

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

STUDIUM ZPRACOVÁNÍ FOTOPLASTICKÁHO SKLA FOTURAN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Lukáš Vavruša

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

ODBORNÝ KONZULTANT: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

THE STUDY OF PROCESSING PHOTOPLASTIC GLASS FOTURAN

THESIS

AUTHOR: Bc. Lukáš Vavruša

SUPERVISOR: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

EXPERT CONSULTANT: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Bc. Lukáš Vavruša

Poděkování:

Rád bych poděkoval Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za vedení, rady, inspiraci a připomínky, které mi v průběhu celé práce poskytoval, Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za ochotu, pomoc při měření a odborné rady při interpretaci výsledků.

Také bych rád poděkoval své rodině za podporu během celého studia.

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Vavruša**
Osobní číslo: **C15548**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Studium zpracování fotoplastického skla Foturan®**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte rešerši prací věnovanou fotosenzitivnímu sklu Foturan® a foto-indukovaným jevům u skelných materiálů v UV oblasti spektra.
2. Stanovte výk, o, n použité VUY lampy a optimalizujte podmínky pro UV/VUY expozici skla Foturan .
3. U exponovaných vzorků optimalizujte podmínky krystalizace, leptání a konečné krystalizace vyleptaného vzorku.
4. Studujte jednotlivé procesy pomocí změn optických parametrů a topologie a případně pomocí jiných zvolených technik.
5. Diskutujte získané výsledky

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Petr Knotek, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2018

ANOTACE

Práce je věnována studiu zpracování fotoplastického skla Foturan®II. V prvním kroku, byla studována fotoindukce skla pomocí UV a VUV lampy, dále pomocí 405nm laseru a nakonec rentgenovým zářením. V druhém kroku byla studována krystalizace exponovaných vzorků jejich postupnou temperací a následnou RTG analýzou vzniklých krystalických fází. V obou výše uvedených krocích byla, pro detekci změn, použita UV-VIS spektroskopie. V posledním kroku byla studována rychlost rozpouštění krystalické a skelné fáze v závislosti na rychlosti míchání, teplotě a koncentraci rozpouštědla.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotoplastické sklo, fotoindukce, krystalizace, leptání

ANNOTATION

The work is devoted to the study of Foturan® II photoplastic glass. In the first step, photoinduction of glass was studied using a UV and VUV lamp, a 405nm laser, and finally X-ray radiation. In the second step, the crystallization of exposed samples was studied by their gradual tempering and subsequent X-ray analysis of the crystalline phases. In both steps above, UV-VIS spectroscopy was used to detect changes. In the last step, the dissolution rate of the crystalline and glass phase was studied, depending on the rate of mixing, the temperature and the concentration of the solvent.

KEYWORDS

photoplastic glass, photoinduction, crystallization, etching

Obsah

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | Úvod..... | 8 |
| 2 | Teoretická část | 9 |
| 2.1 | Amorfní materiály..... | 9 |
| 2.1.1 | Struktura skel..... | 10 |
| 2.2 | Pásový model amorfních látek..... | 10 |
| 2.3 | Oxidová skla | 12 |
| 2.4 | Optické vlastnosti skel..... | 13 |
| 2.4.1 | Lom a disperze záření skly..... | 14 |
| 2.4.2 | Absorpce záření | 15 |
| 2.5 | Krystalizace skel..... | 19 |
| 2.6 | Chemická odolnost skel..... | 22 |
| 2.6.1 | Faktory ovlivňující průběh rozpouštění..... | 22 |
| 2.6.2 | Rozpouštění křemičitých skel \odot HF a některými fluoridy..... | 24 |
| 2.7 | Elektromagnetické záření | 28 |
| 2.7.1 | Elektromagnetické spektrum..... | 29 |
| 2.7.2 | Ultrafialové záření..... | 30 |
| 2.7.3 | Vakuová ultrafialová oblast..... | 31 |
| 2.8 | Chemická aktinometrie..... | 32 |
| 2.9 | Fotoindukované jevy..... | 34 |
| 2.10 | Experimentální metody | 36 |
| 2.10.1 | UV/VIS spektroskopie..... | 36 |
| 2.10.2 | Rentgenová difrakční analýza | 36 |
| 2.10.3 | Potenciometrické stanovení fluoridů..... | 37 |
| 2.11 | Fotosenzitivní křemičitá skla | 38 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.11.1 | Fotoplastická skla | 39 |
| 2.11.2 | Fotokeramická skla..... | 40 |
| 2.12 | Studované fotoplastické sklo Foturan® | 40 |
| 2.12.1 | Expozice Foturanu | 44 |
| 2.12.2 | Tepelné zpracování Foturanu | 45 |
| 2.12.3 | Leptání Foturanu | 46 |
| 3 | Experimentální část..... | 50 |
| 3.1 | Měření optické propustnosti | 50 |
| 3.2 | Aktinometrie – odhad výkonu VUV lampy..... | 50 |
| 3.3 | Expozice Foturanu® II | 52 |
| 3.4 | Krystalizace | 55 |
| 3.5 | Rentgenová difrakční analýza..... | 56 |
| 3.6 | Leptání | 56 |
| 3.6.1 | Stanovení koncentrace roztoku kyseliny fluorovodíkové | 56 |
| 3.7 | Analýza leptaných vzorků | 57 |
| 4 | Výsledky a diskuse..... | 58 |
| 4.1 | Fotoindukované změny skla Foturan® II | 58 |
| 4.2 | Temperace (nukleace a krystalizace) exponovaného skla Foturan® II..... | 64 |
| 4.2.1 | Nukleace atomů stříbra..... | 70 |
| 4.2.2 | Vznik krystalické fáze Li_2SiO_3 | 72 |
| 4.3 | Rozpustnost temperovaného skla Foturan® II | 73 |
| 4.3.1 | Rychlost míchání | 74 |
| 4.3.2 | Teplota rozpouštění | 75 |
| 4.3.3 | Koncentrace roztoku kyseliny fluorovodíkové | 77 |
| 5 | Závěr | 79 |

| | | |
|---|--------------------------|----|
| 6 | Citovaná literatura..... | 81 |
|---|--------------------------|----|

1 Úvod

Interakce světla s prostředím či látkou se s rozvojem světelných zdrojů stále více uplatňuje v různých oborech lidské činnosti. Jedním z takových příkladů je působení světelné energie na tuhou fázi. V případě fotoplastických skel vzniká jejich ozářením latentní (neviditelný) obraz, který lze dalším tepelným zpracováním vyvolat v obraz viditelný [1].

Fotoplastická skla obsahují fotosenzitivní kov, který po ozáření a v průběhu tepelného zpracování vytváří krystalizační zárodky krystalů, které vytváří obraz předlohy. Rychlost rozpouštění vytvořených krystalů se významně liší od původního neozářeného skla a tím dává vzniknout plastickým obrazům [1].

Jedním z takových skel je komerčně dostupný FOTURAN[®] od společnosti SCHOTT. Tento materiál vyniká reprodukovatelnou fotosenzitivitou, jemnou strukturou, dobrou přenosovou charakteristikou viditelného a neviditelného záření, biotechnologickou kompatibilitou, tepelnou a chemickou odolností. Foturanu se používá v polovodičích (interposer/mezikus desky a čipu), v telekomunikacích (optické vlnovody a spojky), jako snímače v MEMS (mikro-elektro-mechanický systém; substrát, funkční prvek), na radiofrekvenční aplikace, laboratoř na čipu, mikroreaktor, jako tiskové hlavy a v mikrooptice [2].

V odborných publikacích je Foturanu věnována velká pozornost, zejména jeho interakci se zářením o vysoké intenzitě (lasery). Proto je cílem této práce zaměřit se na expozici Foturanu pomocí záření o nižší intenzitě (pomocí lampy), studiu krystalizace takto osvětlené plochy a jejímu následnému leptání.

2 Teoretická část

2.1 Amorfní materiály

Skla jsou pevné hmoty, jejichž společným znakem je pravidelné místní geometrické uspořádání na krátkou vzdálenost (2-3 atomů) ve formě strukturních jednotek. Nevykazují vlastnosti krystalické mřížky, nenacházíme v nich tedy uspořádání na dlouhou vzdálenost. Skla mají řadu vynikajících vlastností, jako je chemická odolnost, vysoká optická propustnost, odolnost proti povětrnostním vlivům, snadné zpracování, barevnost, možnost vytváření složitých i dutých tvarů apod.

Jedná se o nerovnovážné fáze, které jsou ale poměrně stabilní, neboť od rovnovážného stavu je odděluje vysoká energetická bariéra [3] [4].

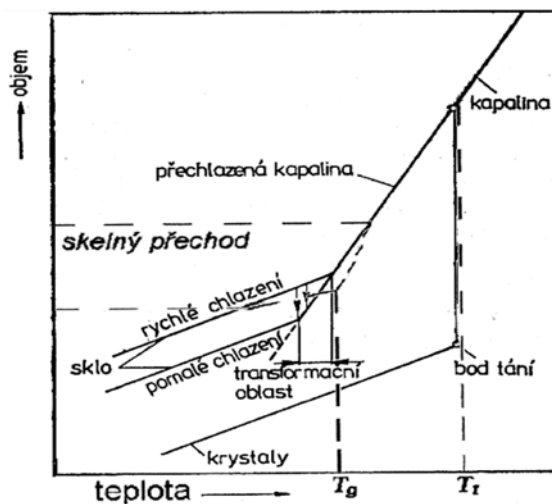
Amorfní látky mohou být pokládány za podchlazené kapaliny, kterým bylo v přeměně do energeticky výhodné krystalické struktury zabráněno rychlým chlazením. Amorfní struktura je méně stabilní než krystalická a krystalizační proces, který je pozvolný a dlouhodobý v ní může probíhat dodatečně [5].

Sklo je významným metastabilním materiálem a obecně se připravuje prudkým ochlazením taveniny. Teoreticky ho může tvořit každá látka, která je dostatečně rychle ochlazená. Rychlost chlazení musí být větší, než je rychlost krystalizace, aby koncentrace zárodků nepřesáhla kritickou mez a atomy se neuspořádaly do krystalické mřížky. Dochází pouze k určitému přeskupení částic uspořádaných na krátkou vzdálenost a tavenina přechází do stavu přechlazené kapaliny a dál nekrytalizuje. V oblasti přechlazené kapaliny s klesající teplotou klesá měrný objem a stoupá viskozita. Při dosažení viskozity přibližně 10^{13} Pa·s se na křivce chladnutí objeví zlom, odpovídající oblasti skelného přechodu T_g . Skelnou transformací se označuje přechod ze stavu podchlazené kapaliny do termodynamicky nerovnovážného skelného stavu. Při dosažení tzv. transformační teploty ustane pohyb částic, které setrvávají v neuspořádaném nebo v pouze z části uspořádaném stavu. Výsledný skelný materiál vykazuje známky pevnosti a pružnosti.

Z termodynamického hlediska je sklo nerovnovážný systém s vyšší hodnotou Gibbsovy energie a s vyšší mírou neuspořádanosti částic, než mají krystalické látky [3].

2.1.1 Struktura skel

Struktura skla je neuspořádaná, resp. při skelném přechodu se struktura nestačí uspořádat a “zamrzne“ ve stavu přechlazené kapaliny. Neuspořádaná struktura zaujímá větší objem, než struktura uspořádaná. Objem (V) a energie mezi uspořádanou a neuspořádanou strukturou (ΔG) se při skelném přechodu mění plynule, kdežto při krystalizaci se jejich hodnoty skokově snižují při bodu tání (obr. 1). Schopnost tvořit skla vyznačují jak jednotlivé látky, tak i jejich vícesložkové směsi. Sklon k tvorbě skla lze posoudit na základě disociační energie vazby příslušného oxidu, jeho koordinačního čísla, ΔG , případně teploty tání. S rostoucí ΔG se sklotvornost snižuje. Některé teorie jsou založené na tom, že čistě iontové vazby postrádají jakékoliv směrové uspořádání a vysoce iontové materiály netvoří síťovou strukturu. Sklotvorné látky lze dle toho rozdělit do kategorií buď anorganických látek, jež obsahují vazby, které jsou iontově kovalentní, nebo anorganických či organických sloučenin, které tvoří řetězovou strukturu s kovalentními vazbami uvnitř řetězců a Van der Waalsovými vazbami mezi řetězci [6].



Obr. 1. Závislost změny objemu taveniny na teplotě [7].

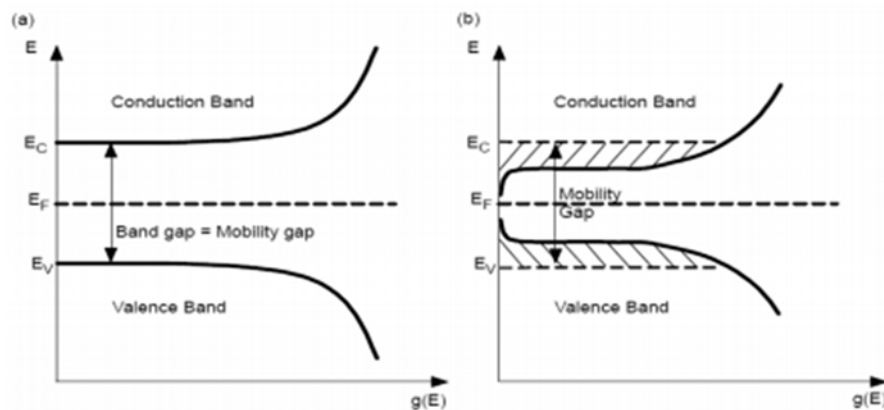
2.2 Pásový model amorfních látek

Energetický model amorfních látek vychází z představy o ideálním krystalu. Atomy většiny krystalických pevných látek, kovů i nekovů jsou tak těsně u sebe, že jejich elektrony vytváří jednotný systém elektronů. V důsledku vzájemné interakce jsou energetické stavy vnějších elektronových slupek atomů pozměněny. Takový elektronový systém se řídí

vylučovacím principem. Celý krystal má pás energií složený z miliard samostatných hladin, které jsou rozloženy velmi těsně u sebe [8].

Elektrony se nacházejí pouze v pásích dovolených energií, které jsou odděleny pásy zakázaných energií. U látek s ideálně krystalickou strukturou je hustota elektronových stavů rozdělena do valenčního a vodivostního pásu.

Amorfni látky postrádají uspořádání na dlouhou vzdálenost, takže při zabudování atomů v mimo mřížkových polohách dochází k vytvoření lokalizovaných energetických stavů v zakázaném pásu, což při velké koncentraci vede k rozmazání okrajů valenčního a vodivostního pásu. U amorfniích látek pak zaniká periodičnost uspořádání a tím ztrácí pásový model, který je odvozený pro periodické uspořádání. Významnou charakteristikou energetického spektra se stává funkce hustoty stavů $g(E)$, která vyjadřuje počet dovolených stavů přepočítaný na jednotkový interval energie v objemové jednotce $(\text{eV} \cdot \text{m}^3)^{-1}$. Funkce hustoty stavů amorfniích polovodičů se vyznačuje vytvářením chvostů valenčního a vodivostního pásu vybíhajícího dovnitř zakázaného pásu, který se takto zaplní a pojem zakázaný pás ztrácí význam. Proto se mluví o pohyblivostním pásu, protože dovolené, lokalizované stavy v zakázané oblasti mohou být obsazeny elektrony, ale ty nejsou pohyblivé (model Cohen, Fritzsche a Ovshinsky, obr. 2). V důsledku vysoké hustoty stavů v zakázaném pásu jsou amorfni polovodiče necitlivé na příměsi a Fermiho hladina leží uprostřed zakázaného pásu.

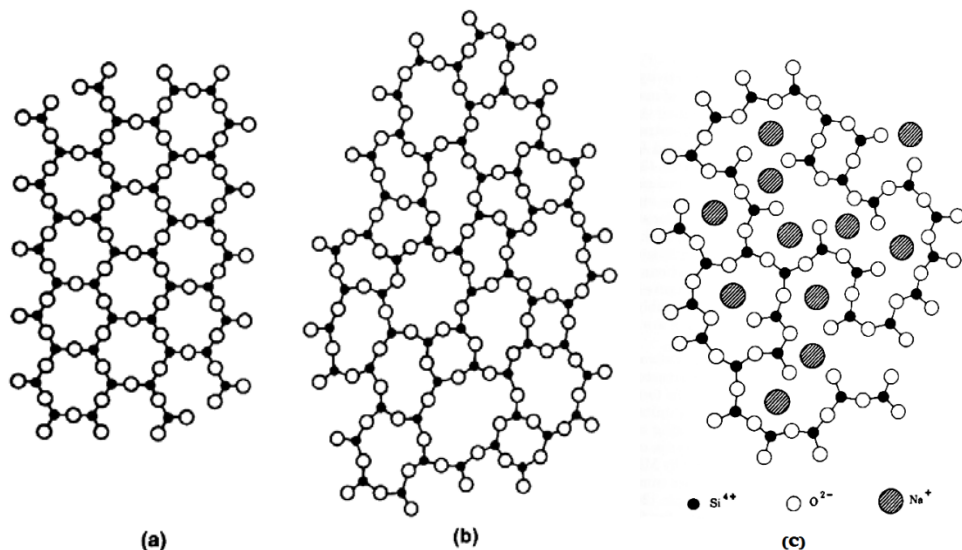


Obr. 2. (a) Závislost hustoty elektronových stavů $g(E)$ v krystalickém polovodiči; (b) Mott-Cohen-Fritzsche-Ovshinského model amorfniho polovodiče; E_C , E_V - hranice lokalizovaných stavů příslušejících vodivostnímu a valenčnímu pásu; E_F - Fermiho hladina; E_g - optická šířka zakázaného pásu; $g(E)$ - hustota stavů [9].

2.3 Oxidová skla

Podle sklotvornosti se tyto skla dají rozdělit na 3 druhy oxidů. Do první skupiny patří kationty, které tvoří vazby s kyslíkem s nízkým iontovým charakterem. Tyto kationty by měly působit, jako síťotvorné a tvořit odolnější skla, např. SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 . V druhé skupině nalezneme kationty s mírně nižší elektronegativitou, které tvoří o něco více iontové vazby s kyslíkem, tudíž nemohou sklo tvořit sami, ale mohou částečně nahradit kladný iont z první skupiny a jsou známé, jako oxidy přechodné, nebo intermediální, např. Al_2O_3 , ZnO , NiO a oxidy s velmi nízkou elektronegativitou, jenž tvoří s kyslíkem iontové vazby. Tyto oxidy jen upravují síťovou strukturu vytvořenou silotvornými oxidy, a proto se nazývají modifikátory např. K_2O , CaO , Li_2O , NiO . Modifikátory se používají, hlavně pro snížení bodu tavení, úpravu viskozity při výrobě, či zlepšení a stabilizaci skelné struktury pro lepší vodivost modifikujících iontů v některých elektrotechnických aplikacích [10]. Síťotvorný oxid vytváří neuspořádanou síť jednotek spojených kyslíkovými můstky, která ve svých prostorách může obsahovat kationt např. kovu z modifikujícího oxidu (obr. 4). Podle počtu můstkových atomů vázaných na centrální atom síťotvorného oxidu lze odvodit strukturu skla. Např. křemenné sklo se skládá z tetraedrů SiO_4 , které jsou vázány čtyřmi můstkovými atomy a tím může vytvářet prostorovou strukturu. Amorfní B_2O_3 má tři můstkové vazby a vytváří tím dvojrozměrnou strukturu, která může být v prostoru deformována. Tyto sklotvorné oxidy mají většinou vyšší optickou šířku zakázaného pásu např. SiO_2 je okolo 9 eV, což je řadí mezi izolanty [11].

Tyto odlišnosti ve strukturách mají za následek velké rozdíly teplot skelných přechodů (T_g), teplot tání, mechanické odolnost a vesměs i chemické odolnosti. Např. T_g B_2O_3 je 260 °C, zatímco SiO_2 1100 °C. Některá skla jsou ale při dlouhodobém vystavování teplotních změn schopna devitrifikovat i při teplotách nižších, než T_g , proto se skelnému stavu někdy říká metastabilní rovnováha [12].



Obr. 3. Plošné znázornění rozdílu mezi strukturou: a) křemene (krystalický SiO_2), b) skelného SiO_2 , c) sodnokřemičitého skla [12].

2.4 Optické vlastnosti skel

Při interakci záření se sklem dochází k mnoha optickým dějům:

- k odrazu na rozhraní prostředí, ze kterého dopadá záření na sklo (obě prostředí se liší indexem lomu),
- k lomu na rozhraní dvou prostředí, které se liší indexem lomu (lomený paprsek prochází sklem pod určitým úhlem),
- k absorpci záření sklem, čímž dochází ke snížení jeho intenzity,
- k rozptylu záření na rozptylových centrech přítomných ve skle,
- k dvojlomu v závislosti na stupni izotropie a strukturním uspořádáním,
- k polarizaci při interakci záření se sklem v důsledku absorpce, odrazu, lomu, rozptylu apod.,
- k interferenci.

Celkový dopadající světelný tok Φ se v nejjednodušším případě rozdělí na světelné toky zrcadlově odraženého Φ_{or} , rozptylně odraženého Φ_{od} , přímo prostupujícího Φ_{tr} , rozptylně prostupujícího Φ_{td} , a pohlceného světelného toku Φ_a :

$$\Phi = \Phi_{gr} + \Phi_{od} + \Phi_{tr} + \Phi_{td} + \Phi_{\alpha} \quad (2.1)$$

Jestliže zanedbáme dvojlom, polarizaci a další jevy, ke kterým může dojít při interakci dopadajícího zářivého toku se sklem, může být vztah přepsán do tvaru závislého pouze na činiteli odrazu ϱ (celkové odraznosti), činiteli prostupu τ (celkové propustnosti), a činiteli pohlcení α .

$$\varrho + \tau + \alpha = 1 \quad (2.1)$$

Neabsorbující, tedy většinou bezbarvá skla, jsou propustná pro záření vlnových délek od blízké UV, přes VIS až po blízkou IČ oblast spektra. Při interakci elektromagnetického záření se sklem může dojít ke změně optických parametrů. Změny závisí na chemickém složení, strukturním uspořádání, teplotě, stupně izotropie apod. [1]

2.4.1 Lom a disperze záření skly

Index lomu je definován jako poměr rychlosti šíření záření ve vakuu c a v daném materiálovém prostředí v .

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.2)$$

To se projevuje změnou směru záření při prostupu mezní plochou mezi dvěma prostředími s různým indexem lomu nebo v nestejnoroďém prostředí vlivem místních rozdílů v rychlosti šíření.

Index lomu a rychlost prostupu světelného paprsku hmotným prostředím závisí na vzájemných účincích silového pole paprsku a vnějších elektronových obalech atomů, představujících hmotnou náplň prostředí. Elektrony vykonávající vlivem světelné energie harmonické kmity mohou být považovány za harmonické oscilátory. Čím více jsou vnější elektrony polarizovatelnější, tím více se snižuje fázová rychlost světelného paprsku.

Index lomu skel závisí na vlnové délce monochromatického záření, tedy na jeho frekvenci a prudce vzrůstá v oblasti vlnových délek, kdy nastává rezonance elektronů. Index lomu v ultrafialové oblasti vzrůstá v důsledku interakce záření s elektrony iontů kyslíku,

kteře jsou u křemičitých skel vázány na křemík, u boritých skel na bor apod. Klesá v blízké infračervené oblasti spektra vlivem absorpce záření skupinami OH, které jsou vázány ve skle a dále prudce klesá v oblasti od 5 do 9 μm v důsledku pohlcení vazbami Si-O. Index lomu je nejčastěji definován pro vlnové délky $\lambda = 546,07 \text{ nm}$ a $\lambda = 587,56 \text{ nm}$.

Závislost indexu lomu na teplotě v teplotní oblasti pod transformačním intervalem lze přibližně charakterizovat lineární funkcí teploty. Index lomu u silikátových skel v této oblasti teplot vzrůstá, u fosforečných a některých typů boritých skel naopak index lomu klesá. Dále je index lomu ovlivněn rychlostí chlazení. Pomalu chlazená skla mají vyšší index lomu než skla chlazená rychle [14].

Vzájemné účinky silového pole světelného paprsku s elektronovým obalem iontů či molekul ovlivňuje fázovou rychlost tohoto paprsku i index lomu. Čím více jsou vnější elektrony polarizovatelnější (v důsledku přítomnosti oxidů těžkých kovů, zejména PbO a BaO), tím více se fázová rychlost světelného paprsku snižuje a dochází ke zvýšení indexu lomu [1].

Nejčastěji se udává pro vlnovou délku světla 578,6 nm a označuje se n_d . U křemičitých skel se pohybuje v intervalu 1,5-1,9. Speciální optická skla mohou mít nižší (až 1,35) ale i vyšší (až 2,25) index lomu.

