

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Adéla Vanická

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Fotoindukované jevy v TeO_2 sklech s obsahem Cu^{2+} iontů: tvorba mikro-čoček a
-kráterů přímým laserovým zápisem

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Adéla Vanická**
Osobní číslo: **C22086**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Fotoindukované jevy v TeO_2 sklech s obsahem Cu^{2+} iontů:
tvorba mikro-čoček a -kráterů přímým laserovým zápisem**
Téma práce anglicky: **Photoinduced phenomena in TeO_2 glasses containing Cu^{2+} ions: for-
mation of micro-lenses and -craters by direct laser writing**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma fotoindukované jevy v oxidových sklech.
2. Syntetizujte sadu skel $\text{CuO-TeO}_2\text{-ZnO}$, připravte jejich povrch v optické kvalitě a charakterizujte tato skla pomocí dostupných technik.
3. Pomocí vhodných laserů zapište do skel mikro-čočky a mikro-krátery a analyzujte vzniklé útvary s ohledem na chemické složení, intenzitu a vlnovou délku použitého laseru.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Fotoindukované jevy v TeO₂ sklech s obsahem Cu²⁺ iontů: tvorba mikro-čoček a -kráterů přímým laserovým zápisem, jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2025

Adéla Vanická

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost, které mi byly během zpracování této bakalářské práce oporou. Mé poděkování dále patří Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D. a Ing. Janu Smolíkovi, Ph.D. za jejich pomoc při syntéze vzorků a jejich měření.

Chtěla bych také poděkovat Grantové agentuře České republiky za finanční podporu v rámci projektu 25-15635S: Fotoindukované jevy ve sklech propustných pro infračervené záření.

Také děkuji své rodině a přátelům za trvalou podporu během studia a za jejich trpělivost a povzbuzení v náročnějších obdobích.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací tellurátových skel se složením $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$, kde x nabývá hodnot 0; 0,25; 0,5; 1; 2 a 4 mol. %, přičemž hlavním cílem bylo využití vlivu přídavku CuO na strukturální, fyzikální a optické vlastnosti těchto materiálů a posouzení jejich vhodnosti pro aplikace v oblasti laserového zápisu různými vlnovými délkami.

V rámci experimentální části byly připravené vzorky analyzovány metodami SEM-EDX a XRF za účelem stanovení jejich prvkového složení. Byla stanovena objemová hustota, termomechanické parametry (včetně teploty skelného přechodu, měknutí a teplotních roztažností pod a nad teplotou skelného přechodu), dále optické vlastnosti pomocí UV-Vis a infračervené spektroskopie.

Pozornost byla věnována absorpčním vlastnostem skel v závislosti na koncentraci CuO a jejich interakci s laserovým zářením o různých vlnových délkách. Byly určeny extinkční koeficienty a penetrační hloubky. Expozice vzorků lasery ukázaly, že zatímco vlnové délky 785 nm a 1064 nm vykazují klasický termální mechanismus zápisu, laser o vlnové délce 455 nm se projevuje odlišným mechanismem, pravděpodobně souvisejícím s možnou tvorbou dimerů $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$.

Výsledky ukazují, že přídavek CuO významně ovlivňuje absorpční schopnosti a barevnost skel, přičemž jejich termomechanické a strukturální vlastnosti zůstávají víceméně zachovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotoindukované jevy, tellurátová skla, Cu^{2+} ionty, laserový zápis, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-CuO}$.

TITLE

Photoinduced phenomena in TeO₂ glasses containing Cu²⁺ ions: formation of micro-lenses and -craters by direct laser writing

ANNOTATION

This bachelor's thesis focuses on the preparation and characterization of tellurite glasses with the composition 80TeO₂-(20-x)ZnO-xCuO, where x takes the values 0; 0,25; 0,5; 1; 2; and 4 mol. %. The main objective was to evaluate the influence of CuO addition on the structural, physical, and optical properties of these materials and to assess their suitability for applications in direct laser writing using different wavelengths.

In the experimental part, the prepared samples were analyzed using SEM-EDX and XRF methods to determine their elemental composition. Bulk density and thermomechanical parameters were measured (including glass transition temperature, softening point, and thermal expansion coefficients below and above the glass transition temperature), as well as optical properties using UV-Vis and infrared spectroscopy.

Attention was given to the absorption properties of the glasses depending on the CuO concentration and their interaction with laser radiation of various wavelengths. Extinction coefficients and penetration depths were determined. Laser exposure experiments showed that while wavelengths of 785 nm and 1064 nm exhibit a classical thermal writing mechanism, the laser with a wavelength of 455 nm demonstrates a different mechanism, likely related to the possible formation of Cu²⁺-O-Cu²⁺ dimers.

The results indicate that the addition of CuO significantly affects the absorption capability and coloration of the glasses, while their thermomechanical and structural properties remain largely preserved.

KEYWORDS

Photoinduced phenomena, tellurite glasses, Cu²⁺ ions, direct laser writing, TeO₂-ZnO-CuO.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Historický kontext barvení skla	14
1.2 Měď a její elektronová struktura.....	15
1.3 Formy mědi ve skle.....	15
1.4 Barevná centra	16
1.4.1 Selektivní absorpce – elektronové přechody	16
1.5 Absorpční spektra	17
1.5.1 Spektrální charakteristika Cu^{2+} iontů	17
1.5.2 Spektrální charakteristika Cu^+ iontů	18
1.5.3 Spektrální charakteristika kovové mědi (Cu^0)	19
1.6 Vliv koncentrace mědi a tepelné historie na spektrum.....	19
1.7 Fyzikální vlastnosti	20
1.8 Fotoindukované jevy – experimenty a pozorování.....	20
1.8.1 Fotoindukované jevy.....	20
1.9 Tellurátová skla.....	25
1.9.1 Struktura a vlastnosti tellurátových skel	25
1.9.2 ZnO jako modifikující oxid	26
1.10 Cíl práce.....	26
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1 Syntéza studovaných skel	27
2.2 Příprava optických vzorků	28
2.3 Expozice skel laserem – přímý laserový zápis	28
2.4 Metody použité k charakterizaci skel a vzniklých mikro-útvárů.....	30
2.4.1 Objemová hustota skla.....	30

2.4.2	Rentgenová fluorescence (XRF).....	30
2.4.3	Termomechanická analýza (TMA).....	30
2.4.4	UV-Vis spektroskopie.....	30
2.4.5	IČ spektroskopie	31
2.4.6	Digitální holografický mikroskop (DHM).....	31
2.4.7	Skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDX)	31
2.4.8	Digitální mikroskop Keyence	31
2.4.9	Optický mikroskop (OM)	31
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
3.1	Charakterizace připravených skel	32
3.1.1	Ověření prvkového složení vzorků	32
3.1.2	Objemová hustota skla	33
3.1.3	Termomechanické vlastnosti	34
3.1.4	UV-Vis spektroskopie.....	36
3.1.4.1	Zkoumání vlivu ligandového pole Cu^{2+} komplexů: porovnání barevnosti ve skle a ve vodném prostředí	37
3.1.4.2	Penetrační hloubky laserů	38
3.1.5	IČ spektroskopie	40
3.1.6	Hrúbost povrchu po leštění	41
3.2	Přímý zápis laserem	41
3.2.1	Prahová intenzita a teoretický průměr paprsku.....	44
3.2.2	Chemické složení po expozici laserem	48
4	ZÁVĚR	49

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

DHM	Digitální holografický mikroskop
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů
EPR	Elektronová paramagnetická rezonance
IR	Infračervená část elektromagnetického spektra
OM	Optický mikroskop
SEM-EDX	Skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzní spektroskopií
UV	Ultrafialová část elektromagnetického spektra
Vis	Viditelná část elektromagnetického spektra
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie
α [ppm/°C]	Koeficient teplotní roztažnosti
cps	Counts per second (počty za sekundu)
D ² [μm ²]	Čtverec průměru
e	Eulerovo číslo $\approx 2,72$
ε [1/cm·M]	Extinkční koeficient
δ_p [μm]	Penetrační hloubka
I _n	Index polymerace
m [g]	Hmotnost
MAC [cm ² /g]	Hmotnostní absorpční koeficient
μ [1/cm]	Koeficient lineárního útlumu
NP-Cu ⁰	Nanočástice mědi
ρ [g/cm ³]	Hustota
RMS [nm]	Root Mean Square (střední kvadratická odchylka)
SE [nm]	Standard Error (směrodatná chyba průměru)

T_g [°C]	Teplota skelného přechodu
T_s [°C]	Teplota měknutí
λ [nm]	Vlnová délka
λ_{emis} [nm]	Vlnová délka emisního maxima
λ_{exc} [nm]	Vlnová délka excitačního maxima

ÚVOD

Technologie dopování skelné matrice různými chemickými prvky a ionty má bohatou historii a široké spektrum využití. Jednou z nejvýznamnějších a nejdéle využívaných metod úpravy optických vlastností skla je jeho barvení pomocí iontů přechodných kovů. Mezi nimi zaujímá měď výjimečné postavení díky schopnosti existovat v různých oxidačních stavech, které ve skle vytvářejí barevná centra s odstíny od modré přes zelenou až po červenou v závislosti na jejím oxidačním stavu.

V posledních letech se pozornost výzkumu stále více zaměřuje na tellurátová skla, která představují perspektivní materiál pro optické a fotonické aplikace. Jejich hlavní výhodou je propustnost v infračervené oblasti, což je činí vhodnými pro využití v optoelektronice, senzorech, laserových systémech nebo fotovoltaice. Zároveň umožňují dopování ionty přechodných kovů, jako je právě měď, čímž lze dále rozšířit jejich vlastnosti.

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací tellurátových skel dopovaných oxidem měďnatým a zkoumá, jak obsah Cu^{2+} iontů ovlivňuje jejich strukturu, fyzikální a optické vlastnosti. Cílem je také posoudit vhodnost těchto skel pro aplikace v oblasti přímého laserového zápisu různými vlnovými délkami.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Historický kontext barvení skla

Materiály vyrobené inkorporací různých chemických prvků a iontů do skelné matrice byly produkovány celá staletí. Tato technologie byla historicky využívána především pro modifikaci optických vlastností skel, zejména za účelem jejich zbarvení (viz ukázka na obrázku 1). Prvky kovů a jejich ionty užitě k dopování skel způsobí vznik barevných center, a tím zbarvení v jinak bezbarvé skelné matrici [1][2].

Barvení skla pomocí mědi, která vytváří ve skelné matrici modré, modrozelené, případně i červené odstíny (Hematinon, měďný rubín), bylo známé již středověkým sklářům. Předpokládá se, že tuto techniku používali již Babyloňané a Egypťané. Barvení mědi a jejími sloučeninami bylo poté v menší míře používáno i po celý středověk. K barvení skla se využívaly zejména měděné strusky, okuje, měděnky ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), uhličitan měďnatý (CuCO_3), známý také jako Bergrün, nebo minerál malachit. Později se začal používat hydratovaný síran měďnatý ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a dnes je nejběžněji používán černý oxid měďnatý s obsahem minimálně 98 % CuO [3].



Obrázek 1 Sodnovápenatá skla barvená prvky nebo jejich směsí v různých oxidačních stavech [4]

1.2 Měď a její elektronová struktura

Atomy mědi mají 29 elektronů a valenční sféru s elektronovou konfigurací $4s^1 3d^{10}$ [5]. Osmnáctičlennou skupinou elektronů a zaplněným $3d^{10}$ orbitalem se měď řadí mezi prvky B skupiny. Stabilní oxidační stavy iontů jsou +I a +II, kde Cu^+ vzniká odtržením elektronu z orbitalu $4s^1$. d-orbital však není zcela stabilizován. Jeden d-elektron se tedy může účastnit chemické vazby, a tím vzniká další oxidační stupeň +II, který je dokonce u mědi stabilnější. Ionty Cu^+ se velmi snadno oxidují (například vzdušným kyslíkem za pokojové teploty) na Cu^{2+} . Právě tato nestabilita d-orbitalu řadí měď mezi přechodné kovy [6].

Kromě těchto dvou hlavních oxidačních stavů jsou u mědi možná oxidační čísla -II [7], -I [8], +III a +IV [9].

1.3 Formy mědi ve skle

Měď se ve skle může vyskytovat ve dvou základních formách – buď jako ionty, nebo jako kovové částice.

Iontová forma ve skle zahrnuje díky vysokým teplotám při tavení skla pouze nejstabilnější oxidační stupně: +I a +II. Tyto formy se často vyskytují současně a jejich poměr závisí na podmínkách tavení, složení skla a jeho tepelné historii [6], [10]. Cu^+ je bezbarvý, ale jako jediný ion mědi ve skle vykazuje fluorescenci při UV osvětlení, díky čemuž ho lze ve skle detekovat. Naopak Cu^{2+} barví sklo do modra až zelena – výsledný odstín závisí na základním složení skla a na geometrickém uspořádání okolí iontů [6].

Kromě iontové formy může měď ve skle existovat také jako koloidní nanočástice nebo větší kovové částice. Ty vznikají zejména při redukčních podmínkách, kdy dochází k postupné přeměně $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$. Po úplném vymizení Cu^{2+} může ve skle vzniknout rovnováha vedoucí až ke vzniku kovové mědi, která dává sklu červené zabarvení (měděný rubín). Celkový vzhled takto zbarveného skla závisí na koncentraci mědi, na velikosti, tvaru a rozložení vzniklých kovových částic [6].

Tyto různé formy mědi a jejich přeměny výrazně ovlivňují výsledné optické vlastnosti skla. Dochází například ke změnám v barvě při zahřívání, a to i reverzibilně, či k barevným rozdílům mezi krystalickými a skelnými formami stejných sloučenin (např. $CuO \cdot B_2O_3$ je v krystalické formě modrý, ve skelné zelený) [6].

Charakterizace rozpuštěných atomů a iontů kovu ve skelné matici je obtížná a využívá se k ní řada technik jako UV-Vis spektroskopie, Ramanova spektroskopie, EXAFS, XPS, EPR či EBSD. Stabilizace daného oxidačního stavu, jeho koordinační geometrie a její určování ve skle se stala výzvou v důsledku širokému spektru na atomární úrovni odlišných míst typických pro amorfni materiály [10].

1.4 Barevná centra

Typickým rysem sloučenin přechodných kovů (d-kovů), které nemají elektronovou konfiguraci d^0 ani d^{10} , je jejich barevnost [11]. Tato barevnost je důsledkem selektivní absorpce části spektra ve viditelné oblasti, jež je způsobena elektronovými přechody mezi částečně zaplněnými d-orbitaly. Přechody těchto elektronů jsou spojeny s rozdíly energií porovnatelnými s energií fotonů v oblasti viditelného spektra, což je následně činí opticky barevnými [12]. Barevná centra, která jsou v průhledných materiálech rozdispergována jako bodové defekty nebo jejich shluky, hrají v procesu zachycení fotonů viditelného záření významnou roli.

Ionty přechodných kovů nebo lanthanoidů, které indukují barvu v jinak bezbarvé matici, se tak často označují právě jako barevná centra [2].

