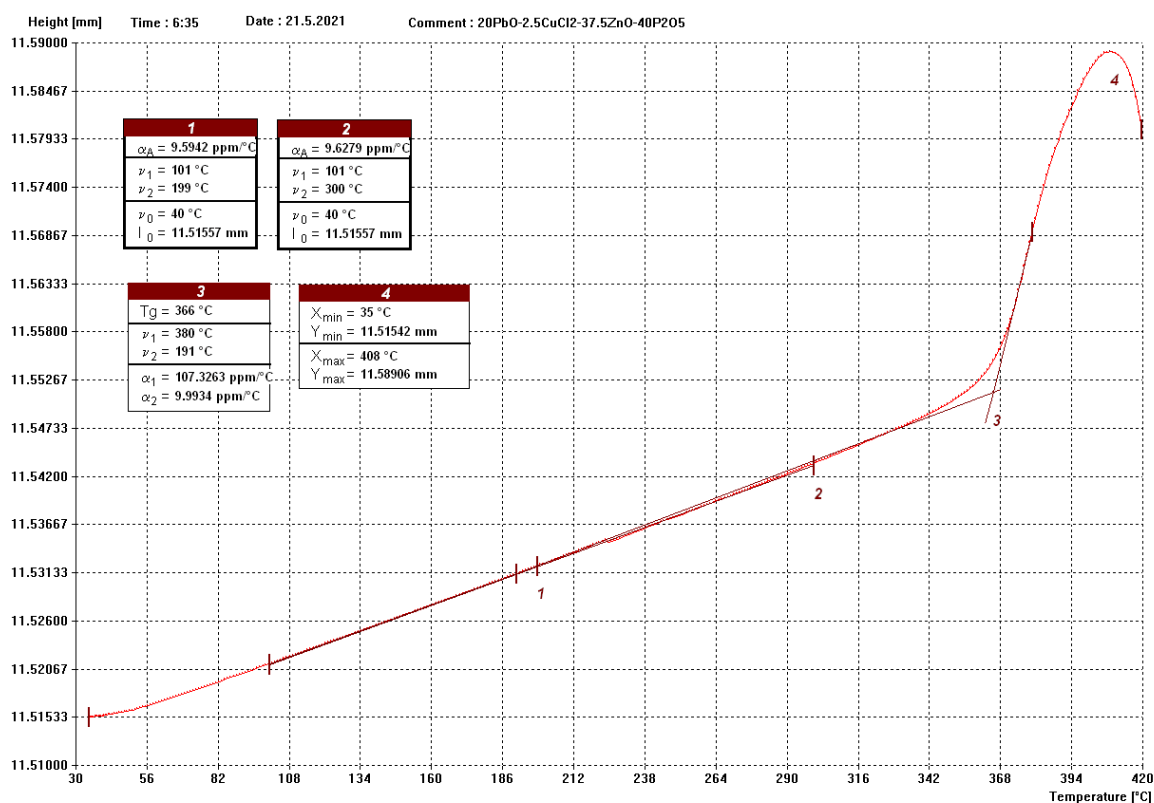
$$V_m = \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (3.2)$$

kde \bar{M} je střední molární hmotnost skla.

3.4.2 Termomechanická analýza

Měření probíhalo na zařízení TMA CX03 (R. M. I. Electronic Measuring Instruments, Pardubice, Czech Republic). Rychlost ohřevu vzorku byla nastavena na $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ s přítlačnou silou 20 mN.

Na změřených dilatometrických křivkách byly vyhodnoceny hodnoty koeficientů teplotní roztažnosti KTR v intervalu 100-200 °C, transformační teplota T_g a deformační teplota měknutí T_d . Standartní způsob vyhodnocení těchto veličin je uveden na obrázku 14. K vyhodnocení dat byl použit program TMA-Grapher.



Obrázek 14 Ukázka dilatační křivky vzorku 20PbO-2,5CuO-37,5ZnO-40P₂O₅ s názorným stanovením teplotních charakteristik.

3.4.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena na objemových vzorcích skel při pokojové teplotě Ramanovým spektrometrem Dimension P2 (Lambda Solution, USA). Pro excitaci Ramanova záření byl použit zelený laser s vlnovou délkou 532 nm. Pro vlastní experimentální měření byla použita intenzita laseru 15 mW. Měřilo se 10 skenů s délkou expozice 10 s. Spektra byla snímána v rozsahu 50–2000 cm^{-1} .

3.4.4 Infračervená spektroskopie

Vlastní měření bylo provedeno na lisovaných tabletách připravených ze vzorků a KBr. Infračervená spektra byla snímána v rozsahu 400-4000 cm^{-1} pomocí FTIR spektrometru Nicolet 6700.

3.4.5 Měření teplotní závislosti elektrické vodivosti

Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti byla měřena pomocí PICOAMMETERU 6487 (Keithley Instruments, U.S.A.) v měřící cele opatřené topením. Měření bylo provedeno v intervalu od laboratorní teploty do teploty 300 °C. Ke stanovení elektrické vodivosti byla použita metoda voltampérové charakteristiky, kdy pro vkládané napětí (+3V; -3V; +2V; -2V; +1V; -1V) byl měřen elektrický proud pro danou teplotu. Ze získané voltampérové charakteristiky byl stanoven specifický objemový odpor, respektive stejnosměrná specifická vodivost (σ).

Z teplotní závislosti elektrické vodivosti byly pomocí Arrheniova vztahu:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

stanoveny hodnoty aktivační energie elektrické vodivosti E_a a předexponenciálního faktoru σ_0 .

3.4.6 Měření optické propustnosti

Optická propustnost byla měřena pomocí jednopaprskového spektrofotometru HP UV-VIS 8453, s rozsahem 190-1100 nm na vyleštěných vzorcích o tloušťce cca 0,5 mm.

4. Výsledky a diskuze

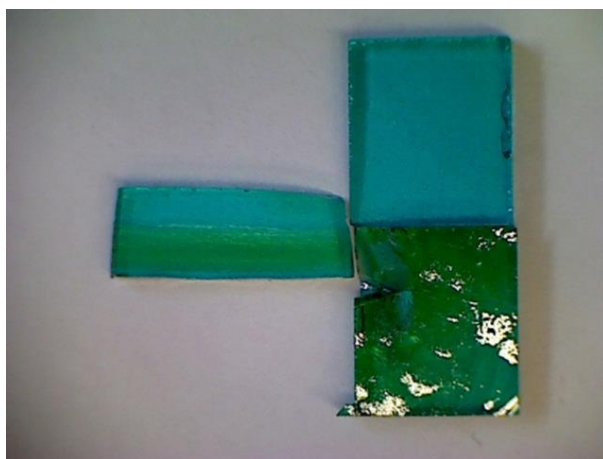
4.1 Charakteristika skel

Předmětem této diplomové práce bylo studium vlivu záměny ZnO oxidem měďnatým ve sklech systému $20\text{PbO} - x\text{CuO} - (40-x)\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$.

Tabulka 1 Přehled připravených vzorků skel systému $20\text{PbO}-x\text{CuO}-(40-x)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$

Značení vzorku	PbO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅	Vzhled
	mol. %				
0 Cu	20	0	40	50	Čirý, bezbarvý
2,5 Cu	20	2,5	37,5	50	Světle modrý
5 _m Cu	20	5	35	50	Modrý
5 _z Cu	20	5	35	50	Světle zelený
10 Cu	20	10	30	50	Zelený
15 Cu	20	15	25	50	Tmavě zelený
20 Cu	20	20	20	50	Tmavě zelený
25 Cu	20	25	15	50	Tmavě zelený, nehomogenní

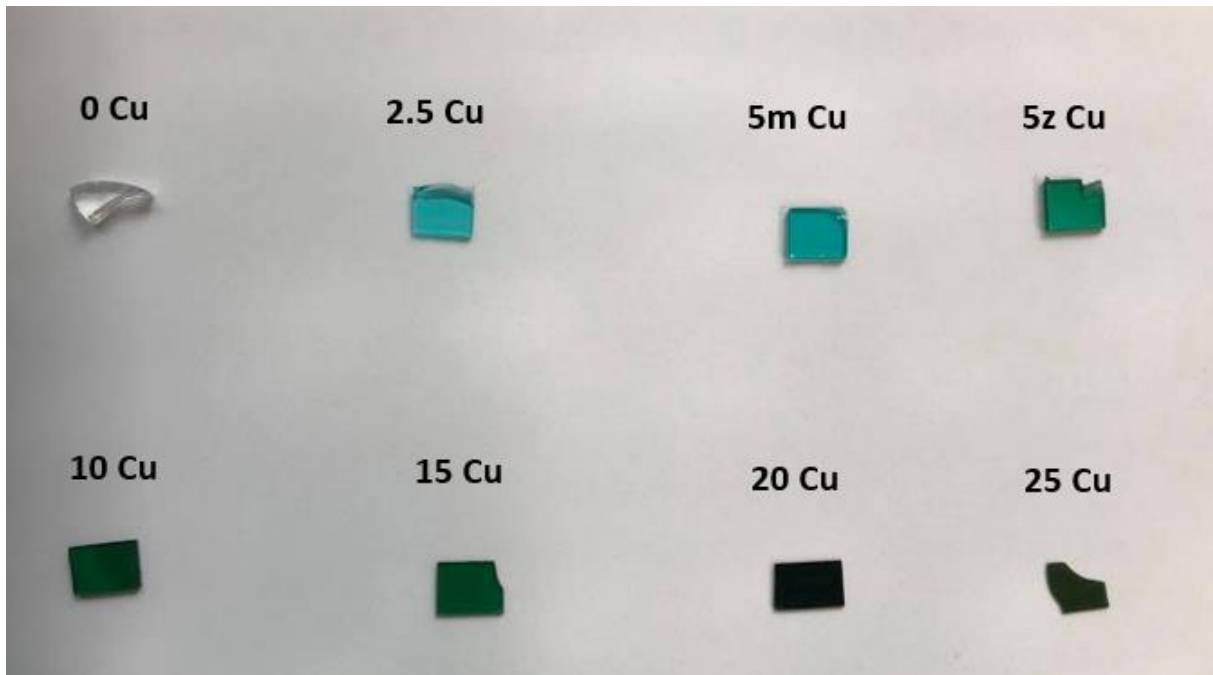
Bylo připraveno celkem 7 vzorků skel, kde $x = 0; 2,5; 5; 10; 15; 20$ a 25 mol. % CuO. Předpokládané chemické složení a vzhled připravených vzorků je uveden v tabulce 1. U vzorku s 5 mol. % CuO bylo zjištěno, že se barva vrchní poloviny vzorku liší od barvy spodní poloviny vzorku (obr. 15).