2.4.2 Absorpce záření

Absorpcí světelného kvanta se může molekula dostat do excitovaného stavu. Excitovaná molekula se zbavuje přebytečné energie deaktivacími procesy zářivými, tj. emise světla a deaktivacími procesy nezářivými, tj. zvýšení tepelné energie systému a fotochemickými reakcemi.

Rozdíl mezi fotochemickou a termickou reakcí je v aktivaci a distribuci elektronové hustoty excitovaných molekul, které jsou elektronovými izomery daných molekul v základním stavu. Selektivita elektronové aktivace je velká, protože pouze molekuly schopné absorpce mohou být aktivovány světlem. Excitace může probíhat i při velmi nízkých teplotách.

Na počátku 19. století byl formulován chemiky Grotthusem a Draperem první fotochemický zákon: „*Chemickou změnu soustavy vyvolá pouze záření soustavou*

absorbované“. Toto pravidlo pak Einstein a Stark upřesnil: „Počet aktivovaných molekul se rovná počtu absorbovaných světelných kvant“: A_0 jsou tedy molekuly v základním a A_1 molekuly v excitovaném stavu.



Absorpce záření se řídí Lambert-Beerovým zákonem (rovnice 2.4) jenž se uplatňuje při průchodu záření s počáteční intenzitou I_0 na těleso s tloušťkou d (cm^1), koncentrací absorbující složky c ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a molárním absorpčním koeficientu ε ($\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) na nichž pak závisí intenzita prošlého světla I :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon dc} \quad (2.4)$$

Rychlost zániku fotonů je přímo úměrná rychlosti kolize mezi fotony a absorbujícími molekulami. Tento zákon je velmi důležitý ve fotochemických experimentech, kde je důležité zhodnotit intenzitu absorbovaného světla, ale i při výpočtech koncentrací pomocí molárních absorpčních koeficientů. Základní podmínkou každého fotochemického nebo fotofyzikálního experimentu je absorpce záření [12] [15].

Změna elektronového stavu molekul, kdy elektron přeskakuje mezi vazebnými, nevazebnými a antivazebnými orbitaly, jež jsou k dispozici pro daný elektron, je způsobena zvýšením nebo snížením elektronové energie. K přechodům dochází i mezi jednotlivými vibračními a rotačními hladinami. Jestliže systém absorbuje kvantum energie, stane se excitovaným a může se deaktivovat vyzářením světelného kvanta, tj. emisí.

Absorpcí fotonů a chováním elektronově excitovaných molekul se zabývá fotochemie. Absorpcí energie molekulou dochází k excitaci v závislosti na vlnové délce absorbujícího záření. Absorpcí infračerveného záření dochází k přechodům mezi vibračními nebo rotačními stavy. Absorpce ultrafialového záření je spojena s elektronovou excitací molekul, aniž by musel proběhnout proces vibrační a rotační excitace [12] [15].

Při průchodu záření skly, vykonávají elektrony nebo molekuly vynucené harmonické kmity. Čím bližší je frekvence dopadajícího záření vlastní frekvenci elektronů a molekul, tím větší energii přijímají.

Přechody v elektronovém obalu řídí všechny možné změny energetických stavů atomu, které popisuje vlnová funkce atomu. Molekulární vlnová funkce je však složitější.

Po rozdělení vnitřní energie molekuly (E_i) na energii vibračního pohybu (E_v), energii rotačního pohybu (E_r), za doprovodu potřebné energie interakce (W) se získá vztah:

$$E_i = E_e + E_v + E_r + W \quad (2.5)$$

Přítom:

$$E_e > E_v > E_r \quad (2.6)$$

Atom nebo molekula je pak schopna absorbovat nebo vyzařovat pouze fotony, které mají energii $h\nu$ rovnou rozdílu energetických hladin:

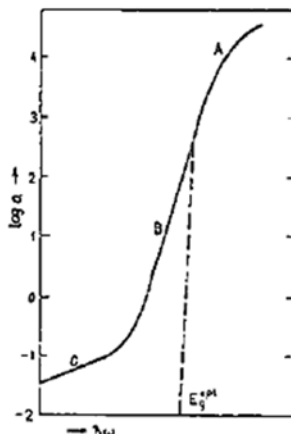
$$h\nu = E'' - E' = (E_e'' - E_e') + (E_v'' - E_v') + (E_r'' - E_r') \quad (2.7)$$

Takto lze pozorovat spektra rotační, vibrační, elektronová nebo jejich kombinace. Rotační přechody se projevují absorpcí nebo zářením ve vzdálené infračervené oblasti, vibrační v blízké infračervené oblasti spektra a elektronové ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra.

Účinkem zářivé energie dochází k přechodu elektronů z jedné energetické hladiny na druhou s odlišnou energií, která je dána vzdáleností této hladiny od jádra a je rovna energii, pomocí které byl přechod uskutečněn [1].

Absorpce záření v ultrafialové oblasti spektra je způsobena rezonancí s frekvencemi elektronů. Rezonance je maximální u látek, ve kterých existují volné elektrony, jako např. u kovů a látka je pro záření optické oblasti nepropustná. Rezonance nemusí být způsobena pouze interakcí záření s volnými elektrony, ale i s ostatními elektrony, které jsou více či méně pevně vázané. U chalcogenidových a oxidových skel je oblast vysoké optické propustnosti vymezena krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou. Krátkovlnná absorpční hrana je v důsledku absorpce záření spojená se změnou energetického stavu. Tvar krátkovlnné absorpční hrany je zobrazen na obr 4. Absorpční hrana v ultrafialové oblasti spektra je ovlivněna složením skla, nečistotami, barevnými centry, vadami strukturního uspořádání apod. Velmi čisté křemenné sklo má absorpční hranu umístěnou přibližně při vlnové délce 160 nm a odpovídá rezonanci frekvence záření s frekvencemi elektronů můstkového kyslíku. Nečistoty způsobují posun absorpční hrany směrem k vyšším vlnovým délkám. Záření viditelné oblasti spektra propouští skla, která neobsahují absorbující složky. Spektrální prostup záření viditelné oblasti se celkově nebo selektivně snižuje přítomností nečistot,

vnášením barvicích složek apod. Příčinou barevnosti jsou tedy složky absorbující některé vlnové délky viditelné oblasti spektra, což se využívá k přípravě barevných skel [1].



Obr. 4. Spektrální závislost absorpčního koeficientu v amorfních lákách dle Tauc [7].

Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) omezuje propustnost skel v oblasti krátkých vlnových délek a je určena optickou šířkou zakázaného pásu E_g^{opt} , kdy dochází k přechodům elektronů z valenčního pásu do vodivostního. Krátkovlnná absorpční hrana je u skel rozšířená do propustné oblasti exponenciální hranou. U chalkogenidových skel se s rostoucí „molární hmotnosti“ skla posouvá k nižším energiím a E_g^{opt} klesá [16] [17] [18].

V oblasti krátkovlnné absorpční hrany lze absorpční spektrum rozdělit na oblast nízké, střední a vysoké absorpce. Přítomností příměsí a koordinačních defektů dochází v oblasti nízké absorpce k přechodům elektronů v zakázaném pásu. V oblasti střední absorpce (exponenciální část KAH) dochází k přechodům elektronů mezi lokalizovanými stavy a pásy nelokalizovaných stavů. V oblasti vysoké absorpce dochází k přechodům mezi rozprostřenými stavy valenčního a vodivostního pásu [19]. Pro vyjádření závislosti absorpčního koeficientu na frekvenci záření byl odvozen vztah podle Tauc, který vychází z předpokladu, že rozložení hustoty stavů ve valenčním a vodivostním pásu je parabolické a na základě kterého lze z energie optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , energie záření $h\nu$ s korekcí bezrozměrných konstant B , x v tomto případě spočítat absorpční koeficient α [18].

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g^{\text{opt}})^x}{h\nu} \quad (2.8)$$

Schopnost skla propouštět záření je u křemičitých skel omezena na rozsah vlnových délek cca 0,4 - 4 μm . Dobrou propustností UV záření se vyznačuje sklo křemenné a fosfátová skla. Infračervené záření dobře propouští halogenidová a chalkogenidová skla. Kvantitativním měřítkem schopnosti skla propouštět záření je transmitance udávající poměr dopadajícího světelného toku na těleso Φ_0 a světelného toku z tělesa vystupujícího Φ :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (2.9)$$

2.5 Krystalizace skel

Krystalizace či růst krystalů, obecně vytváření pravidelné struktury je druh fázové přeměny, při které dochází k pravidelnému uspořádání částic do krystalové mřížky. Krystalizace je založena na zákonech termodynamiky. Konkrétně vychází ze základní termodynamické podmínky fázového přechodu: Soustava změní své uspořádání tehdy, je-li tato změna doprovázena poklesem volné energie v systému (G) závislá na vnitřní energii (U) a entropii (S):

$$G = U - T.S \quad (2.10)$$

Další podmínkou růstu krystalů je dostatek času na uspořádání základních strukturních jednotek do krystalické mřížky. Pokud roztok podchladíme dostatečně rychle, (okolní teplo snížíme rychlým skokem), struktura „zamrzne“ v původním amorfním stavu taveniny, popř. dojde jen k částečné nukleaci. Stačí se tedy vytvořit jen krystalizační zárodky a vzniklá struktura bude uspořádaná jen na krátkou vzdálenost, zatímco na dlouhou vzdálenost zůstane neuspořádaná. Proto je rychlost odvodu tepla z taveniny klíčovým krokem krystalizace.

Ke krystalizaci dochází prostřednictvím tzv. krystalizačních zárodků, což jsou v homogenním roztoku místa s nižší energií, kde se shlukem několika atomů/molekul tato energie spotřebovala a dala tak vzniknout mezifázovému rozhraní - tomuto procesu říkáme nukleace. V případě homogenního roztoku mluvíme o tzv. homogenní nukleaci. Pokud je rozdíl mezi volnou energií kapaliny a pevné fáze dostatečný, následuje proces, kdy se okolní

molekuly na tento zárodek začnou „nabalovat“ za současného uvolňování energie a vzniku uspořádané periodické struktury - tomuto procesu říkáme růst. Další spotřeba energie má za následek podchlazení, které vede ke snížení kritické velikosti zárodku nutné pro dostatečný rozdíl na mezifázovém rozhraní [20].

Rychlost růstu krystalické fáze lze vyjádřit pomocí změny objemového zlomku krystalické fáze (α) v čase (t). To vystihuje Avramiho rovnice:

$$\alpha = 1 - \exp(-F \cdot I_v \cdot u^n \cdot t^{n+1}) \approx 1 - \exp(-\pi \cdot I_v \cdot u^3 \cdot t^4/3) \quad (2.11)$$

Kde n je parametr související s mechanismem krystalizace ($n = 3$ pro růst a tvorbu krystalických zrn kulového tvaru, $n = 2$ pro laminární růst a $n = 1$ jehličkový (whiskerový) růst). F je tvarový faktor, I_v je rychlost tvorby zárodků ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), u je rychlost růstu krystalů (m/s) [3]

[4]. V článku [21] je uvedena rychlost tvorby nukleí I_v a rychlost růstu krystalů těmito vztahy:

$$I_v = D' \cdot \exp\left(\frac{-G_a}{k \cdot t}\right) \quad (2.12)$$

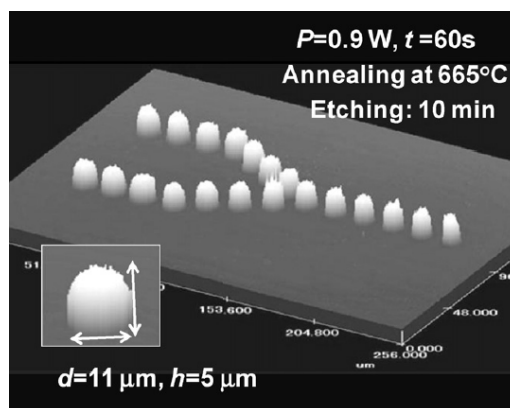
$$u = D'' \cdot \exp\left(\frac{-G_a}{k \cdot t}\right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}\right) \quad (2.13)$$

Kde G_a a ΔG_c je aktivační energie a energie krystalizace, jenž závisí především na povrchové energii mezi krystalickou a amorfni fází a na disociační energii vazeb. D' , D'' , které závisí na difuzním koeficientu atomů v přechlazené kapalině [21].

Výše uvedené rovnice (2.12) (2.13) platí za předpokladu vzniku jedné krystalické fáze v přechlazené kapalině, nicméně v některých podchlazených kapalinách může docházet ke vzniku více krystalických fází a metastabilních fází což platí zejména u vícesložkových skel. V nehomogenních roztocích (mluvíme o tzv. heterogenní nukleaci) tomuto procesu napomohou tzv. krystalizační jádra, která jsou buď atomy jiných prvků, molekulami nebo celými komplexy částic, na které se pak následkem energetické nerovnováhy nabaluje krystalická struktura okolního roztoku.

Fotoindukovaná krystalizace oxidových skel se provádí nejčastěji pomocí IR laserů (jako Nd:YAG při 1064 nm, Yb:YVO₄ při 1080 nm) na skla s příměsí d, f prvků např. Ni²⁺, Cu²⁺, Sm³⁺, Dy³⁺. Tyto prvky absorbují záření laseru za doprovodu nezářivých d-d a f-f

přechodů, při kterých dochází k lokálnímu ohřevu indukujícím strukturní přeměny, od změny indexu lomu až k lokální krystalizaci [21]. K lokální přeměně elektromagnetického záření na tepelnou energii se na skla podobného složení používají pulzní lasery s vysokou energií v poměru k době trvání pulzu. Doba trvání pulzu je až v řádu ns a jsou schopny vyvolat hloubkové strukturní změny v materiálech s nižším absorpčním koeficientem pro danou vlnovou délku, např. skla s příměsí přechodných prvků (Ti^{4+} , Ni^{2+}). Tyto lasery jsou často užívány i k hloubkové krystalizaci v řádu stovek μm pod povrchem. V části exponované především pulzními lasery dochází k tvorbě nukleí nadkritické velikosti závislé na energii a intenzitě pulzu, a na (časovém a teplotním) průběhu temperace. Krystalická část má rozdílné elektrické, optické, tepelné, mechanické a chemické vlastnosti. Zpravidla nižší iontová vodivost, nižší dielektrická konstanta, vyšší tepelná odolnost, vyšší mechanická pevnost). Křemenná skla s příměsí lanthanoidů a TiO_2 ($40BaO-20TiO_2-40SiO_2 + Dy_2O_3$) mnohonásobně zvyšují luminiscenci v zakrystalizované (exponované) části ve viditelné oblasti (352 nm => 575 nm). Na obr. níže je IR laserem exponované, temperované a HNO_3 leptané barnato-titaničito-germaničité sklo, jehož exponovaná a temperovaná část se leptá pomaleji, než neexponovaná část. Krystalizace může být kromě teploty urychlená i přítomností další fáze jenž zpravidla snižuje aktivační energii potřebnou k překonání kritické velikosti nukleí, vytvořenou např. fotoindukovanou přeměnou (viz kap. 2.11, 2.12).



Obr. 5. Nd:YAG laserem exponované body, při 665 °C (60 min) temperované a 1M HNO_3 leptané ploše skla složení 33,3 BaO-16,7 TiO_2 -50 GeO_2 [21].

2.6 Chemická odolnost skel

Chemická odolnost je definována jako schopnost odolávat působení vody a chemických látek. U oxidových skel se zvyšuje především se stoupajícím obsahem modifikátoru, počtem můstkových atomů –O– a kovalentností těchto můstkových vazeb poutajících strukturní jednotky síťotvorného oxidu. Chemická odolnost se u většiny oxidových skel naopak rapidně snižuje s teplotou [22]. Chemickou odolnost oxidových skel zvyšují především přísady oxidů s vysokým oxidačním číslem a nízkým rozdílem potenciálů mezi materiálem a prostředím. Hodnota koordinačního čísla síťotvorných oxidů bývá spojována s pevností a aktivační energií můstkových vazeb. Většina skel vykazuje dobrou odolnost vůči působení převážně většiny látek. Rozdíly souvisí s druhem působící látky, chemickým složením skel a podmínkami interakce. Vysokou chemickou odolnost má např. sklo křemenné. Fosforečnanová skla a skla s vysokým obsahem alkalických oxidů uvolňují do vodných roztoků PO_4^{3-} a Na^+ . Některé sklotvorné oxidy ve skle jako např. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 podléhají silným alkáliím. Chemická odolnost skel se dá také zlepšit úpravou povrchu [23].

2.6.1 Faktory ovlivňující průběh rozpouštění

Při působení vody a vodných roztoků na oxidová skla lze rozlišit dva probíhající děje. Při prvním ději probíhá výměna alkalických iontů ze skla za ionty H_3O^+ z roztoku. U skel s nízkou chemickou odolností se při loužení zpravidla tvoří tenká gelovitá vrstvička, která je tvořena nejčastěji jednorozměrnými solvatovanými vlákny sklotvorného oxidu. Při prvním ději obecně vzrůstá difuzní vrstva většinou s konstantním koncentračním gradientem (dc/dx), při čemž x je hloubka difuzní vrstev na povrchu zrna, či plochého tělesa. x se zvyšuje přímo úměrně s množstvím vyluhované rozpustné složky, jako je např. modifikující oxid alkalických kovů v oxidovém skle. Difuzní koeficient vytvářené solvatační vrstvy se také zvyšuje s aktivační energií potřebnou pro přechod modifikujícího kationtu z jedné mezi mřížkové polohy do druhé, což souvisí iontovou vodivostí skel. Z toho lze odvodit, že rychlost je řízena rychlostí protisměrné difúze a s rostoucím časem postupně klesá. Při druhém ději probíhá úplný rozklad povrchové vrstvy skla rozpouštěním strukturní sítě sklotvorného oxidu, rychlost úplného rozpouštění je relativně velká a konstantní. U skel s kyselými sklotvornými oxidy jako SiO_2 , P_2O_5 je jejich rozpouštění druhého děje způsobeno hydrolyzou OH^- iontů. U skel s těmito oxidy se při kontaktu s kyselým prostředím projevuje

spíše rozpouštění prvního děje, zvláště když ve své struktuře obsahují alkalické modifikující kationty. Proto jsou křemenná skla více odolná vůči kyselinám, než vůči louhům, zvláště při vyšších teplotách. [22]

Průběh rozpouštění může být ovlivněn i míchání rozpouštědla, zvláště pokud je difuze reaktantů a protisměrná difuze produktů mála a limitující. Podle zjednodušeného Fickova zákona (bez vlivu termodynamické síly na rozpouštědlo v kapalině) lze pro rychlost přenosu látky vztaženou na plochu ($dn/dt \cdot 1/S$) psát:

$$dn/dt \cdot 1/S = D_{T,\eta} \cdot (\Delta C)/l \quad (2.14)$$

Kde ΔC je rozdíl koncentrace rozpouštědla v kapalině a na povrchu (rozhraní) leptaného materiálu, l je tloušťka vrstvy ve které dochází k přestupu hmoty resp. ve které koncentrace reaktantů lineárně klesá směrem k rozhraní a $D_{T,\eta}$ je difuzní koeficient. $D_{T,\eta}$ je charakteristický pro dané rozpouštědlo a rozpouštěný materiál, viskozitu rozpouštědla (η) a poloměr difundující částice (r):

$$D_{T,\eta} = kT/(6\pi\eta r) \quad (2.15)$$

Pokud uvažujeme že v soustavě kolem rozpouštěného materiálu dochází k proudění nebo míchání tekutiny, vrstva přes kterou dochází k difuznímu přestupu hmoty se ztenčí, neboť v místech s vysokou rychlostí proudění nebo s vysokým rychlostním gradientem dochází ke konvekčnímu přenosu rozpouštědla a difuzní přenos se uplatňuje především v laminární vrstvě.

Potom je tato vrstva zpravidla závisí na viskozitě η (Pa.s) a hustotě ρ a Reinoldsově konstantě pro laminární proudění k_{Re} závislé na geometrii povrchu a směru rychlostního gradientu dv/dl . Pokud bude směr rychlostního gradientu rovnoběžný s leptanou rovinnou plochou měla by tloušťka laminární vrstvy přímo záviset na viskozitě kapaliny a nepřímo na rychlosti proudění kapaliny ve vzdálenosti l od pevné plochy podle rovnice níže [24] [25].

$$l = k_{Re} = \eta/(\rho \cdot v \cdot k_{Re}) \quad (2.16)$$

Rychlost rozpouštění závisí i na koncentraci reaktantu v rozpouštědle. Pokud budeme uvažovat, že rozpouštědlo rozpouští materiál úplně bez tvorby nerozpustné difuzní vrstvy lze

rychlost rozpouštění ($dn/dt \cdot 1/S$) charakterizovat rychlostní konstantou k_r a řádem reakce n podle rovnice níže [25] [26].

$$(dn/dt \cdot 1/S) = k_r \cdot [c_a] \cdot [c_b] \cdot \dots \cdot [c_n] \quad (2.17)$$

k_r je specifická pro materiál, rozpouštědlo a teplotu reaktantů. Pokud je koncentrace reaktantů stejná, nebo je pro reakci stechiometricky potřeba více reaktantů, lze psát:

$$(dn/dt \cdot 1/S) = k_r \cdot [c_a]^n \quad (2.18)$$

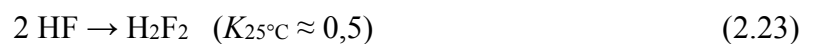
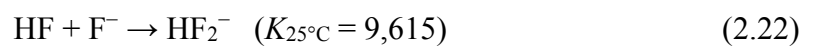
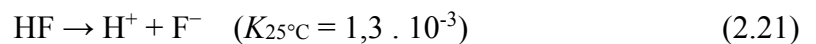
Jak k_r , tak η závisí na teplotě podle níže uvedených závislostí vztažených k aktivačním energiím jenž jsou potřebné pro uskutečnění reakce (E_a). Resp. u závislosti viskosity na teplotě je to energie potřebná pro transport látek (E):

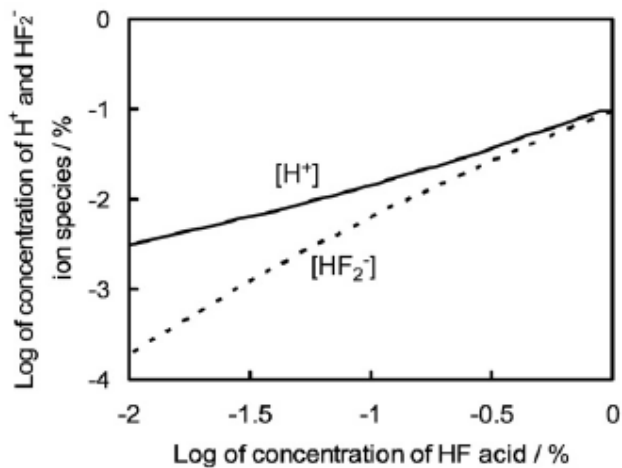
$$k_r = k_{r0} \cdot \exp(-E_a/T) \quad (2.19)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E/T) \quad (2.20)$$

2.6.2 Rozpouštění křemičitých skel \odot HF a některými fluoridy

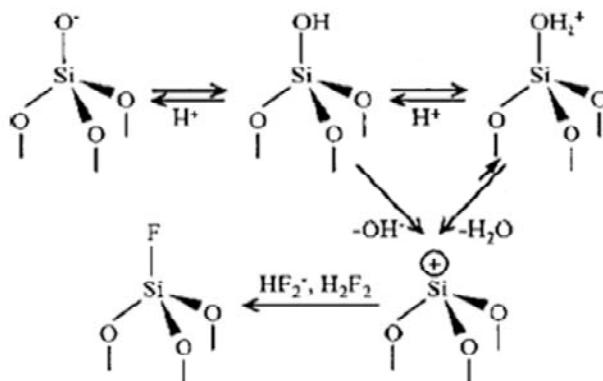
Při rozpouštění křemičitých skel vznikají primárně produkty jako SiF_4 , H_2SiF_6 , SiF_6^{-2} . SiF_4 vzniká pouze u křemenného skla při nízkém pH, při zvýšeném pH vzniká $\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_{10}$, $\text{Si}_2\text{F}_{10}^{-2}$. Vodný roztok HF podle níže uvedených rovnovážných konstant K z malé části disociuje na H^+ a F^- , nicméně část F^- přechází na HF_2^- a H_2F_2 , nebo $(\text{HF})_n$ dle níže uvedených rovnic (2.21) (2.43) (2.23) jenž mají vliv na průběh rozpouštění (obr. 6).





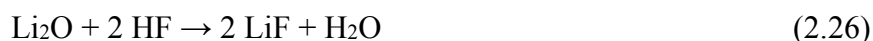
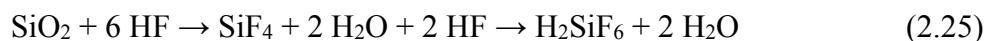
Obr. 6. Závislost logaritmu koncentrace H^+ , HF_2^- (%) na logaritmu koncentrace HF (%) [27].