1.4.1 Selektivní absorpce – elektronové přechody

Selektivní absorpce části spektra, která způsobuje zbarvení skel a dalších materiálů, je způsobena elektronovými přechody ve viditelné části spektra. Tyto přechody mohou probíhat buď mezi různě nabitými ionty (tzv. charge transfer), nebo v rámci elektronového obalu jednoho atomu.

Aby k této absorpci mohlo dojít, musí být energetické rozdíly mezi základním a excitovaným stavem v rozsahu viditelného světla, a zároveň musí být přítomny elektrony a volné hladiny, mezi nimiž může ke skoku dojít. Pokud jsou d-orbitaly prázdné (např. u Ti^{4+} : d^0) nebo plně obsazené (např. u Cu^+ : d^{10}), elektronové přechody ve viditelné oblasti spektra, a tím ani barevný efekt, nenastanou.

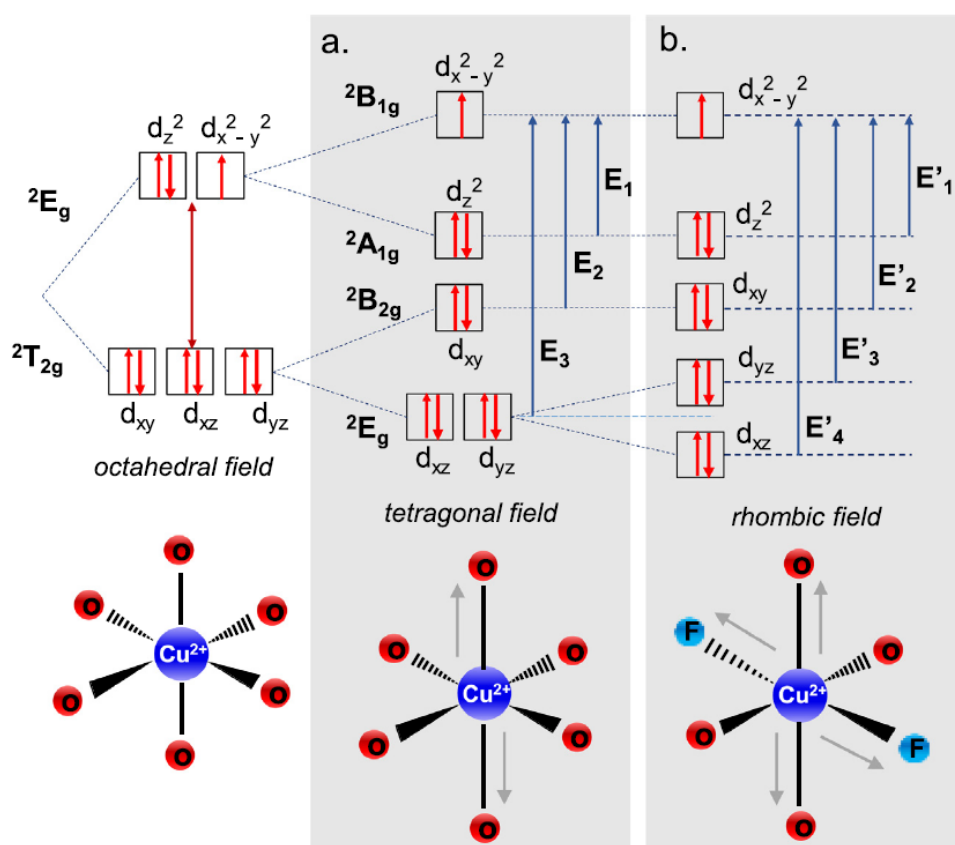
Nejčastějšími zdroji barev jsou d–d přechody přechodných kovů, zatímco f–f a f–d přechody jsou typické pro kovy vzácných zemin. s–p přechody některých iontů (např. Bi^{3+} , Pb^{2+} , Tl^+) se sice ve skle také vyskytují, ale jejich efekt se uplatňuje především v UV oblasti a nemá výrazný vliv na barvu [12].

1.5 Absorpční spektra

Různé formy mědi ve skle vykazují specifické optické projevy v absorpčních i Ramanových spektrech. Tyto spektrální vlastnosti umožňují detailní analýzu chemických forem mědi a jejího okolního prostředí ve skelné matici.

1.5.1 Spektrální charakteristika Cu^{2+} iontů

Ionty Cu^{2+} (s elektronovou konfigurací $3d^9$) vykazují charakteristický široký absorpční pás v oblasti $\sim 500\text{--}2000$ nm (viz obrázek 3 b) s maximem přibližně při $790\text{--}800$ nm (tj. $1,57\text{--}1,6$ eV). Tento pás odpovídá d–d přechodu typu ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ a je charakteristický pro Cu^{2+} ionty lokalizované v oktaedrických koordinačních pozicích se silnými tetragonálními deformacemi [13], [14]. Tyto deformace jsou důsledkem Jahn–Tellerova efektu, který vede k rozštěpení energetických hladin v d-orbitalech, a tím k rozšíření absorpčního pásu (viz obrázek 2) [1].

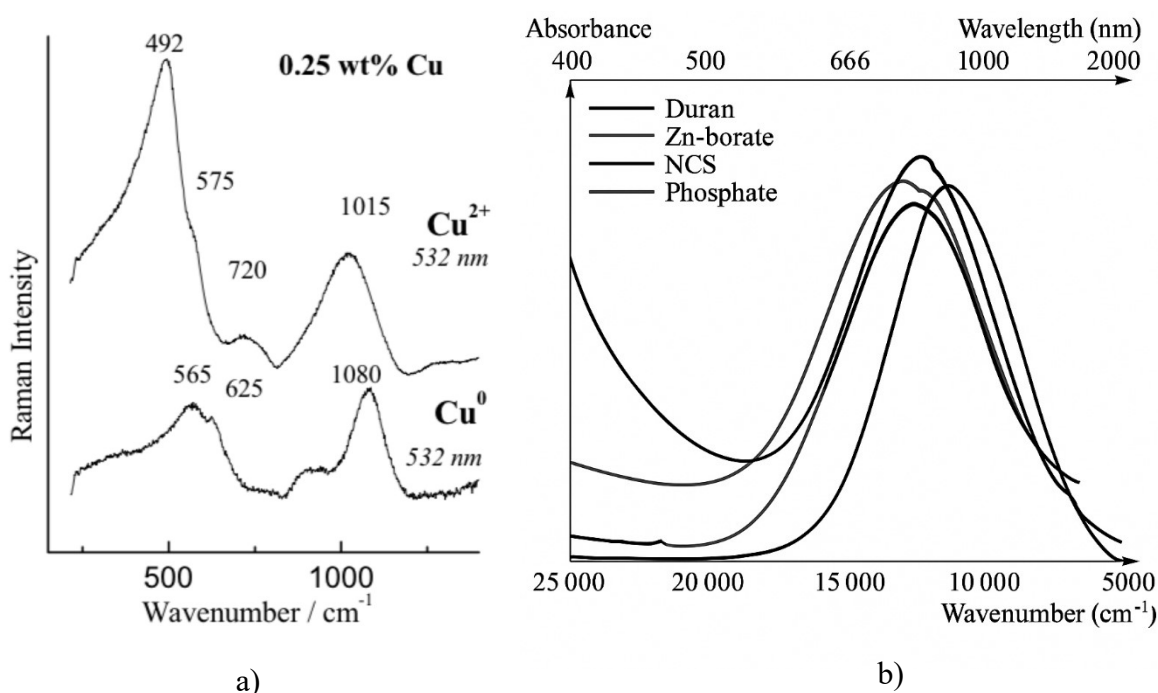


Obrázek 2 Štěpení energetických hladin a deformace okolí Cu^{2+} iontů v a) metafosfátovém a b) fluorofosfátovém skle z důvodu Jahn-Tellerova efektu [15]

Z pohledu Ramanovy spektroskopie se spektrum skla obsahující Cu^{2+} vyznačuje pásy s maximy při posunech $492, 575, 720$ a 1015 cm^{-1} (obrázek 3 a). Tyto pásy jsou přiřazeny různým vazbám Si-O v silikátové skelné matici. Index polymerace (I_p) vypočtený jako poměr ploch pásů

deformačních a valenčních vibrací Si-O se blíží hodnotě 2, což naznačuje vyšší stupeň polymerizace skelné sítě v okolí iontů Cu^{2+} než u červeného skla s obsahem Cu^0 , kde se stupeň polymerace blíží k hodnotě 1.

Přímé Ramanovy signály pocházející od Cu_2O nebo CuO (~ 220 a $280\text{-}300$, 345 a 632 cm^{-1}) nebyly v těchto experimentech výrazně pozorovány. Důvodem může být to, že u silikátových skel dopovaných mědí je pozorován silný Rayleighův rozptyl, což maskuje slabé signály od mědi s nízkou koncentrací (0,25 hm. %) [1].



Obrázek 3 a) Porovnání Ramanových spekter alkalického borosilikátového skla dopovaného 0,25 hm. % Cu. Horní spektrum odpovídá přítomnosti Cu^{2+} , spodní spektrum odpovídá Cu^0 [1]. b) Absorpční spektrum různých skel s Cu^{2+} [12]

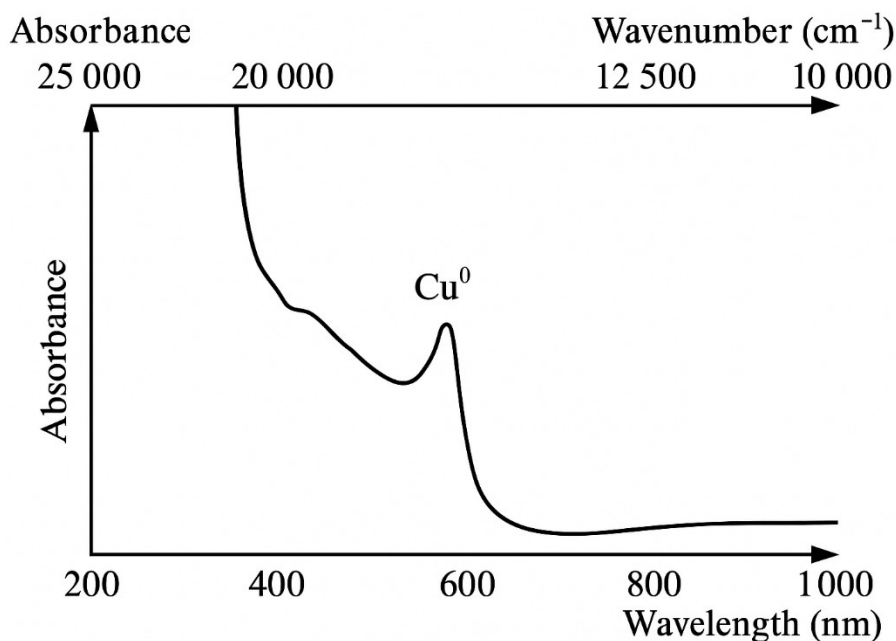
1.5.2 Spektrální charakteristika Cu^+ iontů

Ionty Cu^+ (s konfigurací $3d^{10}$) absorbují v oblasti ultrafialového záření, přičemž jejich hlavní absorpční pás se nachází v rozmezí $275\text{--}280\text{ nm}$ (tj. $4,4\text{--}4,5\text{ eV}$). Tento pás odpovídá přechodu $3d^{10}4s^0 \rightarrow 3d^94p^1$. Spektrální analýza ukazuje, že pás Cu^+ je často překryt krátkovlnnou absorpční hranou samotného skla, což komplikuje jeho jednoznačnou identifikaci.

Naopak ionty Cu^+ vykazují silnou fotoluminiscenci s maximem při 480 nm [16]. Spektra vykazují také absorpční pozadí spojené s nábojovým přechodem u Cu^{2+} iontů, což může vést k překryvu s Cu^+ pásy [10].

1.5.3 Spektrální charakteristika kovové mědi (Cu^0)

Kovová měď nevykazuje ostré d-d přechody, ale absorpční projevy souvisejí s plasmonovými rezonancemi nanokrystalů mědi. Tyto rezonance se projevují jako široké absorpční pásy v oblasti 450–570 nm, které způsobují typické červené až červenohnědé zbarvení skla [1].

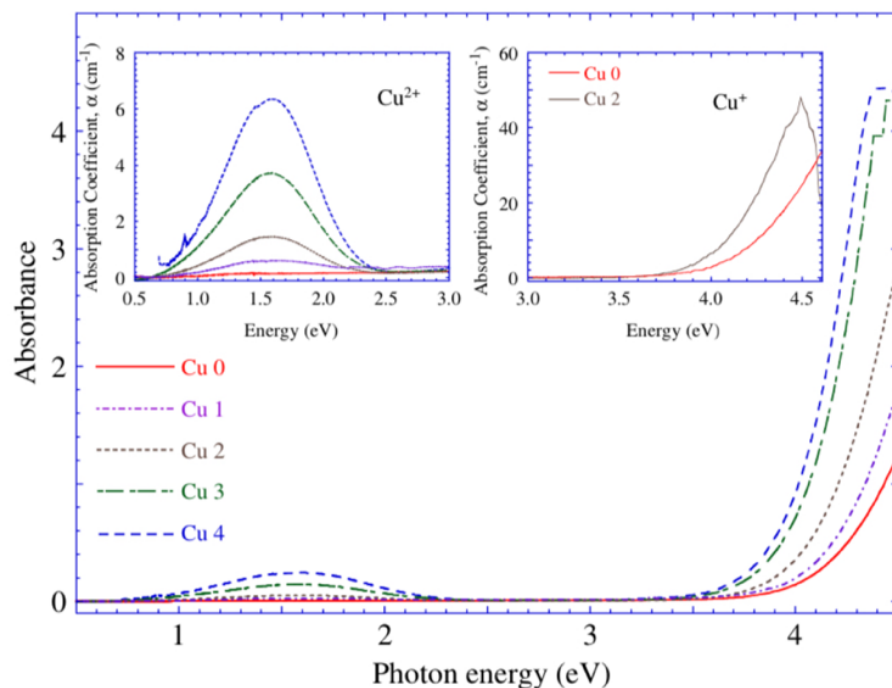


Obrázek 4 Absorpční pás povrchového plasmonu nanočástic Cu^0 v SiO_2 skle [12]

1.6 Vliv koncentrace mědi a tepelné historie na spektrum

Absorpční vlastnosti jednotlivých forem mědi jsou výrazně ovlivněny:

- Koncentrací mědi ve skle: Se zvyšující se koncentrací roste absorbance v oblasti 3,5–4,5 eV, což je přisuzováno nárůstu obsahu Cu^+ iontů nebo můstkovým $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$.
- Tepelnou historií a složením skla: Poměr $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ je silně závislý na podmínkách tavení a žhání, přítomnosti dalších dopantů a teplotních cyklech. Tato citlivost umožňuje použití UV-Vis spektroskopie ke sledování redoxních změn a strukturálních reorganizací v materiálu [10].