Obrázek 15 Ukázka rozdílu barvy vzorku s 5 mol. % CuO mezi vrchní a spodní částí.

Proto při studiu optických a elektrických vlastností byly proměřeny obě poloviny a dále jsou označovány jako 5_m – vrchní modrá část a 5_z – spodní zelená část vzorku.

Syntéza připravených vzorků je popsána v experimentální části v kap. 3.2. Na obrázku 16 jsou vyfoceny všechny připravené vzorky, na kterých je vidět změna barvy z čiré (0 Cu) přes modrou (2,5 Cu; 5_m Cu) až do tmavě zelené (20 Cu; 25 Cu).



Obrázek 16 Ukázka barvy jednotlivých vzorků skla systému $20\text{PbO} - x\text{CuO} - (40-x)\text{ZnO} - 40\text{P}_2\text{O}_5$

Na připravených vzorcích byla měřena a studována:

- Hustota a molární objem.
- Struktura skel pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie.
- Termické vlastnosti pomocí termomechanické analýzy (hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti KTR , teploty skelné transformace T_g a deformační teploty měknutí T_d).
- Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti.
- Optická propustnost v oblasti krátkovlnné absorpční hrany (hodnota optického gapu).

4.2 Hustota a molární objem

Stanovené hodnoty hustoty (ρ), respektive molárního objemu (V_m) připravených vzorků jsou uvedeny v tabulce 2, jejich kompoziční závislost je uvedena na obrázku 17.

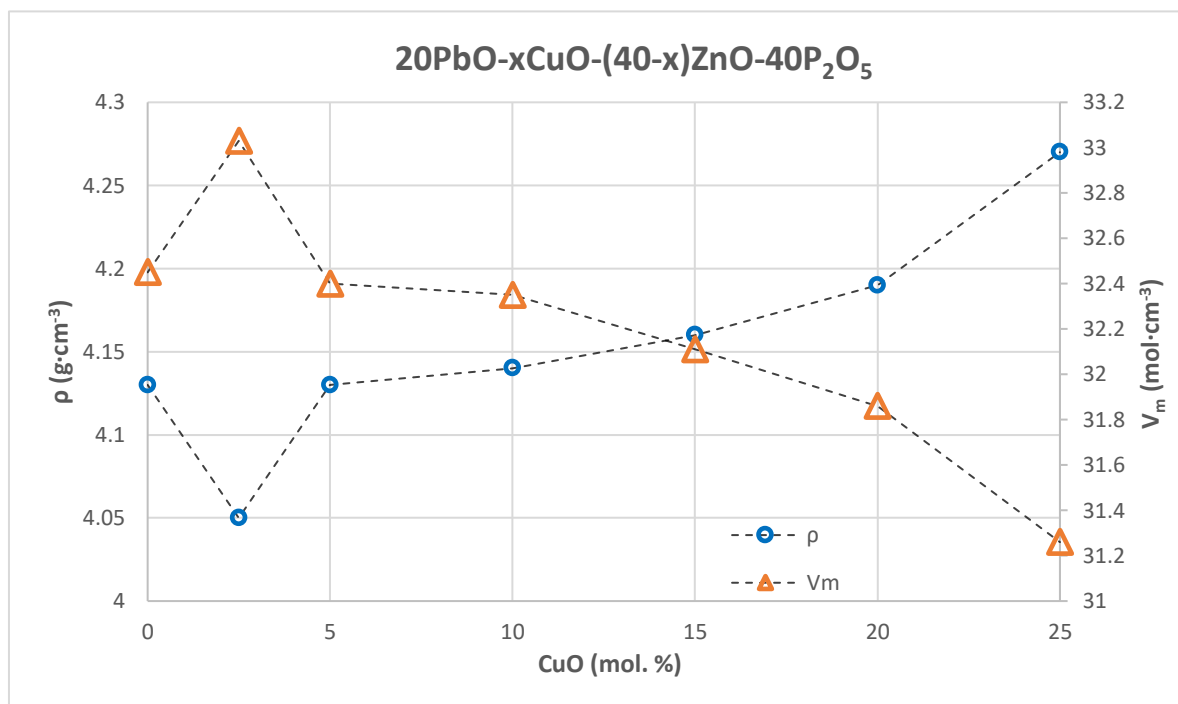
Tabulka 2 Hodnoty experimentální hustoty a molárního objemu pro určité složení vzorků

Vzorek	Chemické složení v mol. %				ρ (g·cm ⁻³)	V_m (mol·cm ⁻³)
	PbO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅		
0 Cu	20	0	40	40	4,13	32,45
2,5 Cu	20	2,5	37,5	40	4,05	33,03
5 Cu	20	5	35	40	4,13	32,40
10 Cu	20	10	30	40	4,14	32,35
15 Cu	20	15	25	40	4,16	32,11
20 Cu	20	20	20	40	4,19	31,86
25 Cu	20	25	15	40	4,27	31,26

Z grafu 17 je zřejmé, že hustota připravených materiálů (ρ) s rostoucí koncentrací CuO, $x = 0 - 25$ mol. %, celkově vzrůstá z 4,13 g·cm⁻³ na 4,27 g·cm⁻³. Výjimka z rostoucího trendu je vzorek skla o složení 2,5 CuO, u kterého hodnota hustoty klesne z 4,13 g·cm⁻³ na 4,05 g·cm⁻³.

Růst hustoty zřejmě souvisí s vyšší hustotou CuO (6,32 g·cm⁻³) v porovnání se ZnO (5,61 g·cm⁻³).

Grafické znázornění závislosti hustoty a molárního objemu studovaných skel na jejich složení je uvedeno na obrázku 17. Z této závislosti je patrné, že molární objem klesá s rostoucím obsahem CuO, a to v rozmezí 32,45-31,26 mol·cm⁻³. Tento pokles může mít souvislost se zvyšováním koncentrace CuO ($V_m = 12,6$ cm³·mol⁻¹) s vyšší hodnotou molárního objemu za ZnO ($V_m = 13,6$ cm³·mol⁻¹) s menší hodnotou molárního objemu.



Obrázek 17 Závislost hustoty a molárního objemu na obsahu CuO.

4.3 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza byla provedena způsobem popsaným v kap. 3.4.2., ve které je uvedena termomechanická křivka vzorku 20PbO-2,5CuO-37,5ZnO-40P₂O₅ na obrázku 14.

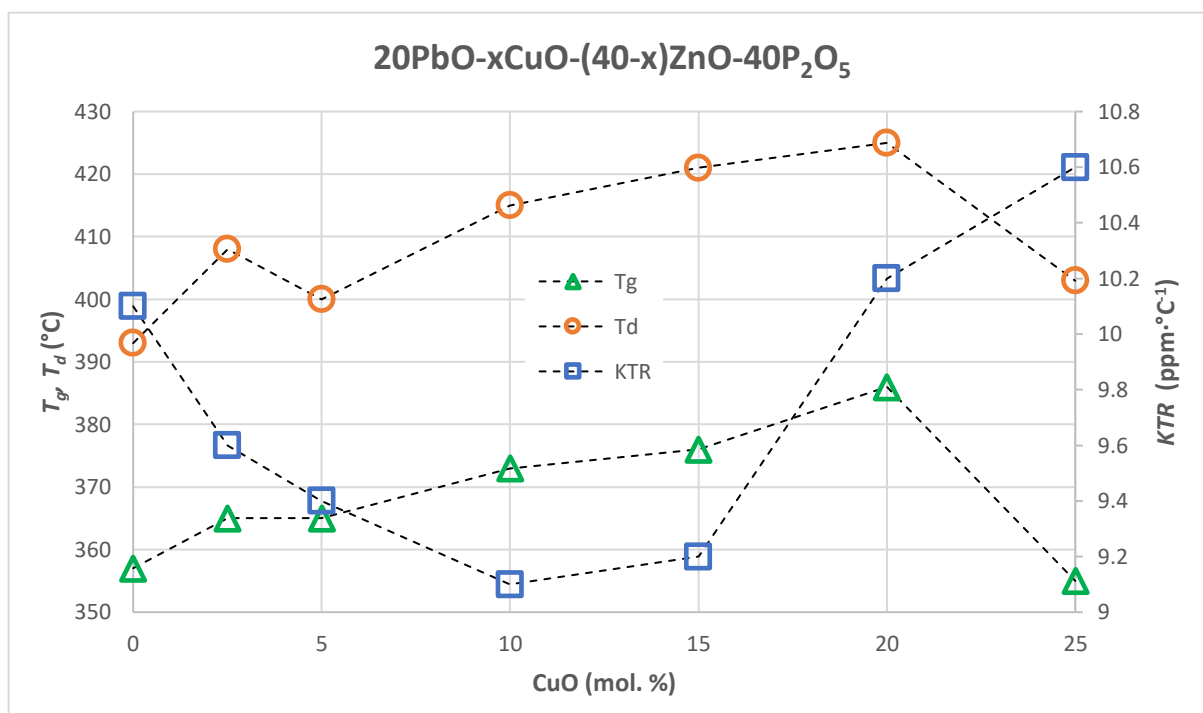
Z termomechanických křivek jednotlivých vzorků byly stanoveny hodnoty teplot skelné transformace T_g , deformační teploty T_d a hodnoty koeficientů teplotní roztažnosti KTR pro interval teplot 100-200 °C. Stanovené hodnoty pro všechny vzorky jsou uvedeny v tabulce 3. Pro měření TMA vzorku s 5 mol. % CuO, byl připraven pouze jeden hranol, který obsahoval obě dvě barevné fáze.