Při rozpouštění SiO_2 probíhá sumární reakce:

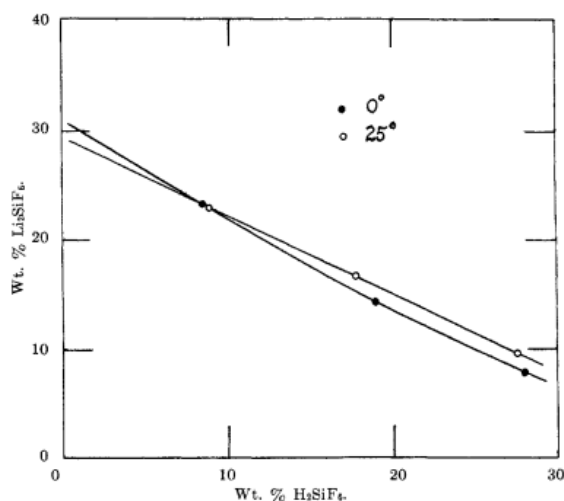


Obr. 7. Mechanismus rozpouštění matrice SiO_2 [28].

Pokud je ve skle přítomen modifikátor (např. Li_2O), se vznikajícím fluoridem modifikátoru dále reaguje H_2SiF_6 na M_2SiF_6



Autoři článku [29] studovali rychlost leptání lithno-křemičitých skel v závislosti koncentraci HF. Z výsledků vyplývá, že se produkty jako Li_2SiF_6 rozpouští pomaleji při vyšších koncentracích HF, neboť se rychlost rozpustnosti Li_2SiF_6 s rostoucí koncentrací H_2SiF_6 snižuje.



Obr. 8. Rozpustnosti Li_2SiF_6 ve vodných roztocích H_2SiF_6 [29].

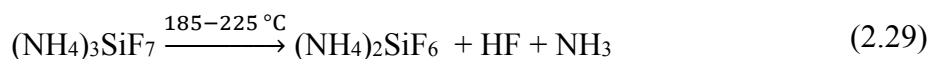
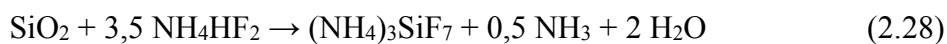
Tabulka 1. Hmotnostní (vlevo) a molární (vpravo) zastoupení iontů v soustavě $\text{Li}_2\text{SiF}_6\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$ při 25 °C při poměrech odpovídajících výše uvedenému grafu [29].

| hm. % | | | | mol. % | | | |
|--------------|---------------|---------------------|--------------|--------------|---------------|---------------------|--------------|
| H^+ | Li^+ | SiF_6^{-2} | F^- | H^+ | Li^+ | SiF_6^{-2} | F^- |
| 0,014 | 2,644 | 26,93 | 0,3 | 3,6 | 48,25 | 48 | 4 |
| 0,015 | 2,644 | 26,87 | 0,33 | 3,8 | 48,14 | 47,79 | 4,4 |
| 0,0088 | 2,653 | 26,87 | 0,24 | 2,2 | 48,9 | 48,37 | 3,2 |
| 0,014 | 2,644 | 26,88 | 0,3 | 3,4 | 48,29 | 47,95 | 4,2 |
| 0,01 | 2,618 | 26,59 | 0,24 | 2,6 | 48,73 | 48,34 | 3,4 |

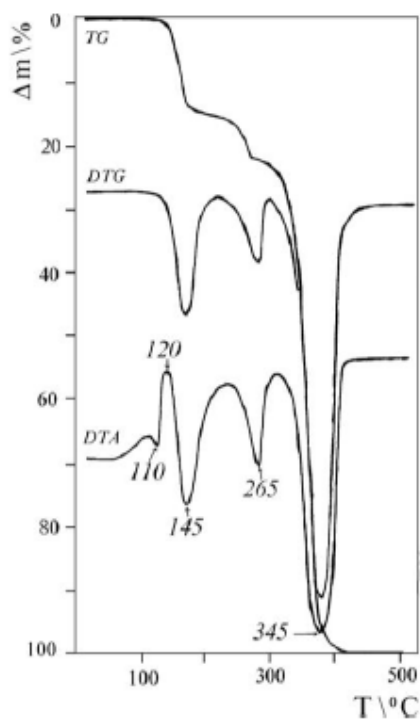
Na leptání křemenných skel se kromě vodného roztoku HF, může použít tzv. kyselá sůl NH_4HF_2 nebo neutrální sůl NH_4F s malým přídavkem HF. Samotné NH_4F , NH_4HF_2 tvoří nasycený vodný roztok při 38,8 hm. % a při 31,3 hm. % [30] [31] [32] [33], nejsou těkavé jako HF a lze je skladovat v pevném skupenství, rozkládají se při 126 °C a 100 °C.

Sloučeniny jako NH_4F , NH_4HF_2 , XeF_2 lze používat i na suché leptání křemičitanových skel pro řadu použití, jako elektronické součásti, MEMS [34].

Rozpuštění samotného SiO_2 čistým NH_4HF_2 lze popsat následovně:

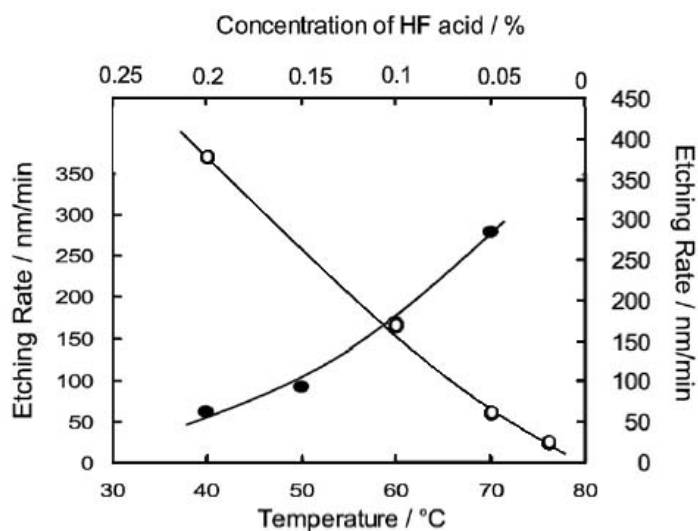


Termickou analýzou směsi $\text{SiO}_2 : 3,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$ bylo stanoveno $\Delta H_{298}^0 = -21,3 \text{ kJ/mol}$ a $\Delta G_{298}^0 = -65 \text{ kJ/mol}$ [32].



Obr. 9. Termogravimetrie (TG), diferenční termogravimetrie (DTG) a diferenční termická analýza (DTA) směsi $\text{SiO}_2 : 3,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$ [32].

Na obr. 10 je uvedena závislost rychlosti rozpouštění SiO_2 na teplotě a na koncentraci HF .



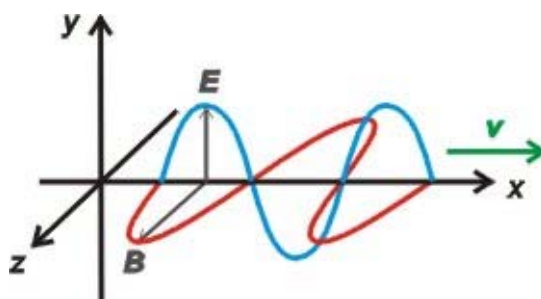
Obr. 10. Rychlosti leptání SiO_2 v HF. Závislosti na teplotě při koncentraci 0,1 mol.% HF (●) a na koncentraci HF při teplotě 60 °C (○) [27].

2.7 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření je definováno jako šíření energie prostorem, která vykazuje vlnový i částicový charakter a projevuje se jako oscilace elektrické a magnetické složky [1].

Elektrická složka je charakterizována vektorem intenzity elektrického pole E . Magnetická složka je charakterizována vektorem magnetické indukce B . Vektory mají souhlasnou fázi a jejich kmity probíhají kolmo ke směru, kterým se šíří vlnění, to znamená, že elektromagnetické vlnění je příčné [35].

Na obr. 11 je znázorněna elektromagnetická vlna.



Obr. 11. Elektromagnetická vlna [36].

Z hlediska elektromagnetické teorie se elektromagnetické záření definuje vlnovou délkou, nebo počtem kmitů za časovou jednotku, tedy frekvencí [1].

Vlnění se ve vakuu šíří rychlostí světla, tj. $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Barva světla závisí na vlnové délce nebo frekvenci, pro které platí vztah:

$$\lambda = c / \nu \quad (2.30)$$

kde λ je vlnová délka (m), c je rychlost světla ve vakuu ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), ν je frekvence (s^{-1}).

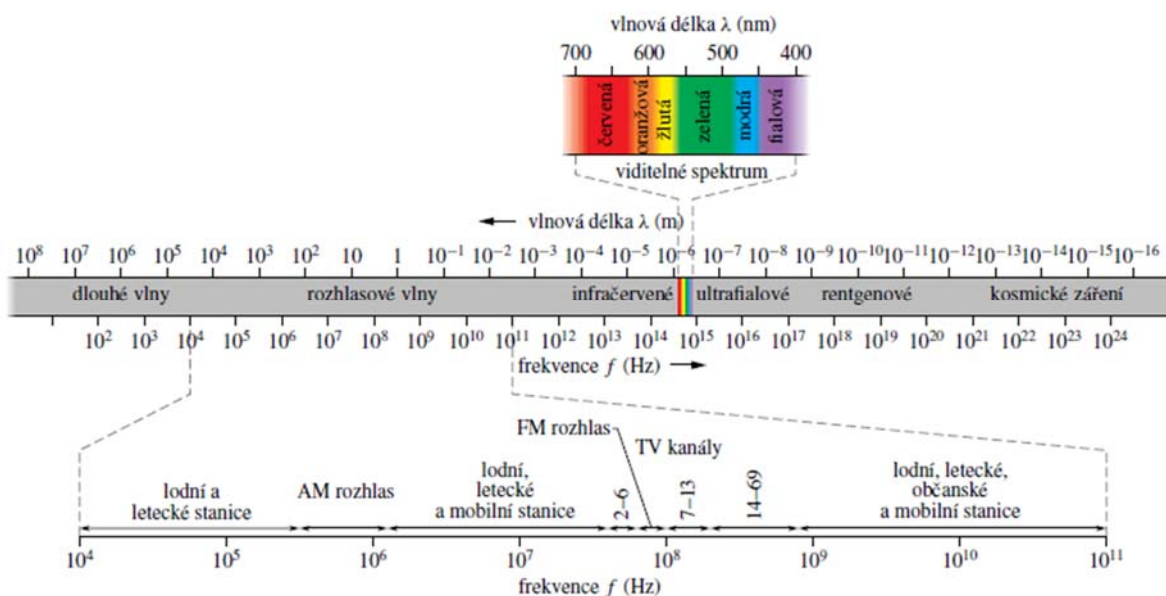
Světlo je složeno ze svazku fotonů, kdy každá částice má energii E závisící na frekvenci ν

$$E = h\nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.31)$$

Vlnová teorie vysvětluje specifické vlastnosti světla jako např. reflexi či polarizaci. Některé projevy je možné vysvětlit pouze tím, že je světlo považováno za proud částic (fotonů), z čehož vychází kvantová teorie zavádějící pro světlo pojem světelné kvantum ($h\nu$). Energetické hladiny elektronů jsou kvantovány a elektrony tedy mohou existovat pouze v určitých diskrétních energetických stavech. Ziskem nebo ztrátou definovaného množství energie dochází k přechodu mezi dvěma takovými stavy [14][15].

2.7.1 Elektromagnetické spektrum

Spektrum elektromagnetického záření (obr. 12) je tvořeno různými vlnovými délkami elektromagnetického záření a může být také nazýváno Maxwellova duha. Podle vlnové délky nebo frekvence se rozlišuje několik druhů elektromagnetického záření. Přechody mezi jednotlivými druhy elektromagnetického záření jsou plynulé nebo se oblasti jednotlivých druhů záření překrývají, neexistuje tedy mezi nimi žádná ostrá hranice [36] [37].



Obr. 12. Spektrum elektromagnetického záření [37].

2.7.2 Ultrafialové záření

Ultrafialové záření je elektromagnetické záření, jehož přirozeným zdrojem je Slunce. Umělým zdrojem je deuteriová lampa, UV výbojky, germicidní výbojky a jiné. Má kratší vlnovou délku než viditelné světlo, ale delší než rentgenové záření. Vzniká deexcitací v atomech při přeskoku elektronů z vyšších energetických hladin na nižší ve středních částech elektronového obalu. Obecně se rozděluje na blízké (200-400 nm) a daleké ultrafialové záření (10-200 nm) [38]. Rozdělení záření podle různých vlnových délek a dalších parametrů je v tabulce níže.

Tabulka 2. Rozdělení spektra UV záření podle ISO 21348 – 2004 [39].

| Spektrální podkategorie | Vlnová délka λ [nm] | Název |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------|
| UV | 10 - 400 | UV |
| VUV | 10 - 200 | Vakuové UV |
| EUV | 10 - 121 | Extrémní UV |
| H Lyman - α | 121 - 122 | Hydrogen Lyman-alpha |
| FUV | 122 - 200 | Daleké UV |
| UVC | 100 - 280 | UVC |
| MUV | 200- 300 | Středně dlouhé UV |
| UVB | 280 - 315 | UVB |
| NUV | 300 - 400 | Blízké UV |
| UVA | 315 - 400 | UVA |

Značení VUV, EUV, FUV, MUV, NUV je používáno ve fyzice a UVA, UVB, UVC z hlediska biologických účinků.

2.7.3 Vakuová ultrafialová oblast

VUV záření je v této oblasti výrazně absorbováno zejména v přítomnosti kyslíku a vzdušné vlhkosti. V případě snahy, aby dopadlo z VUV zdroje záření na vzorek co nejvíce emitovaných fotonů/energie, je nezbytné použití vakua nebo suchého inertního prostředí.

Energie záření/fotonů se často uvádí pomocí elektronvoltů (eV), což je energie, kterou získá částice s elementárním nábojem při jejím průchodu potenciálovým rozdílem 1 V, tj. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

V tomto případě (VUV oblast) se energie fotonů pohybuje v rozmezí 6-124 eV a je dána vztahem:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ (eV)} \quad (2.32)$$

Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

Rychlost světla ve vakuu $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.8 Chemická aktinometrie

Aktinometrie je nepřímá měřicí metoda založená na stanovení množství látky, která vzniká působením vysokofrekvenčního záření. Lze ji rozdělit na aktinometrie v pevných látkách, v kapalinách a v plynech.

Fotochemická reakce je reakce vyvolána absorpcí světla a může pak pokračovat s nebo bez stálého ozařování. Reakce vyplývá z absorpce záření, které způsobí excitaci molekul. Rychlost fotochemické reakce je ovlivněna intenzitou zdroje záření. Změna vyvolaná fotochemickou reakcí závisí na koncentraci reaktantů, které se reakce účastní. Existuje několik systému, kde použití určitého rozsahu vlnových délek způsobí definované zbarvení fotoreakce a další odbarvení do výchozího stavu [40]. Aktinometrie umožňuje stanovení proudu fotonů v přesně definované spektrální oblasti.

Chemický aktinometr je systém (plynná, kapalná nebo pevná látka) ve kterém dochází průchodem záření o dané vlnové délce k indukované reakci. Měření reakční rychlosti umožňuje výpočet absorbovaného proudu fotonů. Celkový počet fotonů absorbovaných kapalinou se získá stanovením konverze na produkty. Kvantový výtěžek fotochemické reakce je definován jako počet přeměněných molekul dělený počtem absorbovaných fotonů při dané vlnové délce ve stejném časovém intervalu. Aktinometr se používá jako standard pro měření energie světelných zdrojů. Jako aktinometr může být použita jakákoli fotoaktivní sloučenina, u které je znám kvantový výtěžek [41] [42].

Fotochemická konverze přímo souvisí s počtem absorbovaných fotonů, protože chemické působení světla způsobuje v důsledku vlastností molekul jejich vratné či nevratné změny

(destrukce, nahromadění molekul). Chemická aktinometrie se vztahuje na rozsah vlnových délek do 795 nm.

Výhodou aktinometrie je stanovení absolutních intenzit (počtu fotonů dopadajících na vzorek). Aby mohla být využita fotochemické reakce jako aktinometrický systém, je důležitá znalost:

- mechanismu fotoreakce,
- absorpce při vlnové délce po celou dobu reakce,
- absorpance na vybraných vlnových délkách všech složek během fotoreakce.

V aktinometrii se používají následující typy reakcí:



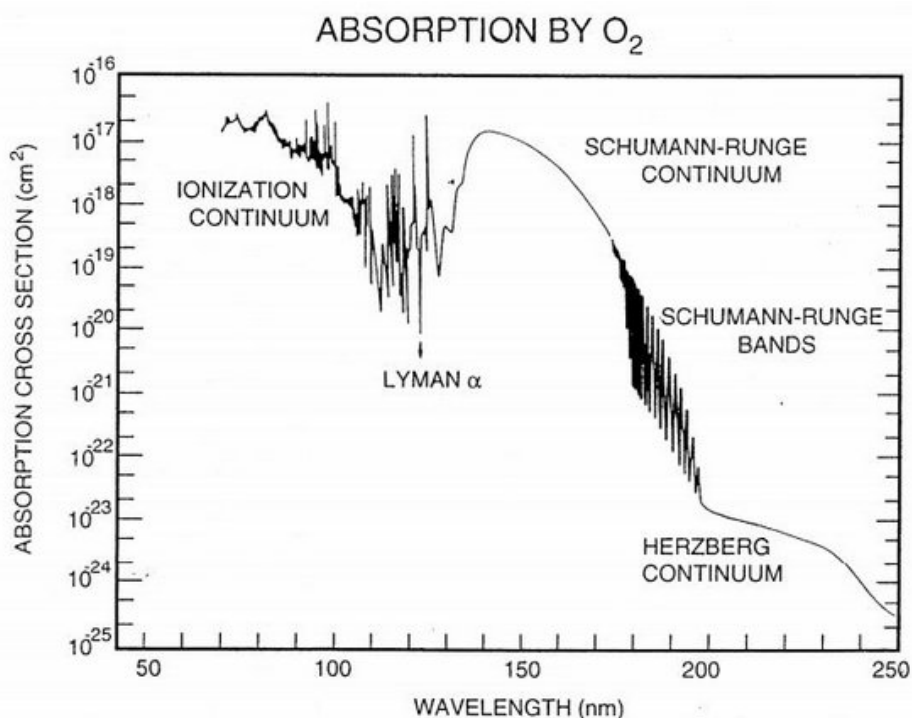
Dvě různé podmínky absorpce v chemické aktinometrii:

- koncentrované roztoky, které zcela absorbují dopadající světlo o dané vlnové délce záření,
- zředěné roztoky, které částečně absorbují dopadající světlo o dané vlnové délce záření.

Požadavky na chemické aktinometry:

- fotochemický systém by měl být jednoduchý a dobře studovaný. Fotoreakce musí být reprodukovatelná za dobře definovaných a snadno kontrolovaných experimentálních podmínek. Kvantové výtěžky by měly být přesně známy pro velký počet vlnových délek,
- tepelná stabilita chemických složek,
- analytické metody by měly být jednoduché,
- velká citlivost systému,
- jednoduché vyhodnocování počtu absorbovaných fotonů,
- snadná syntéza a čistota aktinometrického materiálu, dostupnost a likvidace odpadů [40] [42].

Kyslík je jednou složkou z užívaných plynných látek pro chemickou aktinometrii. Výrazně absorbuje VUV záření, které emituje naše používaná VUV lampa D200. Absorpční spektrum kyslíku ve VUV oblasti je zobrazeno na obr. níže.



Obr. 13. Absorpční spektrum kyslíku ve VUV oblasti [43].

V důsledku fotochemické reakce se molekuly kyslíku rozštěpí na dva atomy kyslíku, které pak reagují s molekulami kyslíku za vzniku ozonu podle reakce [44]:



2.9 Fotoindukované jevy

Fotoindukované jevy zahrnují změny složení, fáze, fyzikálně chemických vlastností a změny elektronové a atomární fáze vyvolané expozicí materiálu zářením o určité intenzitě a vlnové délce. V širším pohledu také zahrnují fotovoltaiické jevy, fotovodivost, fotoluminiscenci a nelineární optické jevy [45] [46].

Změny elektrické vodivosti, náboje a struktury může vyvolat interakce záření s materiálem, při níž dochází k absorpci energie, excitaci elektronů, vzniku nebo zesílení fononů. Expozice může vést k fotoindukované krystalizaci nebo amorfizaci, k přeskupení chemických vazeb a změnám vazebných úhlů, ke změně profilu povrchu, chemické reaktivity, indexu lomu, optické propustnosti a odrazivosti [47].

Během expozice daného materiálu může docházet ke změně optické šířky zakázaného pásu, která se projeví posunem krátkovlnné absorpční hrany a ke změně hodnoty indexu lomu. Dochází-li k posunu krátkovlnné absorpční hrany k ultrafialové oblasti spektra, tedy k nižším vlnovým délkám, jedná se o fotosvětlení, které je někdy označováno jako modrý posun. Při posunu krátkovlnné absorpční hrany k infračervené oblasti spektra, tedy k vyšším vlnovým délkám, se jedná o fototmavnutí neboli červený posun. Posuv je založen na průběhu fotosyntetických a fotolytických reakcí za vzniku defektů a lokalizovaných stavů elektronů v chvostech valenčního a vodivostního pásu. Změna indexu lomu u čerstvě napařených vrstev je větší než u temperovaných vrstev. Absorpcí světla s energií blízkou E_g^{opt} může dojít k oslabení chemických vazeb, což může vést k zahájení nukleace a k růstu krystalů. Během expozice může docházet ke vzrůstu nebo zmenšení rozměrů studovaného materiálu. Dochází-li ke vzrůstu, mluvíme o fotoindukované expanzi neboli foto-expanzi. V případě zmenšení rozměrů se jedná o fotoindukovanou kompresi (foto-kompresi). Expozice také způsobuje změnu chemických vlastností jako je například změna rozpustnosti exponovaného vzorku ve vhodných rozpouštědlech [45] [48].

Hustota amorfních chalkogenidů je obecně nižší než u jejich krystalických analogů. Široká oblast možného složení a volný objem jsou příznivé pro vznik strukturních poruch. Fotoindukované změny jsou pak výraznější než u krystalických látek [46] [49].

Změny koordinace atomů jsou umožněny v důsledku toho, že chalkogeny a některé další prvky mohou vytvářet vazby mezi svými atomy a energie takové vazby je blízká energii vazby kov-chalkogen. Defekty spojené se změnou koordinace atomu mohou zvýšit hustotu lokalizovaných stavů v chvostech pásu a tím způsobí posun absorpční hrany. Fotoindukované jevy jsou reverzibilní nebo ireverzibilní. Reverzibilní změny se mohou vyskytovat u objemových skel nebo u temperovaných vrstev, zatímco ireverzibilní změny byly pozorovány u čerstvě napařených a exponovaných vrstev. Temperací při teplotě T_g může být obnoven původní stav materiálu před expozicí, neplatí to však pro čerstvě napařené vrstvy [48].

2.10 Experimentální metody

2.10.1 UV/VIS spektroskopie

UV/VIS spektroskopie je analytická metoda, která se řadí mezi elektromagnetické spektroskopické metody. Podstatou je absorpce elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek 200-800 nm (oblast UV/VIS) molekulami vzorku. Absorpcí elektromagnetického záření dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. U molekul je nutné brát v úvahu i vibrační a rotační energetické podhladiny, výsledná spektra jsou tedy pásová (spojitá).

Jde o jednu z nejstarších fyzikálně-chemických metod. Mezi její přednosti patří rychlost, citlivost a experimentální nenáročnost, proto má široké uplatnění. Pomocí této metody lze identifikovat neznámé látky (v kombinaci s dalšími spektroskopickými metodami) a stanovit koncentraci známých látek. Během měření jsou buď snímána celá spektra v krátkých časových intervalech, nebo se měří při vhodné vlnové délce [38].

Pro měření absorpce viditelného nebo ultrafialového záření se používají spektrometry (spektrofotometry), které jsou buď jednopaprskové nebo dvoupaprskové. Základními částmi spektrometru jsou zdroj světla, monochromátor, měřící prostor a detektor. Pro VIS oblast se jako zdroj záření většinou používá wolframové vlákno (300-2500 nm) a pro UV oblast nejčastěji deuteriová lampa (190-400 nm). Pro získání monochromatického záření se používají mřížky ve spojení se vstupní a výstupní štěrbinou. Monochromatický charakter záření se charakterizuje spektrální šířkou vystupujícího záření ($\Delta\lambda$) [50] [51].