Obrázek 5 Absorpční spektra mědi v různých oxidačních stavech: Cu^+ a Cu^{2+} ve skle s vysokou propustností [10]

1.7 Fyzikální vlastnosti

Valenční stav mědi má vliv nejen na fyzikálně-chemické vlastnosti, ale také na oblast sklotvornosti [13]. Obecně platí, že při nízkých koncentracích, kdy ionty Cu^+ a Cu^{2+} fungují jako barvicí příměs, nemá přidavek mědi výrazný vliv na fyzikální vlastnosti skla [6]. Při zvyšujícím se obsahu Cu^{2+} iontů bylo pozorováno snížení šířky zakázaného pásu, dielektrické konstanty a indexu lomu, zatímco hustota, tvrdost, odolnost proti opotřebení a povrchová drsnost skla se zvýšily [17].

1.8 Fotoindukované jevy – experimenty a pozorování

1.8.1 Fotoindukované jevy

Fotoindukované jevy vznikají při vystavení materiálu záření s vhodnou energií a intenzitou. Vedou ke změnám v elektronové a atomové struktuře, složení, fázovém stavu a fyzikálně-chemických vlastnostech chemických sloučenin.

Mechanismus těchto jevů se liší v závislosti na typu záření (například UV, viditelné či infračervené světlo, neutrony, gama nebo rentgenové záření). Prvním krokem je absorpce záření – energie, která vede k excitaci elektronů anebo děr, pohybu atomů či tvorbě nebo zesílení fononů. Tyto procesy mohou ovlivnit strukturu materiálu, jeho elektrickou vodivost, náboj nebo teplotu, v extrémních případech dokonce způsobit tavení či vypařování. Může dojít

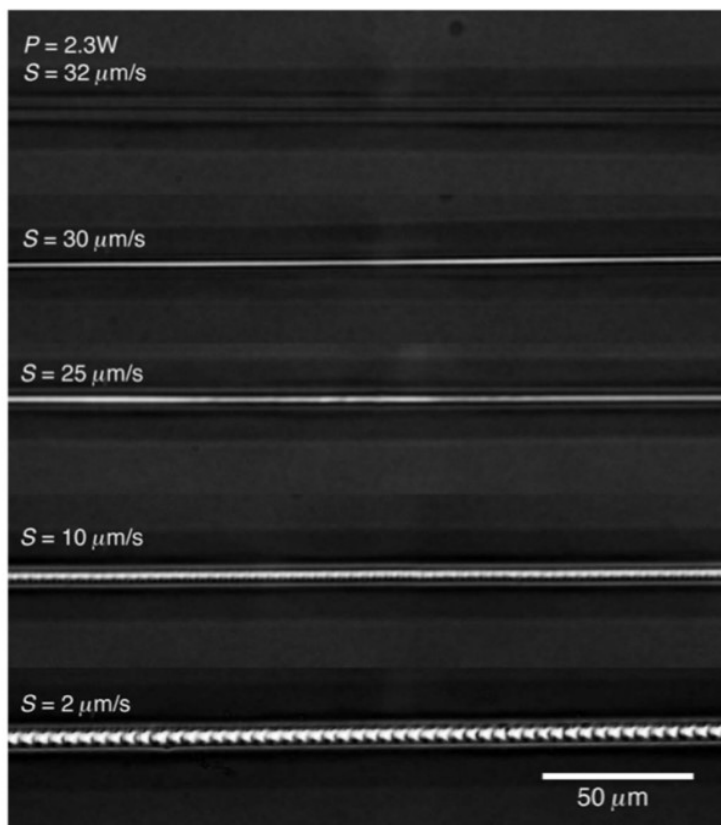
ke vzniku atomových či elektrických defektů, k redistribuci a změně chemických vazeb, fotoindukované krystalizaci nebo amorfizaci, syntéze nových látek, změně chemické reaktivity, povrchových vlastností, optické propustnosti, odrazivosti, indexu lomu, tvrdosti či tekutosti materiálu [18].

1.8.1.1 Fotoindukovaná krystalizace

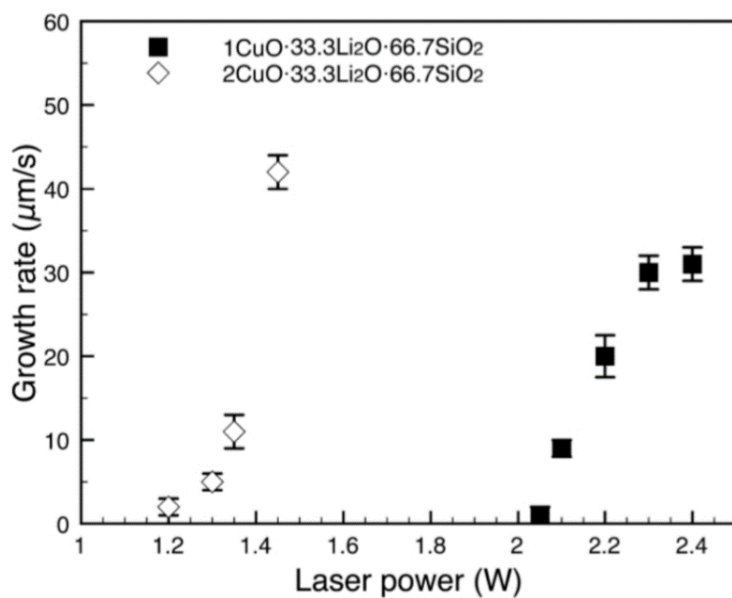
Všechny typy skel mají tendenci krystalizovat při dodání určité energie a času k přeuspořádání atomů. Tento jev nastává, je-li teplota vyvolaná laserovým zářením větší než teplota skelného přechodu. Často přesahuje teplotu krystalizace i tání daného skelného systému. Záleží na různých podmínkách jako je kombinace typu laseru a materiálu, jeho složení a termální stability vůči krystalizaci.

Volbou těchto podmínek a kontrolou intenzity a doby osvitů laseru lze na určitém místě na povrchu nebo uvnitř skla, nebo dokonce v optickém vlákne, tvořit krystalové linie a dvoudimenzionální planární krystaly s vysokou orientovaností [19].

Příkladem je studie vlivu koncentrace Cu^{2+} na chování a růst krystalů, a to konkrétně ve skelné matici $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ dopované různými koncentracemi CuO . Komplex Cu^{2+} byl použit jako barevné centrum pro absorpci laserového záření. Krystalizace pak byla indukována pomocí kontinuálního vláknového laseru dopovaného ytterbiem o vlnové délce 1080 nm. Byla pozorována změna barvy v osvětlené linii, což bylo přiřazeno morfologickým změnám a krystalizaci. Pro sklo s větší koncentrací CuO byly krystaly $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ indukovány nižší intenzitou záření. Z tohoto pozorování můžeme předpokládat, že se zvyšující se koncentrací Cu^{2+} iontů, se zvyšuje teplota ozářené oblasti díky snížení penetrační hloubky laserového záření a s tím spojeného snížení přehřívání objemu [14].



Obrázek 6 Snímky krystalových linií z polarizačního mikroskopu získaných laserovým ozářením vzorků skla o výkonu $P = 2,3 \text{ W}$ a rychlosti laserového skenování $S = 2, 10, 25, 30$ a 32 μm/s [14]



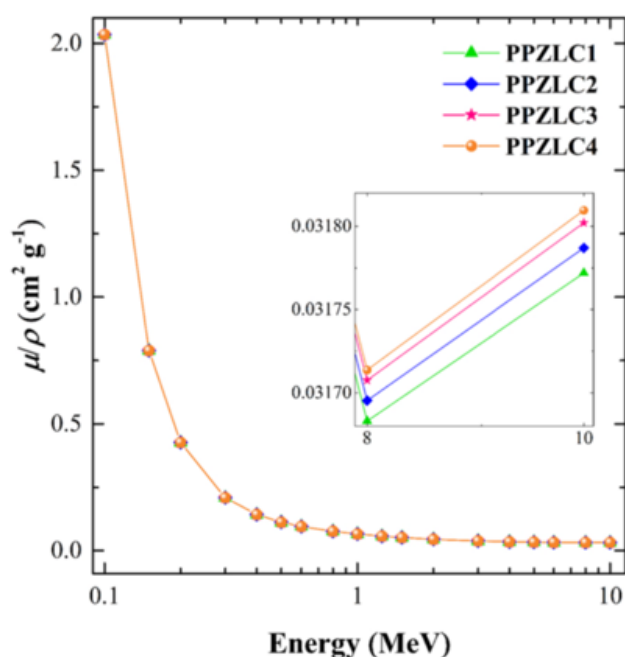
Obrázek 7 Kritické rychlosti růstu krystalů indukovaných různým výkonem laserového záření u skla $x\text{CuO} \cdot 33,3\text{Li}_2\text{O} \cdot 66,7\text{SiO}_2$, kde $x = 1$ a 2 (molární poměr) [14]

1.8.1.2 Stínění

Jednou z aplikací skel s ionty mědi byla deklarovaná efektivita skelných systémů $65\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{Pb}_3\text{O}_4 - 5\text{ZnO} - (20-x)\text{Li}_2\text{CO}_3 - x\text{CuO}$, kde $x = 0; 0,4; 0,8$ a $1,0 \text{ mol. \%}$, v ochraně před gama

zářením, nabitými částicemi a neutrony. Analýza parametrů fotonového stínění, jako je polotloušťka vrstvy a střední volná dráha, ukázala, že zvýšení koncentrace CuO zlepšuje stínící schopnost skel proti fotonům.

Průhlednost skel z nich činí atraktivní materiál pro stínění proti radiaci, zejména pokud jde o borátová, tellurátová, silikátová a fosfátová skla. Obrázek 8 ukazuje, že se zvyšující se koncentrací CuO roste koeficient lineárního útlumu (μ), který je přímo úměrný hmotnostnímu absorpčnímu koeficientu (MAC), v závislosti na energii fotonů [17].



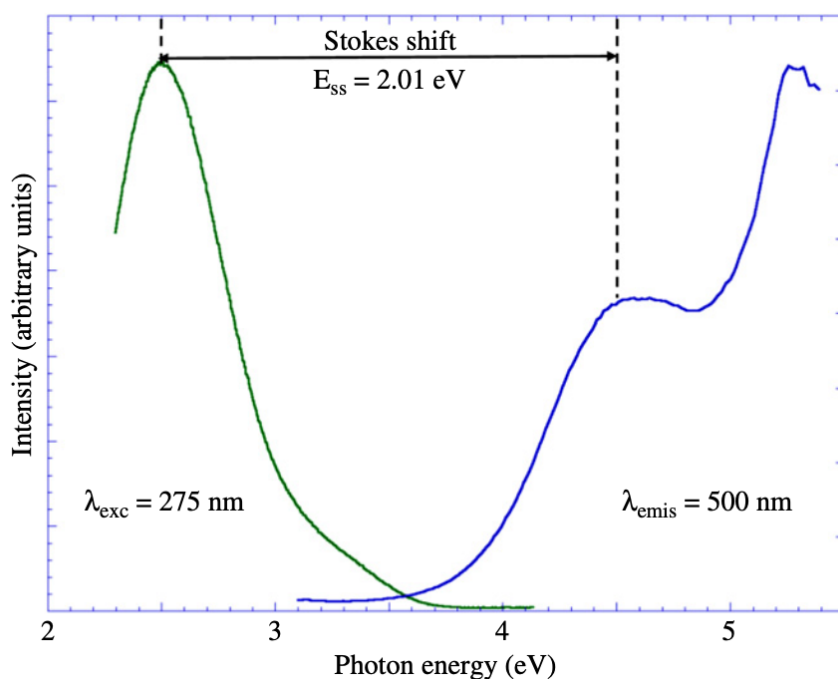
Obrázek 8 Změny lineárního koeficientu útlumu (μ) v závislosti na energii fotonu pro připravené $P_2O_5-Pb_3O_4-ZnO-Li_2CO_3-CuO$ skla

1.8.1.3 Katalýza

Další aplikací skel s mědí, tentokrát ve formě nanočástic NP-Cu⁰, bylo katalytické využití těchto nanočástic u povrchu borofosfátového skla pro selenaci oxadiazolů. Autoři vyvinuli jednoduchou metodu pro růst NP-Cu⁰ přímým zahříváním dopovaného skla bez nutnosti rozpouštědel či stabilizátorů. Tento nový katalyzátor účinně katalyzoval syntézu biologicky aktivní látky i v dalších redoxních reakcích (hydroxylace fenolu, redukce 4-nitrofenolu) [20].

1.8.1.4 Fotovoltaika

Bylo zkoumáno opticky vysoce propustné sklo dopované Cu_2O k optimalizaci slunečního spektra pro fotovoltaické aplikace. Fotoluminiscenční centra Cu^+ umožňují přeměnu ultrafialového (UV) a infračerveného (IR) záření na viditelné světlo (Vis) prostřednictvím Stokesova posunu luminiscence. Tento proces zvyšuje množství fotonů v optimálním spektrálním rozsahu pro křemíkové solární články, čímž zlepšuje jejich účinnost. Obohacené sklo tak nejen chrání solární články, ale zároveň funguje jako spektrální konvertor. Výzkum v této oblasti se zaměřuje na kontrolu poměru fotoluminiscenčních center Cu^+ a nefotoluminiscenčních center Cu^{2+} s cílem maximalizovat účinnost přeměny světla. Analýza absorpčních a emisních vlastností těchto materiálů přispívá k vývoji efektivních konverzních vrstev pro moderní fotovoltaické technologie.



Obrázek 9 Stokesův posun 2,01 eV spojený s Cu^+ ionty jako rozdíl energií mezi maximy excitačního a emisního spektra skla dopovaného Cu_2O při pokojové teplotě [10]

Obrázek 9 znázorňuje Stokesův posun 2,01 eV spojený s Cu^+ ionty jako rozdíl energií mezi maximy excitačního a emisního spektra skla dopovaného Cu_2O při pokojové teplotě. Emisní spektrum (vlevo) je získáno při excitaci při energii 4,5 eV (275 nm), zatímco odpovídající excitační spektrum (vpravo) vykazuje maximum při 2,5 eV (500 nm) [10].

1.9 Tellurátová skla

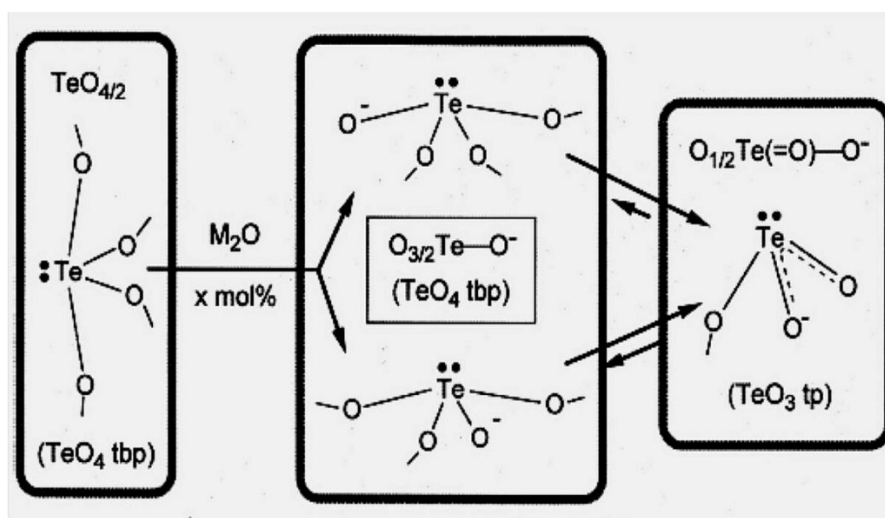
Tellurátová skla patří do skupiny skel oxidů těžkých kovů, tzv. heavy metal oxide glasses, kde má daný oxid (např. TeO_2 , PbO , Ga_2O_3 , Bi_2O_3) funkci modifikátoru či síťotvorného prvku [21], [22].