Tabulka 3 Naměřené hodnoty teploty skelné transformace, deformační teploty měknutí a hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti pro určité vzorky.

Vzorek	Chemické složení v mol. %				T_g (°C)	T_d (°C)	KTR (ppm/°C)
	PbO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅			
0 Cu	20	0	40	40	357	393	10,1
2,5 Cu	20	2,5	37,5	40	365	408	9,6
5 Cu	20	5	35	40	365	400	9,4
10 Cu	20	10	30	40	373	415	9,1
15 Cu	20	15	25	40	376	421	9,2
20 Cu	20	20	20	40	386	425	10,2
25 Cu	20	25	15	40	355	403	10,6

Grafické znázornění změny teplot skelné transformace, vyvolané substitucí ZnO oxidem měďnatým je znázorněno na obrázku 18 a je patrné, že kompoziční závislost T_g je nemonotónní. Teplota skelné transformace vzrůstá s rostoucím obsahem CuO a dosahuje svého maxima (386 °C) u vzorku 20 Cu. Pro nejvyšší koncentraci CuO (vzorek 25 Cu) dosahuje T_g minima (355 °C), což způsobuje prudký pokles T_g v kompoziční závislosti. Deformační teplota měknutí T_d vykazuje obdobnou kompoziční závislost jako teplota skelné transformace, zatímco koeficient teplotní roztažnosti KTR klesá se zvyšujícím se obsahem CuO v rozmezí $x = 0-10$ mol. %, kde dosahuje minima (9,1 ppm/°C). Deformační teplota (T_d) studovaných vzorků leží v rozmezí hodnot 393–425 °C. Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti KTR pro interval teplot 100-200 °C jsou uvedeny v tabulce 3 a leží v intervalu 9,1-10,6 ppm/°C.

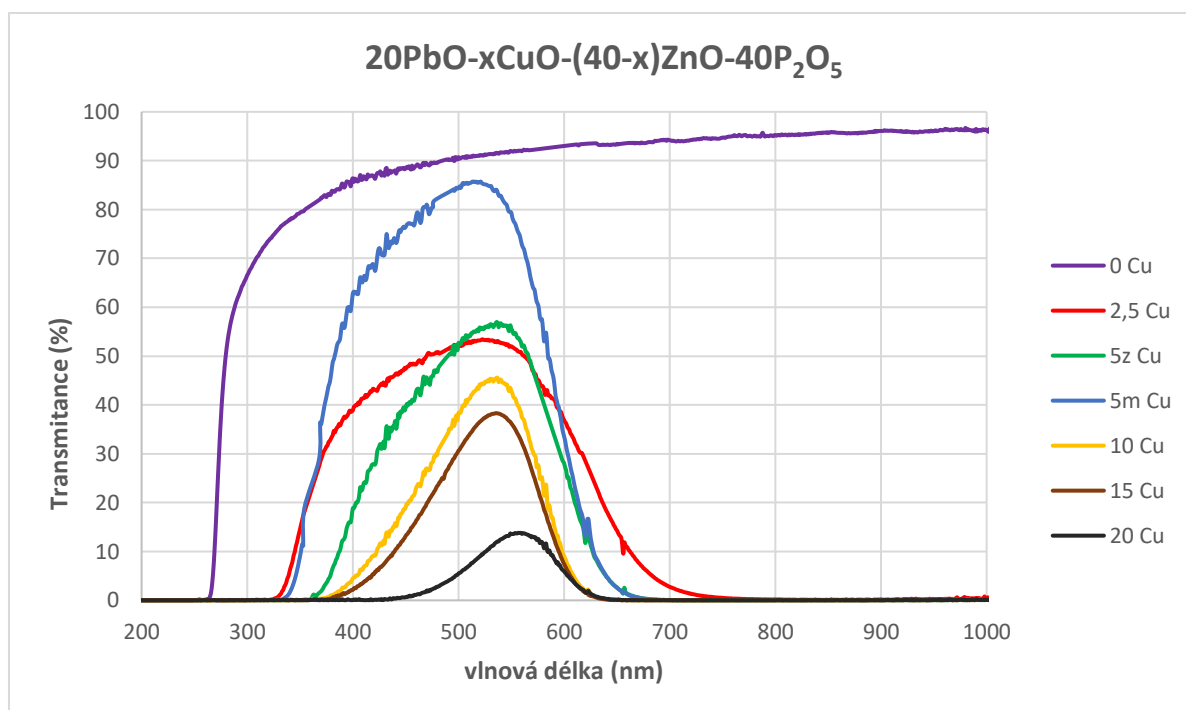
Zvýšení hodnot T_g a T_d respektive snížení hodnot KTR souvisí se zvyšováním pevnosti skelné sítě. V našem případě tedy pravděpodobně dochází zvyšováním koncentrace CuO a snižováním koncentrace ZnO k pevnějšímu zesílení struktury skla.



Obrázek 18 Závislost teploty skelné transformace T_g , deformační teploty měknutí T_d a koeficientu teplotní roztažnosti KTR na složení skla.

4.4 Optická propustnost

Na objemových vzorcích o přibližné tloušťce 0,5 mm byla měřena závislost optické propustnosti (T) při laboratorní teplotě, v oblasti vlnových délek 190-1100 nm. Postup a parametry měření jsou popsány v kap. 3.4.6. Změřená spektra jsou uvedena na obrázku 19.

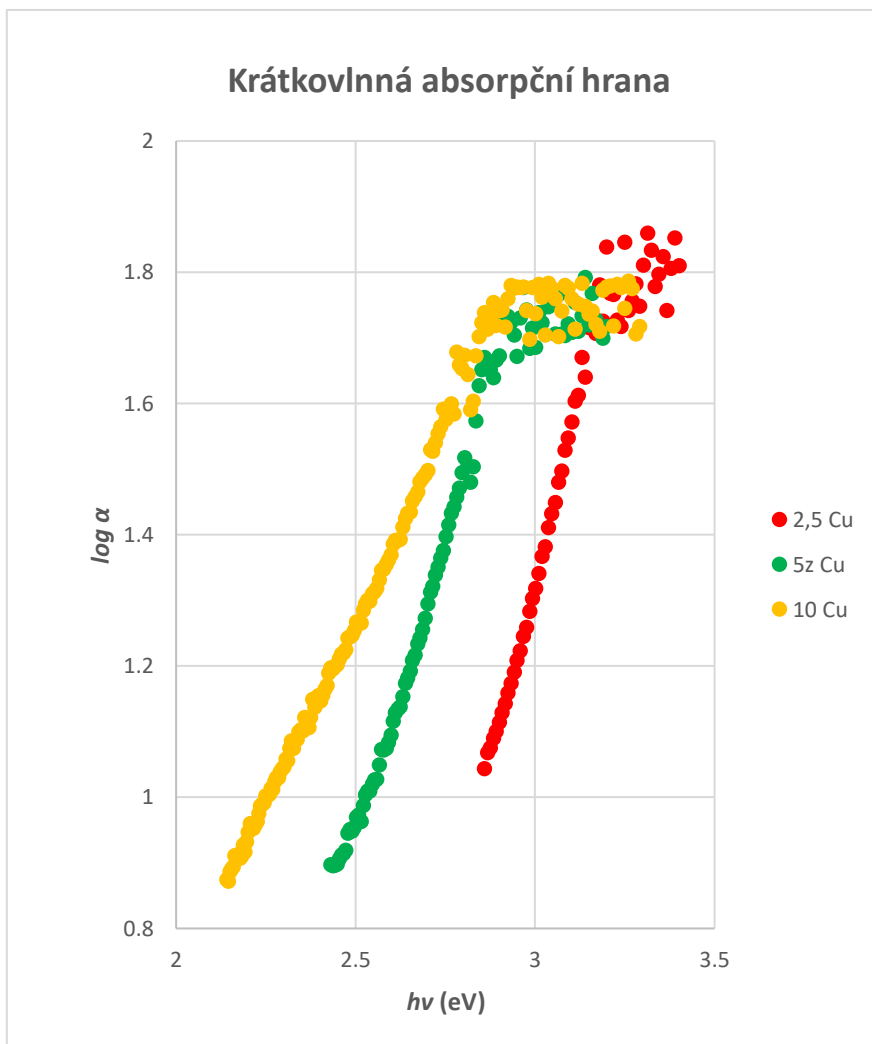


Obrázek 19 Závislost optické propustnosti na vlnové délce pro všechny změřené vzorky.

Změna poměru CuO a ZnO vyvolala změnu barvy vzorku, kdy vzorek 0 Cu byl čirý bezbarvý a se zvyšujícím se obsahem CuO se barva měnila nejprve na modrou (vzorek 2,5 Cu) a poté na zelenou až tmavě zelenou barvu (vzorek 20 Cu). Pro vzorek 25 Cu se nepodařilo optickou propustnost změřit, protože nebylo možné připravit opticky kvalitní vzorek.