2.10.2 Rentgenová difrakční analýza

Metoda je založena na principu difrakce rentgenových paprsků ($\lambda \approx 0,01-4,5$ nm) na mřížkových rovinách krystalických materiálů. Monochromatický svazek paprsků rentgenového záření dopadá na krystalický materiál a na mřížkových rovinách krystalu dochází k jeho difrakci, pro kterou platí Braggova rovnice:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.38)$$

kde d je meziváňná krystalová vzdálenost, θ je difrakční úhel, n je celé číslo a λ je vlnová délka. Hodnoty meziváňných krystalických vzdáleností d jsou charakteristické pro jednotlivé krystalické sloučeniny, a slouží tak k jejich identifikaci [52] [53].

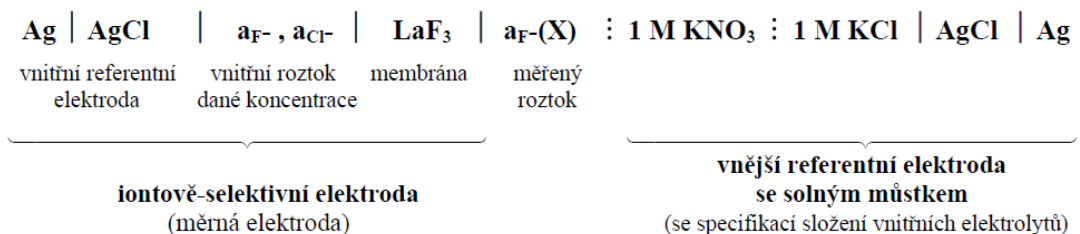
2.10.3 Potenciometrické stanovení fluoridů

Většina iontově selektivních elektrod je konstruována tak, že membrána odděluje zkoumaný roztok s analyzovaným iontem (vnější elektrolyt) od roztoku o konstantním složení (aktivitě) daného iontu uvnitř elektrody tzv. vnitřního elektrolytu. Na jednotlivých fázových rozhraních systému se uplatňují dílčí potenciály, jež určují výsledný membránový potenciálový rozdíl. Kde F je Faradayova konstanta a z_i je změna náboje (v případě F^- je $z_i = -1$).

$$\begin{array}{ccc}
 \text{vnitřní roztok} & | & \text{membrána} & | & \text{vnější roztok} \\
 (a_i)_{\text{INT}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & & \underbrace{\hspace{2cm}} & (a_i)_{\text{EXT}} \\
 & \Delta\phi_{\text{INT}} & & \Delta\phi_{\text{EXT}} &
 \end{array}$$

$$\Delta E_M = \Delta E_{\text{vnější}} - \Delta E_{\text{vnitřní}} = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_i)_{\text{vnější}}}{(a_i)_{\text{vnitřní}}} \quad (2.39)$$

V praxi je vnitřní mezifázový potenciál $\Delta E_{\text{vnitřní}}$, snímán prostřednictvím vnitřní svodné referentní elektrody zabudované přímo v těle sondy. Vlastní měření se pak provádí v článku s vhodnou vnější srovnávací elektrodou. Při měření s fluoridovou elektrodou lze takový článek znázornit následujícím schématem.



Potenciál měřený v článku s vnější srovnávací elektrodou lze podobně jako u dalších iontově selektivních elektrod vyjádřit Nikolskeho-Eisenmanovou rovnicí, která při 25 °C přechází na konkrétní tvar:

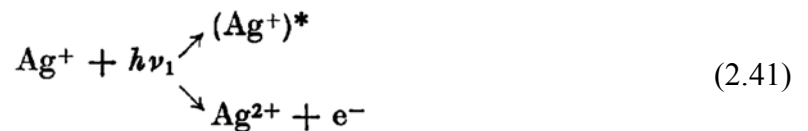
$$E = K - 0,0592 \cdot \log \frac{(a_i)_{\text{vnější}}}{(a_i)_{\text{vnitřní}}} \quad (2.40)$$

Často se používají membrány s LaF_3 s příměsí 0,01 % EuF_2 jako aktivátoru které není vhodné používat ve velmi zásaditých prostředích z důvodu pronikání O^{-2} , OH^- do mřížky LaF_3 a vzniku difuzního potenciálu napříč membránou. Dále vliv OH^- na tvorbu $\text{La}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$. Velmi kyselé pH je nežádoucí z důvodu tvorby hydrogenfluoridů HF^{-2} a snížení aktivity F^- . Proto se odebrané vzorky většinou ředí cca na 100-násobek původního objemu a přidává se do nich citrátový pufr [54] [55] [56].

2.11 Fotosenzitivní křemičitá skla

Fotosenzitivními skly nazýváme takové druhy skel, v nichž expozicí zářením určité vlnové délky vzniká latentní (neviditelný) obraz, který lze dalším tepelným zpracováním vyvolat ve viditelný obraz.

Podstatou fotosenzitivních skel je přítomnost tzv. fotosenzitivních prvků zlata, mědi, stříbra a dalších, které jsou přítomny v malých množstvích. Působením aktivujícího záření, nejčastěji ultrafialového, se účinkem kvanta $h\nu_1$ uvolní elektron, ten pak reaguje s iontem fotosenzitivního kovu za vzniku elektroneutrálního atomu a uvolnění jednoho kvanta záření $h\nu$ podle rovnice níže.



V ozářených místech tedy vznikají aktivní centra $(\text{Ag}^+)^*$ a současně probíhající druhou reakcí se uvolňují elektrony e^- , které při následujícím tepelném zpracování vytvářejí s aktivními centry neutrální atomy Ag^0 podle rovnice níže.



Tyto neutrální atomy vytvářejí stabilní krystalová nuklea, z nichž koagulací dalších atomů nebo iontů vznikají částičky koloidních velikostí, které působí zabarvení

nebo krystalický zákal v místech expozice. Na aktivaci fotosenzitivních prvků má příznivý vliv Ce^{3+} , takže podle reakce (2.47) se Ce^{3+} oxiduje na Ce^{4+} a uvolní se elektron:



Takto uvolněné elektrony příznivě působí na aktivaci fotosenzitivních kovů a usnadňují jejich redukci. Nevýhodou však je, že Ce^{3+} absorbuje aktivující záření, takže obraz vzniká pouze u povrchu vzorku skla. Samotný Ce_2O_3 barví sklo asi 50x méně než CoO , v tloušťce 2 mm jsou tato skla do obsahu 2-3 % Ce_2O_3 bezbarvá, nad 4 % žlutavá, nad 10 % hnědá většina fotosenzitivních skel obsahuje 0,025-0,075 % Ce_2O_3 . Tradiční skla s 5 % CeO_2 absorbují při 352 nm, a s 10 % při 362 nm. Nejvyšší fotosenzitivitu vůči UV záření jeví tradiční oxidová skla při 0,005-0,05 % CeO_2 . Termoredukční látky, např. cín nebo antimon, usnadňují růst krystalových nukleí ve větší částice koloidních rozměrů. Naproti tomu inhibitory ruší fotosenzitivitu kovů. Patří mezi ně ionty absorbující v ultrafialové oblasti spektra (absorbují tedy aktivující záření) a ionty zabraňující vytváření aktivních center fotosenzitivních kovů. Jde zejména o Fe_2O_3 , TiO_2 , As_2O_3 aj. [1] [4].

2.11.1 Fotoplastická skla

Fotoplastická skla obsahují fotosenzitivní kov, který po ozáření a zahřátí vytvoří krystalizační zárodky. Dalším tepelným zpracováním dochází na vzniklých zárodcích k růstu krystalické fáze, která se vytvoří pouze na exponované části skla. Specifickou vlastností je, že se vzniklá krystalická fáze rozpouští mnohonásobně rychleji než neexponovaná skelná fáze a tím vzniká plastický obraz předlohy. Nejčastěji se využívá krystalizace $Li_2O \cdot SiO_2$, $Li_2O \cdot 2SiO_2$ nebo $BaO \cdot 2SiO_2$, popř. NaF . Rychlost rozpouštění krystalické fáze ve zředěné HF je asi 30x až 60x větší než rozpouštění základního skla. Pouze rychlost rozpouštění $BaO \cdot 2SiO_2$ je menší a tohoto efektu se využívá k přípravě skel s obráceným reliéfem [57] [58] [59].

V článku [60] byl studován vliv RTG záření, koncentrace Li_2O a přítomnost $Ag(Au)$ na rychlost tvorby krystalických zárodků u skel řady $xLi_2O-(1-x)SiO_2-0,03Au$ (nebo Ag), ($x \in 23-45$). Rychlost nukleace byla konstantní cca $80\,000\text{ mm}^{-3}/\text{min}$ (pouze za předpokladu že klastry Ag_0 nepřekročí kritický rozměr pro krystalizaci). Při čemž u homogenní nukleace vyšla rychlost tvorby nukleí od $80\text{ mm}^{-3}/\text{min}$ při 23 mol.% Li_2O a měla exponenciální průběh

k 38 % mol.%, kde její hodnota narostla na 270 000 mm⁻³/min. Rychlost krystalizace I_{kryst} v těchto sklech závisí pozitivně na poměru počtu nukleí ve skle obsahujícím zárodky Ag, Au a čistém Li₂O-SiO₂ skle (N_{cat}/N), velikosti krystalů r , objemové entalpii tání q a teplotě tání T_m , a pro Li₂Si₂O₅ byla počítána z následujícího vztahu.

$$I_{\text{kryst}} = \frac{N_{\text{cat}}}{N} \cdot \exp\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot q \cdot r^3}{k \cdot T_m}\right) \quad (2.44)$$

Pro Li₂Si₂O₅ byly dosaženy hodnoty:

$$I_{\text{kryst}} = 10^6 \cdot \exp\left(\frac{12,56 \cdot 1008 \cdot r^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1306}\right) \quad (2.45)$$

2.11.2 Fotokeramická skla

U fotokeramických skel se využívá toho, že při krystalizaci, která je k dosažení jemné textury krystalu fotonukleována, vznikají aluminosilikáty lithia. Ty se při teplotách kolem 700 °C až 900 °C rozpadají za vzniku β SiO₂ a dalších krystalických fází [60]. Několik příkladů složení fotosenzitivních a fotoplastických skel je uvedeno v tabulce 3.

V poslední době lze pozorovat zvýšený zájem o fotosenzitivní křemičitá skla s malým obsahem Ce³⁺, Ag⁺, známá jako FoturanTM, (viz.kap. 2.12), ApexTM od společnosti Schott, nebo PEG3 od společnosti Hoya [57] [58] [59].

2.12 Studované fotoplastické sklo Foturan[®]

Sklo Foturan[®] je fotoplastické sklo od společnosti Schott. Jedná se o lithno-křemičitanové sklo s menším obsahem dalších oxidů a stopami Ag⁺, Ce³⁺ uvedenými v tabulce 3. Během tavícího procesu některé ionty mění oxidační stav, čehož lze zamezit přidávkem jiné složky, udržující oxidační, nebo redukční prostředí. Např. do skel Foturan[®] na redukci Ce⁴⁺ na Ce³⁺ se přidává Sb₂O₃. [30] [57] [61]

Skla podobného složení jako Foturan s příměsí cca 2 % P₂O₅, nebo 4 % TiO₂, a dále s 0,3 % Sb₂O₃, 0,07 % SnO₂ (hm.%), měly nižší T_g cca 470 °C, a T_c cca 720 °C. Klastry Ag_n vykazovaly absorpční pásy při 190-230 nm, 250-330 nm a při 330-360 nm [62].

Tabulka 3. Složení Foturanu a PEG3 [57].

| Oxid | Foturan® (mol %) | PEG3 (mol %) |
|--------------------------------|------------------|--------------|
| SiO ₂ | 75–85 | 78 |
| Li ₂ O | 7–11 | 10 |
| Al ₂ O ₃ | 3–6 | 6 |
| K ₂ O | 3–6 | 4 |
| Na ₂ O | 1–2 | 1 |
| ZnO | 0–2 | 1 |
| Sb ₂ O ₃ | 0,2–0,4 | – |
| Ag ₂ O | 0,05–0,015 | 0,08 |
| CeO ₂ | 0,01–0,04 | 0,08 |
| AuO | – | 0,003 |

Při expozici (většinou UV) zářením dochází k oxidaci Ce³⁺ na Ce⁴⁺ a zároveň k vyredukování atomů stříbra (Ag⁰). Po zahřátí cca na 500 °C se jednotlivé atomy Ag⁰ vzniklé při fotoreakci shlukují do větších klastrů Ag_n⁰. Tyto Ag_n⁰ fungují, jako krystalizační zárodky krystalické fáze Li₂SiO₃, která vzniká při ohřevu na 500–600 °C [63] nebo pomocí laseru (viz. kap. 2.5).

Jak již bylo uvedeno u fotoplastických skel, je i zde významný rozdíl v rychlosti rozpouštění mezi zakrystalizovanou a amorfní fází v roztoku HF. Fáze ochuzená o Li₂O se dále leptá podobnou rychlostí jako amorfní sklo (rovnice 2.47), nic méně je v kompozitu obsažena jen v malém množství a celkový kompozit se rychleji rozpouští jen pokud dojde ke styku krystalických zrn Li₂SiO₃, což závisí především na teplotě a době temperace. Při optimální velikosti a rozložení krystalických zrn Li₂SiO₃ se vzniklý kompozit leptá cca 30x rychleji než nezakrystalovaná část.

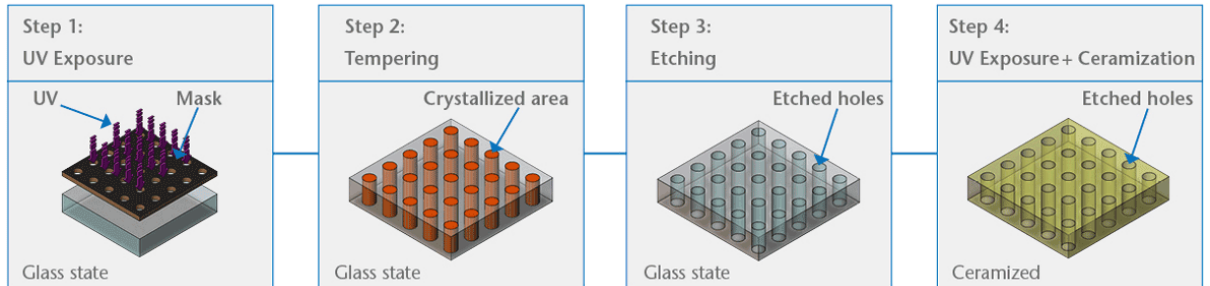
Zakrystalovaný Li₂SiO₃ se v HF rozpouští podle rovnice:



Kdežto samotný SiO₂ se v HF rozpouští podle dále uvedené rovnice:



Ve většině uvedených článků o Foturanu se vzorky leptají 10 % HF. Při čemž za standardních podmínek mají exponované/neexponované plochy sklon 1-4° a drsnost 1-3 μm [64] [65].



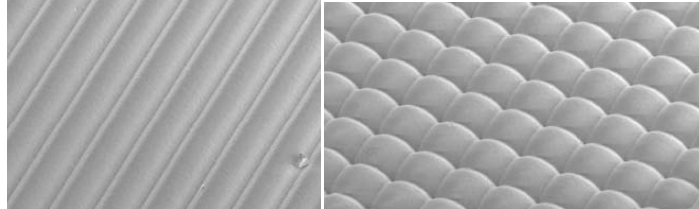
Obr. 14: Grafické znázornění tvorby mikrostruktur Foturanu od firmy Schott [31].

Tabulka 4. Parametry charakterizující sklo Foturan® [66] [67].

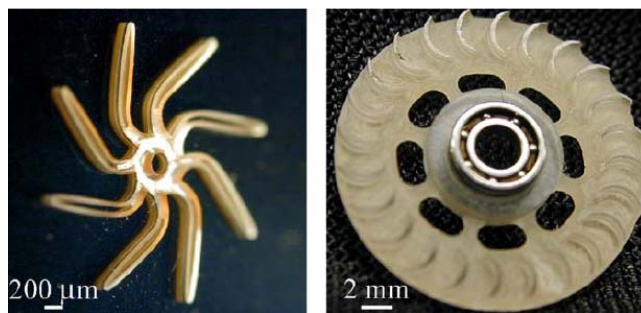
| | Vlastnosti | sklo | sklokeramika |
|----------------|---------------------------------------|--|------------------------------|
| Mechanické | Hustota | 2,37 g/cm ³ | 2,41 g/cm ³ |
| | Knopova tvrdost | 46 MPa | 52 MPa |
| | Pevnost v ohybu | 0,6 MPa | 1,5 MPa |
| | Poissonův poměr | 0,22 | 0,19 |
| Tepelné | TEC _{20-300K} | 8,6 ppm/K | 10,5 ppm/K |
| | Tep. Vodivost | 1,35 W/(m.K) | 2,73 W/(m.K) |
| | Tep. Kapacita | 880 J/(kg.K) | 920 J/(kg.K) |
| | T _g | 465 °C | |
| Optické | n ₃₀₀ | 1,549 | 1,516 po temperaci na 560 °C |
| | n _{486,1} | 1,518 | 1,515 po temperaci na 560 °C |
| | n _{546,1} | 1,515 | 1,513 po temperaci na 560 °C |
| Elektrické | Elektrická vodivost | 8,1 . 10 ¹⁰ Ω . m | 5,6 . 10 ¹⁴ Ω . m |
| | Relativní permitivita _{1MHz} | 6,5 | 5,7 |
| | Ztrátový faktor _{1MHz} | 65 . 10 ⁴ | 25 . 10 ⁴ |
| Chemické | DIN/ISO 719 (H ₂ O) | 468 µg Na ₂ O/g | 1300 µg Na ₂ O/g |
| | DIN 12116 (H ⁺) | 40 µg/m ² | 90 µg/m ² |
| | DIN/ISO 695 (OH ⁻) | 9600 | 25000 |
| Fotolitografie | Vyleptané otvory | > 10 µm | |
| | Drsnost | < 5 µm po 5 hod na 570 °C < 0,001 µm [atopf55] | |
| | Rychlost leptání | < 50 µm | |

Foturan® vyniká především reprodukovatelnou fotosenzitivitou, jemnou strukturou, tepelnou a chemickou odolností. Pro svou přenosovou charakteristikou viditelného a neviditelného záření se používá v telekomunikacích (optické vlnovody a spojky), jako snímače v MEMS (mikro-elektro-mechanický systém; substrát, funkční prvek), na radiofrekvenční aplikace. Má nízkou vlastní fluorescenci a více než 90% propustnosti mezi 350 nm až 2700 nm. Používá se v mikrooptice především na mikročochky, vlnovody, difrakční mřížky apod. (obr. 15). Pro svou chemickou odolnost je vhodný na mikro analytické systémy (µ-TAS), mikrokanálkové systémy, mikroreaktory (obr. 16), titrovací pláty obalové pláty, filtry, jako tiskové hlavy. Pro svou biokompatibilitu je vhodný pro laboratoř na čipu („lab-on-chip“), implantáty („organ-on-chip“) [66]. Pro svou fotosenzitivitu na nelepené

neskládané 3D systémy vytvořené pouze paprskem a rozpouštědlem, paměťové moduly Dále se používá v elektronice v polovodičích (interposer), jako pouzdra pro integrované obvody, oscilátory, kondenzátory [1] [30].



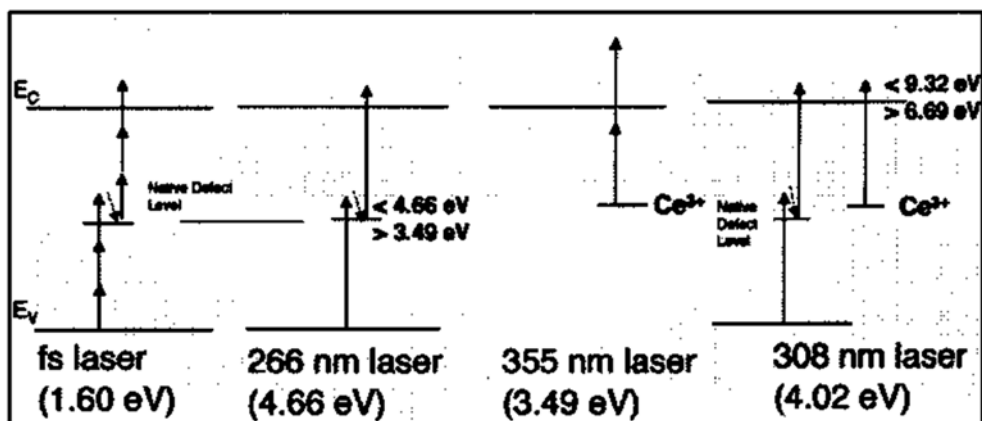
Obr. 15: SEM difrakčních mřížek (vpravo) a mikročoček (vlevo), jenž byly vytvořeny pomocí fs laseru, standardním ohřevem a temperancí na 560 °C po leptání 10 % HF. Rozměr kanálku a mikročočky je cca 150 μm [69].



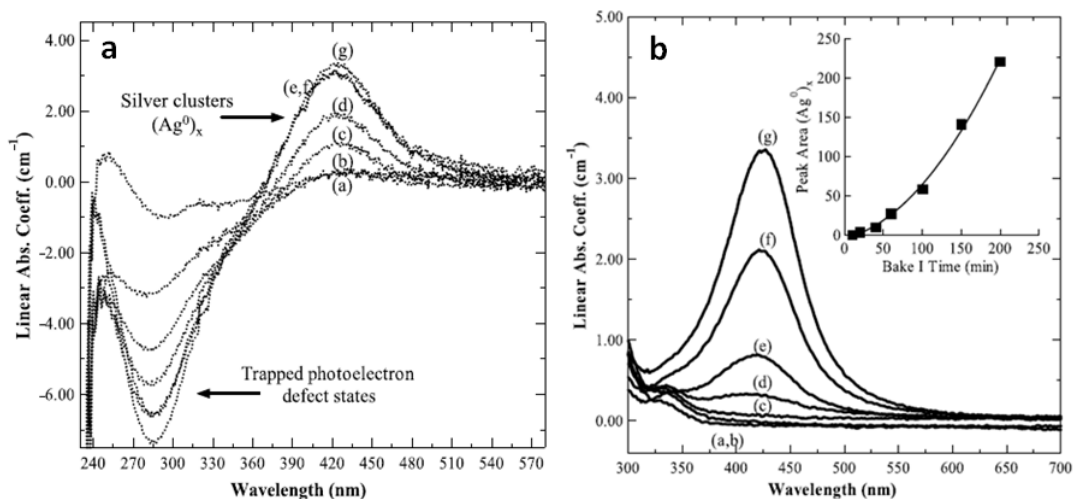
Obr. 16: Rotační turbíny vytvořené expozicí 355 nm ns laserem, standardní temperancí a leptáním s 5 % HF pro MEMS [65].

2.12.1 Expozice Foturanu

V odborné literatuře můžeme nalézt informace o expozici Foturanu pomocí různých zdrojů záření. Pro expozici Foturanu se kromě již uvedených pulzních laserů (kap. 2.5) použily i další zdroje, jako UV lampa [67] [68] nebo iontové svazky o energii až v řádech MeV, při kterých byly zaznamenány podobné strukturní změny jako při expozici laserem [34] [70]. Nejčastěji se ale používají pulzní monochromatické laserové zdroje s přesným zaměřením paprsku o různých vlnových délkách. Mikroposunem a fokusem laseru lze vytvořit jemné komplikované struktury pro různé aplikace. Naopak expozice pomocí UV lamp je studována pouze okrajově.



Obr. 17. Generace volných e^- ve Foturanu při různých zdrojích záření [66].



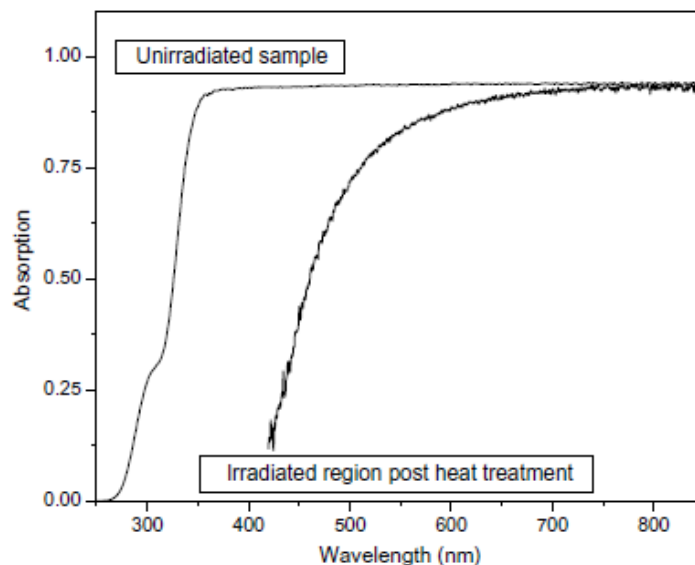
Obr. 18. Na straně a vlevo jsou UV-VIS spektra skel Foturan® po 60-min. temperaci na 500 °C, po expozici s 266 nm, při intenzitě (a) 7 W/mm², (b) 14 W/mm², (c) 42 W/mm², (d) 71 W/mm², (e) 141 W/mm², (f) 226 W/mm², (g) 283 W/mm². Na straně b vpravo jsou UV-VIS spektra skel Foturan® po 60-min. temperaci na 500 °C, po expozici s 355 nm, po dobu temperance (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 100 min, (f) 150 min, (g) 200 min [64].