Oxid telluričitý je jeden z nejstabilnějších oxidů telluru, s teplotou tání $733\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Stabilita tohoto oxidu je přenosná i na jeho skelné deriváty, což umožňuje používat širší výběr prvků ve složení tellurátových skel a tím lépe kontrolovat jejich charakteristické vlastnosti [23].

Tellurátová skla se vyznačují celou řadou mimořádných vlastností, mezi které patří například vysoký index lomu, hustota, koeficient teplotní roztažnosti, silná disperze, vysoká permitivita a také dobrá propustnost pro ultrafialové a blízké infračervené záření [23]. Tato skla se rovněž vyznačují nízkou teplotou skelného přechodu a vysokou dielektrickou konstantou. Díky těmto vlastnostem jsou vhodná jako hostitelské materiály pro dopování ionty přechodných kovů a kovů vzácných zemin, což umožňuje vytvářet materiály využitelné v laserových technologiích a optoelektronických aplikacích [24].

1.9.1 Struktura a vlastnosti tellurátových skel

Ve sklech na bázi TeO_2 tvoří tellur trigonální bipyramidy (tbp) v hybridizaci sp^3d , kde se volný elektronový pár nachází v ekvatoriální rovině a vazby $\text{Te}-\text{O}$ obsazují zbývající pozice bipyramidy. Přídavek modifikujících oxidů mění tuto koordinaci z jednotek TeO_4 na TeO_3 v hybridizaci sp^3 . Výsledkem je trigonálně-pyramidální struktura (tp), kde tři vazby $\text{Te}-\text{O}$ tvoří základní skelet a jeden volný elektronový pár zaujímá čtvrtý vrchol tetraedru [25].



Obrázek 10 Model strukturních změn v sítích tellurátového skla v důsledku přídavku ZnO (M_2O) [25]

1.9.2 ZnO jako modifikující oxid

Pokusy o přípravu skla tavením čistého TeO_2 a jeho rychlým ochlazením selhaly, neboť materiál rychle krystalizoval. Pro vznik skelné fáze je tedy nezbytný přídavek modifikující složky, typicky v množství 10 mol. %. Modifikátor dodává do skelné struktury další atomy kyslíku, které doplňují valenční oktety kationtů ve strukturních jednotkách, např. v oktaedrech TeO_6 [23].

ZnO má hustotu $\rho = 5,6 \text{ g/cm}^3$ a teplotu tání vyšší než $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Skla s obsahem ZnO vykazují nízkou tepelnou roztažnost a dobrou chemickou odolnost vůči vodě, páře i kyselinám. V porovnání s oxidem vápenatým, strontnatým a barnatým ZnO mírně zvyšuje tvrdost skel a vytváří silnější vazby s kyslíkem. Jeho vliv na specifický elektrický odpor a dielektrické ztráty je zanedbatelný, a protože významně neovlivňuje ani index lomu, využívá se především ke zlepšení chemické a termální stability optických skel [6].

Oxid zinečnatý tvoří ve skelné struktuře ne vazebné (nemůstkové) kyslíky, které narušují původní vazby mezi stavebními jednotkami. V některých případech může ZnO rovněž částečně působit jako síťotvorný prvek a vytvářet nové koordinační jednotky [23].

Oxid zinečnatý také přispívá ke zlepšení tavitelnosti a zpracovatelnosti skloviny a snižuje tendenci ke krystalizaci [6].

Sklotvorný rozsah binárního systému $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ se nachází v intervalu od 9,2 mol. % do 40,0 mol. % ZnO [23].

1.10 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo připravit sérii tellurátových skel se složením $80\text{TeO}_2\text{-(20-x)ZnO-xCuO}$, kde x nabývalo hodnot 0; 0,25; 0,5; 1; 2 a 4 mol. %, zhodnotit vliv obsahu oxidu měďnatého (CuO) na strukturální, fyzikální a optické vlastnosti těchto skel a posoudit jejich vhodnost pro aplikace v oblasti přímého laserového zápisu různými vlnovými délkami.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

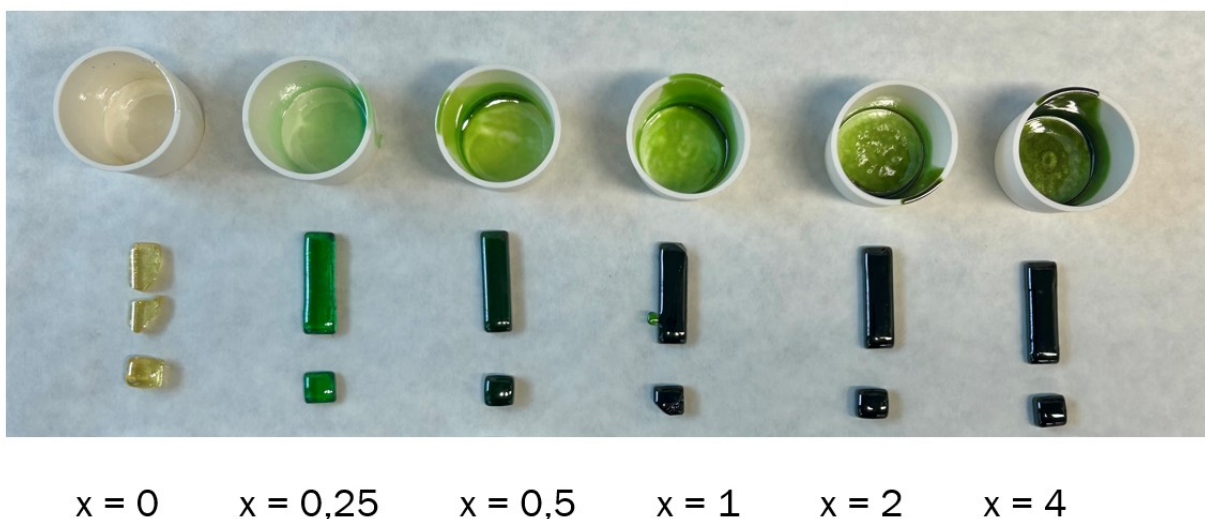
2.1 Syntéza studovaných skel

Skla o složení $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$, kde $x = 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4$ mol. %, byla připravena přímou syntézou z výchozích oxidů (TeO_2 , >99 %, Sigma-Aldrich; ZnO , p. a., Lach-Ner; CuO , p. a., Lachema). Výchozí látky byly naváženy na analytických vahách a přeneseny do korundového kelímku s porcelánovým víčkem.

Syntéza probíhala ve dvou pecích (kelímková pec 001 KP, Elektrické pece Svoboda) za přístupu vzduchu. Nejprve byl kelímek s víčkem vložen do první pece předehřáté na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Po 10 minutách byl přesunut do druhé pece předehřáté na $800\text{ }^\circ\text{C}$, kde proběhlo tavení a homogenizace směsi. Tavicí se směs byla každých 10 minut míchána nakláněním kelímku.

Po 18 minutách byl ze skel s $x\text{ CuO} = 0; 0,25; 4$ mol. % připraven tenkostěnný vzorek (bublina) vyfouknutím z taveniny. Roztavená směs byla po 20 minutách tavení následně odlita do grafitové formy umístěné v temperační peci CLA VP (CLASIC, Česká republika) předehřáté na $300\text{ }^\circ\text{C}$. V této peci se odlitý objemový vzorek temperoval po dobu 60 minut, poté byl ponechán k volnému zchlazení.

Celkem byly připraveny tři tenkostěnné a šest homogenních objemových skel. Kromě čiré nažloutlé matrice ($x\text{ CuO} = 0$), s rostoucí koncentrací CuO ve skelné matici narůstala intenzita zeleného zbarvení objemových vzorků (viz obrázek 11).



Obrázek 11 Připravená skla o složení $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$, kde $x = 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4$ mol. % v tenké vrstvě na korundovém kelímku a v objemovém vzorku

2.2 Příprava optických vzorků

Pomocí diamantového kotouče byly z každého objemového skla odříznuty $\approx 2,5$ mm planparalelní kusy pro přípravu optických vzorků. Vzorky byly broušeny a leštěny na planparalelní leštičce (Phoneix Beta, Buehler, USA) do požadované tloušťky, $\approx 1,2$ mm, s použitím brusného kotouče z karbidu křemičitého. Finální doleštění probíhalo na látkovém kotouči vodnou suspenzí CeO_2 (90%, Sigma-Aldrich, $<3 \mu\text{m}$) po dobu 40–60 minut.

2.3 Expozice skel laserem – přímý laserový zápis

Vzorky skel byly exponovány pomocí pěti laserů o různých vlnových délkách: xTool F1 – modrý (455 nm, 10 W), Dimension P2 (Lambda Solution, USA) – zelený (532 nm, 35 mW), Dimension P2 (Lambda Solution, USA) – infračervený (785 nm, 357 mW), xTool F1 – infračervený (1064 nm, 2 W) a ThunderBolt – CO_2 (10600 nm, 30 W). Jednotlivé intenzity laserů použité pro konkrétní zápis i s délkou expozice jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Intenzity laserů dopadající na vzorek a délka expozice použité pro jednotlivé zápisy

	$\lambda = 455 \text{ nm} - 3 \text{ ms: [W]}$				
x CuO	4	2	1	0,5	0,25
	0,8	0,8	0,8	0,8	4,4
	2,0	2,0	2,0	2,0	5,6
	3,2	3,2	3,2	3,2	6,8
	4,4	4,4	4,4	4,4	8,0
	5,6	5,6	5,6	5,6	9,2
	6,8	6,8	6,8	6,8	10,3
	8,0	8,0	8,0	8,0	
	9,2	9,2	9,2	9,2	
	10,3	10,3	10,3	10,3	
	$\lambda = 785 \text{ nm} - 30 \text{ s: [mW]}$				
	20,5				
	25,4				
	30,4				
	33,1				
	$\lambda = 1064 \text{ nm} - 3 \text{ ms: [W]}$				
	0,12	0,09	1,21	1,12	
	0,15	0,29	1,24	1,15	
	0,18	0,32	1,27	1,18	
	0,21	0,35	1,30	1,21	
	0,24	0,38	1,32	1,24	
	0,27	0,41	1,35	1,27	
	0,29	0,67	1,38	1,30	
	0,32	0,95	1,41	1,32	
	0,35	1,24	1,44	1,35	
	0,38		1,47	1,38	
	0,41		1,50	1,41	
	0,44		1,52	1,44	
	0,47		1,81	1,47	
	0,49		2,10	1,50	
	0,52			1,52	
	0,67			1,81	
	0,95				
	10600 nm – 2 s: [%]				
	4,1		4,1		
	4,2		4,2		
	4,3		4,3		
	4,4		4,4		
	4,5		4,5		

2.4 Metody použité k charakterizaci skel a vzniklých mikro-útvárů

2.4.1 Objemová hustota skla

Hustota studovaných skel byla stanovena hydrostatickou metodou, která využívá platnosti Archimédova zákona. Princip této metody spočívá ve dvojnásobném vážení daného vzorku, a to nejprve na vzduchu (m_1) a poté při ponoření do kapaliny (m_2) o známé hustotě. Jako referenční kapalina pro měření byla použita redestilovaná voda s hustotou $1,0323 \text{ g/cm}^3$.

Vážení probíhalo na analytických váhách (Sartorius CP 124, S 12). Při vážení ve vodě byl vzorek zavěšen pomocí tenkého měděného drátku, který ho obepínal. Takto upevněný vzorek byl zavěšen na stojánek a ponořen do kádinky s redestilovanou vodou. Hmotnost vzorku se pak přenášela přes stojánek na váhu. Hmotnost měděného drátku byla zanedbána.

Hustoty vzorku byly vypočteny dle následujícího vztahu:

$$\rho_s = \frac{\rho_l \cdot m_a}{(m_a - m_l)}$$

kde m_a je hmotnost vzorku váženého na vzduchu, m_l je hmotnost vzorku v redestilované vodě, ρ_l je hustota redestilované vody (g/cm^3) a ρ_s je hustota (g/cm^3).

2.4.2 Rentgenová fluorescence (XRF)

Prvkové složení vzorků bylo měřeno na přístroji XRF ELVA X s Pd anodou (Elvatech, Ukrajina) s urychlovacím napětím 45 kV.

2.4.3 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza byla provedena na přístroji TMA CX 03 (R. M. I., Electronic Measuring Instruments, Pardubice, Česká republika). Pro měření byla zvolena rychlost ohřevu vzorku $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ a přítlačná síla 10 mN. Na ose x byl snímán záznam teploty a na ose y výška vzorku. Z této křivky byly pomocí programu TMA – Grapher vyhodnocovány teplotní parametry skla a vznikající podchlazené taveniny – teplota skelného přechodu (T_g), teplota měknutí (T_s) a také koeficienty teplotní roztažnosti pod (α_1) a nad T_g (α_2).

2.4.4 UV-Vis spektroskopie

Absorpční spektrum bylo měřeno u všech vyleštěných vzorků s průměrnou tloušťkou 0,13 cm pomocí jedno paprskového spektrofotometru HP UV-VIS 8453, který pracuje v oblasti

vlnových délek od 190 do 1100 nm. Měření probíhalo při laboratorní teplotě. Referenčním prostředím byl vzduch.

2.4.5 IČ spektroskopie

Měření v IČ oblasti ($\approx 4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) bylo uskutečněno na FTIR jedno-paprskovém spektrofotometru Nexus (firma Thermo-Nicolet), v suché N_2 atmosféře, (vzorková clona $\approx 4\text{--}8\text{ mm}$, rozlišení 4 cm^{-1} , 124 skenů).

2.4.6 Digitální holografický mikroskop (DHM)

Topografie vyleštěných optických vzorků byla měřena pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM R1000 (Lyncee Tec, Švýcarsko) při desetinásobném zvětšení.

2.4.7 Skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDX)

Struktury vytvořené během experimentu a povrch vzorků, který nebyl vystaven záření, byly zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JSM-5500LV (Jeol, Japonsko), měřícím v nízkém vakuu ($p = 10\text{ Pa}$) s využitím detekce zpětně odražených elektronů.

Následně k ověření chemického složení skel a k měření jeho změn po expozicích lasery byla využita EDX mikroanalýza při urychlovacím napětí 20 kV pomocí zařízení IXRF Systems s detektorem GRESHAM Sirius 10.

2.4.8 Digitální mikroskop Keyence

Topografie byla sledována pomocí 3D digitálního mikroskopu VHX-X1 (Keyence, Japonsko). Tento mikroskop pracoval v reflexním režimu, který umožňoval analýzu topografie pomocí skládání zaostřených oblastí z různých hloubek ostrosti, jež již přesahovaly detekční limit DHM.