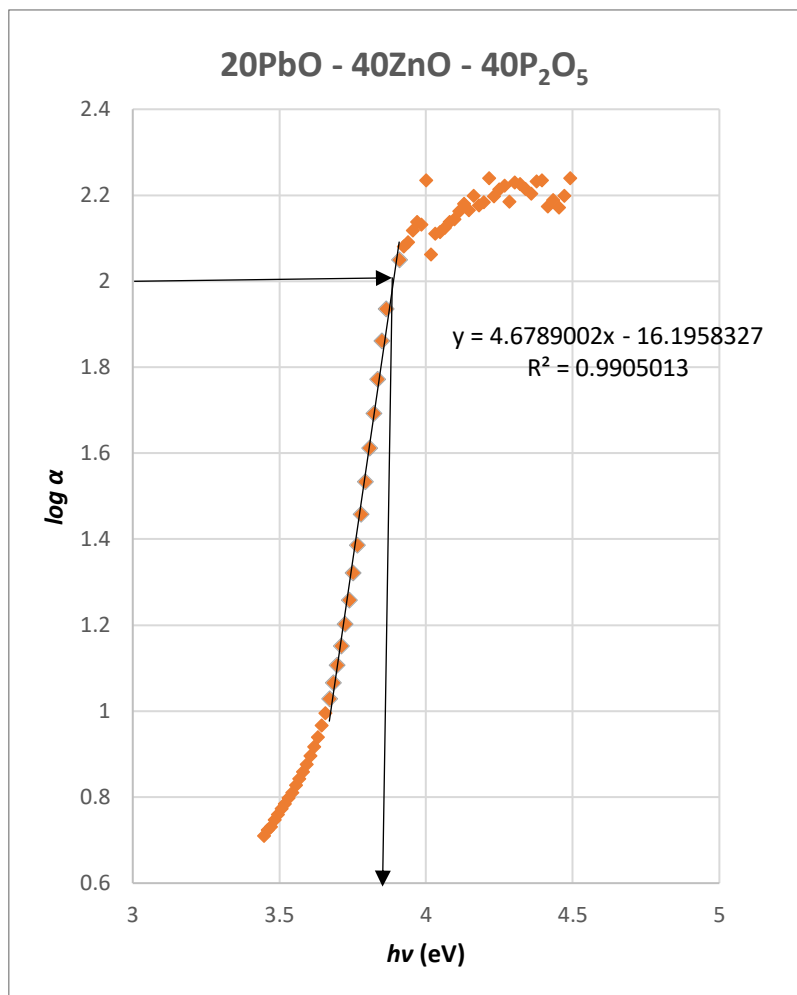
Z literatury víme, že s rostoucím obsahem Cu²⁺ se posouvá maximum propustnosti do modrozelené části spektra k 500 nm. V UV oblasti způsobují ionty Cu²⁺ malý posun absorpční hrany k delším vlnovým délkám, která se s koncentrací Cu²⁺ posouvá dále doleva. Zde jsme ve shodě s literaturou. Jak je vidět na obrázku 19 absorpční hrana se s rostoucím obsahem CuO posouvá k vyšším vlnovým délkám.

Na obrázku 19 je u vzorků 5_z Cu a 5_m Cu patrný očekávaný rozdíl v optické propustnosti modrého a zeleného vzorku. Zde lze uvažovat o nehomogenní distribuci Cu²⁺ iontů ve vzorku. Modrá část vzorku odpovídá nižší koncentraci Cu²⁺, naopak zelená část vzorku odpovídá vyšší koncentraci Cu²⁺. To by mohlo být způsobeno nedostatečnou homogenizací taveniny během přípravy vzorku, případně difuzí Cu²⁺ iontů v průběhu odlévání taveniny na chladicí podložku.



Obrázek 20 Krátkovlnná absorpční hrana vybraných vzorků.

Ze závislosti optické propustnosti na vlnové délce byla stanovena závislost absorpčního koeficientu α (podle rovnice 2.6.) na energii $h\nu$ (obr. 20). U všech vzorků se prokázala dobrá linearita, proto byla tato závislost použita k určení optického gapu E_g^{02} (obr. 21).



Obrázek 21 Ukázka stanovení hodnoty E_g^{02} u vzorku bez CuO.

Hodnoty E_g^{02} byly odečteny pro logaritmus $\alpha = 2$ a stanovené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.

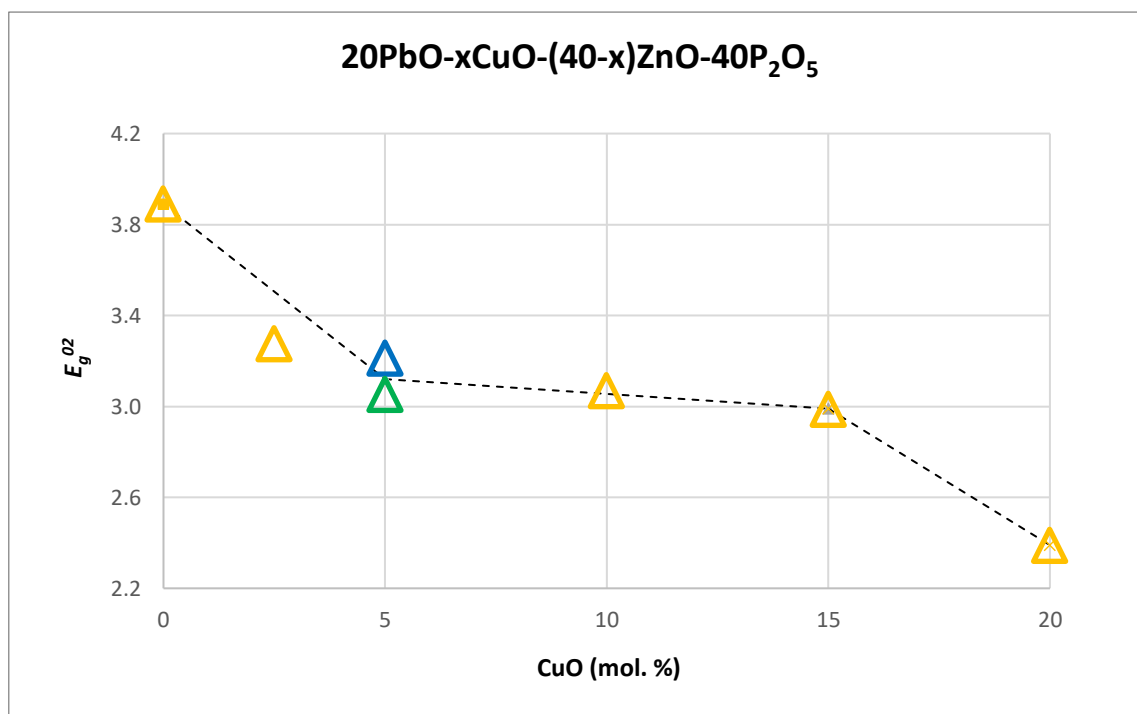
Tabulka 4 Experimentální hodnoty E_g^{02} pro studované vzorky.

Vzorek	Chemické složení (mol. %)				E_g^{02} (eV)
	PbO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅	
0 Cu	20	0	40	40	3,89
2,5 Cu	20	2,5	37,5	40	3,28
5_m Cu	20	5	35	40	3,21
5_z Cu	20	5	35	40	3,05
10 Cu	20	10	30	40	3,07
15 Cu	20	15	25	40	2,99
20 Cu	20	20	20	40	2,39

Na obrázku 22 je znázorněna kompoziční závislost experimentálních hodnot E_g^{02} pro koncentrace 0- 20 mol. %. Postupným zvyšováním CuO na úkor ZnO z 0 na 20 mol. % CuO dochází k postupnému snížení z hodnoty 3,89 eV na 2,39 eV. Klesající trend je v souladu se studií [54], kde se hodnota optické šířky zakázaného pásu zvyšovala při snižování obsahu CuO.

Po přidání CuO do skla 20PbO-40ZnO-40P₂O₅ došlo k výraznému poklesu hodnoty optického gapu z 3,89 na 3,28 eV což je pravděpodobně způsobeno absorpčními pásy Cu²⁺. Pokles optického gapu lze sledovat ve třech lineárních trendech s průsečíky u vzorků 5 Cu a 15 Cu. Tuto změnu trendu můžeme sledovat také u výsledků termomechanické analýzy a měrného objemu (V_m), kdy se trendy mění u vzorku 10 Cu. To naznačuje změnu chování CuO ve sledovaném materiálu. Nejspíše se zde mění charakter CuO, kdy v rozmezí koncentrací x= 0-5 mol. % se CuO chová jako modifikátor fosfátové sítě a nad 15 mol. % CuO se oxid podílí na výstavbě síťové struktury skla. Tento závěr koresponduje se studií [33], při které se zjistilo, že mezi 0-15 mol. % CuO se oxid měďnatý chová jako modifikátor sítě.

Hodnoty E_g^{02} modrého 5_m Cu a zeleného 5_z Cu odpovídají výše uvedené hypotéze. Hodnota E_g^{02} modrého vzorku se blíží hodnotě E_g^{02} s nižší koncentrací CuO zatímco hodnota E_g^{02} zelené části vzorku je blízká vzorku s vyšší koncentrací CuO.

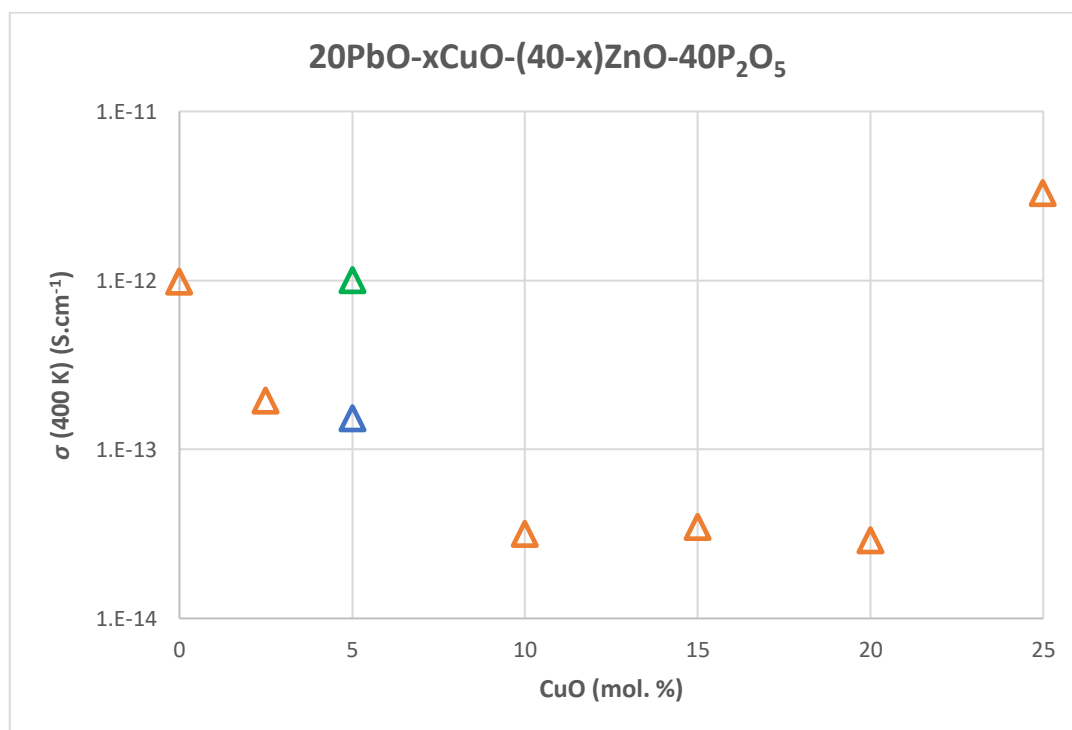


Obrázek 22 Kompoziční závislost optické šířky zakázaného pásu (E_g^{02}) měřených vzorků.