2.12.2 Tepelné zpracování Foturanu

Proces vzniku stabilních krystalizačních zárodků a jejich růst je spojen s temperací exponovaného místa, v němž jsou vyredukované atomy stříbra. Ta se zahřejí na cca 500 °C a po dobu 60 minut se nechají shlukovat za tvorby stabilních zárodků. Na těchto nukleích se nejčastěji postupným zvyšováním teploty (3 °C/min), až na 600 °C, začíná vylučovat

krystalická fáze (Li_2SiO_3), která se po 60 min. propojí dohromady [69] [72]. V literatuře jsou zmíněny i krystalizace při teplotě 520 °C po dobu 180 minut [71].

V případě potřeby krystalizace již vyleptaného produktu je potřeba exponovat celý vzorek a ten postupně ohřívat až na 800 °C, kdy vzniká finální sklo-keramika na bázi $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.



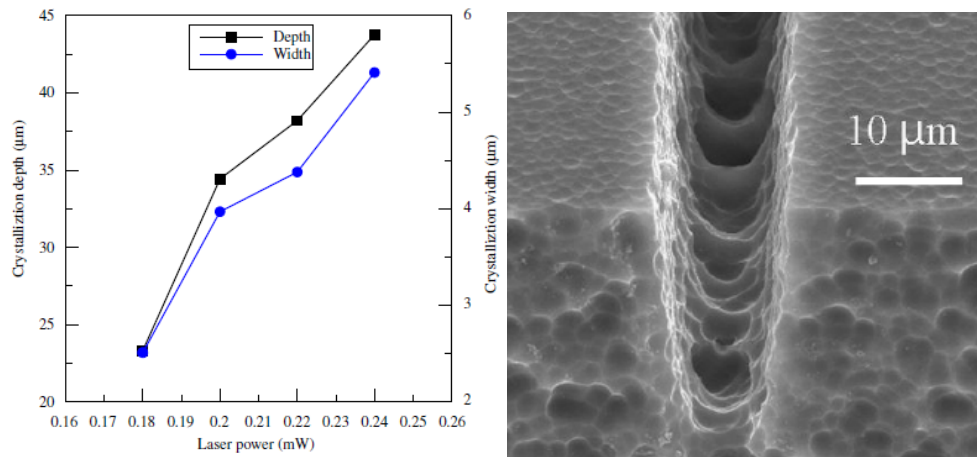
Obr. 19. Závislost propustnosti na vlnové délce skla a zakrytalizovaného vzorku [63].

2.12.3 Leptání Foturanu

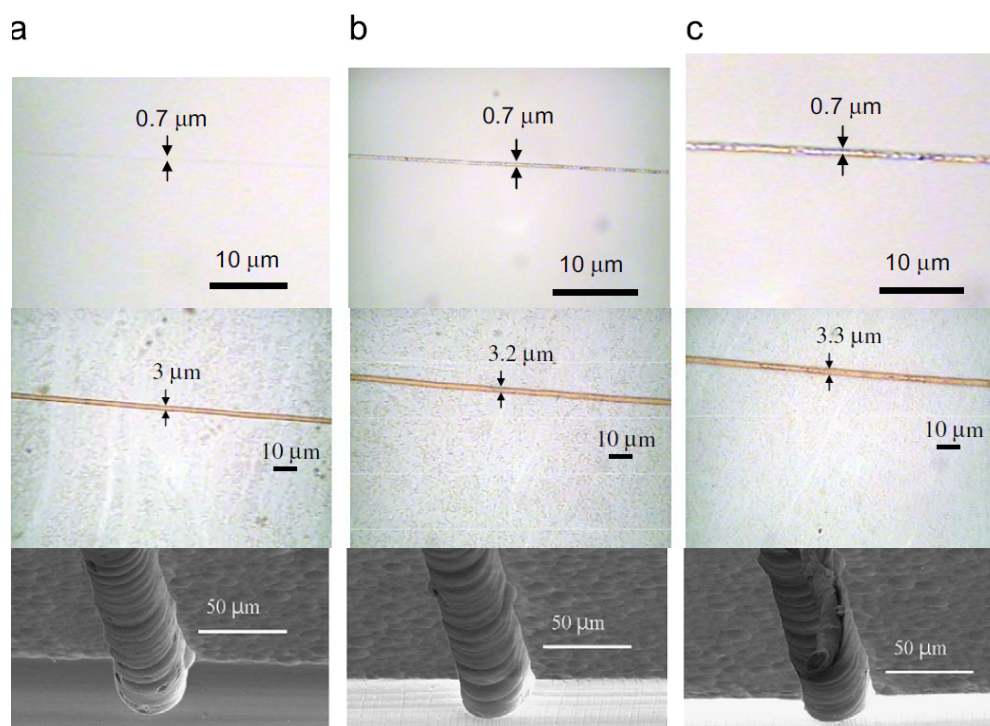
Vytvoření plastického obrazu se děje nejčastěji leptáním v 5-10% roztoku kyseliny fluorovodíkové. K tomuto se používá míchání nebo ultrazvuková lázeň. Pro různé expoziční podmínky, podobný průběh temperace a leptání, byl zjištěn 5-50 násobný rozdíl rychlosti leptání krystalické a původní (neexponované) skelné části.

Z následujících článků týkajících se problematiky fotolitografie Foturanu byly zkoumány průběhy leptání v závislosti na intenzitě osvětlení a typu výše uvedených UV zdrojů expozice, kde se rychlost leptání hyperbolicky zvýšila s dávkou expozice a poměr hloubka/šířka se s expozicí snižoval (22, 23, 24, 25). V článcích [65] [64] ukázala UV-VIS spektra nejvyšší změnu s expoziční dávkou při 315 nm (obr. 16).

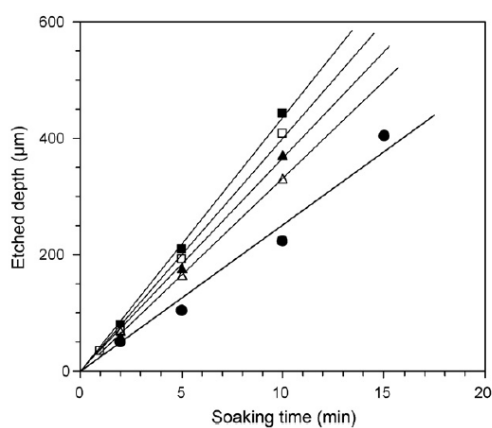
Závislosti z následujících obr. 22, 23, 24, 16 jsou uvedeny pro vzorky exponované Nd:YAg (266, 355 nm) laseru s fokusem 8 μm , kdežto závislosti na obr. 20, 21, 15 jsou pro Ti:safírový, 800 nm, 130 fs laser. Z obr. 21 jde vidět, že za zkrystalované kanálky jsou v poloměru cca o 1 μm větší než exponované. Na obr. 25 bylo pro $R_0 = f(h)$ nalezeno $R = R_0 + v \cdot t = R_0 + 0,7$. Teploty vzorků na obr. 20, 21, 22, 23, 24, 25 byla provedena standardním postupem od výrobce. (1. ohřev na 500 °C rychlostí 5 °C/min, 2. ohřev na 600 °C rychlostí 3 °C/min. Setrvání na 500 a 600 °C po dobu 60 min.)



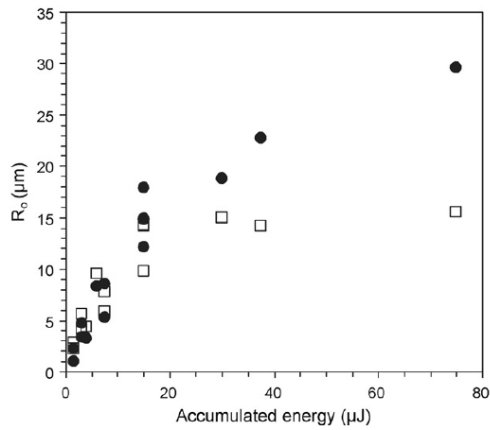
Obr. 20. Závislost hloubky ■ a šířky ● zakrystalizovaného foturanu (μm) na intenzitě paprsku (mW) vpravo a jeho následné leptání vlevo [72].



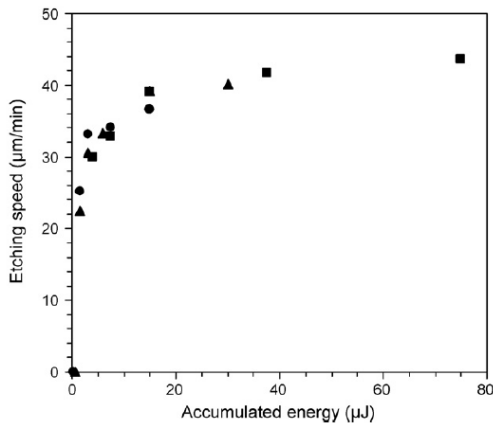
Obr. 21. Zde jsou zachycené snímky Foturanu po expozici fs laserem s 800 nm (výše), po temperaci standardním postupem (uprostřed) a po leptání v 8 % HF po dobu 50 min (níže). Snímky jsou uvedeny pro intenzity 4 mJ/mm (a), 4,6 mJ/mm (b) a pro 5 mJ/mm (c) s rychlostí zápisu 50 $\mu\text{m/s}$ [72].



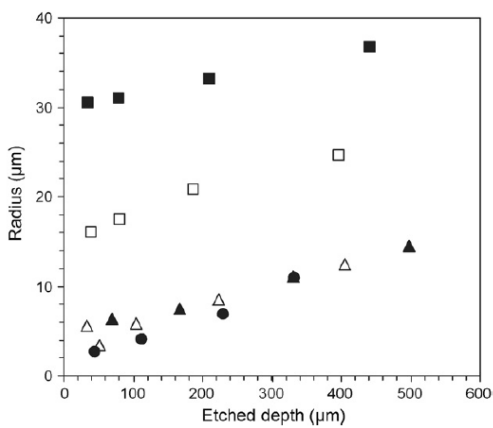
Obr. 22. Závislost vyleptané hloubky otvorů (μm) na čase (min) pro 75 μJ ■, 30 μJ □, 15 μJ ▲, 3 μJ △, 1,5 μJ ● [73].



Obr. 23. Průměr leptaných otvorů (μm) v závislosti na dávce (μJ) pro vrchní část otvoru ● a pro spodní část otvoru □ [73].



Obr. 24. Závislost rychlosti leptání (μm/min) na energii pro 5 pulzů ■, pro 2 pulzy ▲, pro 1 pulz ● [73].



Obr. 25. Závislost šířky leptaných otvorů (μm) na hloubce leptání pro 75 μJ ■, 15 μJ □, 3 μJ ▲, 1,5 μJ △, 1,6 μJ ● [73].

3 Experimentální část

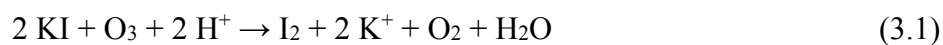
Aplikace fotoplastického skla se sestává z několika navazujících kroků, expozice zářením, krystalizace a leptání. Průběh prvních dvou kroků lze sledovat pomocí UV-VIS spektroskopie. Vzniklé krystalické fáze je možno studovat pomocí RTG analýzy. Hloubku a drsnost vyleptaných vzorků lze detekovat profilometrem.

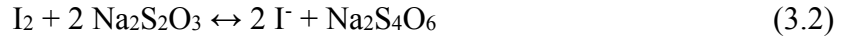
3.1 Měření optické propustnosti

Měření optické propustnosti vzorků bylo pro VUV expozice provedeno pomocí spektrofotometru HP UV VIS 8453 (je součástí VUV aparatury). Měření bylo provedeno před, v průběhu a po expozici. Byla změřena závislost optické propustnosti (transmitance, T) na vlnové délce. Spektra optické propustnosti byla použita pro vyhodnocení kinetiky expozice a krystalizace.

3.2 Aktinometrie – odhad výkonu VUV lampy

Pro zjištění výkonu lampy (Heraeus Noblelight GmbH), jejíž příkon je 200 W, byla použita metoda chemické aktinometrie. Proto byla sestavena aparatura obr. 26, kde probíhal vlastní proces aktinometrie [74]. Po celou dobu experimentu byla lampa nastavena na nejvyšší výkon lampy (příkon 1,8 A). Podstatou metody je vznik ozonu po dopadu UV záření na dvouatomovou molekulu kyslíku, jak je popsáno v kap. 2.8. Ozon byl produkován z čistého kyslíku (o čistotě 2,5; 99,5 %), který byl přiváděn do malého “reaktoru“, kde byla umístěna lampa. Průtok přiváděného kyslíku byl 1 230 ml/min (byl experimentálně stanoven). Vzniklý ozon byl veden do dvou sériově zapojených promývaček se 100 ml okyseleného 0,01M roztoku KI, kde ozon reagoval s roztokem jodidu za vzniku jodu/trijodidu (rovnice 3.1), který zabarvil roztok žlutě až hnědě. Množství vyloučeného jodu, které je přímo úměrné množství ozonu, se stanovilo titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného (standardizovaného pomocí dichromanu draselného) v neutrálním prostředí (rovnice 3.2) na indikátor škrobový maz z modrého zbarvení do odbarvení.





Z celkového množství vyloučeného jodu $n(\text{I}_2)$, které odpovídá množství absorbovaných fotonů, lze pomocí Avogadrovy konstanty vypočítat celkový počet vzniklých fotonů:

$$N_f = n(\text{I}_2) \cdot N_A / 2 \quad (3.3)$$

Pro různé časy (τ ; v sekundách) pak můžeme stanovit průměrný fotonový tok ($\overline{\Phi}_f$):

$$\overline{\Phi}_f = \frac{\overline{N}_f}{\tau} \quad (3.4)$$

Dále si můžeme vypočítat energii fotonu pro danou vlnovou délku, v našem případě jsme zvolily dva nejintenzivnější pásy (120 a 160 nm):

$$E_{(120 \text{ nm})} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{120 \cdot 10^{-9}} = 1,656 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (3.5)$$

$$E_{(160 \text{ nm})} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{160 \cdot 10^{-9}} = 1,242 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Aritmetickým průměrem výše uvedených hodnot obdržíme hodnotu $1,45 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, což lze označit jako „průměrnou“ energii fotonu (E_f) emitovaného použitou VUV lampou. Výsledný výkon lampy (P) pak zjistíme součinem „průměrné“ energie fotonu a počtem detekovaných fotonů respektive molekul vzniklého jódu z ozonu:

$$P = E_f \cdot \overline{\Phi}_f \quad (3.6)$$

Experimentálně byla zjištěna průměrná rychlost $1,43 \cdot 10^{18}$ vznikajících molekul jódu za sekundu. Při kvantovém výtěžku 1 foton na dvě vznikající molekuly ozonu, respektive jódu, nám VUV lampa emituje $7,15 \cdot 10^{17}$ fotonů za sekundu. Dosazením do vztahu 3.6 byl odhadnut výkon lampy:

$$P = E_f \cdot \overline{\Phi}_f = 1,656 \cdot 10^{-18} \cdot 7,15 \cdot 10^{17} = 1,18 \text{ W}$$

a při znalosti plochy s fokusovaného záření v aparatuře pro polohy vzorku +3 cm ($s = 0,57 \text{ cm}^2$) a -3 cm ($s = 1,97 \text{ cm}^2$) byly získány intenzity (I) záření VUV lampy dopadajícího na vzorek:

$$I_{(+3 \text{ cm})} = P / s = 1,18 / 0,57 = \underline{\underline{2,1 \text{ W/cm}^2}}; \quad I_{(-3 \text{ cm})} = P / s = 1,18 / 1,97 = \underline{\underline{0,6 \text{ W/cm}^2}}.$$

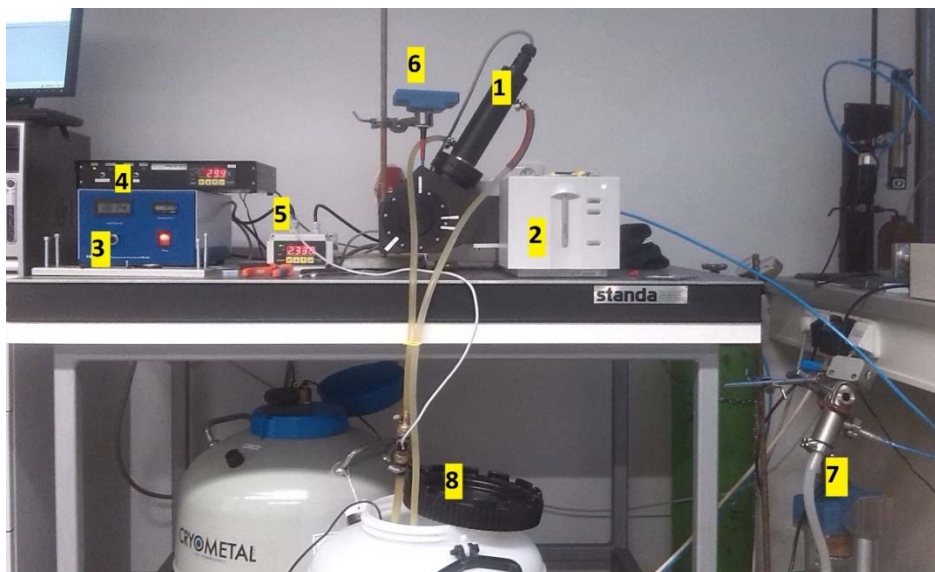


Obr. 26. Experimentální uspořádání aktinometrie: kyslíková bomba (1), průtokoměr (2), VUV lampa (3), promývačky s roztokem jodu (4) a reaktor (5).

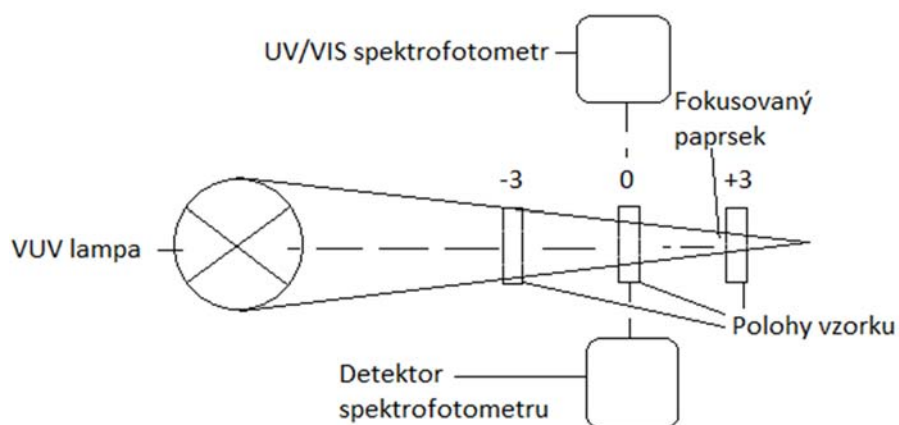
3.3 Expozice Foturanu® II

Pro UV/VIS expozice byla použita uzavíratelná expoziční aparatura (obr. 27), doplněná eliptickým zrcadlem pro fokusaci VUV (lampa Hareaus D200) záření na vzorek a otočným držákem vzorků. Kolmo na expoziční osu je aparatura opatřena křemennými okénky, aby bylo možno v průběhu experimentu detekovat vyvolané změny pomocí UV-VIS spektrofotometru. VUV lampa byla vždy pro expozice v aparatuře nastavena na maximální výkon (příkon 1,8 A). Zdroj UV (Hamamatsu lampa) záření stejně jako 405 nm laser byly v aparatuře použity z druhé strany (obr. 28, poloha +3). Doba náběhu použitých zdrojů záření byla vždy minimálně 20 minut. V případě expozice pomocí RTG záření byla použita aparatura popsaná v kap. č. 2.10.2. V tabulce 5 a na obr. 29 je uvedena bližší charakteristika použitých zdrojů záření. Navíc pro VUV a UV oblast byly použity také filtry.

Na výše popsané aparatuře bylo provedeno měření kinetiky fotoindukovaných změn skla Foturan® pomocí VUV a UV záření. Pro VUV záření byl také použit SiO₂ filtr (s propustnou oblastí od 190 nm), v případě UV zdroje byly použity dva filtry (s propustnou oblastí 260-410 a 340-410 nm). Dále byla studována kinetika UV expozice pro různé intenzity (tabulka 5).



Obr. 27. Aparatura pro UV expozici. 1) lampa D200 VUV, 2) HP UV-VIS 8453 spektrofotometr, 3) zdroj lampy, 4) řídicí jednotka clony lampy a otáčení vzorků, 5) průtokoměr chladicí vody, 6) vakuometr, 7) olejová vývěva, 8) chladicí voda.

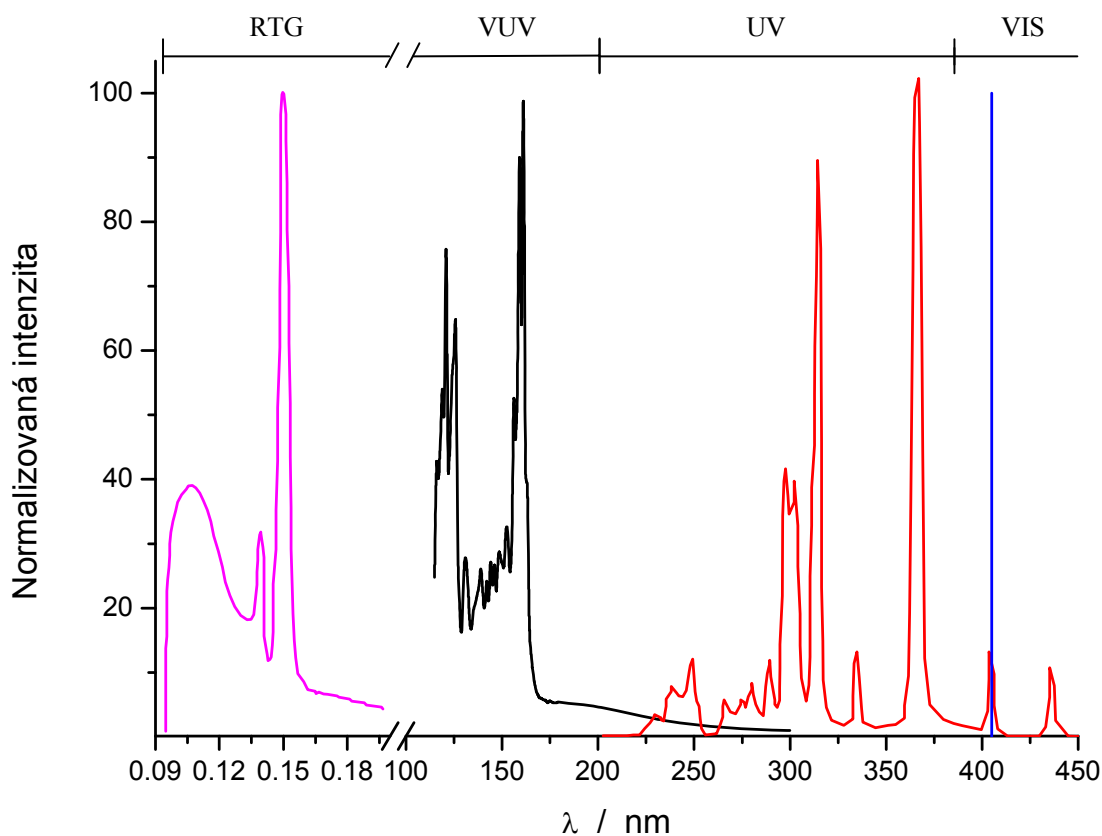


Obr. 28. Schéma VUV aparatury s UV-VIS spektrofotometrem a vyznačenou polohou pro vzorek.

Tabulka 5. Intenzity použitého záření.

| Zdroj záření | Výkon zdroje / % | | |
|------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|
| | 100 | 10 | 3 |
| | Intenzita záření / W.cm ⁻² | | |
| VUV | 2.1 *(0.6) | | |
| VUV + SiO ₂ filtr | 0.26 | | |
| UV | 10 | 1 | 0.300 |
| UV + 260-410 filtr | 7.14 | 0.714 | 0.214 |
| UV + 340-410 filtr | 3.36 | 0.336 | 0.101 |
| 405 nm laser | 0.611 | | |
| RTG (Cu-K _α) | 10 | | |

(* vzorek v poloze -3 => o 6 cm blíže ke zdroji záření.)