2.4.9 Optický mikroskop (OM)

Mikro-útvary vytvořené expozicí povrchu skla laserem byly pozorovány optickým mikroskopem BX 60 (Olympus, Japonsko) v reflexním režimu se zvětšením 50–500x dle velikosti útvaru.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace připravených skel

3.1.1 Ověření prvkového složení vzorků

Prvková analýza vzorků skel, a tím ověření jejich složení, byla provedena pomocí dvou metod. Jako první byl použit skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDX), kdy složení vzorku bylo měřeno z jeho obou planoparalelních stran, a to jako průměr ze tří míst. Ve výsledné tabulce 2 jsou pak uvedené aritmetické průměry těchto měření pro všech šest vzorků.

Tabulka 2 Aritmetické průměry naměřených hodnot SEM-EDX skel o složení $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$

		[at. %]			
		Te	Zn	Cu	Al
x [mol. %]	0	76,31	20,43	0,00	3,27
	0,25	75,68	20,79	0,42	3,12
	0,5	75,56	19,71	0,88	3,87
	1	76,31	19,78	1,14	3,21
	2	76,17	20,30	0,68	2,86
	4	76,07	18,08	3,93	2,93

Tato metoda byla schopna určit obsah Te a Zn, ale díky mezi detekce při detekci prvků přítomných v nízkých koncentracích, kde citlivost této metody klesá, výsledky obsahu Cu nebyly přesné.

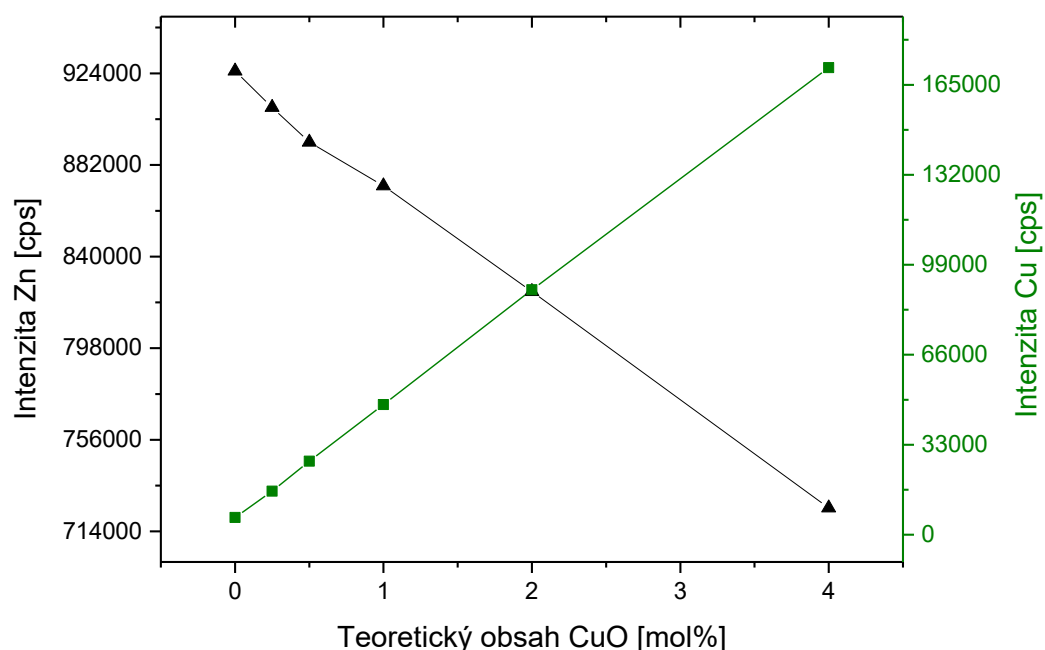
Obsah telluru, který by dle složení měl být 80 at. %, byl SEM-EDX metodou stanoven pouze na cca 76 at. %. Tuto odchylku lze vysvětlit dvěma možnými způsoby. Prvním je systematická chyba měření, kdy výsledky jsou reprodukovatelné, ale nepřesné. Druhým možným vysvětlením je odpaření části telluru během syntézy vlivem těkavosti jeho oxidové formy případně navýšením obsahu dalších složek, např. Al_2O_3 .

Z analýzy SEM-EDX bylo také zjištěno, že do skel přechází přibližně 3 at. % hliníku z korundového kelímku, ve kterém probíhala jejich syntéza. Příměs hliníku je brána jako nečistota, nicméně jeho přítomnost zvyšuje stabilitu výsledného skla a nemění jeho zbarvení.

Ostatní hlavní prvky obsažené ve vzorcích ve vyšších koncentracích vykazovaly výsledky, které dobře odpovídají teoretickému složení. Celkově se však ukázalo, že metoda SEM-EDX není pro přesné kvantitativní stanovení vhodná, zejména kvůli její omezené citlivosti (typicky jednotky %).

Vzorky byly dále analyzovány metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF), která je výrazně citlivější a přesnější. Naměřená data byla standardizována na tellur, jehož obsah byl považován za konstantní. Tato analýza potvrdila, že složení vzorků odpovídá naváženým oxidům, a že v průběhu syntézy nedošlo k výrazným ztrátám jednotlivých složek (s výjimkou možného úbytku telluru zmíněného výše).

Z grafického porovnání intenzit XRF analýz je patrná substituce mědi za zinek v příslušných vzorcích.



Graf 1 Naměřené hodnoty intenzity signálu pro Zn a Cu vynesené proti mol. % CuO ve složení vzorků o složení $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$

3.1.2 Objemová hustota skla

Hustota připravených skel byla stanovena pomocí hydrostatické metody a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Výsledné hodnoty hustot se pohybují v rozmezí $5,42 - 5,45 \text{ g/cm}^3$, kde vykazují trendový pokles, ale jejich rozdíl je minimální – změny hustoty mezi vzorky nepřesahují 0,5 %. Tento nízký rozptyl ukazuje to, že změna složení ovlivňuje hustotu skla jen v malé míře.

Při srovnání vzorků, kde docházelo k nahrazování oxidu zinečnatého (ZnO) oxidem měďnatým (CuO) s vyšší hustotou ($6,3$ a $5,6 \text{ g/cm}^3$), by se dalo očekávat, že hustota materiálu poroste. Experimentální data však ukazují mírný pokles hustoty.

Tento jev lze vysvětlit strukturálními změnami ve skelné matici. Měďnaté ionty (Cu^{2+}) se ve skelné síti pravděpodobně nezabudovávají náhradou za zinečnaté ionty ve stejných pozicích, ale spíše se vkládají do intersticiálních pozic, vytváří nové či větší volné prostory (tzv. voidy) v síti, případně tvoří vyšší množství nemůstkových kyslíků [26].

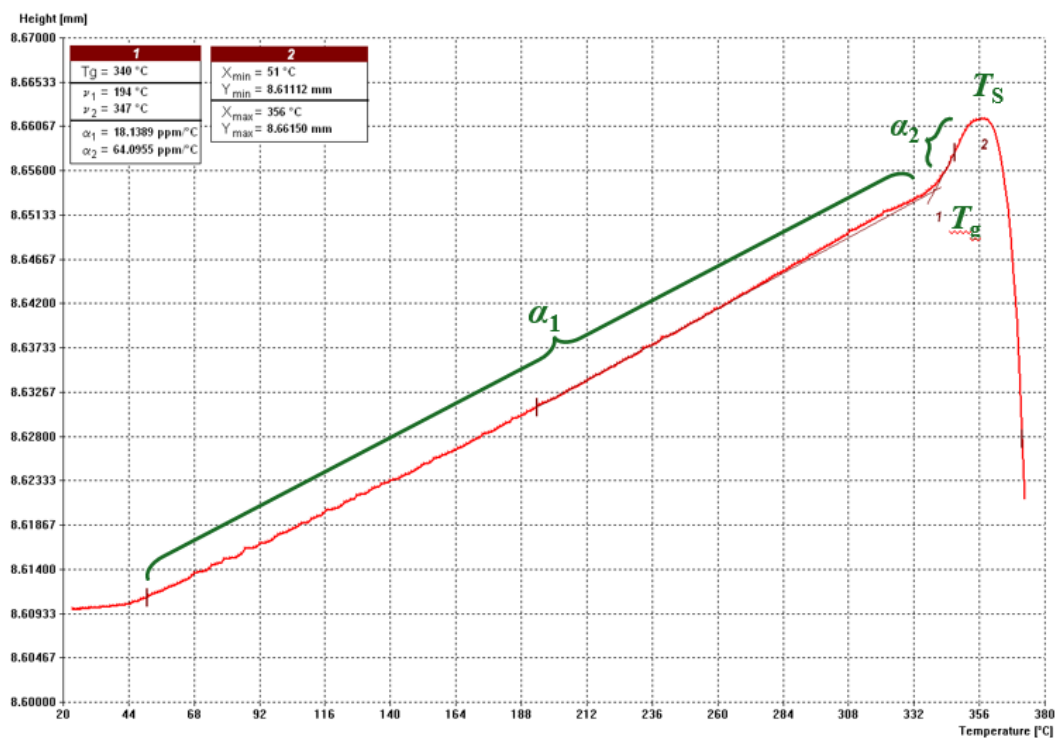
Tabulka 3 Vypočtené hodnoty hustoty

CuO [mol. %]	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
0	5,45
0,25	5,44
0,5	5,44
1	5,43
2	5,42
4	5,42

3.1.3 Termomechanické vlastnosti

Pomocí termomechanické analýzy (TMA) byla u připravených skelných vzorků zaznamenávána změna výšky vzorku (v mm) v závislosti na teplotě (ve $^{\circ}\text{C}$) – dilatometrická křivka. Z této křivky byly následně vyhodnocovány teplotní parametry skla a vznikající podchlazené taveniny – teplota skelného přechodu (T_g), teplota měknutí (T_s) a také koeficienty teplotní roztažnosti pod (α_1) a nad T_g (α_2).

Teplota skelného přechodu byla stanovena pomocí dvou tečen dilatometrické křivky. První tečna byla vedena bodem v oblasti přibližně 150°C pod očekávanou T_g , zatímco druhý bod pro konstrukci tečny odpovídal inflexnímu bodu levého ramena obrácené paraboly, který leží nad T_g . Průsečík těchto dvou tečen pak určuje výslednou T_g , která je v dilatometrické křivce označena jako bod 1. Směrnice těchto tečen odpovídají koeficientům teplotní roztažnosti – α_1 (pod T_g) a α_2 (nad T_g). Teplota měknutí (T_s) byla určena jako maximum dilatometrické křivky, označené jako bod 2. V tabulce 4 jsou uvedeny takto získané hodnoty všech parametrů.



Obrázek 12 Příklad vyhodnocení teplotních parametrů skla v programu TMA Grapher

Tabulka 4 Teplotní parametry připravených skel určené pomocí TMA analýzy

xCuO – 80TeO ₂ – (20-x)ZnO				
x	T _g [°C]	α ₁ [ppm/°C]	α ₂ [ppm/°C]	T _s [°C]
0	340	18,1	64,1	356
0,25	334	17,7	47,1	350
0,5	334	18,2	78,4	357
1	340	18,1	82,7	358
2	336	18,4	69,0	353
4	336	18,0	62,2	350

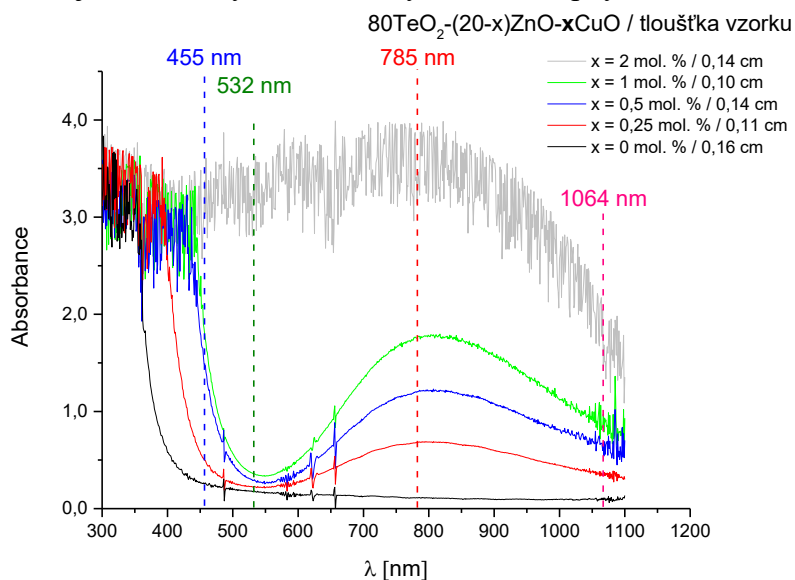
Změny teploty T_g mezi jednotlivými vzorky jsou minimální, pohybují se v rozsahu přibližně 6 °C. Rovněž změna koeficientu teplotní roztažnosti pod T_g (α_1) je velmi malá – pohybuje se v rozmezí přibližně 17,7 až 18,4 ppm/°C, což představuje rozdíl 4 %. Tyto málo výrazné rozdíly vykazují i ostatní hodnoty a svědčí o tom, že testované materiály si zachovávají obdobné termické vlastnosti a přídavek CuO tedy, působí převážně jen jako barvicí složka.

3.1.4 UV-Vis spektroskopie

Byla změřena absorpční spektra optických vzorků o různých tloušťkách uvedených v legendě grafu 2. Na spektrech jsou vidět různé části grafu:

- oblast plné absorpce $\lambda < 350$ nm, kde jsou všechny fotony využity k přeskokům elektronů mezi valenčním a vodivostním pásem;
- krátkovlnná absorpční hrana (KAH), kterou lze popsat Urbachovou hranou;
- propustná oblast, která se pro různé vzorky mění. V případě nebarveného skla bez CuO není patrný žádný absorpční pás v rozmezí 450–1100 nm. Pro skla s CuO pak rostou dva pásy:
 - 1) pás v červené části spektra s maximem absorpance v oblasti 810 nm, což odpovídá charakteristickému absorpčnímu pásu dobře dispergovaných měďnatých iontů a jejich d-d elektronovým přechodům.
 - 2) pás v modré části spektra plynule navazující na KAH, jehož maximum lze pouze odhadnout v rozmezí 300–450 nm, který přísluší dimerům $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$, viz úbytek až 20 % Cu^{2+} z EPR spekter díky antiferomagnetické výměně [27]. Oba pásy se zvětšující se koncentrací CuO ve vzorcích zvyšují z čehož vyplývá i zvyšující se barevná intenzita skel. Díky intenzivnímu zabarvení pak vzorky s $x \geq 2$ mol. % s tloušťkou 1,0–1,5 mm již nebyly měřitelné.

V grafu 2 jsou uvedeny vlnové délky námi dostupných laserů.