4.5 Stejnoseměrná elektrická vodivost

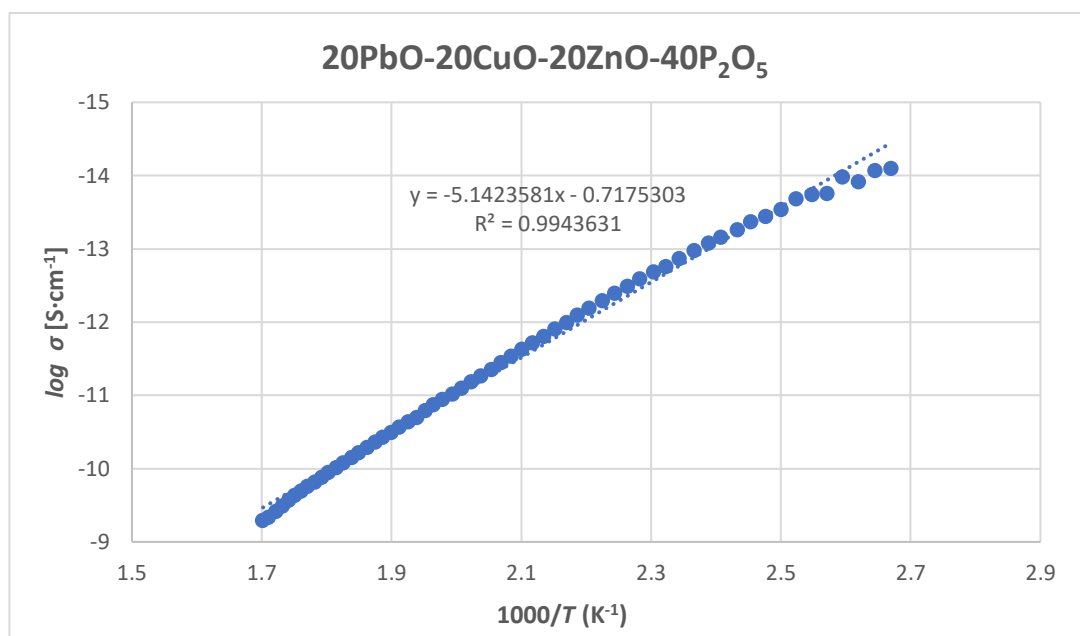
Teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti byly měřeny za účelem zjištění aktivačních energií E_a a předexponenciálních faktorů σ_0 připravených vzorků.

Podrobný popis měření a informace o parametrech jsou uvedeny v kap. 3.4.5. Na obrázku 23 je uvedena kompoziční závislost specifické stejnosměrné vodivosti pro teplotu 400 K.



Obrázek 23 Kompoziční závislost specifické stejnosměrné vodivosti pro teplotu 400 K.

Ukázka teplotní závislosti elektrické vodivosti pro vzorek 20PbO-20CuO-20ZnO-40P₂O₅ je uvedena na obrázku 24.



Obrázek 24 Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti vzorku 20 Cu.

Pro výpočet hodnoty aktivační energie byl použit vztah (3.3). Pomocí tohoto vztahu byly stanoveny hodnoty aktivační energie stejnosměrné el. vodivosti E_a , tak předexponenciálního faktoru σ_0 . Tyto hodnoty pro teplotní interval 100-300 °C jsou uvedeny v tabulce 5 a jejich kompoziční závislost je zobrazena na obrázku 25.

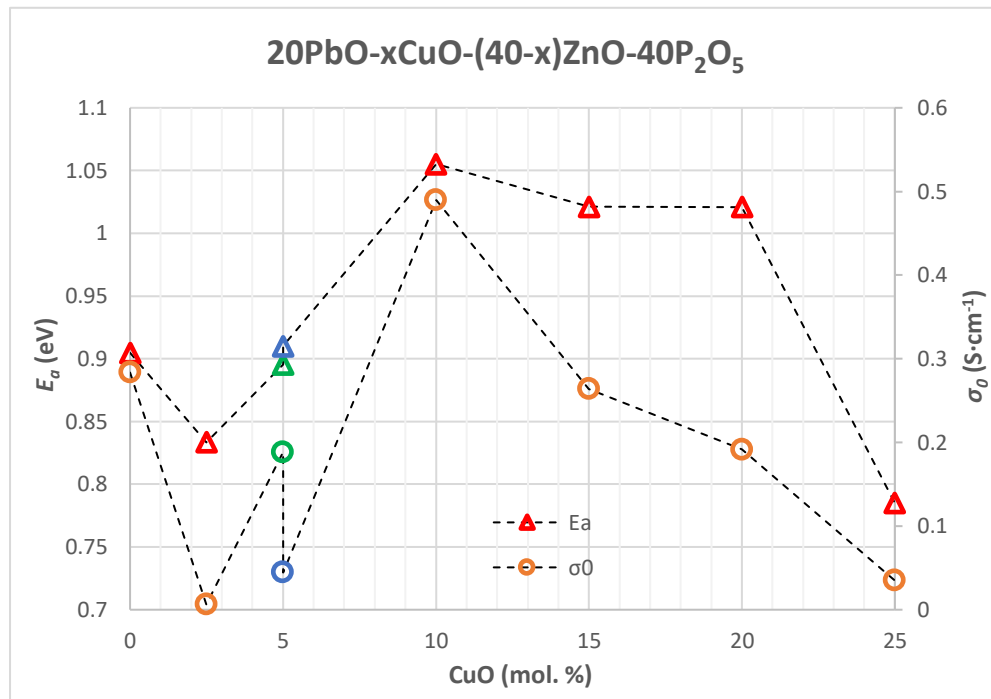
Tabulka 5 Hodnoty aktivační energie a předexponenciálního faktoru pro vybrané vzorky.

Vzorek	Chemické složení (mol. %)				E_a (eV)	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
	PbO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅		
0 Cu	20	0	40	40	0,90	0,28
2,5 Cu	20	2,5	37,5	40	0,83	0,01
5_m Cu	20	5	35	40	0,91	0,05
5_z Cu	20	5	35	40	0,90	0,19
10 Cu	20	10	30	40	1,06	0,49
15 Cu	20	15	25	40	1,02	0,26
20 Cu	20	20	20	40	1,02	0,19
25 Cu	20	25	14	40	0,78	0,04

Z obrázku 25 je patrné, že vliv CuO na stejnosměrnou elektrickou vodivost studovaných vzorků je nelineární. Trend závislosti E_a na molárním obsahu skel po prvním přidavku CuO (2,5 Cu) nepatrně klesá na hodnotu 0,83 eV. Dalším zvyšováním koncentrace do 10 mol. % CuO, E_a roste na své maximum při 1,06 eV. Od vzorku 10 Cu do vzorku 20 Cu se E_a téměř nemění, v této koncentrační oblasti má CuO nepatrný vliv na aktivační energii. Největší změna byla naměřena od vzorků 20 Cu do 25 Cu,

kde hodnota E_a klesla z 1,02 eV na 0,78 eV. Důvodem tohoto poklesu bude skelně-krytalický charakter vzorku 20PbO-25CuO-15ZnO-40P₂O₅.