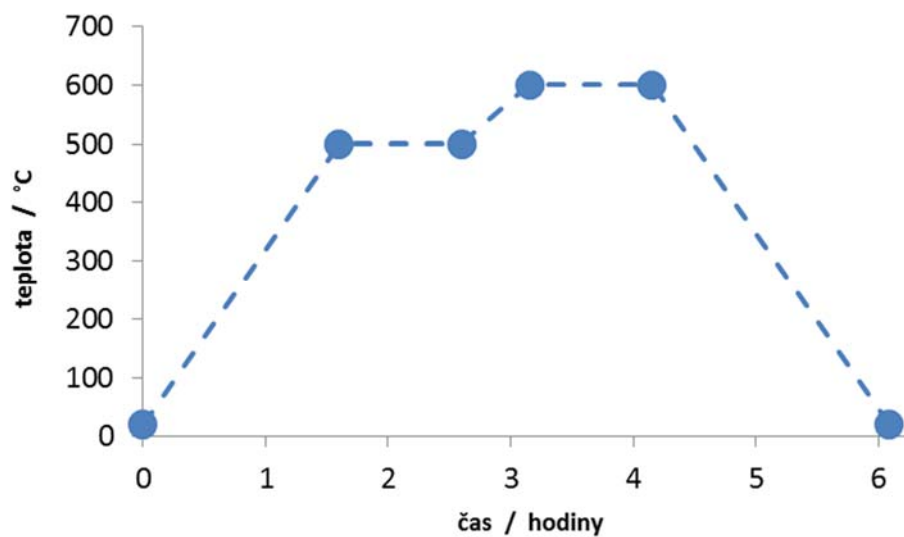


Obr. 29. Spektrální rozsah použitých zdrojů záření.

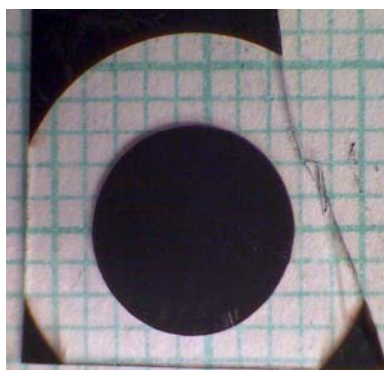
3.4 Krystalizace

Vzorky u nichž se podařilo vyvolat expoziční změnu, byly programově zahřívány podle údajů získaných z literární rešerše. Teplota byla prováděna v naprogramované peci podle uvedené teplotní křivky ohřevu/chlazení (viz obr. 30). Jak je uvedeno v kap. 2.5, 2.12.2, ve vzorcích byl postupným ohřevem spuštěn proces krystalizace, který se projevil ztmavnutím exponovaných částí vzorků (viz. obr. 31).

Následně byla studována kinetika krystalizace pomocí pícky a UV-VIS spektrofotometru, kdy byla měřena optická propustnost vzorků v průběhu ohřevu a chlazení.



Obr. 30. Teplotní průběh krystalizace exponovaných skel.



Obr. 31. Zakrystalizovaná exponovaná část vzorku.

3.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (kap. 2.10.2) produktů krystalizace skel byla prováděna na zakrystalizovaných vzorcích skel pomocí rentgenového difraktometru D8 Advance firmy BRUKER vybaveném Φ, Φ vertikálním goniometrem. Jako zdroj rentgenového záření byla použita rentgenová lampa s měděnou antikatodou ($U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$). Záření K_{β} bylo odstraněno zařazením sekundárního monochromátoru a difraktované záření K_{α} bylo analyzováno scintilačním detektorem. Měření bylo prováděno v rozsahu $10\text{--}60^{\circ}$ (2Φ) s krokem $0,02^{\circ}/2\text{s}$. Výsledkem analýzy byla zjištěná závislost intenzity difraktovaného paprsku na dvojnásobku úhlu dopadu 2Φ . S využitím databáze PDF 4 byla provedena identifikace vzniklých krystalických fází srovnáním naměřených difrakčních linií s tabelovanými daty.

3.6 Leptání

Zakrystalizované vzorky byly následně leptány roztokem kyseliny fluorovodíkové v hermeticky uzavřené polypropylenové nádobě. Zde byl postupně studován vliv míchání, teploty a koncentrace leptací lázně na rychlost leptání exponované a neexponované části vzorku.

3.6.1 Stanovení koncentrace roztoku kyseliny fluorovodíkové

Koncentrace použitého roztoku kyseliny fluorovodíkové byly stanoveny elektrochemicky pomocí fluoridové iontově selektivní elektrody „09-37“ (Monokrystaly, Turnov). Jako vnější referentní elektroda byla použita chloridostříbrná elektroda typ „RAE 112“ (Monokrystaly, Turnov). Samotnému měření předcházelo stanovení kalibrační křivky v koncentračním rozmezí 1×10^{-2} až $1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Ke vlastnímu stanovení byly vážkovou metodou odebrány vzorky leptacího roztoku, přidán citrátový pufr (k zamezení tvorby hydrogenfluoridů, respektive zamezení nežádoucího snížení aktivity fluoridů) a vše bylo doplněno demi vodou po rysku v odměrné baňce. Následně bylo provedeno měření a výsledná koncentrace byla stanovena pomocí kalibrační křivky a ředícího faktoru.

3.7 Analýza leptaných vzorků

Po procesu leptání byla na vzorcích pomocí profilometru SSC01 (Mechanický profilometr firmy R.M.I.; výškové rozlišení 50 nm) provedeno měření za cílem zjistit profil respektive hloubku (množství) odleptané hmoty a tím zjistit rychlost leptání. Dále bylo měření využito ke stanovení hrubosti povrchu vzorků.

Ke stanovení odleptaného množství materiálu byly dále použity komparační metody:

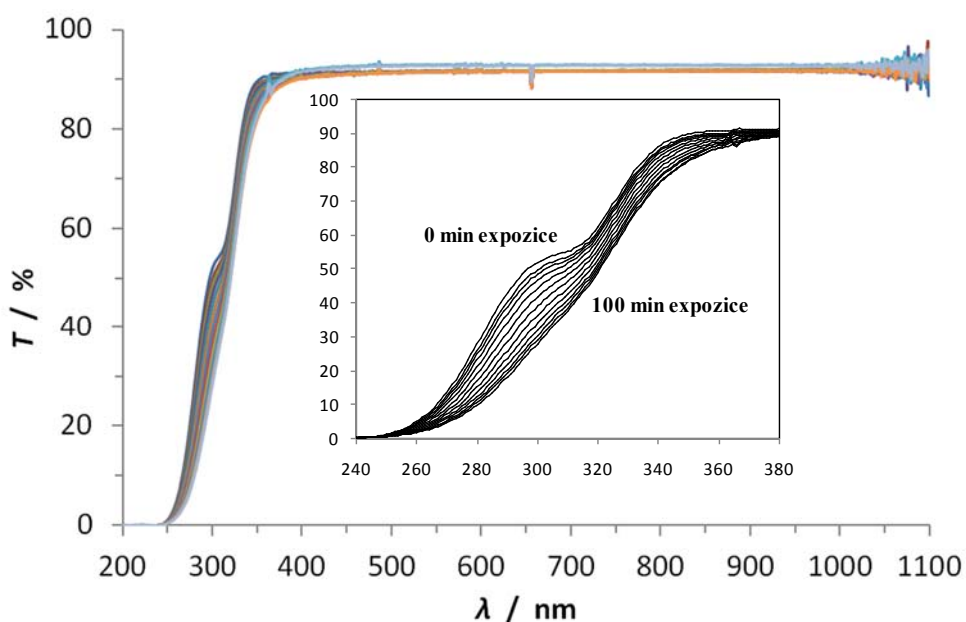
- měření tloušťky vzorku pomocí termomechanické analýzy,
- měření hmotnostního úbytku (analytické váhy s citlivostí 0,1 mg) a plochy vzorku (obrazová analýza),
- optická mikroskopie.

4 Výsledky a diskuse

Cílem diplomové práce je studium zpracování fotoplastického skla Foturan® II. Při aplikaci tohoto materiálu se používají tři, respektive čtyři procesy, jež na sebe navazují. Aplikace začíná světelnou expozicí skla podle vzoru/předlohy (v našem případě přes masku), pokračuje se temperací (nukleace ~ 500 °C a následuje krystalizace ~ 600 °C) a končí se leptáním. V případě potřeby zvýšení odolnosti se vyleptaný vzorek/produkt celý exponuje a temperuje při vyšší teplotě (800 °C). Prvním třem procesům se podrobně věnují následující kapitoly.

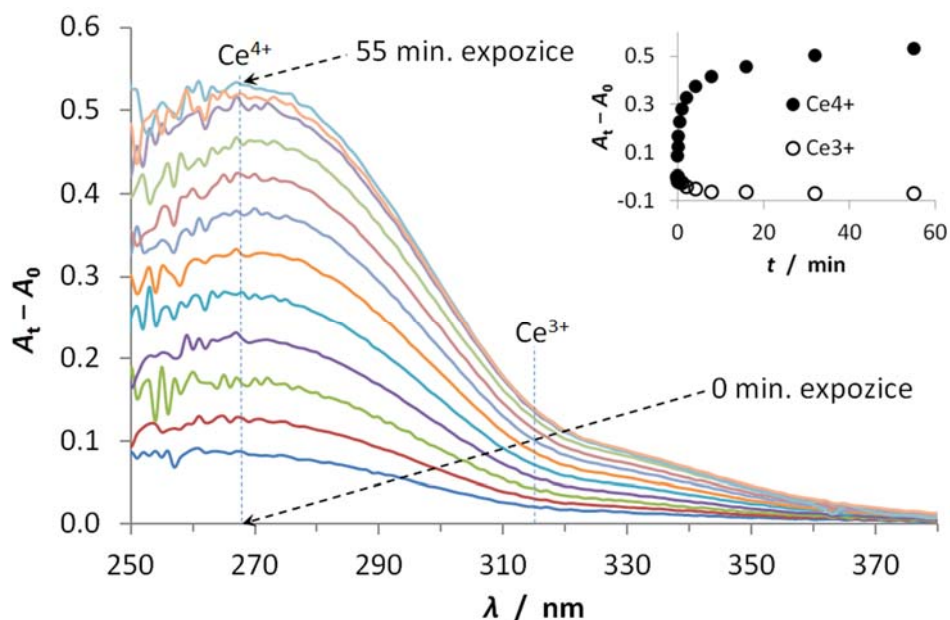
4.1 Fotoindukované změny skla Foturan® II

V experimentální části a v tabulce 5 jsou uvedeny použité zdroje záření, které byly v této práci použity s cílem vyvolat ve skle Foturan® II fotoindukovanou změnu/optický zápis. Proces expozice byl studován měřením transmittance pomocí UV-VIS spektrofotometru (obr. 32) pro jednotlivé expoziční podmínky v závislosti na čase. Doba expozice byla volena s cílem vyvolat ve vzorku maximální změnu (saturovaný stav).



Obr. 32 Závislosti transmittance (T) na vlnové délce (λ) při různých dobách expozice vzorku UV zářením o intenzitě 0,3 W.cm⁻².

Na základě získaných UV-VIS spekter a literární rešerše [64] byla pro studium kinetiky expozice zvolena hodnota absorbance pro vlnovou délku 266 nm (obr. 33), kde se nachází absorpční pás iontů Ce^{4+} . Tyto ionty vznikají UV expozicí skla Foturan[®] II a změna jejich koncentrace indikuje rozsah probíhajících fotoreakcí.

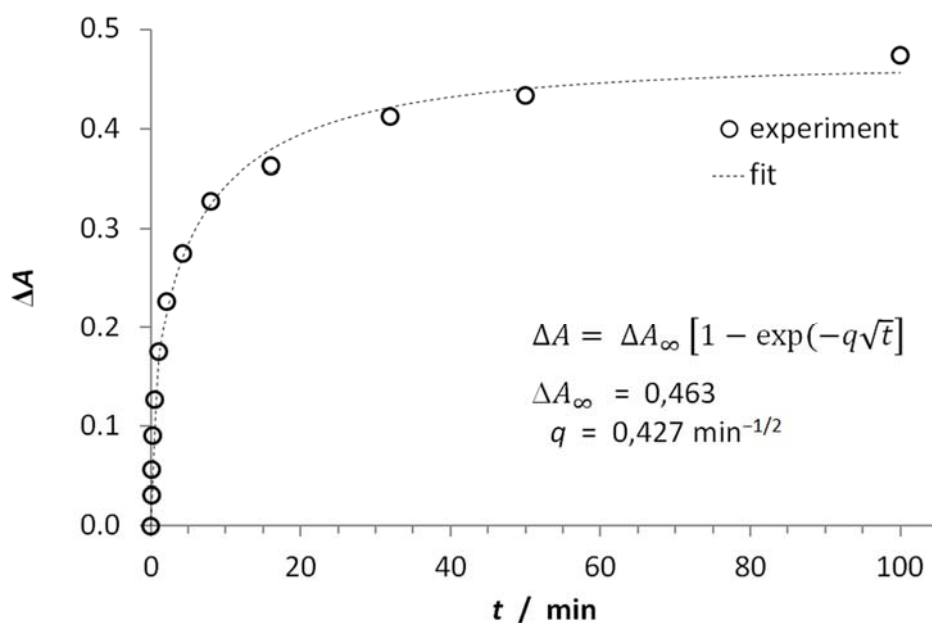


Obr. 33 Závislosti rozdílu absorbance exponovaného vzorku v čase t (A_t) a neexponovaného vzorku A_0 na vlnové délce (λ) při různých dobách expozice vzorku UV zářením o intenzitě $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vložený graf znázorňuje úbytek iontů Ce^{3+} a přírůstek Ce^{4+} iontů v závislosti na čase expozice.

Z časové závislosti rozdílů absorbance pro 266 nm ($\Delta A = A_t - A_0$) byla pomocí níže uvedené rovnice [75] popsána kinetika expozice pro všechny použité zdroje záření a jejich intenzity (obr. 34).

$$\Delta A = \Delta A_{\infty} [1 - \exp(-q\sqrt{t})] \quad (4.1)$$

Kde ΔA_{∞} je hodnota maximálně dosažitelné změny (saturovaného stavu) za daných expozičních podmínek, q je rychlostní konstanta a t je doba expozice.



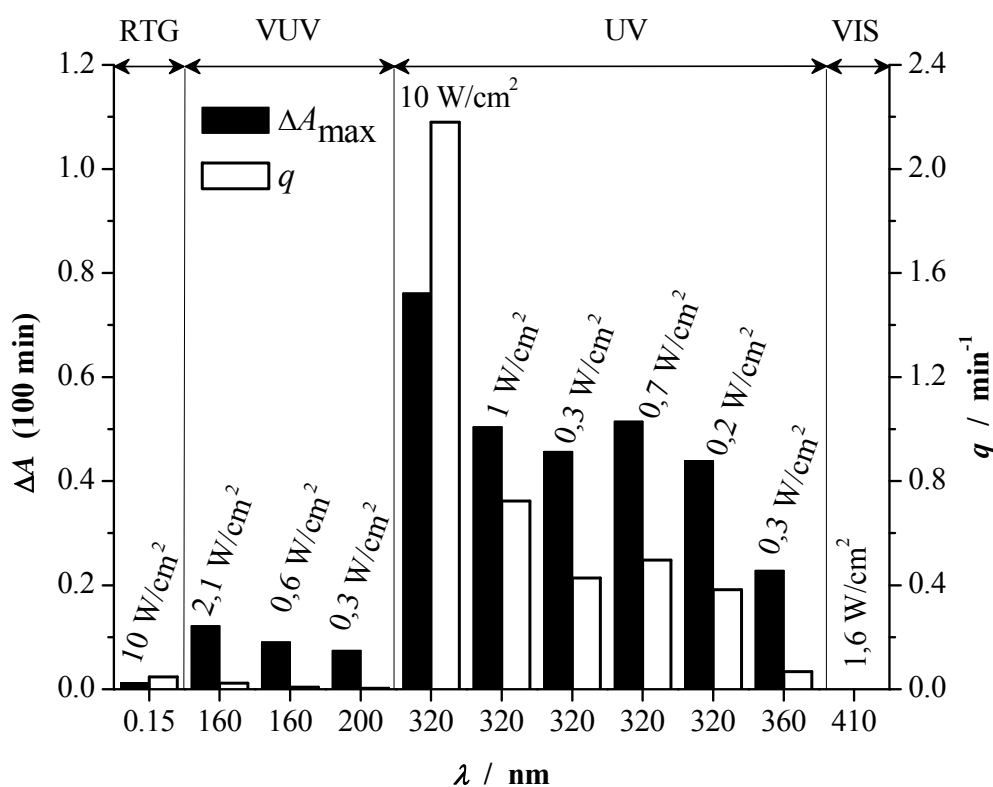
Obr. 34 Závislost změny absorbance (ΔA) na čase (t) a její proložení pro expozici UV zářením o intenzitě intenzitu $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$.

Tabulka 6. Zjištěné parametry kinetiky expozice pro různé podmínky.

| Vzorek, podmínky expozice | λ (nm) | I (W.cm^{-2}) | ρ (W.cm^{-3}) | ΔA_{∞} | q ($\text{min}^{-1/2}$) |
|---|-------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| F81-83, RTG, 100 %, 2.5-5-10 hod | 0.154 | 10,0 | 752 | 0,033 | 0,047 |
| F 25, VUV, 100 %, 405 min, +3 cm | 160 | 2,1 | 12361 | 0,597 | 0,023 |
| F 23, VUV, 100 %, 405 min, -3 cm | 160 | 0,6 | 3532 | 1,231 | 0,008 |
| F08, VUV, 512 min, filtr SiO ₂ , +3 cm | 200 | 0,26 | 5,2 | 2,034 | 0,004 |
| F10, UV, 100 %, 1 min, 15 mm | 320 | 10,0 | 16,1 | 0,761 | 2,180 |
| F 12, UV, 10 %, 55 min, 15 mm | 320 | 1,0 | 1,6 | 0,504 | 0,724 |
| F 13, UV, 3 %, 100 min, 15 mm | 320 | 0,3 | 0,5 | 0,463 | 0,427 |
| F 15, UV, 10 %, 100 min, 15 mm, filtr 260-410 | 320 | 0,714 | 1,33 | 0,518 | 0,496 |
| F 26, UV, 3 %, 50 min, 15 mm, filtr 260-410 | 320 | 0,214 | 0,4 | 0,449 | 0,382 |
| F 14, UV, 10 %, 200 min, 15 mm, filtr 340-410 | 360 | 0,336 | 1,32 | 0,463 | 0,068 |
| 405 nm, laser | 410 | 0,611 | 1,62 | - | - |

(λ - vlnová délka záření s největší intenzitou, I - intenzita záření, ρ - hustota energie pro penetrační hloubku záření, ΔA_{∞} - hodnota maximálně dosažitelné změny a q je rychlostní konstanta)

Pro jednotlivé zdroje záření a jejich použité intenzity jsou v tabulce 6 uvedeny zjištěné parametry saturovaného stavu (ΔA_∞) a „rychlosti“ (q) fotoindukované změny. Uvedené hodnoty změny absorbance pro nekonečný čas (ΔA_∞) jsou významně ovlivněny experimentálními podmínkami expozice (dobou a intenzitou záření) a to zejména pro VUV oblast záření. Jelikož proložení experimentálních dat výše uvedenou rovnicí je v dobré shodě, jsou pro „nezkreslená“ porovnání na obrázku 35 uvedeny hodnoty změny absorbance pro 100 minutové expozice ΔA (100 min). V případě expozice UV zářením o vysoké intenzitě (10 a 1 W/cm²) byly doby expozice kratší než 100 min (1 min. pro 10 W/cm² a 50 min. pro 1 W/cm²). V těchto případech tedy můžeme očekávat mírnou nejistotu v porovnání s ostatními expozicemi.

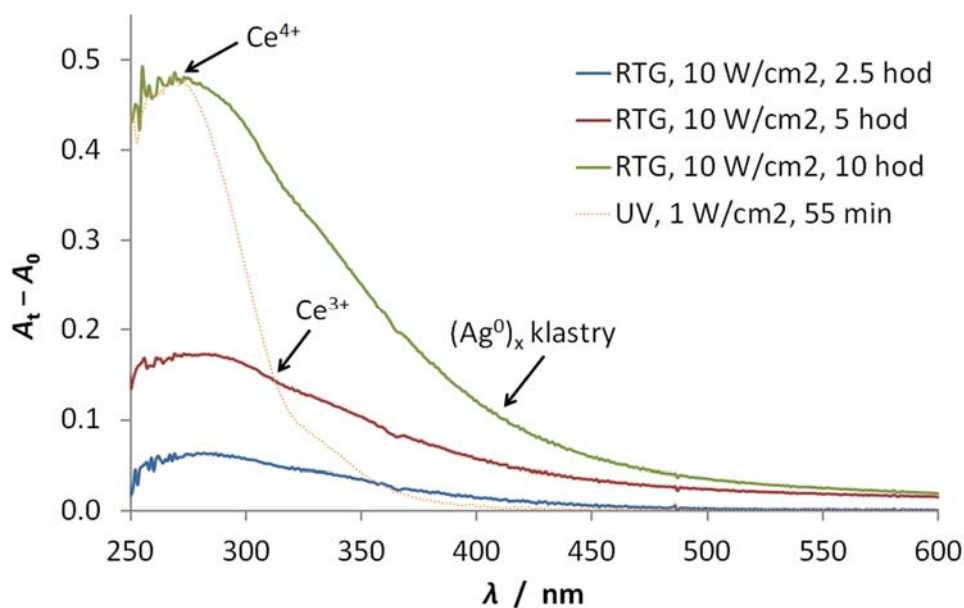


Obr. 35. Závislost vlnové délky a intenzity záření na kinetiku děje.

Z uvedených výsledků vyplývá, že k největším a zároveň nejrychlejším změnám dochází pro vlnovou délku záření ~ 320 nm, při které dochází k uvolnění elektronů z iontů Ce³⁺, které přechází na Ce⁴⁺. To znamená, že v našem případě je nejvýhodnější používat pro „zápis“ UV lampu Heraeus. Rychlost „zápisu“ se u tohoto zdroje zvyšuje s použitou

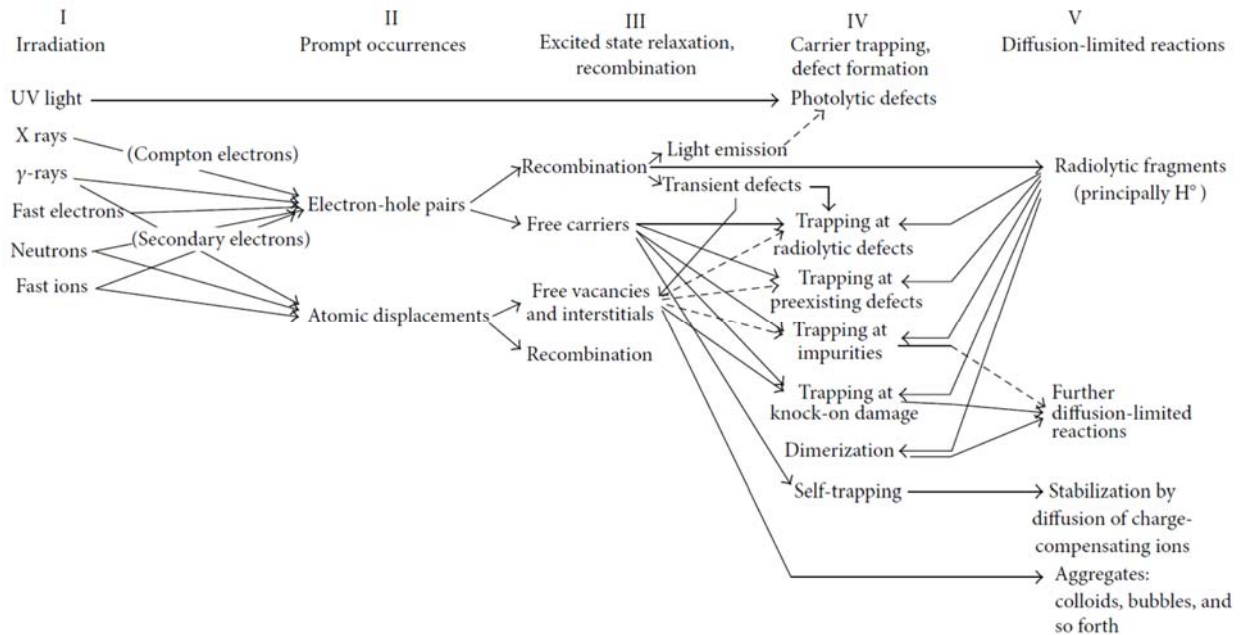
intenzitou/energií záření. Zjištěné hodnoty ΔA (100 min) a q jsou pro VUV záření výrazně nižší než hodnoty pro UV záření. To lze vysvětlit spojitým zářením použitých lamp, kdy hlavní energetické pásy UV lampy pokrývají „aktivní“ vlnovou délku 320 nm a proto zde pozorujeme nejvýraznější změny v nejkratších časech. VUV lampy má rozsah emitovaného záření 115-400 nm, kde hlavní energetické pásy leží kolem 120 až 160 nm, intenzita při 320 nm je oproti UV lampě výrazně nižší a proto parametry kinetiky fotoindukce studovaného skla dosahují nižších hodnot.