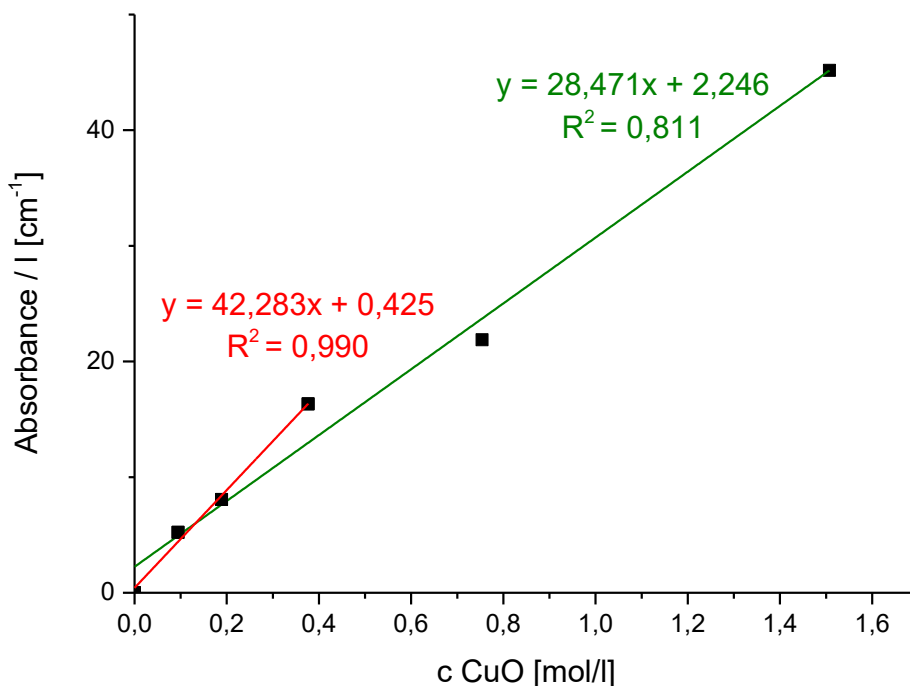


Graf 2 Absorpční spektrum skel s rostoucím obsahem CuO s vyznačenými vlnovými délkami dostupných laserů

3.1.4.1 Zkoumání vlivu ligandového pole Cu^{2+} komplexů: porovnání barevnosti ve skle a ve vodném prostředí

Pro porovnání vlivu okolí Cu^{2+} iontů ve skle byl z naměřených hodnot absorbancí různě koncentrovaných skel při vlnové délce odpovídající absorpčnímu maximu (≈ 810 nm) sestrojen graf absorpance korelovaný na 1 cm tloušťky vzorku v závislosti na koncentraci mědi ve vzorku v mol/l. Pomocí Lambert-Beerova zákona byl poté určen molární absorpční koeficient (extinkční koeficient) ϵ jako směrnice závislosti. Graf 3 uvádí naměřená data v absorpčním maximu, tj. 810 nm. Dále byly stanoveny hodnoty ϵ i pro další vlnové délky (455, 785 a 1064 nm) odpovídající laserům užitým pro zápis do skel, které jsou uvedeny v tabulce 5. Data se mohou analyzovat dvěma způsoby:

- Pokud předpokládáme lineární závislost v celém rozsahu koncentrace, pak pro maximum pásu při 810 nm je hodnota extinkčního koeficientu $\epsilon = 28,5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$
- Vzhledem k a) očekávané tvorbě dimerů $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ (viz výsledky UV-Vis s tvorbou nového pásu v modré části spektra (viz graf 2) a úbytek až 20 % Cu^{2+} z EPR spekter díky antiferomagnetická výměně [27]; b) limitu saturace detektoru na absorbanci 3–4 se přikláníme k linearizaci nižších hodnot s nulovým úsekem a využívání hodnoty $\epsilon = 42,3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$



Graf 3 Závislosti absorpance normalizované na 1 cm tloušťky vzorku v maximu pásu $l = 810$ nm (Cu^{2+} ve skle)

Tabulka 5 Extinkční koeficienty ve sklech při různých vlnových délkách

	810 nm	455 nm	532 nm	785 nm	1064 nm
ϵ [$\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$]	42,3	44,4	4,7	41,9	17,9

Pro referenci byly změřeny absorbance vodných roztoků měďnatých solí, a to konkrétně $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o různých koncentracích. Bylo zjištěno, že roztoky obsahují intenzivní pás s maximem při stejné vlnové délce jako skla barvená CuO . Extinkční koeficienty Cu^{2+} ve vodných roztocích, uvedené v tabulce 6, jsou obecně nižší než ve skle.

Tabulka 6 Extinkční koeficienty vodných roztoků $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při vlnové délce 810 nm

810 nm	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ϵ [$\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$]	11,5	13,8

Ve vodném prostředí je komplex Cu^{2+} iontů výrazně pohyblivější, což vede k vyšší symetrii koordinace (obvykle oktaedrické nebo mírně deformované oktaedrické uspořádání). Tato symetrie snižuje intenzitu d-d přechodů. Naopak v amorfní skelné matici připravené při skokové změně teploty při odlití skel je pohyblivost Cu^{2+} iontu výrazně omezena, což vede k vytvoření méně symetrického prostředí. Skelná matrice svým méně symetrickým a statickým charakterem podporuje vyšší extinkční koeficienty absorpce, zatímco vodné prostředí s vyšší pohyblivostí a symetrií tento efekt snižuje.

3.1.4.2 Penetrační hloubky laserů

Vzhledem k plánované aplikaci CuO skel pro laserový zápis bylo vypočteno, do jaké hloubky vzorků skel proniká elektromagnetické záření o různých vlnových délkách, než jejich intenzita klesne na $1/e$ (přibližně 37 %) původní hodnoty na povrchu. Takto definovaná penetrační hloubka (δ_p) byla určena na základě reálných hodnot reflektivit, hustot a extinkčního koeficientu pro skla s různým obsahem CuO .

Tabulka 7 Vypočtené penetrační hloubky pro absorpční maximum (810 nm) a pro vlnové délky dostupných laserů

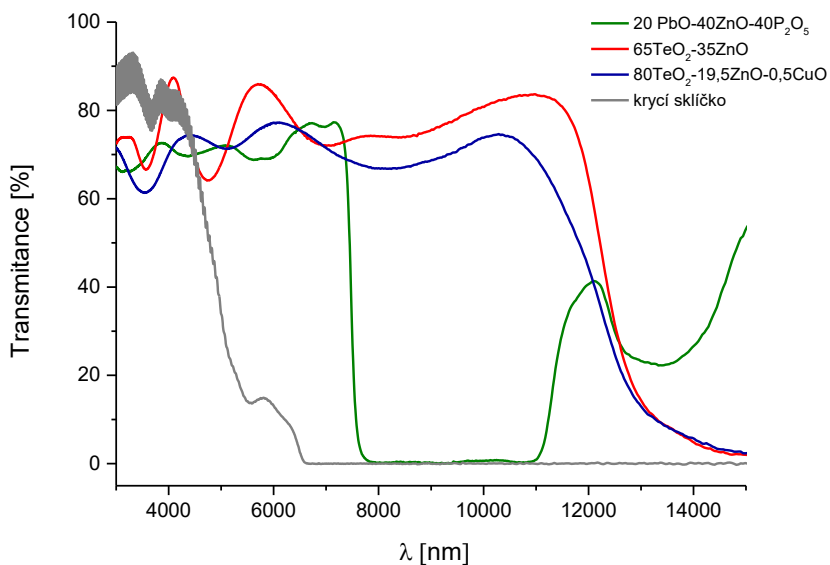
	810 nm	455 nm	532 nm	785 nm	1064 nm
CuO [mol. %]	δ_p [μm]	δ_p [μm]	δ_p [μm]	δ_p [μm]	δ_p [μm]
0	∞	∞	∞	∞	∞
0,25	84,4	80,4	760,6	85,1	199,3
0,5	42,2	40,2	380,6	42,6	99,7
1	21,2	20,2	190,6	21,3	50,0
2	10,6	10,1	95,4	10,7	25,0
4	5,3	5,0	47,7	5,3	12,5

Porovnejme dva mezní příklady:

a) Pro vlnovou délku 532 nm byly vypočteny hodnoty penetrační hloubky, které dosahují tloušťky zkoumaných vzorků. To znamená, že laserové záření při této vlnové délce prochází skrze materiál bez výrazné absorpce. Oblast okolo $\lambda = 532$ nm se v absorpčním spektru, viz graf 2, nachází mezi absorpčními pásy. Jinými slovy, při této vlnové délce vykazují vzorky skla minimální absorpci, což je v souladu s vysokou penetrační hloubkou.

b) Oproti tomu pro vlnovou délku 810 nm byly vypočteny výrazně nižší hodnoty penetrační hloubky, které jsou menší než tloušťka zkoumaných vzorků. To znamená, že laserové záření je při této vlnové délce výrazně absorbováno materiálem. V absorpčním spektru, viz graf 2, se oblast okolo $\lambda = 810$ nm nachází v absorpčním maximu. Tato silná absorpce se tedy projevuje nízkou penetrační hloubkou.

3.1.5 IČ spektroskopie



Graf 4 Transmisní spektrum různých typů skel o různých tloušťkách měřené v IČ oblasti

Pro posouzení optických vlastností skel v infračervené oblasti byla provedena měření propustnosti několika typů skel. Graf 4 znázorňuje spektrální propustnost krycího sklíčka z běžného křemičitého skla o tloušťce 50 μm , fosfátového skla a dvou tellurátových skel – čistého a s příměsí CuO, ve formě bublin s tloušťkou 6-10 μm .

Z výsledků je patrné, že křemičité sklo propouští záření pouze do vlnové délky cca 5 μm a poté dochází k jeho silnému útlumu. Fosfátové sklo sice vykazuje vyšší propustnost, ale v oblasti nad 7,8 μm je výrazně omezeno absorpčními pásy samotné fosfátové struktury. Naproti tomu tellurátová skla si zachovávají velmi dobrou propustnost až do oblasti kolem 12 μm , a to bez významných absorpčních pásů v širším spektrálním rozsahu.

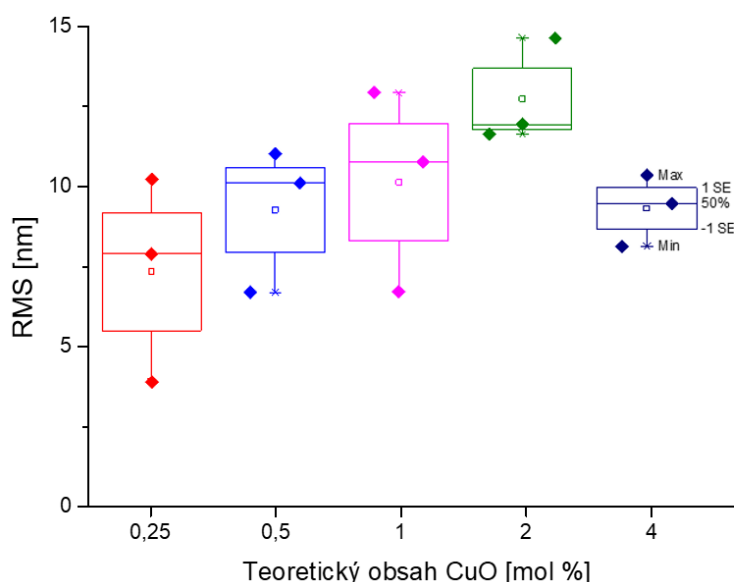
Tato vlastnost dokládá, že tellurátová skla jsou mimořádně vhodná pro aplikace v blízké a střední infračervené oblasti. Jejich schopnost propouštět IČ záření v širokém rozsahu vlnových délek z nich činí atraktivní materiály pro optické komponenty v této oblasti. Přítomnost oxidu měďnatého jako barvicího centra ve viditelné části spektra přitom tuto schopnost významně neovlivňuje, což rozšiřuje možnosti úpravy složení skel bez ztráty jejich klíčových vlastností.

3.1.6 Hrubost povrchu po leštění

Pomocí digitálního holografického mikroskopu (DHM) byla měřena topografie vyleštěných vzorků s CuO. Na základě postupů v bakalářské práci Jakuba Staňka [28] byla určena hrubost povrchu skel – parametr hrubosti RMS „Root Mean Square“ byl poté u každého jednotlivého vzorku vypočten jako průměr ze tří naměřených hodnot. Tabulka 8 a graf 5 ukazuje vypočtená data RMS, jeho standardní chybu SE a rozdíl maximální a minimální hodnoty RMS $\Delta(\text{RMS}_{\text{max}} - \text{RMS}_{\text{min}})$. Průměrná hodnota RMS je 9,5 nm.

Tabulka 8 Statistické parametry naměřené topografie vyleštěných vzorků

CuO [mol. %]	0,25	0,5	1	2	4
RMS [nm]	7,1	9,0	9,9	12,6	9,1
SE [nm]	3,3	2,3	3,2	1,7	1,1
$\Delta(\text{RMS}_{\text{max}} - \text{RMS}_{\text{min}})$ [nm]	6,4	4,4	6,3	3,1	2,2



Graf 5 Statistické vyhodnocení hrubosti vzorků po vyleštění pomocí parametru RMS, standardní chyby SE, mediánu a průměrné hodnoty

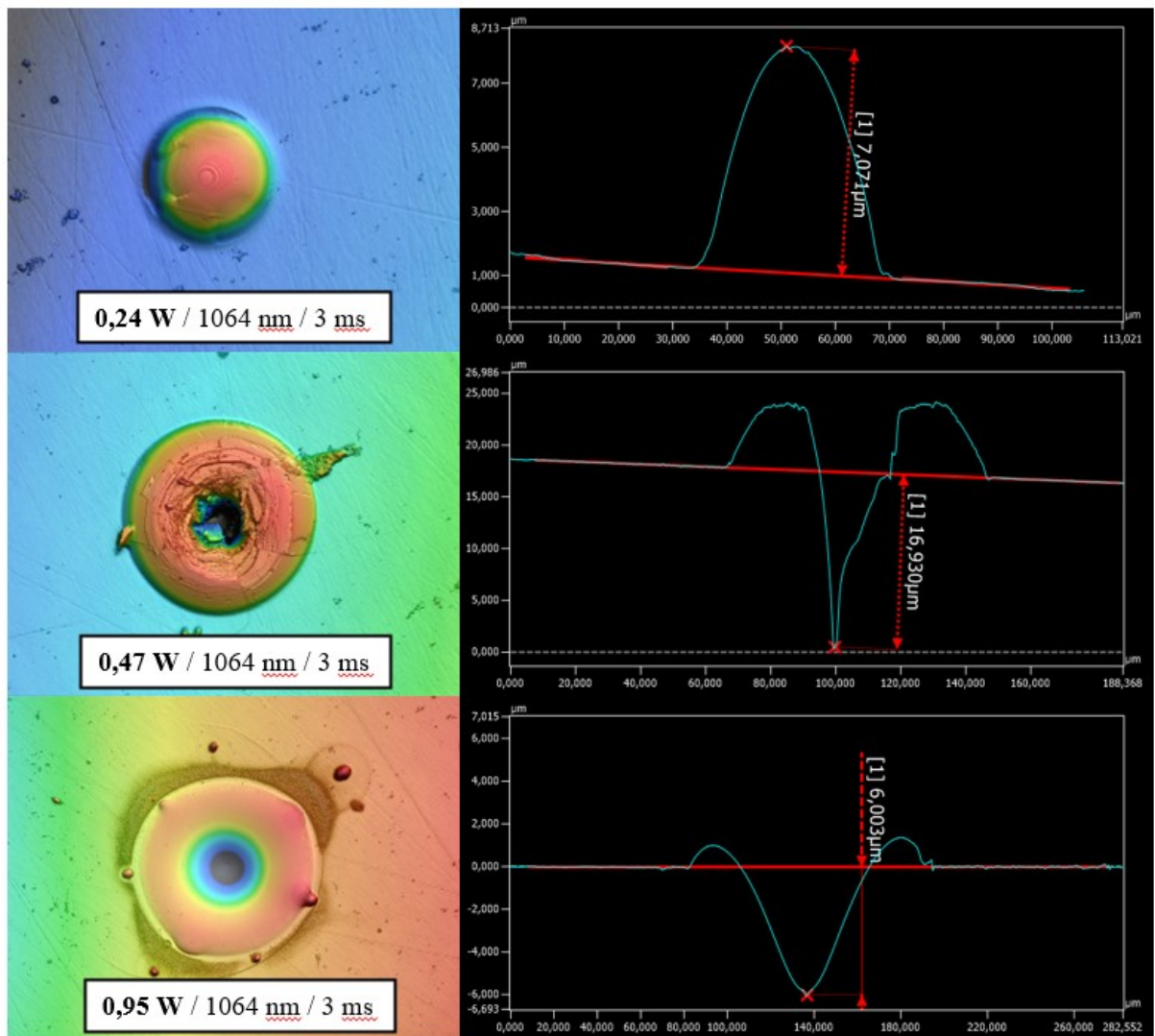
3.2 Přímý zápis laserem

Vyleštěné optické vzorky byly exponovány fokusovanými kontinuálními lasery o různých vlnových délkách a časech uvedených v tabulce 9. U všech použitých vlnových délek docházelo při osvětlení skla s dostatečnou intenzitou ke vzniku mikro-útvárů pozorovatelných buď pouhým okem nebo pomocí optického mikroskopu, kromě laseru o vlnové délce 532 nm, kdy i při desetiminutových expozicích nedocházelo k žádné pozorovatelné změně. U této vlnové délky laseru se totiž dle Graf 2 nacházíme v absorpčním minimu vzorků, a tedy výkon tohoto laseru není dostatečný natolik, aby způsobil jakoukoli viditelnou změnu.