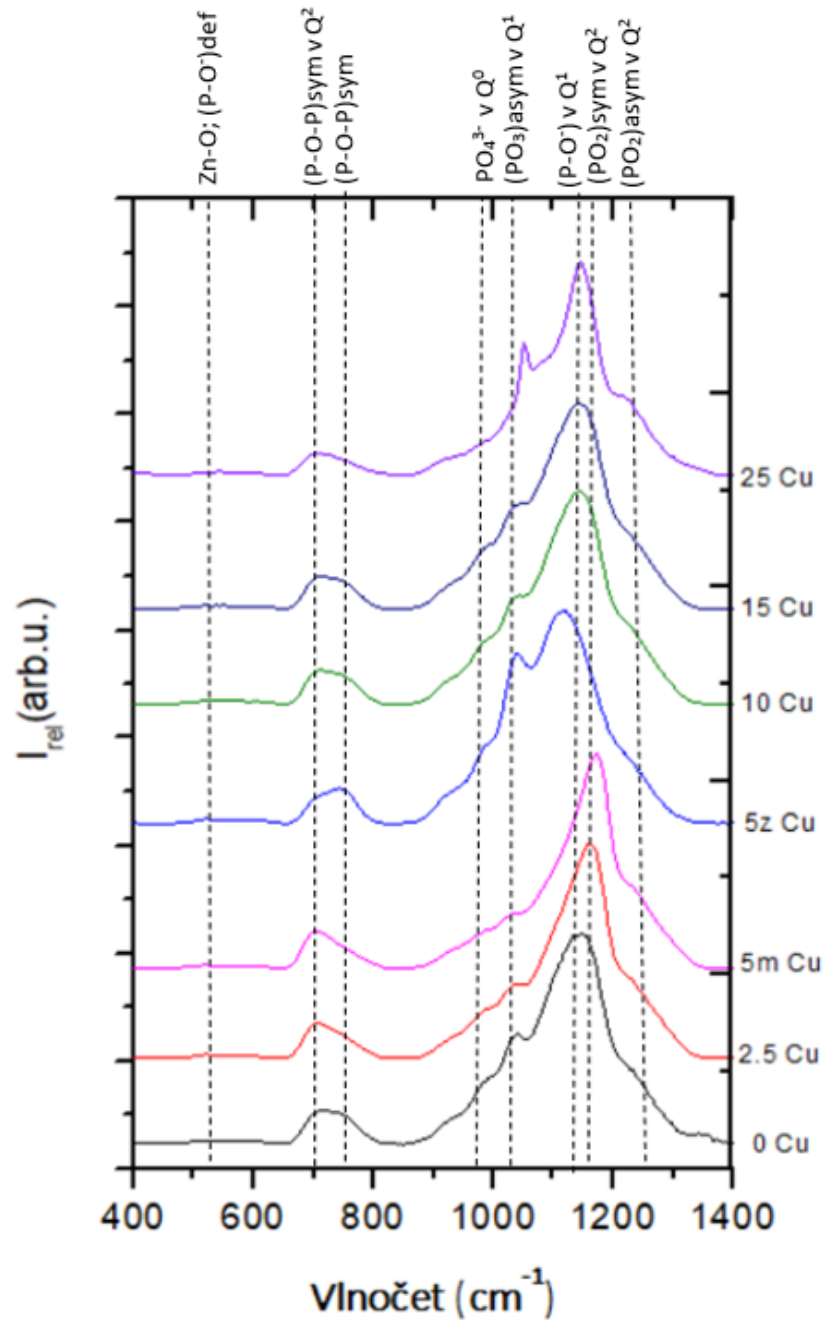
Předexponenciální faktor σ_0 vykazuje stejný trend jako aktivační energie v závislosti na obsahu CuO ve sklech. Opačný průběh kompoziční závislosti než aktivační energie E_a lze pozorovat u stejnosměrné elektrické vodivosti pro teplotu 400 K na obrázku 25.



Obrázek 25 Kompoziční závislost aktivační energie elektrické vodivosti studovaných vzorků.

4.6 Studium Ramanových spekter

Změny ve struktuře připravených skel byly studovány pomocí Ramanovy spektroskopie postupem popsaném v kap. 3.4.3. Ramanova spektra všech vzorků s výjimkou vzorku 20 Cu, který se nepodařilo změřit, jsou zobrazena na obrázku 26.



Obrázek 26 Ramanova spektra připravených vzorků.

Jak je uvedeno v teoretické části v kap. 2.7. fosfátová skla mají strukturu složenou z tetraedrů PO_4 , které jsou navzájem propojeny [42]. Pro skla s obsahem $P_2O_5=40$ mol. % je struktura tvořena dlouhými řetězci typu Q^2 . Tetraedry Q^2 jsou navzájem spojeny kyslíkovými můstky P-O-P.

Jak v infračervené, tak v Ramanově spektroskopii mají jednotlivé Q^n celky své charakteristické pásy. Vlnočty jednotlivých pásů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 Frekvence vibračních pásů a jejich přiřazení pro Ramanova spektra.

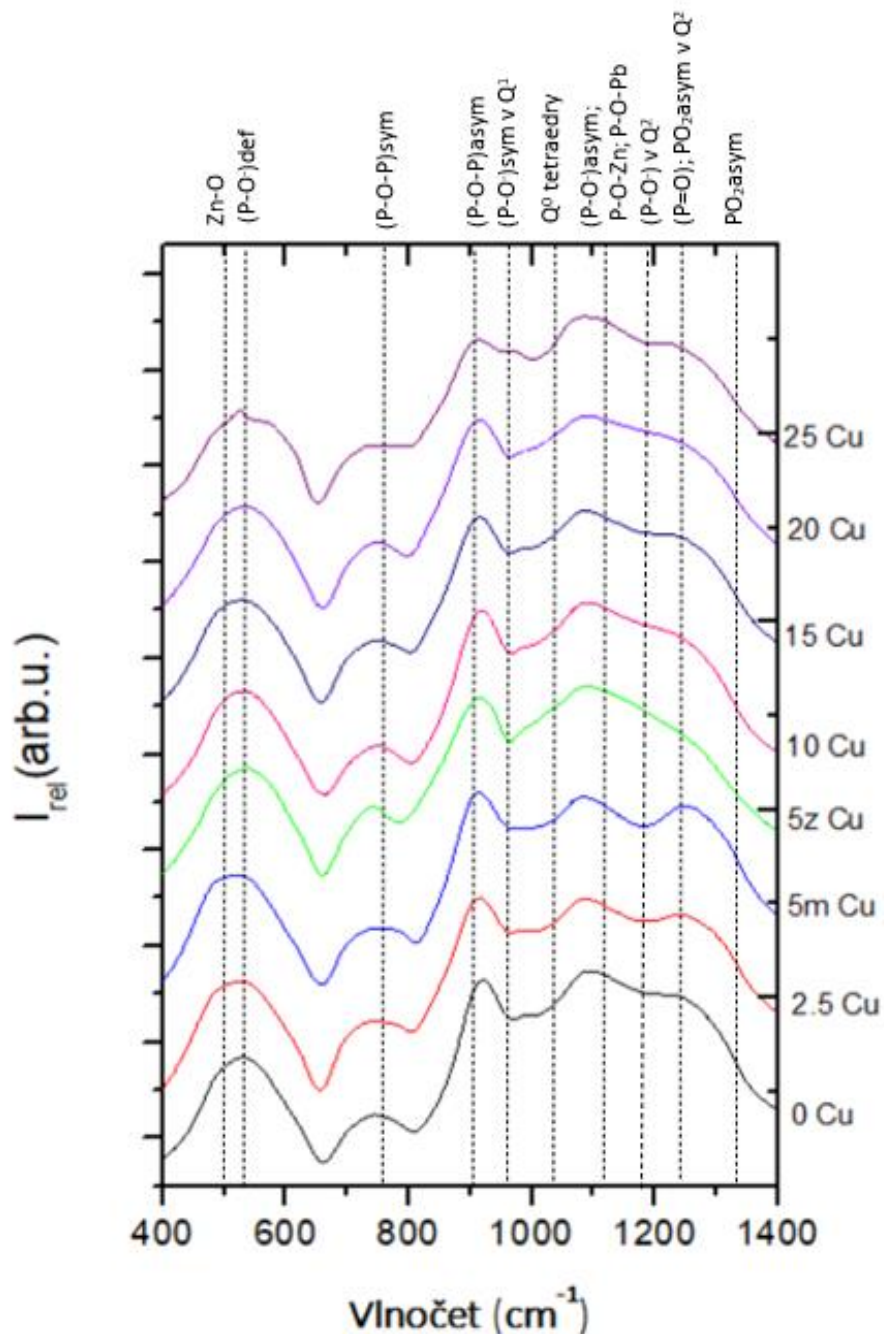
Frekvence (cm^{-1})	Přiřazení pásů [68]
~1230	(PO_2) asymetrické valenční vibrace v Q^2
~1150-1160	(PO_2) symetrické valenční vibrace v Q^2
~1140	$(P-O)^-$ valenční vibrace, Q^1 koncové celky
~1030-1040	(PO_3) asymetrické vibrace koncové skupiny v Q^1 , důkaz $(P_2O_7)^{4-}$
~950-970	PO_4^{3-} valenční vibrace v Q^0
~790	$(P-O-P)$ symetrické valenční vibrace v krátkých řetězcích
~690-710	$(P-O-P)$ symetrické valenční vibrace v Q^2
~400-600	deformační vibrace fosfátových polyedrů nebo Zn-O vibrace

Absorpční pásy v oblasti nízkých vlnočtů ($\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$) u fosfátových skel souvisejí s deformačními vibracemi vazeb nebo s vibracemi vazeb těžkých atomů s kyslíkem. V rozmezí vlnočtů $600-820 \text{ cm}^{-1}$ se nacházejí pásy náležícím symetrickým a asymetrickým vazbám můstkového kyslíku s fosforem. Pro vyšší vlnočty ($\nu \sim 900-1400 \text{ cm}^{-1}$) jsou absorpční pásy připisovány symetrickým a asymetrickým valenčním vibracím vazeb nemůstkový (terminální) kyslík s fosforem [69].

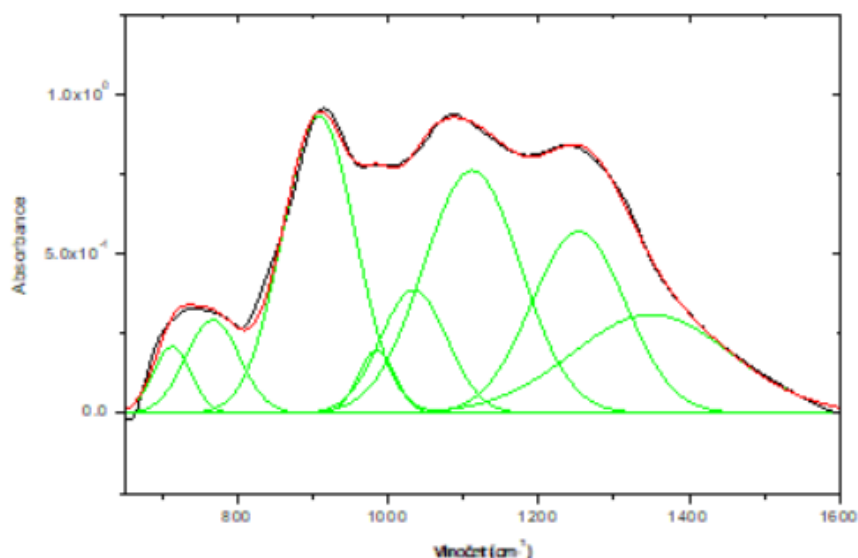
Z obrázku 26 je patrné, že změřená spektra vzorků jsou velmi podobná s výjimkou zeleného vzorku 5_2Cu a nehomogenního vzorku $25 Cu$. U vzorku $5_2 Cu$ lze usuzovat na vyšší koncentraci Q^1 jednotek oproti zbytku vzorků. Vzorek s nejvyšší koncentrací CuO ($25 Cu$) je nápadný „ostrým“ píkem při 1050 cm^{-1} , což může poukazovat na malou přítomnost krystalické fáze, pravděpodobně difosforečnanu. Co se týče kompoziční závislosti Ramanových spekter, prvním nahrazením oxidu zinečnatého 2,5 mol. % CuO dochází k mírnému posunu maxima nejintenzivnějšího píku z 1142 na 1162 cm^{-1} , což by mohlo znamenat mírné zvýšení koncentrace Q^2 jednotek. Dalším zvyšováním koncentrace CuO dochází k „rekonstrukci“ původního spektra pro vzorek $0 Cu$.