Expozice skla RTG zářením vykazuje odlišné chování (obr. 36). Kromě změny absorpčních pásů Ce^{3+} a Ce^{4+} je vidět také aktivita v oblasti 400 nm příslušející klastrům atomů stříbra. V průběhu expozice rentgenovým zářením dochází přímo k tvorbě klastrů stříbra, které u expozice spojitým UV zářením vznikají až po teplotě nad 400 °C.



Obr. 36. Závislosti rozdílu absorpance exponovaného vzorku v čase t (A_t) a neexponovaného vzorku A_0 na vlnové délce (λ) při různých dobách expozice vzorku RTG zářením o intenzitě $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pro porovnání je tečkovanou čarou uveden případ pro expozici UV zářením.

Působení ionizačního záření nebo dopadem částic na izolátory dochází k tvorbě defektů, jež jsou popsány na obrázku 37 [76].



Obr. 37. Indukované defekty vznikající interakcí izolátorů s ionizujícím zářením nebo částicemi o vysoké energii.

Při interakci křemičitých skel s rentgenovým zářením dochází k tvorbě defektů (nejčastěji vznik vakance po nemůstkovém kyslíku) za vzniku díry (h^+) a nespárovaného elektronu (e^-). Vzniklé defekty mohou dále reagovat v daném redox prostředí ve skle. Pokud budeme pro sklo Foturan uvažovat pouze přítomnost iontů céru a stříbra, lze očekávat základní reakce uvedené v tabulce č. 7. [77] [78] [79] [80]

Tabulka 7. Reakce defektů, vznikajících interakcí křemičitého skla s RTG zářením, s ionty stříbra a céru.

| Redox děj | Shlukování atomů stříbra |
|---|--|
| $\text{Sklo} + \text{RTG záření} \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$ $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ $\text{Ag}^0 + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ $\text{Ag}^+ + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ $\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$ $\text{Ce}^{3+} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{h}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{rekombinace}$ | $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+$ $\text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_3^+$ $\text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3^{2+}$ |

Z UV-VIS spekter lze usuzovat, že budou převládat reakce vedoucí ke vzniku klastrů Ag_n^+ a kationtů Ce^{4+} . Shlukování atomů stříbra může být podpořeno vznikem kationtů stříbra. Se zvyšujícím se oxidačním stavem klesá průměr iontů stříbra ($\text{Ag}^0 \approx 160$ pm; $\text{Ag}^+ \approx 120$ pm; $\text{Ag}^{2+} \approx 90$ pm) a tím roste jejich mobilita u :

$$u = \frac{s}{E} = \frac{ez}{6\pi\eta r}$$

kde s je rychlost proudění (driftová rychlost), E je síla elektrického pole, e je elementární náboj, z je náboj iontu, η je viskozita a r je poloměr iontu. (pozn.: v práci věnované vzniku nanoklastrů stříbra je také uvedeno, že tříatomové aglomeráty stříbra se stávají stabilními proti rozpadu/reoxidaci [79]).

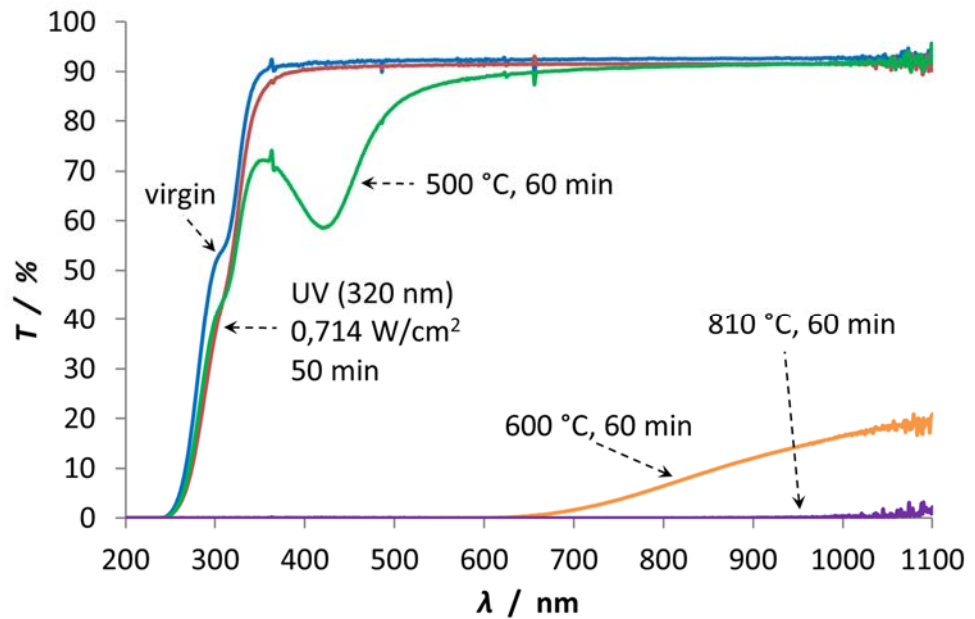
U expozice 405nm laserem nebyla pozorována měřitelná změna. To lze vysvětlit pomocí použité delší vlnové délky záření než je absorpční pás Ce^{3+} (320 nm) a hlavně nižší intenzitou záření ($0,61 \text{ W/cm}^2$) než se v takovýchto případech používá.

4.2 Temperace (nuklace a krystalizace) exponovaného skla Foturan® II

Temperace/krystalizace exponovaného skla Foturan® II slouží k tvorbě lépe rozpustné krystalické fáze (Li_2SiO_3) ve skle. Jako krystalizačních zárodků se využívá shluků atomů stříbra, které vznikají v první fázi ohřevu. V druhé fázi ohřevu na vzniklých krystalizačních

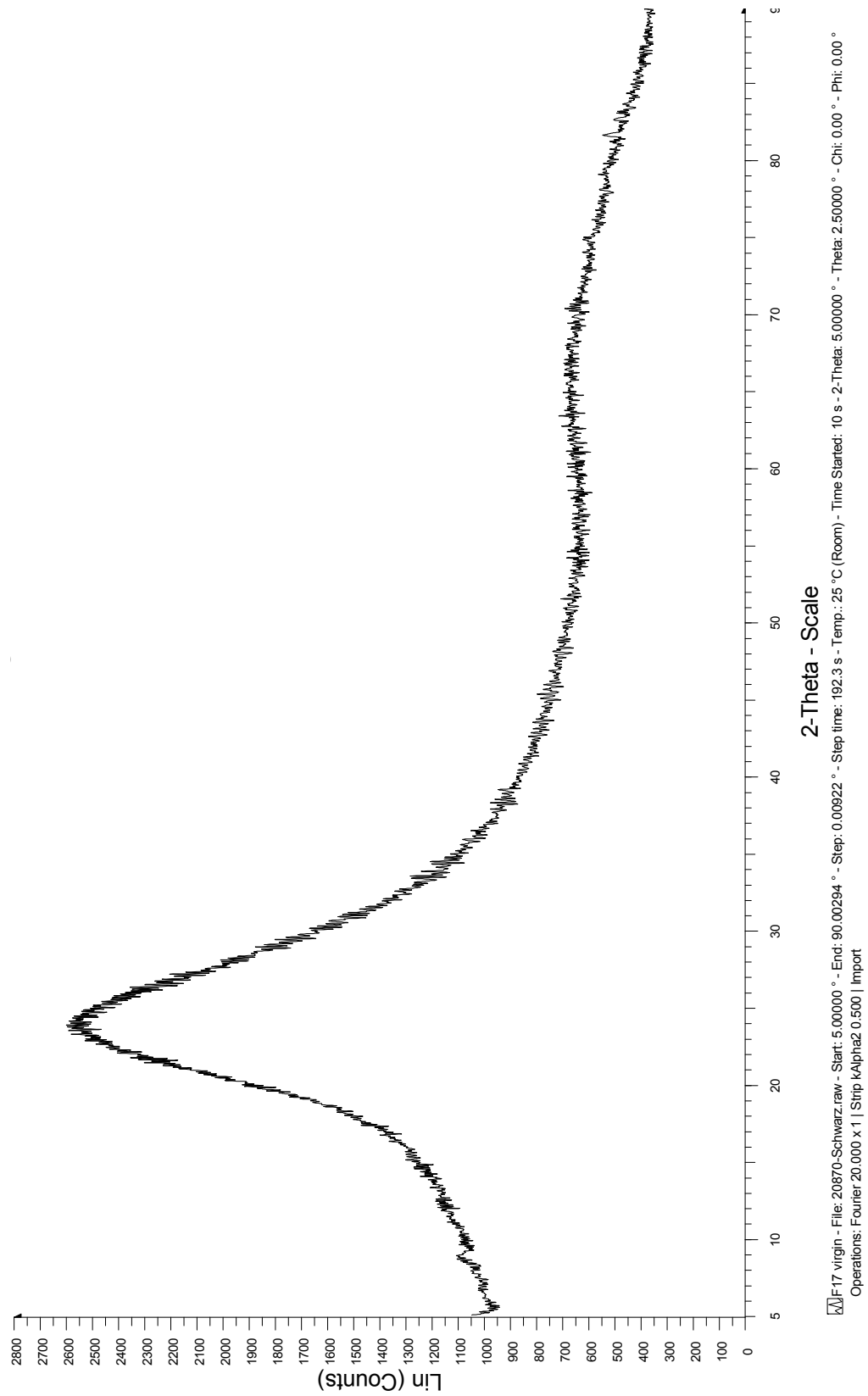
zárodcích vznikají krystality Li_2SiO_3 . Ty jsou výrazně rychleji rozpustné v roztoku kyseliny fluorovodíkové než neexponovaná část skla.

Podle teplotního průběhu uvedeného v experimentální část (obr. č. 30) byla provedena temperace exponovaného skla a pro jednotlivé kroky temperace byla měřena optická propustnost a zjišťována přítomnost krystalické fáze pomocí RTG analýzy. Výsledky jsou uvedeny na obr. 38-41 a v tabulce 8.



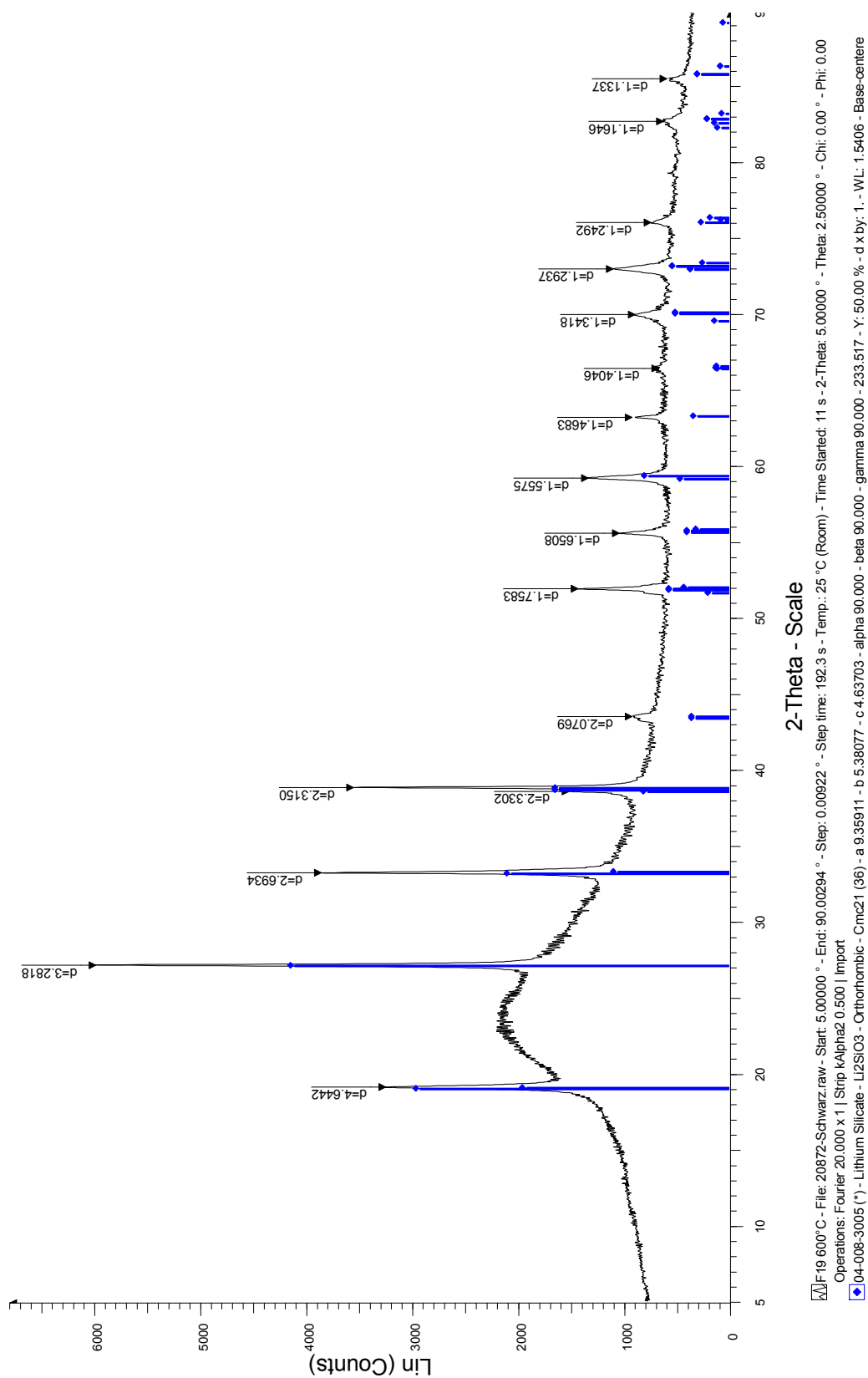
Obr. 38. Závislosti transmittance (T) na vlnové délce (λ) pro vzorek neexponovaný (virgin), exponovaný, temperovaný na $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $810\text{ }^\circ\text{C}$.

virgin (UV, 500 °C)



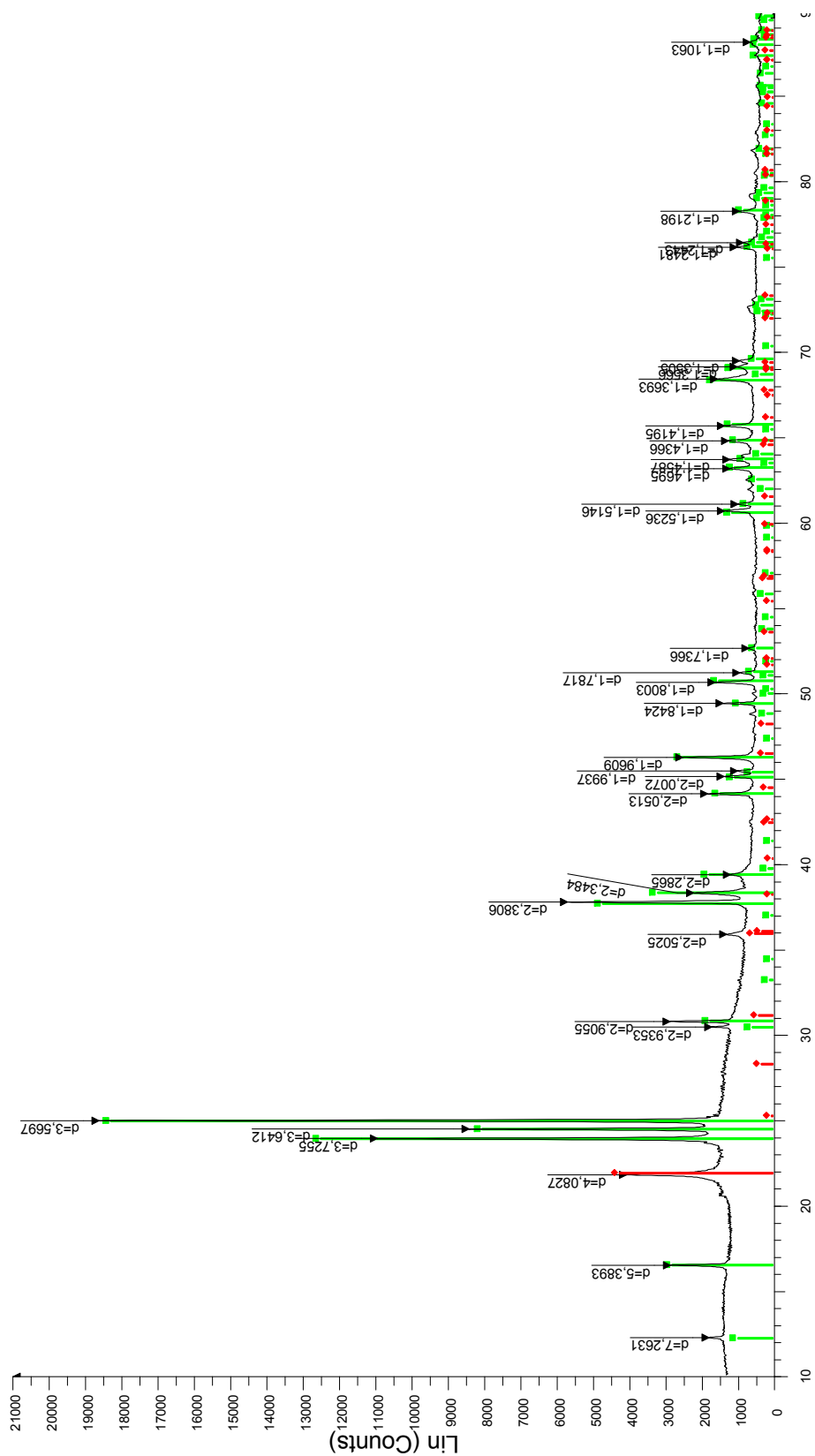
Obr. 39. Rentgenová difrakční analýza neexponovaného vzorku (virgin), podobný výsledek byl naměřen také u vzorku exponovaného UV zářením a temperovaného při 500 °C.

600 °C



Obr. 40. Rentgenová difrakční analýza exponovaného vzorku temperovaného při teplotě 600 °C.

810 °C








2-Theta - Scale

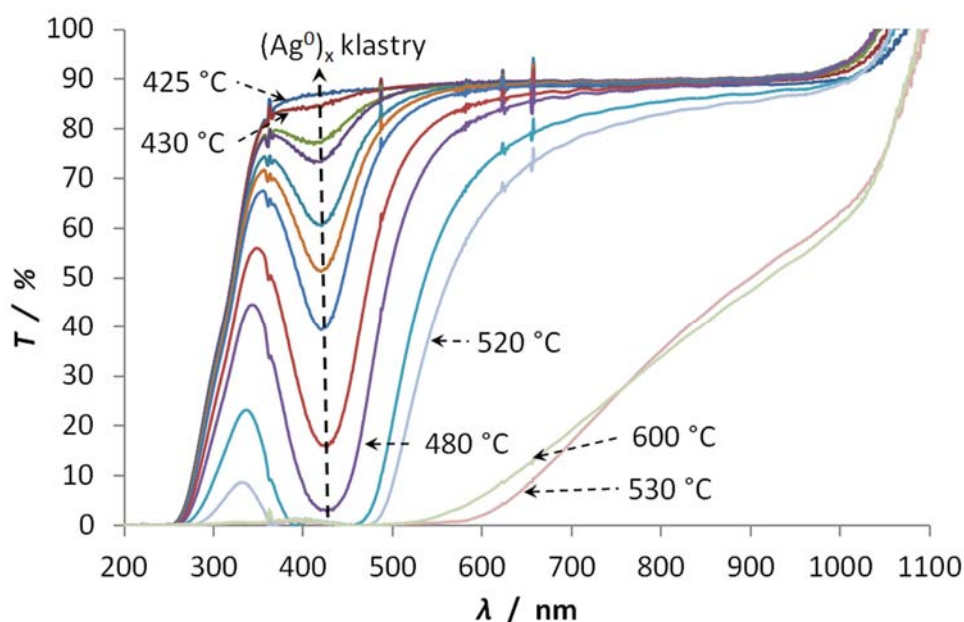
File: 20918-Schwarz.raw - Start: 10.000 ° - End: 89.999 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 96. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 10 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.
 Operations: Fourier 20.000 x 1 | Strip kAlpha2 0.500 | Import
 Legend:
 ■ 04-010-3965 (*) - Lithium Silicate - Li2Si2O5 - Orthorhombic - Ccc2 (37) - a 5.80700 - b 14.58200 - c 4.77300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 404.167 - Y: 81.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Base-center
 ♦ 04-008-7642 (A) - Cristobalite, low - SiO2 - Tetragonal - P41212 (92) - a 4.99840 - b 4.99840 - c 7.02420 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 175.493 - Y: 18.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Primitive - 4 - Ilc

Obr. 41. Rentgenová difrakční analýza exponovaného vzorku temperovaného při teplotě 810 °C.

Tabulka 8. Výsledky RTG analýzy pro vzorky v různých fázích zpracování.

| Vzorek | Foto | RTG |
|--|--|--|
| virgin |  | - |
| UV (320 nm), 0,714 W/cm ² , 50 min |  | - |
| 500 °C, 60 min |  | - |
| 600 °C, 60 min |  | Li ₂ SiO ₃ |
| 810 °C, 60 min |  | Li ₂ Si ₂ O ₅ , SiO ₂ (kristobalit) |

Uvedené výsledky potvrzují, že použitý postup temperace exponovaného materiálu vede k tvorbě rychleji rozpustné krystalické fáze Li_2SiO_3 . Z RTG analýzy plyne, že krystalizace začíná v rozmezí teplot 500-600 °C. Pro podrobnější analýzu temperace pomocí měření optické propustnosti v oblasti UV-VIS spektra byla sestavena aparatura. Ta umožňuje měření optické propustnosti přímo při ohřevu zkoumaného vzorku. Na obr. 42 je uveden „redukovaný“ záznam optické propustnosti v závislosti na teplotě vzorku. V tomto případě byla rychlost ohřevu řízena velikostí vyvolané změny ohřevem. Tím je myšleno, že dokud při dané teplotě byly měřitelné významné změny, teplota se nezvyšovala. Až při vyvolání minimální změny byla teplota zvýšena o 5 °C. V grafu jsou uvedeny poslední změny pro danou teplotu. Průměrná rychlost ohřevu v tomto případě byla 0,8 °C/min.

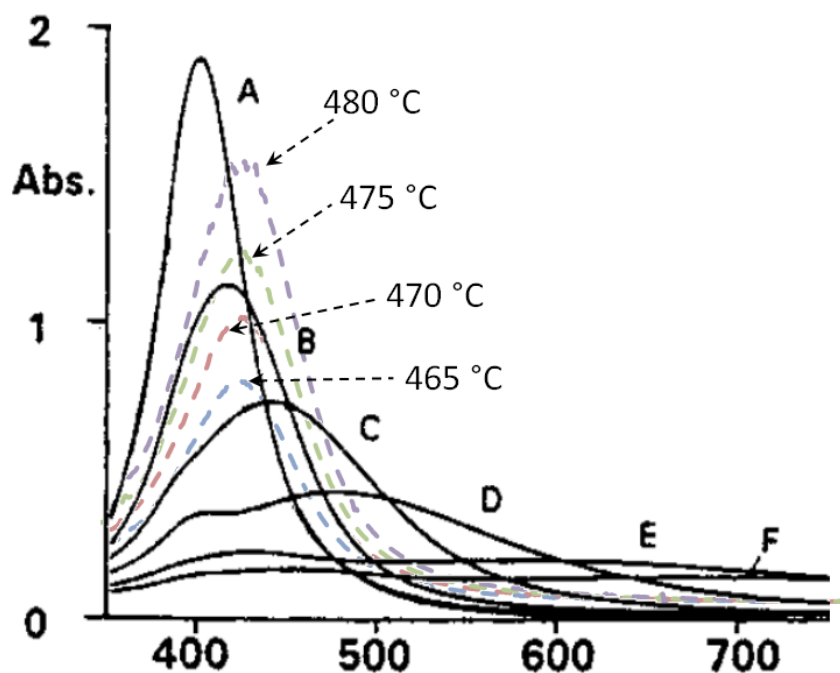


Obr. 42. Teplotní závislost optické propustnosti vzorku exponovaného UV lampou (0,3 W/cm²). Jednotlivá spektra odpovídají ustálenému stavu pro danou teplotu.