Tabulka 9 Vlnové délky laserů a časy expozic

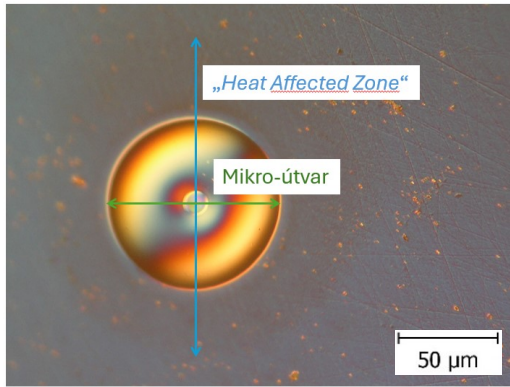
Vlnová délka laseru	Délka expozice
455 nm	3 ms
532 nm	30 s – 10 min
785 nm	30 s
1064 nm	3 ms
10600 nm	2 s

Jak je vidět na obrázku 13, nižšími intenzitami laserů byla vytvořena čočka, při zvýšení intenzity docházelo k jejímu zborcení a v případě vysoké intenzity docházelo ke vzniku kráteru. Jako příklad jsou zde uvedeny tři mikro-útvary získané zápisem laseru o vlnové délce 1064 nm a zvyšujících se intenzitách 0,24 - 0,47 - 0,95 W do skla o složení $80\text{TeO}_2\text{-}16\text{ZnO-}4\text{CuO}$, který trval 3 ms – čočka, vysoká 7 μm , zborcená čočka s prasklinou s hloubkou 17 μm a kráter hluboký 6 μm .



Obrázek 13 Snímky z digitálního mikroskopu Keyence – příklady třech mikro-útvárů vzniklých za různých podmínek laserovým zápisem do skla o složení $80\text{TeO}_2\text{-}16\text{ZnO-}4\text{CuO}$

Vzhledem k velikosti vzniklých mikro-útvárů nebylo možné k jejich charakterizaci použít digitálně holografický mikroskop, a tedy jejich výšky. Pro charakterizaci byl využit na Univerzitě Pardubice dostupný optický mikroskop, kde jsme se zaměřili na měření průměrů mikro-útvárů.



Obrázek 14 Znáznornění jednotlivých zón po zápisu laserem

Na obrázku 14 jsou popsány jednotlivé změny na povrchu materiálu vyvolané laserovým zápisem – samotný mikro-útvár a „Heat Affected Zone“ způsobená disipací energie v materiálu.

3.2.1 Prahová intenzita a teoretický průměr paprsku

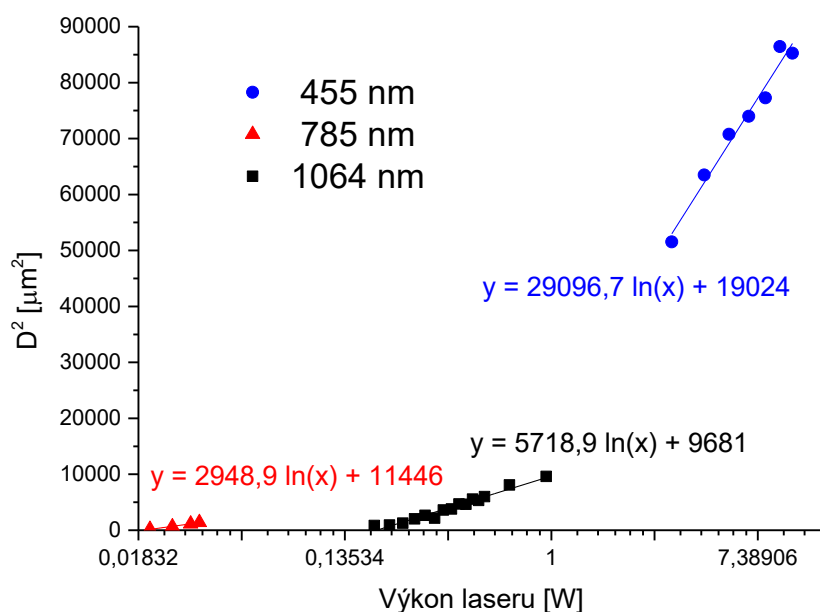
Každý materiál dokáže absorbovat určité množství záření, aniž by došlo k jakékoli změně jeho struktury. Pokud však intenzita záření překročí určitou mez, dochází k iniciaci vzniku trvalých mikro-útvárů v materiálu. Tato hodnota představuje minimální energetický příkon potřebný k vyvolání ireversibilního fotoindukovaného jevu.

Prahová intenzita byla určena pomocí rovnice:

$$D^2 = 2w^2 \ln \frac{F}{F_{th}},$$

kde D je průměr útvaru, w je teoretický průměr paprsku laseru, F je intenzita záření dopadající na vzorek a F_{th} je prahová intenzita pro vznik mikro-útvary [29].

V Graf 6 jsou vynesena naměřená data výkonu laserů tří různých vlnových délek v měřítku přirozeného logaritmu ke kvadrátu průměru mikro-útvary vytvořených ve skle o složení $80\text{TeO}_2\text{-}16\text{ZnO-}4\text{CuO}$. Tato data byla proložena lineární regresí.

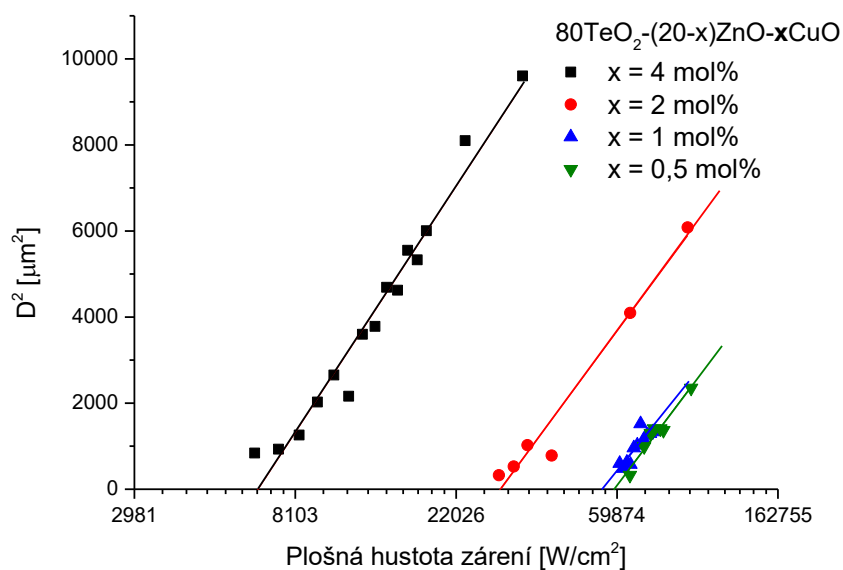


Graf 6 Kvadrát průměrů (D^2) mikro-útvárů v závislosti na výkonu laserů pro sklo $80\text{TeO}_2\text{-}16\text{ZnO-}4\text{CuO}$

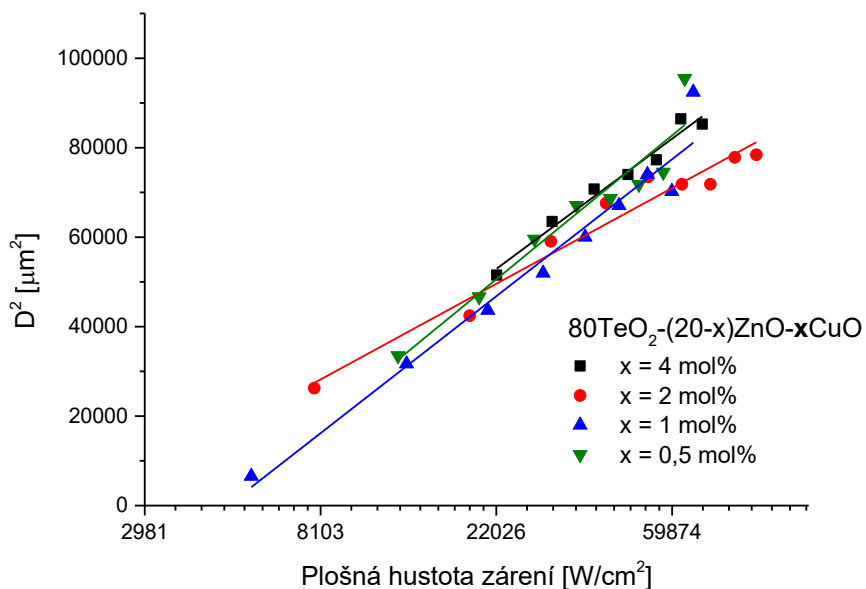
Ze směrnice těchto závislostí byly poté určeny teoretické průměry paprsků, pro laser vlnové délky 455 nm byl vypočten teoretický průměr paprsku $120,6 \mu\text{m}$. Pro laser 785 nm, přestože expozice probíhaly nejvyšší možnou intenzitou laseru, tak vzniklé útvary byly výrazně menší. Průměr paprsku byl určen jako $38,4 \mu\text{m}$ a pro laser 1064 nm hodnota odpovídala $53,5 \mu\text{m}$. Tyto průměry jednotlivých laserových svazků byly užity pro další výpočty.

Pro laser s vlnovou délkou 1064 nm byla měřena sada vzorků s různým obsahem CuO.

Graf 7 ukazuje kvadrát průměru mikro-útvárů v závislosti na plošné hustotě dopadajícího záření (výkon laseru vztažený na teoretický průměr svazku).



Graf 7 Kvadrát průměru mikro-útvárů v závislosti na plošné hustotě laseru o vlnové délce 1064 nm

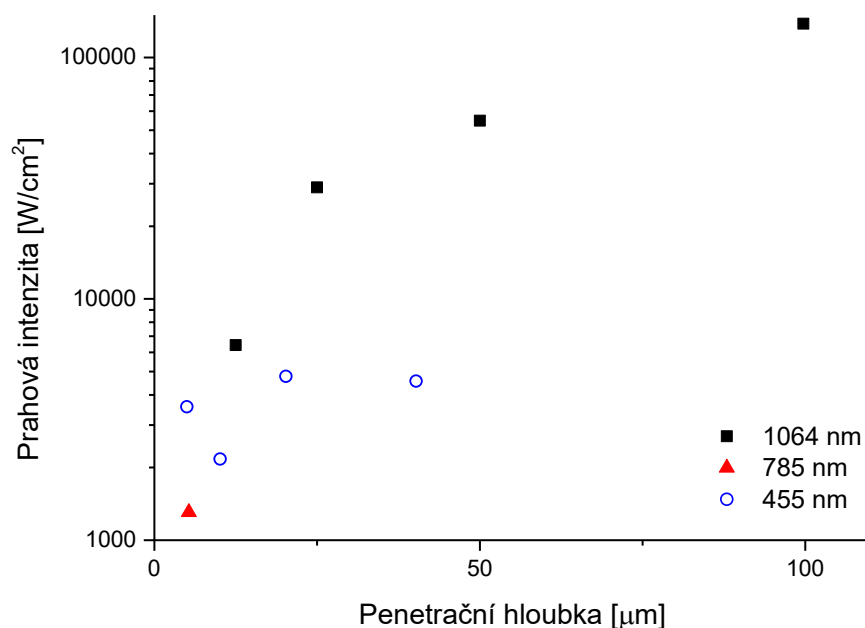


Graf 8 Kvadrát průměru mikro-útvárů v závislosti na plošné hustotě laseru o vlnové délce 455 nm

Z těchto dat byla určena intenzita laseru potřebná pro vznik mikro-útváru – prahová intenzita zápisu, jako úsek na ose x pomocí extrapolace rovnice lineární regrese vynesných dat. Výsledné hodnoty prahové intenzity pro laser o vlnové délce 1064 nm jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10 Prahová intenzita laseru 1064 nm pro vznik mikro-útvárů F_{th} ve vzorcích s různým obsahem mědi

CuO [mol. %]	F_{th} [W/cm ²]		
	1064 nm	455 nm	785 nm
4	6434	3574	1307
2	28950	2170	
1	54750	4777	
0,5	138200	4567	



Graf 9 Prahová intenzita pro vznik mikro-útváru F_{th} v závislosti na penetrační hloubce

Graf 9 znázorňuje závislost prahové intenzity laserového záření na penetrační hloubce pro vlnové délky 1064 nm, 455 nm a 785 nm.