4.7 Infračervená spektra připravených vzorků

Na vylisovaných KBr tabletách jednotlivých vzorků byla změřena infračervená spektra v oblasti 400-4000 cm^{-1} . Parametry měření jsou uvedeny v kap. 3.4.4. Infračervená spektra všech vzorků jsou zobrazena na obrázku 27. Spektra jsou zobrazena v rozmezí 400-1400 cm^{-1} , jelikož při vyšších vlnočtech se žádné pásy neobjevily.



Obrázek 27 Infračervená spektra připravených vzorků.



Obrázek 28 Rozklad pásu v oblasti 650-1600 cm^{-1} pro vzorek 10 Cu.

Pro přesnější určení pásů byl proveden rozklad v oblasti vlnočtů 650-1600 cm^{-1} , kde se rozlišilo 8 pásů různé intenzity, které leží při vlnočtech: $\nu \sim 1355 \text{ cm}^{-1}$, 1251 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 760 cm^{-1} a 715 cm^{-1} , rozklad je uveden na obrázku 28. Rozložen byl i pík v oblasti vlnočtů 400–600 cm^{-1} , který byl rozdělen na dva píky o vlnočtech 530 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Celkem jsme tedy získali 10 pásů.

Zvyšováním koncentrace na CuO na úkor ZnO způsobuje zřetelnější změny pásů příslušejícím vibracím P=O u Q^2 jednotek a Q^0 jednotek. Změny obou jdou vždy proti sobě. První významná změna nastává u prvního přídavku CuO (2,5 Cu), kdy dochází k výraznému snížení Q^0 , respektive zvýšení Q^2 koncentrace jednotek. Následným zvyšováním koncentrace do 10 mol. % CuO dochází k opačnému trendu, téměř až na původní hodnoty vzorku 0 Cu, stejně jako v případě Ramanovy spektroskopie. Pozorujeme zde lokální extrémy koncentrací obou jednotek. Další zvyšování koncentrace CuO až ke 25 mol. % vede k růstu koncentrace Q^2 jednotek, respektive poklesu Q^0 jednotek mírně na hodnoty pro vzorek 2,5 Cu. To nám koresponduje s kompoziční závislostí KTR , kde vzorek 10 Cu vykazuje nejnižší hodnotu KTR , je tedy v rámci studované kompoziční řady nejvíce „zesítěný“, má tedy nejvyšší koncentraci Q^2 jednotek.

Modrý 5_m Cu a zelený 5_z Cu vzorek opět vystupují jako by měly nižší (modrý) respektive vyšší (zelený) koncentraci CuO.

Přiřazení jednotlivých pásů k určitým vibracím u fosfátových skle jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Frekvence vibračních pásů a jejich přiřazení pro infračervená spektra.

Frekvence (cm ⁻¹)	Přiřazení pásů
~500	Vibrace vazby Zn-O [64]
~530	(P-O ⁻) deformační vibrace [64]
~740	(P-O-P) symetrické vibrace můstkových kyslíků [65]
~890	(P-O-P) asymetrické vibrace můstkových kyslíků [66]
~970	(P-O ⁻) symetrické vibrace v Q ¹ jednotkách [64]
~1040	Vibrace Q ⁰ tetraedrů [64]
~1120	(P-O-Zn) a (P-O-Pb) můstky; (P-O ⁻) asymetrické vibrace Q ² jednotky [64]
~1190	(P-O ⁻) vibrace Q ² jednotek [64]
~1250	Vibrace P=O spojená s asymetrickými vibracemi (PO ₂) ve Q ² jednotkách [67]
~1385	(PO ₂) asymetrické vibrace P=O [64]

5. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo rozšířit informace o fosfátových sklech systému PbO-CuO-ZnO-P₂O₅. Předmětem studie byla příprava a měření jejich základních fyzikálně-chemických vlastností, studium termických vlastností a struktura byla zjišťována spektroskopickými metodami. Bylo připraveno 7 vzorků v kompoziční řadě 20PbO-xCuO-(40-x)ZnO-P₂O₅, kde $x = 0; 2,5; 5; 10; 15; 20$ a 25 mol. % CuO.

Vzorky byly připraveny tavením výchozích surovin definované čistoty v korundových kelímcích při teplotě cca 1000 °C s cílovou hmotností 20 g příslušného skla. Ze sedmi připravených vzorků bylo 6 homogenních a jeden částečně krystalický (20PbO-25CuO-15ZnO-40P₂O₅). Vzorek skla bez obsahu CuO byl čirý a s postupným zvyšováním obsahu CuO se barva skel měnila přes modrou až do tmavě zelené barvy.

Závislost hustoty vzorků na obsahu CuO celkové vzrůstá (výjimka sklo s obsahem 2,5 mol. % CuO) v intervalu hodnot z 4,13 na 4,27 g·cm⁻³. Celkový vzrůst souvisí s vyšší hustotou oxidu měďnatého v porovnání se ZnO. Závislost měrného objemu na obsahu CuO má zcela opačný trend a hodnoty V_m se pohybují v rozmezí 32,45-31,26 mol·cm⁻³. Pokles je způsoben nižším molárním objemem CuO oproti ZnO.

Pomocí termomechanické analýzy byla stanovena teplota skelného přechodu ($T_g \sim 357-386$ °C), deformační teplota měknutí ($T_d \sim 393-425$ °C) a koeficient teplotní roztažnosti ($KTR \sim 9,1-10,6$ ppm/°C). Kompoziční trendy T_g , T_d a KTR naznačují, že dochází s postupným zvyšováním koncentrace CuO k pevnějšímu zesítní struktury skla.

Na tenkých vzorcích byla stanovena optická šířka zakázaného pásu v intervalu hodnot $E_g^{02} \sim 3,89-2,39$ eV. Kompoziční trend závislosti E_g^{02} na obsahu CuO ve skle naznačuje změnu chování oxidu měďnatého v rozmezí koncentrací 5-15 mol. % CuO. Tento závěr koresponduje s výsledky termomechanické analýzy a měrného objemu, kde se trendy závislostí mění při 10 mol. % CuO.

Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti byla měřena pomocí volt-ampérové charakteristiky. Získané hodnoty aktivační energie se pohybují v rozmezí $E_a \sim 0,78-1,06$ eV. Kompoziční trend je nelineární s maximem při koncentraci 10 mol. % CuO.

Struktura byla zkoumána pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie. Z infračervené a Ramanovy spektroskopie je patrné, že vzorek s koncentrací 10 mol. % CuO obsahuje nejvíce Q² jednotek na úkor Q⁰ celků. To nám potvrzují i výsledky KTR , kde vzorek se stejným složením vykazoval minimum, tedy nejvyšší zesítní.

6. Použitá literatura

- [1] KOPECKÝ, L.: *Charakteristiky skla* [online]. 29.6.2003.
Dostupné z: <https://free-energy.webpark.cz/sobolev/float-glass/druhy.html>.
- [2] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK V., VOJTĚCH D.: *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. ISBN 80-7080-568-4
- [3] FANDERLÍK, M.: *Struktura skel: Pom. kn. pro stř. prům. šk. sklářské*. Vyd. 1. Praha, 1971.
- [4] FUMAR, M.: *Chemie pevných látek*. Pardubice: VŠCHT, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [5] JIRÁSEK, J., VAVRO, M.: *Sklo* [online]. VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta.
Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>
- [6] BOUŠKA, V. et al.: *Přírodní skla*. Praha: Academia, 1987, 264 s.
- [7] VOLF, M.B.: *Chemie skla*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1978
- [8] FRANK, H.: *Fyzika a technika polovodičů*. Praha : SNTL, 1990
- [9] MUDRUŇKOVÁ, A.: *Elektrotechnické materiály I. Impresum* [online]. VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křižíka, 2016 [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/03.html>
- [10] HLAVÁČ, J.“ *Základy technologie silikátů*. Vyd. 1. Praha, 1981
- [11] PETRÁŠOVÁ, H. a kol.: *Technologie skla pro 3. ročník SP3 sklářských*, SNTL Praha 1984
- [12] ŠULCOVÁ, P., BENEŠ, L.: *Experimentální metody v anorganické technologii*, Univerzita Pardubice, Pardubice 2002
- [13] Thermal Properties. *Precision micro-optics* [online]. [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: http://www.pmooptics.com/glass_thermal_property.html
- [14] VOLF, M. B.: *Tepelné vlastnosti skel: Pom. Kn. Pro stř. prům. šk. sklářské*. 1. vyd. Praha 1968
- [15] FUKA, J., HAVELKA, B.: *Optika a atomová fyzika – I. Optika*. 1. vyd. Praha, 1961
- [16] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J.: *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky. Část 4*. 1. vyd. Brno, 1975
- [17] *Srimathumitha* [online]. 2018 [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: <https://cs.srimathumitha.com/obrazovanie/84506-yavlenie-prelomleniya-sveta-eto-zakon-prelomleniya-sveta.html>
- [18] KEPRT, E.: *Základy technologie optické výroby. Část 1*. 1. vyd. Praha, 1964

- [19] Měření indexu lomu. *ELUC* [online]. [cit. 2021-6-27]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2530>
- [20] FELTZ, A.: Amorphous inorganic materials and glasses, VCH Weinheim, 1993
- [21] MOTT, N.F., DAVIS, E.A.: Elektronové procesy v nekystalických látkách. Praha, 1974
- [22] TAUC, J.: Amorphous and liquid semiconductors, New York, Plenum, 1974
- [23] ELLIOTT, S.R.: Physics of amorphous materials, Longman scientific and technical, UK, 1990
- [24] MOTT, N. F., DAVIS, E. A.: *Elektronové procesy v nekystalických látkách*. Praha JČMF, 1974.
- [25] REDFIELD, D.: Phys. Rev., 130. (1963). 914.
- [26] SAMEC, Z.: Elektrochemie. Nakladatelství Karolium, Praha, 1999
- [27] MENTLÍK, V.: Dielektrické prvky a systémy. Vyd. 1. Praha, 2006. ISBN 80-7300-186-6
- [28] FELTZ, A.: Amorphous inorganic materials and glasses, p. 307. VCH Weinheim, 1993
- [29] INGRAM, M.D, ROBERTSON, A. H. J.: Solid state ionics, 94, p. 49. 1997
- [30] BYCHKOV, E.: Semiconducting chalcogenide glass III, ed. Fairman, R., Ushkov, B., Elsevier, Hardbound, p. 103. 2004
- [31] FELTZ, A.: Structure and electrical properties, p. 199. 1990
- [32] LIEBIG, E.C.: USP 2, 075, 446-1937
- [33] ABOU-ZEID, Y.M.: The Effect of Copper Oxide on The Structural and Some Physical Properties of Li₂B₄O₇ Containing pb₃O₄ Glasses, Middle East Journal of Applied Sciences 2(1): 1-7, 2012 ISSN 2077-4605
- [34] HOPPE, A., MESZAROS, R., STAHLI, C., ROMEIS, S., SCHMIDT, J., PEUKERT, W., MARELLI, B., NAZHAT, S.N., WONDRACZEK, L., LAO, J.: In vitro reactivity of Cu doped 45S5 Bioglass® derived scaffolds for bone tissue engineering, J. Mater. Chem. B 1 (41) (2013) 5659–5674.
- [35] WU, C., ZHOU, Y., XU, M., HAN, P., CHEN, L., CHANG, J., XIAO, Y.: Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity, Biomaterials 34 (2) (2013) 422–433
- [36] FUNABIKI, F., MATSUIISHI, S., HOSONO, H.: Ligand field modification around Cu²⁺ ions in sodium borate glass by codoping, J. Phys. Chem. A 115 (20) (2011) 5081–5088.

- [37] SULOWSKA, J., WACLAWSKA, I., SZUMERA, M.: Effect of copper addition on glass transition of silicate–phosphate glasses
- [38] BOBKOVA N.M., ARTEM´EVA, S.A., TRUSOVA, E.E.: Behavior of copper oxide in silicoborate glazed glasses. *Coat Enamles Glass Ceram.* 2007;64(7–8):264–6.
- [39] KRZYWY, E.: Fertilization of soils and plants. Szczecin: University of Agriculture; 2000 [Polish].
- [40] VAN WAZER, J.: Phosphorus and its Compounds, vol. 1. Interscience, New York, 1958
- [41] WESTMAN, A.E.R.: Modern aspects of the vitreous state, ed. Mackenzie, J.D., Butterworths, London, 1960.
- [42] VARSHNEYA, A.K.: Fundamentals of inorganic glasses, 2nd edition, Society of Glass Technology, Sheffield, 2013
- [43] *Lookchem* [online]. [cit. 2021-6-27]. Dostupné z:
<https://weiyuanchems.lookchem.com/products/CasNo-16752-60-6-Phosphorus-pentoxide-11956475.html>
- [44] BROW, R.K.: Review: the structure of a simple phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 1-28.
- [45] BROW, R.K.: *J. Non-Cryst. Solids* 1 (2000) 263.
- [46] REIS, S.T., KARABULUT, M., DAY, D.E.: *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 150.
- [47] ZHANG, B., CHEN, Q., SONG, L., LI, H.P., HOU, F.Z., ZHANG, J.C.: *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1948.
- [48] KOUDELKA, L., MOŠNER, P., ROSSLEROVÁ, I.: Fosfátová skla: Struktura-vlastnosti-aplikace, *Sklář a keramik* 63, 2013 155-160.
- [49] SWAMY, B.J.R.S., SANYAL, B., VIJAY, R., RAMESH BABU, P., KRISHNA RAO, D., VEERAIHAH, N.: Influence of copper ions on thermo luminescence characteristics of $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3707-3713.
- [50] SHIH, P.Y., CHIN, T.S.: Preparation of lead-free phosphate glasses with low T_g and excellent chemical durability, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1811–1813
- [51] ASHUTOSH, G., RAMAN RAJAGOPAL, R., FERREIRA JOSÉ, M.F.: Influence of strontium on structure, sintering and biodegradation behaviour of $\text{CaO-MgO-SrO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ glasses, *Acta Biomater.* 7 (2011) 4071-4080.

- [52] VIJAYA KUMARI, CH., SOBHANACHALM, P., JAYASANKAR, C.K., VEERAI AH, N., RAVI KUMAR, V.: Bioactive properties of CuO doped CaF₂-CaO-B₂O₃-P₂O₅-MO(M=B, Sr, Zn, Mg) glasses. *Ceram. Int.* 43 (2017) 4335-4343.
- [53] CHAHINE, A., ET-TABIROU, M., ELBENAISSE, M., HADDAD, M., PASCAL, J.L.: Effect of CuO on structure and properties of (50-x/2) Na₂O-xCuO-(50-x/2) P₂O₅ glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 84 (2004) 341-347.
- [54] TALIB, Z.A., DAUD, W.M., TARMIZI, E.Z.M., SIDEK, H.A.A., YUNUS, W.M.M.: Optical absorption spectrum of Cu₂O-CaO-P₂O₅ glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1969-1973.
- [55] FOROUNTAN, F., MCGUIRE, J., GUSTA, P., NIKOLOU, A., KYFFIN, B.A., KELLY, N.L., HANNA, J.V., GUTIERREZ-MERINO, J., KNOWLES, J.C., YI BAEK, S., VELLIUO, E., CARTA, D.: Antibacterial Copper-Doped Calcium Phosphate Glasses for Bone Tissue, *ACS Biomater. Sci. Eng* 5(2019) 6054–6062.
- [56] ČERNOŠEK, Z., BRÁZDOVÁ, S., HOLUBOVÁ, J.: Binding possibilities of calcium, zinc and copper in metaphosphate glasses – a more detailed study. *Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice*, 2020
- [57] Gap States in Amorphous Silicon: Mobility Gap and Optical Gap. *Everything about Solar Energy*. 2017
- [58] LIU, H. S., SHIH, P. Y., CHIN, T. S.: *Phys. Chem. Glasses* 37, 227 (1996).
- [59] LIU, H. S., CHIN, T.S., YUNG, S. W.: *Mater. Chem. Phys.* 50, 1 (1997).
- [60] SAOUT, G. L., FAYON, F., BESSADA, C., SIMON, P., BLION, A., VAILLS, Y.: *J. Non-Cryst. Solids* 293/295, 657 (2001).
- [61] SCHWARZ, J., TICHÁ, H., TICHÝ, L., MERTENS, R.: Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses I. Infrared and raman spektra. *University of Pardubice*, 2004
- [62] BROW, R. K.: *J. Non-Cryst. Solids* 263-264, 1 (2001); *ibid* 191, 45 (1995).
- [63] SCHWARZ, J., TICHÁ, H., TICHÝ, L., MERTENS, R.: Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses II. Refractive index and optical properties, *University of Pardubice*, 2004
- [64] SCHWARZ, J., TICHÁ, H., TICHÝ, L., MERTENS, R.: *J. Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 6, No. 3.* (2004), 737–746.
- [65] LI, X., LU, A., YANG, H.: Structure of ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses probed by Raman and IR spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids* 389 (2014) 21-27

- [66] HRAIECH, S., FERID, M., GUYOT, Y., BOULON, G.: Structural and optical studies of Yb³⁺, Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glasses, *J. Rare Earths* 31 (7) 2013, 685-693
- [67] FAROUK, M., SAMIR, a., EL OKR, M.: Effect of alkaline earth modifier on the optical and structural properties of Cu²⁺ doped phosphate glasses as a bandpass filter, *Phys. B Condens. Matter* 530 (2017) 43-48
- [68] MEYER, K., BARZ, A., STACHEL, D.: *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 71.
- [69] LIU, H.S., CHIN, T.S.: *Phys. Chem. Glasses.* 38(3) (1997) 123

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Skla systému PbO-CuO-ZnO-P ₂ O ₅
Autor práce	Bc. Kristýna Marklová
Obor	Materiálové inženýrství
Rok obhajoby	2021
Vedoucí práce	Ing. Jiří Schwarz, Ph. D.
Anotace	Byla připravena skla systému 20PbO-xCuO-(40-x)ZnO-40P ₂ O ₅ (x = 0; 2.5; 5; 10; 15, 20; 25 mol. %). Vzorky připravených materiálů byly charakterizovány pomocí hustoty, teploty skelné transformace, deformační teploty měknutí, koeficientem teplotní roztažnosti, optickou propustností a měřením teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti. Struktura látek byla studována pomocí Ramanovy a infračervené spektroskopie.
Klíčová slova	Fosfátová skla Měď ve fosfátových sklech Optická propustnost Optická šířka zakázaného pásu Stejnoseměrná elektrická vodivost Termomechanická analýza Infračervená spektroskopie Ramanova spektroskopie