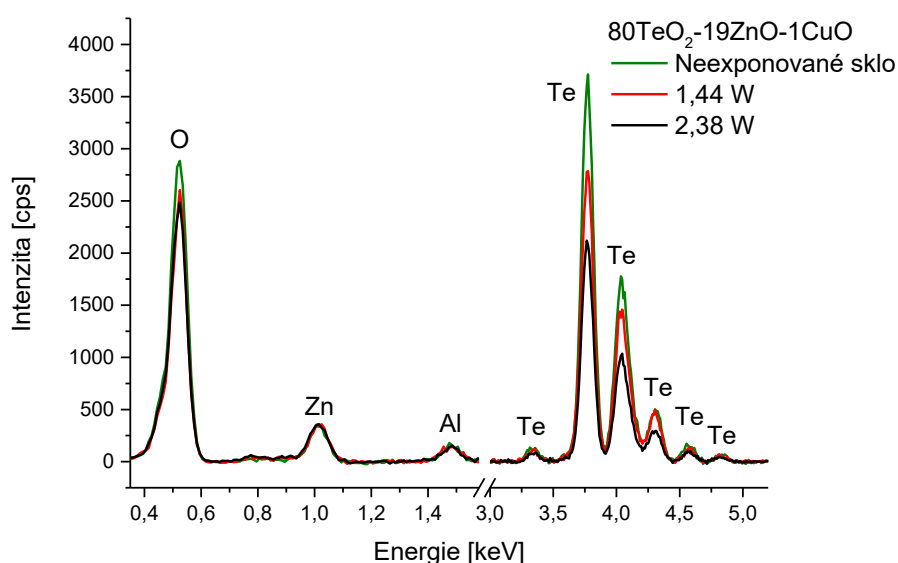
Pro vlnové délky 1064 nm a 785 nm je patrný trendový nárůst prahové intenzity s rostoucí penetrační hloubkou, což odpovídá očekávanému termálnímu mechanismu zápisu, kdy větší hloubka vyžaduje vyšší intenzitu pro zahřátí daného objemu materiálu. Oba lasery zapisují do obalové křivky pásu s maximem při $\lambda = 810$ nm. Naproti tomu pro 455 nm se zapisuje do jiného pásu UV-Vis spekter a tato závislost chybí – prahové intenzity jsou rozptýlené bez jasného trendu, což naznačuje odlišný mechanismus zápisu.

Vzhledem k možné tvorbě dimerů $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$, jak naznačují výsledky UV-Vis spektroskopie (absorpční pás v modré části spektra) a úbytek Cu^{2+} iontů podle EPR spektroskopie (až 20 %) [27], se mění magnetické vlastnosti materiálu – díky antiferomagnetické výměně může

excitovaný stav Cu^{2+} vyvolaný laserem o vlnové délce 455 nm přetrvávat déle. To může vysvětlovat absenci trendu v závislosti prahové intenzity na penetrační hloubce.

3.2.2 Chemické složení po expozici laserem

Pomocí SEM-EDX byly sledovány změny chemického složení mikro-útvárů oproti neexponovanému povrchu skla. Naměřené hodnoty byly normalizovány na intenzitu signálu odpovídající La_1 elektronového přechodu Zn neosvíceného skla (1,012 keV) [30].



Graf 10 Intenzita signálu v závislosti na energii – SEM-EDX

Naměřená data v Graf 10 ukazují čtyři hlavní signály odpovídající kyslíku, zinku, telluru a hliníku, který, jak už bylo zmíněno v kapitole 3.1.1, se do skla dostává již při jeho syntéze z korundového kelímku. Jeho obsah v mikro-útvarech zůstává, díky nejvyšší teplotě tání a varu (2050; 2977 °C [31]), bez výrazné změny. Také obsah zinku, jako oxidu s vysokou teplotou tání a varu (1974; 2360 °C [32]), zůstává výrazně nepozměněn. Na druhou stranu obsah telluru je oproti neexponovanému sklu už i při zápise nižší intenzitou laseru nižší. Tento jev lze přisuzovat těkavosti jeho oxidů (TeO_2 : teploty tání a varu 733; 1245 °C [33]).

4 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla připravena série tellurátových skel se složením $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{ZnO}-x\text{CuO}$, kde x nabývalo hodnot 0; 0,25; 0,5; 1; 2 a 4 mol. %.

Prvková analýza metodami SEM-EDX a XRF potvrdila složení vzorků odpovídající teoretickým předpokladům, přičemž byly detekovány přibližně 3 at. % hliníku pocházejícího z korundového kelímku, který sice působí jako nečistota, ale zvyšuje stabilitu skla a nemění jeho zbarvení. Metoda XRF se ukázala jako výrazně citlivější a přesnější pro kvantitativní stanovení složení.

Měření objemové hustoty ($5,42 - 5,45 \text{ g/cm}^3$) ukázalo, navzdory nahrazování ZnO (nižší hustota) za CuO (vyšší hustota), že hustota skla mírně klesá. Tento jev je vysvětlen strukturálními změnami ve skelné matici, kde se měďnaté ionty (Cu^{2+}) pravděpodobně zabudovávají do intersticiálních pozic a vytvářejí volné prostory nebo zvyšují množství nemůstkových kyslíků.

Termomechanické vlastnosti, jako je teplota skelného přechodu (T_g), teplota měknutí (T_s) a koeficienty teplotní roztažnosti (α_1 a α_2), vykazovaly minimální změny mezi jednotlivými vzorky. To naznačuje, že přídavek CuO ovlivňuje termické vlastnosti skla jen v malé míře a působí převážně jako barvicí složka ve viditelné části spektra.

IČ spektroskopie prokázala, že tellurátová skla mají vynikající propustnost v blízké a střední infračervené oblasti (až do cca $12 \mu\text{m}$ s tloušťkou vzorku do $10 \mu\text{m}$), což je činí vhodnými pro optické komponenty v této oblasti.

V absorpčním spektru UV-Vis spektroskopie skla s CuO vykazovala dva absorpční pásy: jeden v červené oblasti s maximem na 810 nm , odpovídající d-d přechodům Cu^{2+} iontů, a druhý v modré oblasti ($300-450 \text{ nm}$), přisuzovaný dimerům $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. S rostoucí koncentrací CuO se zvyšovala intenzita obou pásů a tím i barevná intenzita skel. Bylo zjištěno, že extinkční koeficienty Cu^{2+} iontů jsou ve skelné matici vyšší než ve vodných roztocích. To je dáno méně symetrickým a statickým prostředím v amorfním skle, které podporuje vyšší intenzitu d-d přechodů ve srovnání s pohyblivějším a symetričtějším vodným prostředím.

Výpočty penetračních hloubek laserů ukázaly, že pro vlnovou délku 532 nm (oblast mezi absorpčními pásy) je penetrační hloubka vysoká, což znamená, že záření prochází materiálem bez výrazné absorpce. Naopak pro 810 nm (absorpční maximum) je penetrační hloubka výrazně nižší, což indikuje silnou absorpci.

V oblasti přímého laserového zápisu byly dosaženy následující závěry:

Bylo pozorováno, že fokusované kontinuální lasery o vlnových délkách 455 nm, 785 nm, 1064 nm a 10600 nm byly schopny vytvářet mikro-útvary v exponovaných vzorcích. Laser o vlnové délce 532 nm, nacházející se v absorpčním minimu vzorků, nezpůsobil žádné pozorovatelné změny ani při dlouhých expozicích.

Prahová intenzita zápisu pro lasery o vlnových délkách 1064 nm a 785 nm vykazovala trendový nárůst s rostoucí penetrační hloubkou, což je v souladu s očekávaným termálním mechanismem zápisu. Pro 455 nm však tento trend chyběl a prahové intenzity byly rozptýlené, což naznačuje odlišný mechanismus zápisu, pravděpodobně ovlivněný tvorbou dimerů $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ a antiferomagnetickou výměnou, která může prodlužovat excitovaný stav Cu^{2+} iontů.

Chemické složení mikro-útvárů po laserové expozici, zkoumané pomocí SEM-EDX, ukázalo snížení obsahu telluru, což je přisuzováno těkavosti jeho oxidů vlivem laserového ohřevu, zatímco obsah hliníku a zinku zůstal bez výrazných změn díky jejich vyšším teplotám tání a varu.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] COLOMBAN, Philippe a SCHREIBER, Henry D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2005, roč. 36, č. 9, s. 884-890. ISSN 0377-0486. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jrs.1379>.
- [2] TILLEY, Richard J. D. Color Centers. In: LUO, Ronnier (ed.). *Encyclopedia of Color Science and Technology*. New York, NY: Springer New York, 2013, s. 1-9. ISBN 978-3-642-27851-8. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_223-2.
- [3] HAIS, Rudolf. *O výrobě skla a jeho historii*. Sklář a keramik. Tanvald: Vydavatelství ČSS, 2022. ISBN 978-80-904044-4-1.
- [4] *The Chemistry of Coloured Glass*. Online. In: Compound Interest. 2025. Dostupné z: <https://i0.wp.com/www.compoundchem.com/wp-content/uploads/2015/03/The-Chemistry-of-Coloured-Glass.png?ssl=1>. [cit. 2025-06-09].
- [5] KLIKORKA, Jiří; VOTINSKÝ, Jiří a HÁJEK, Bohumil. *Obecná a anorganická chemie*. 3., nezm. vyd. Praha: SNTL, 1981.
- [6] VOLF, Miloš Bohuslav. *Chemie skla*. Praha: SNTL, 1978.
- [7] KÖHLER, Jürgen a WHANGBO, Myung-Hwan. Late transition metal anions acting as p-metal elements. *Solid State Sciences*. 2008, roč. 10, č. 4, s. 444-449. ISSN 12932558. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.001>.
- [8] JACKSON, Ross A.; EVANS, Nicholas J.; BABULA, Dawid J.; HORSLEY DOWNIE, Thomas M.; CHARMAN, Rex S. C. et al. Nucleophilicity at copper(-I) in a compound with a Cu–Mg bond. *Nature Communications*. 2025, roč. 16, č. 1, s. 1-8. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56544-z>.
- [9] GREENWOOD, N. N. a EARNSHAW, Alan. *Chemie prvků*. 2. sv. Přeložil František JURŠÍK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [10] GOMEZ, Susana; URRÁ, Iñigo; VALIENTE, Rafael a RODRIGUEZ, Fernando. Spectroscopic study of Cu²⁺ and Cu⁺ ions in high-transmission glass. Electronic structure and Cu²⁺/Cu⁺ concentrations. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, roč. 22, č. 29. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/29/295505>.
- [11] HOUSECROFT, Catherine E. a SHARPE, A. G. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [12] MUSGRAVES, J. David; HU, Juejun a CALVEZ, Laurent (ed.). *Springer handbook of glass*. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2019. ISBN 978-3-319-93726-7.
- [13] KOSHIBA, K.; HONMA, T.; BENINO, Y. a KOMATSU, T. Patterning and morphology of nonlinear optical GdxBi1-xBO3 crystals in CuO-doped glass by YAG

- laser irradiation. *Applied Physics A*. 2007, roč. 89, č. 4, s. 981-986. ISSN 0947-8396. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4200-9>.
- [14] HONMA, Tsuyoshi; NGUYEN, Phan Thao a KOMATSU, Takayuki. Crystal growth behavior in CuO-doped lithium disilicate glasses by continuous-wave fiber laser irradiation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008, roč. 116, č. 1360, s. 1314-1318. ISSN 1348-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.1314>.
- [15] LE, Q.H.; FRIEBE, C.; WANG, W.C. a WONDRACZEK, L. Spectroscopic properties of Cu²⁺ in alkaline earth metaphosphate, fluoride-phosphate and fluoride-phosphate-sulfate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*. 2019, roč. 4, č. X, s. 100037. ISSN 25901591. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100037>.
- [16] MOINE, B.; PEDRINI, C.; DULOISY, E.; BOUTINAUD, P.; PARENT, C. et al. Fluorescence Properties of Cu⁺ Ion in Borate and Phosphate Glasses. *Le Journal de Physique IV*. 1991, roč. 01, č. C7, s. C7-289-C7-292. ISSN 1155-4339. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/jp4:1991778>.
- [17] ALZHRANI, Jamila S.; ALROWAILI, Z. A.; AHMED, Samia ben; OLARINOYE, I. O.; SRIWUNKUM, Chahkrit et al. P₂O₅-Pb₃O₄-ZnO-Li₂CO₃-CuO glasses and their radiation attenuation properties for shielding applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2022, roč. 58, č. 4, s. 1219-1229. ISSN 2510-1560. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00771-w>.
- [18] FRUMAR, M.; FRUMAROVÁ, B. a WAGNER, T. Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides. In: BHATTACHARYA, P.; FORNARI, R. a KAMIMURA, H. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier, 2011, s. 206-261. ISBN 9780444531537.
- [19] KOMATSU, Takayuki a HONMA, Tsuyoshi. Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018, roč. 1, č. 1, s. 9-16. ISSN 2187-0764. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.02.006>.
- [20] SCHEIDE, Marcos R.; PETERLE, Marcos M.; SABA, Sumbal; NETO, José S. S.; LENZ, Guilherme F. et al. Borophosphate glass as an active media for CuO nanoparticle growth: an efficient catalyst for selenylation of oxadiazoles and application in redox reactions. *Scientific Reports*. 2020, roč. 10, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72129-w>.
- [21] RIVERA, V.A.G. a MANZANI, Danilo (ed.). *Technological Advances in Tellurite Glasses*. Online. Springer Series in Materials Science. New York: Springer International Publishing, 2017. ISBN 978-3-319-53036-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-53038-3>.
- [22] DUMBAUGH, William H. a LAPP, Josef C. Heavy-Metal Oxide Glasses. Online. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, roč. 75, č. 9, s. 2315-2326. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05581.x>. [cit. 2025-04-15].

- [23] EL-MALLAWANY, Raouf A. H. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. Boca Raton: CRC Press, 2002. ISBN 0-8493-0368-0.
- [24] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Online. Wiley, 2000. ISBN 9783527303854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/14356007>.
- [25] SAKIDA, Shinichi; HAYAKAWA, Satoshi a YOKO, Toshinobu. Part 2.125Te NMR study of M2O–TeO2 (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, roč. 243, č. 1, s. 13-25. ISSN 00223093. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00812-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00812-6).
- [26] AZIANTY, S.; YAHYA, A.K. a HALIMAH, M.K. Effects of Fe2O3 replacement of ZnO on elastic and structural properties of 80TeO2–(20–x)ZnO–xFe2O3 tellurite glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012, roč. 358, č. 12-13, s. 1562-1568. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.017>.
- [27] ČERNOŠEK, Zdeněk a HOLUBOVÁ, Jana. Magnesium-copper metaphosphate glasses – A more detailed chemical view. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2024, roč. 623. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122694>.
- [28] STANĚK, Jakub. *Přímý zápis laserem do skel systému PbO-Ga2O3*. Online, bakalářská práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020-09-16T14:34:13Z. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10195/76651>. [cit. 2025-06-06].
- [29] HERTWIG, A.; MARTIN, S.; KRÜGER, J. a KAUTEK, W. Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 453-454, s. 527-530. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.131>.
- [30] *X-Ray Data Booklet*. Online. X-RAY DATA BOOKLET. 2000. Dostupné z: https://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html. [cit. 2025-06-08].
- [31] ROWE, Raymond C.; SHESKEY, Paul J. a OWEN, Siân C. (ed.). *Handbook of pharmaceutical excipients*. Fifth edition. London: Pharmaceutical Press, 2006. ISBN 0-85369-618-7.
- [32] HAYNES, W. M.; LIDE, David R. a BRUNO, Thomas J. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Online. 97. CRC Press, 2016. ISBN 9781315380476. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781315380476>. [cit. 2025-06-11].
- [33] *Tellurium Dioxide (TeO2) – Properties and Applications*. Online. AZO Materials. 2000-2025. Dostupné z: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5817&utm_source=chatgpt.com. [cit. 2025-06-27].