4.2.1 Nukleace atomů stříbra

Sub-vlnové délky nanočástic stříbra vykazují zajímavé optické vlastnosti ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra. Tyto jevy jsou výsledkem lokalizovaných plošných plazmonů (LSP), kde plazmatické kmity v kovu jsou vázány nanočásticovou geometrií. Aktivace plazmonu nastává, když je foton absorbován na rozhraní kov-dielektrikum,

pak následuje přenos energie do kolektivních kmitů vodivých elektronů, které jsou ve fázi s dopadajícím zářením. Pro stříbrné a zlaté nanočástice se tyto rezonanční frekvence vyskytují ve vlnových délkách viditelné oblasti, což vede ke vzniku charakteristického zabarvení pro jejich koloidní roztoky [81]. Velikosti stříbrných klastrů je věnováno mnoho prací, některé z nich uvádějí závislost velikosti klastrů na absorbanci. Např. podle práce Schneidera [82] se v našem případě velikost vzniklých zárodků stříbra pohybuje kolem 60 nm (viz. obr. 43). Z obr. 42 je patrné že proces shlukování atomů stříbra (u vzorku exponovaného UV zářením) začíná v rozmezí teplot 425-430 °C. Na základě polohy lokálních minim (cca 430 nm) optické propustnosti (obr. 42), respektive polohy vrcholů absorpčních pásů (obr. 43) lze usuzovat, že se velikost vznikajících zárodků při pomalém ohřevu ($\approx 1^\circ\text{C}/\text{min}$) téměř nemění, jen stoupá jejich koncentrace ve skle. V případě rychlého ohřevu ($\approx 5^\circ\text{C}/\text{min}$) jsme zaznamenali vznik různě velkých nanočástic až aglomerátů stříbra, podobně jako Schneider na obr. 43 (pásky D-F). V práci [83] bylo zjištěno, že ohřev rychlejší než $5^\circ\text{C}/\text{min}$ již nevede k dostatečnému vzniku zárodků a tedy ani ke krystalizaci.



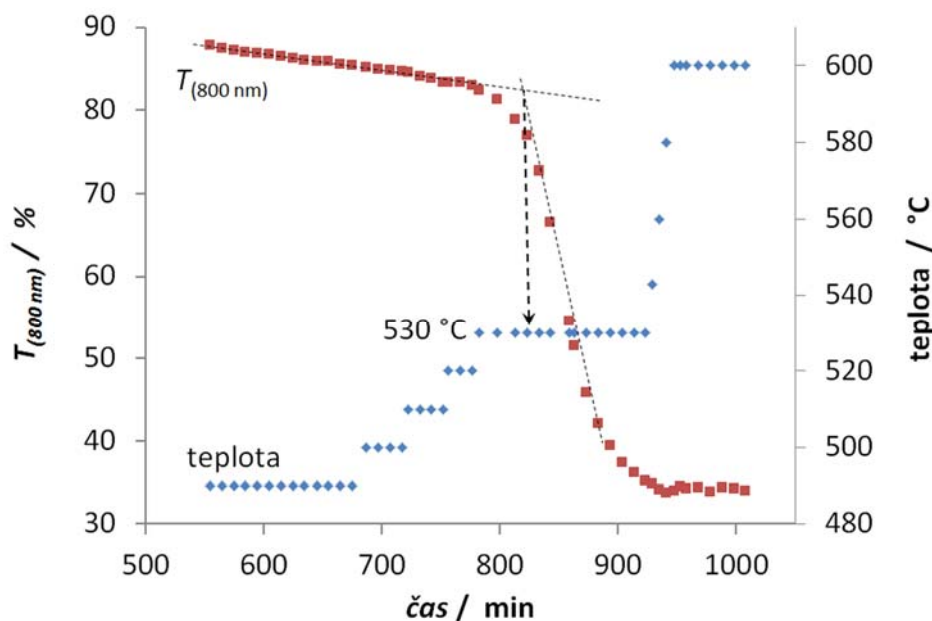
Obr. 43. Experimentálně změřené absorpční křivky částic stříbra Schneiderem (černá plná čára) o rozměrech 38 nm (A), 56 nm (B), 75 nm (C), 110 nm (D), 162 nm (E) a 173 nm (F) [82]. Námi změřená absorbance pro různé teploty (čárkovaná čára).

4.2.2 Vznik krystalické fáze Li_2SiO_3

U mikro-heterogenních silikátových skel, mezi která lze zařadit také zkoumané sklo Foturan[®] II, se ionty Ag^+ shromažďují spolu s dalšími modifikátory skelné sítě do odmísených fází ve tvaru kapiček. To vede k vyšší fotosenzitivitě. Stříbrná jádra vzniklá expozicí v odmísených fázích iniciují krystalizační proces, který má sám o sobě větší tendenci krystalizace než v základní skelné matici/fázi [84].

Teplotu krystalizace lze očekávat v teplotním rozmezí teploty skelného přechodu a teploty tavení. V práci A. Evans [83] byla provedena pomocí diferenční skenovací kalorimetrie studie krystalizace téměř identického skla Foturan[®] exponovaného podobným UV zářením jako v našem případě. Pro rychlosti ohřevu $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, je v práci uvedena teplota skelného přechodu $T_g = 466\text{ }^\circ\text{C}$, teplota krystalizace $T_c = 601\text{ }^\circ\text{C}$ (koresponduje s temperační křivkou obr. č. 30) a teplota tavení $T_m = 900\text{ }^\circ\text{C}$.

Z obr. 42 není zcela zřejmé, při jaké teplotě nastává krystalizace, zejména z důvodu překryvu plazmonového pásu nanočástic stříbra a absorpčního pásu krystalické fáze (Li_2SiO_3). Proto byla pro vlnovou délku 800 nm (kde vliv nanočástic stříbra není tak významný) vynesena závislost optické propustnosti a teploty na čase (obr. 44). V grafu je patrná změna směrnice optické propustnosti pro oblast $530\text{ }^\circ\text{C}$. Vznikající krystality snižují optickou propustnost vzorku v závislosti na koncentraci a velikosti, proto předpokládáme, že vzorek začíná krystalizovat při výše uvedené teplotě $530\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 44. Časová závislost optické propustnosti při 800 nm a teploty v oblasti krystalizace.

4.3 Rozpustnost temperovaného skla Foturan® II

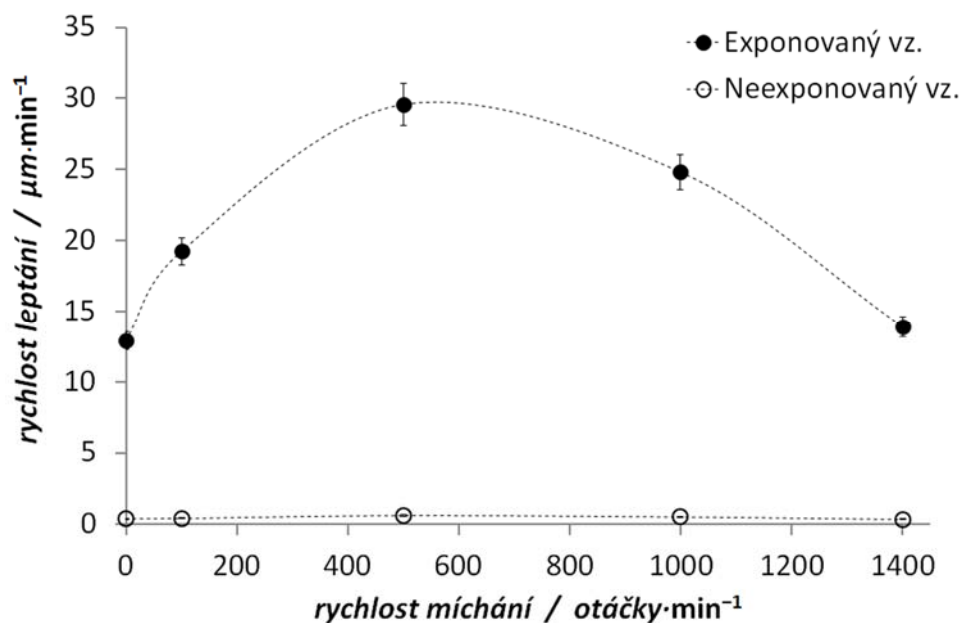
Cílem účinné expozice a temperace je vznik rozpustnější fáze (Li_2SiO_3), která dá vzniknout požadovaným motivům ve skle. K rozpouštění jednotlivých „fází“ skla Foturan® II se nejčastěji používá roztok kyseliny fluorovodíkové o koncentraci 10 hm. %. Z literární rešerše je dále známo, že lze proces rozpouštění urychlit pomocí ultrazvukové lázně. Cílem této části práce bylo zjistit optimální podmínky (rychlost míchání, teplota a koncentrace © HF) pro rozpouštění krystalického motivu ve skle.

Samotné rozpouštění bylo prováděno postupem uvedeným v experimentální části, vždy na podobně velkých vzorcích. Každý pokus byl současně prováděn na zakrystalizovaném a nezakrystalizovaném vzorku. K vyhodnocení rychlosti leptání bylo vyzkoušeno několik technik (viz. kap. 3.5), z nichž jsme nakonec vybrali metodu vážení úbytku odleptané hmoty na základě porovnání výsledků s výsledky získanými z profilometru a optického mikroskopu.

4.3.1 Rychlost míchání

Proudění rozpouštědla způsobuje výměnu vrstvy nasyceného/použitého rozpouštědla za „čerstvé“ koncentrovanější rozpouštědlo. Z hlediska rychlosti reakce rozpouštění, by se zvyšováním rychlosti míchání měla zvyšovat rychlost srážení reagujících molekul (rozpouštědla a rozpouštěné látky) a tím by mělo docházet ke zvýšení rychlosti rozpouštění.

Pro studium vlivu rychlosti míchání bylo použito pět rychlostí otáčení (0; 100; 500; 1000; 1400 ot./min) za použití 10% \odot HF a teploty 24 °C. Výsledky jsou uvedeny na obr. 45. Základní zjištění pro aplikaci je rozdíl rychlosti leptání krystalické (exponovaný vzorek) a skelné fáze (neexponovaný vzorek). Rozdíl rychlostí leptání je ve všech případech více jak desetinásobně vyšší, tedy vhodný pro aplikaci. Maximální rychlosti rozpouštění se pohybuje kolem 500 ot./min, což odporuje výše zmíněné úvaze. Při bližším zkoumání jsme zjistili, že při rychlosti míchání v rozmezí 500-1000 ot./min začíná docházet v nádobě s rozpouštědlem k vířivému pohybu tekutiny a tím se zhoršuje kontakt vzorku s rozpouštědlem. Proto při vyšší rychlosti míchání pozorujeme snížení rychlosti rozpouštění (pozn. prostorovou změnou umístění vzorku vůči vznikajícímu víru, či jiným uspořádáním pro leptání jsme se nezabývali). K nejvyššímu rozdílu rychlostí rozpouštění (cca 29 $\mu\text{m}/\text{min}$) dochází při rychlosti 500 ot./min, což je 2,3 násobek rychlosti leptání bez použití míchadla (0 ot./min).



Obr. 45. Závislost rychlosti rozpouštění zakrytalizované (exponovaný vz.) a původní (nezakrytalizované) části skla Foturan®II na rychlosti otáčení míchadla. Rozpouštění bylo pomocí 10% ☉ HF při teplotě 24 °C. Čárkovaná čára slouží pouze pro vedení oka.

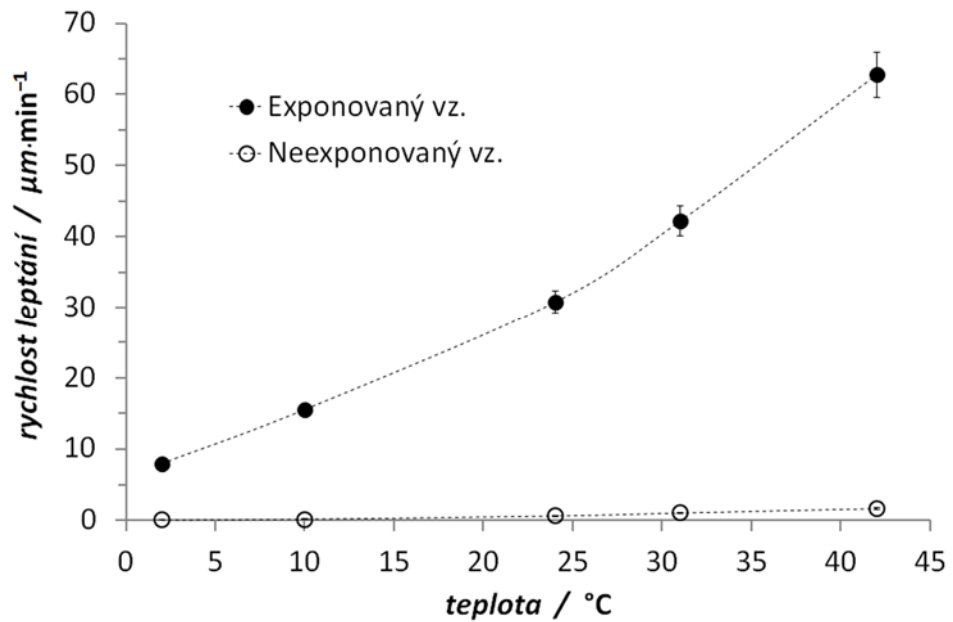
4.3.2 Teplota rozpouštění

Zahřátím reakční směsi dodáme do systému energii, což vede ke zvýšení rychlosti reakce. Vliv teploty na rychlost reakce popisuje Arrheniova rovnice:

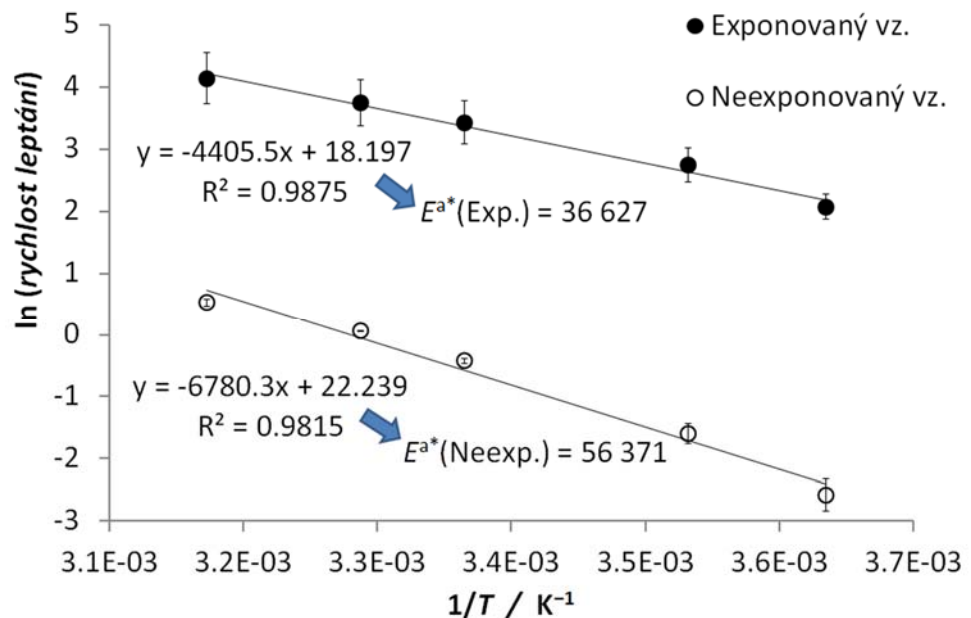
$$k = Z e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

kde k je rychlostní konstanta, Z je frekvenční faktor (konstanta, která vyjadřuje pravděpodobnost s jakou dojde k účinné srážce reagujících molekul), E_a je aktivační energie, R je molární plynová konstanta a T je termodynamická teplota.

Pro studium teplotní závislosti rychlosti rozpouštění bylo použito pět teplot (2; 10; 24; 31 a 42 °C) za použití 10% ☉ HF a rychlosti míchání 500 ot./min. Výsledky jsou uvedeny na obr. 46, na kterém je patrné zvýšení rychlosti rozpouštění se zvyšující se teplotou. To je ve shodě s van't Hoffovým pravidlem, které říká, že při zvýšení teploty systému o 10 °C se rychlost reakce zvýší 1,5-3 krát. Maximálního rozdílu rychlosti leptání je tedy dosaženo při nejvyšší použité teplotě 42 °C, kde rozdíl rychlosti rozpouštění krystalické (exponovaný vz.) a skelné fáze (neexponovaný vz.) činí 61 μm/min. To je zhruba dvojnásobný rozdíl rychlostí v porovnání s laboratorní teplotou (cca 20 °C).



Obr. 46. Závislost rychlosti rozpouštění zakrytalizované (exponovaný vz.) a původní (nezakrytalizované) části skla Foturan®II na teplotě leptání. Rozpouštění bylo pomocí 10% ⊙ HF při rychlosti otáčení 500 ot./min. Čárkovaná čára slouží pouze pro vedení oka.

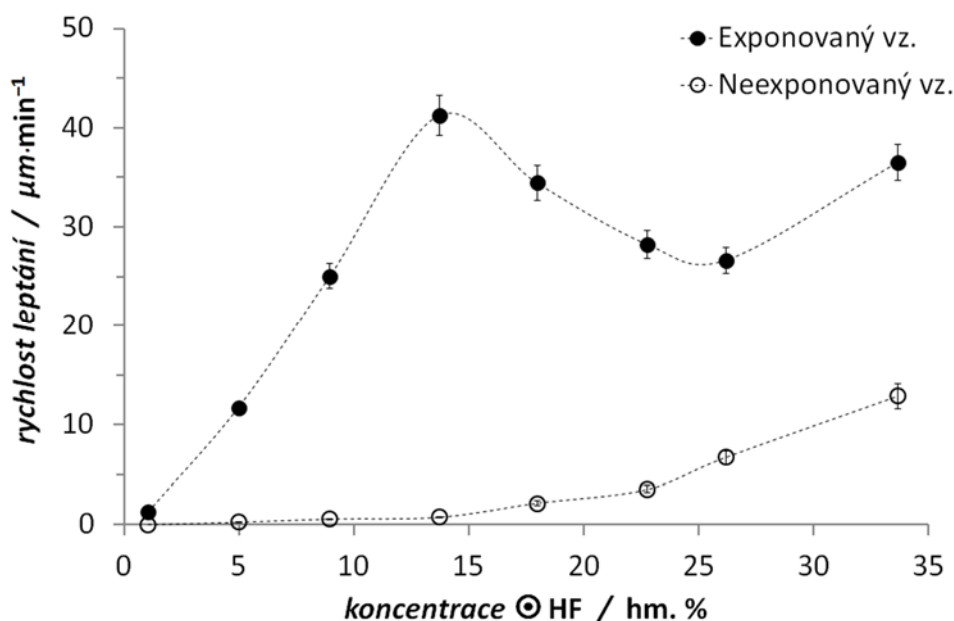


Obr. 47. Závislost rychlosti rozpouštění zakrytalizované (exponovaný vz.) a původní (nezakrytalizované) části skla Foturan®II na teplotě leptání. Rozpouštění bylo pomocí 10% ⊙ HF při rychlosti otáčení 500 ot./min. Čárkovaná čára slouží pouze pro vedení oka.

Protože zde neznáme hodnoty rychlostní konstanty, byly proložením experimentálních hodnot Arrheniovým vztahem určeny fiktivní hodnoty aktivační energie (E^a) rozpouštění (obr. 47). Z poměru jejich hodnot vyplývá, že neexponovaný/nezakrystalizovaný vzorek má zhruba 1,5 krát vyšší aktivační energii, než vzorek exponovaný/zakrystalizovaný.

4.3.3 Koncentrace roztoku kyseliny fluorovodíkové

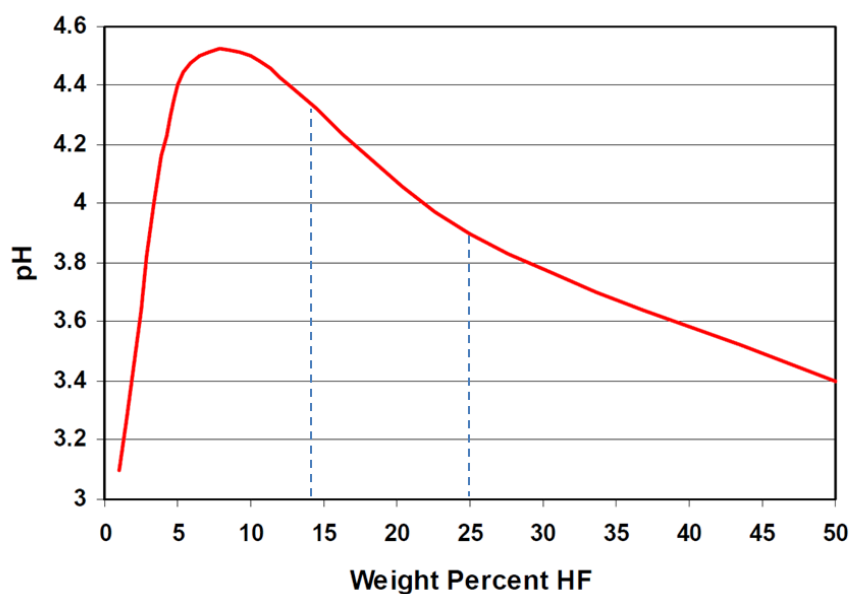
Se zvyšující se koncentrací rozpouštědla lze očekávat více aktivních srážek reaktantů a tím rychlejší průběh reakce/rozpouštění. Pro vlastní studium závislosti rychlosti rozpouštění na koncentraci \odot HF byly použity tyto koncentrace 1,1; 5; 9; 13,7; 18; 22,8; 26,2 a 33,7 hm. % (koncentrace byly stanoveny pomocí elektrochemické metody, kap. 3.5.1). Stanovená závislost je uvedena na obr. 48.



Obr. 48. Závislost rychlosti rozpouštění zakrystalizované (exponovaný vz.) a původní (nezakrystalizované) části skla Foturan[®]II na koncentraci \odot HF. Měřeno při teplotě 20 °C a rychlosti otáčení 500 ot./min. Čárkovaná čára slouží pouze pro vedení oka.

Je zde patrná nelineární závislost rychlosti rozpouštění krystalické fáze (exponovaný vz.) na koncentraci \odot HF. U koncentrace 14 % je patrný nejvyšší rozdíl rychlosti leptání (cca 40 $\mu\text{m}/\text{min}$) mezi exponovaným a neexponovaným vzorkem. Z hlediska aplikace je tedy

zajímavá oblast koncentrací 5-14% \odot HF. Dále zde pozorujeme změnu směrnice rychlosti rozpouštění v oblasti koncentrací 14 a 25 % \odot HF pro oba vzorky. Z práce autorů Spieringse a Dijka [85] vyplývá, že při rozpouštění silikátových skel \odot HF, může tento proces významně podpořit HF_2^- aniont, který je přímo úměrný koncentraci H^+ , respektive pH \odot HF. Na obr. 49 je zobrazena koncentrační závislost pH \odot HF [86] a jsou zde vyznačeny výše uvedené koncentrace, při kterých dochází ke změně směrnice rychlosti rozpouštění. Na základě podobného průběhu s křivkou rozpustnosti krystalické fáze (obr. 48) si „dovolujeme“ spekulovat, že v koncentračním rozmezí cca 0-25 % \odot HF může být rychlost rozpouštění krystalické fáze významně závislá na hodnotě pH rozpouštědla. Pro koncentrovanější roztoky (>25 %) je rozpustnost krystalické fáze již úměrná koncentraci \odot HF. U neexponovaného/nezakrytalizovaného vzorku se rychlost rozpouštění zvyšuje s koncentrací \odot HF a změny směrnice rychlosti rozpouštění jsou podobné těm na obr. 49. Zde tedy naopak se snižující se hodnotou pH roste rychlost rozpouštění skelné fáze.



Obr. 49. Závislost koncentrace a pH \odot HF [86] s vyznačenými koncentracemi, u kterých v našem případě dochází ke změně směrnice rychlosti leptání.

5 Závěr

Komerční sklo FOTURAN[®] II bylo studováno, z hlediska možnosti expozice zářením o nižší intenzitě, krystalizace takto osvětlené plochy a jejímu následnému leptání.

Vzorky Foturanu II byly exponovány UV a VUV lampou za použití různých intenzit a filtrů vymezujících část spojitého záření. Vlnová délka absorpčního pásu Ce^{3+} (320 nm) se ukázala jako klíčový parametr expozice zářením o nižší intenzitě (10 a méně W/cm^2). UV lampa, která má nejvyšší výkon/intenzitu záření v oblasti absorpčního pásu Ce^{3+} (320 nm) vykazovala největší vyvolanou změnu ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) a nejrychlejší průběh fotoreakce. Dále byla vyzkoušena expozice 405nm laserem s intenzitou $0,6 \text{ W}/\text{cm}^2$, Zde nebyla pozorována žádná změna. Při RTG analýze bylo zjištěno, že při působení RTG záření (Cu-K_α ; $10 \text{ W}/\text{cm}^2$) dochází k fotoreakci, při které primárně dochází ke vzniku elektronu a díry, které následně dají vzniknout nejen Ce^{4+} , ale zároveň také klastrům Ag^0 . Rychlost a účinnost fotoreakce byla v tomto případě nejmenší. Na základě studia kinetiky expozice, byla pro další kroky zpracování, zejména studium rozpouštění exponované zakrytované části skla použita UV lampa Hamamatsu s filtrem vymezujícím oblast záření 260-410 nm.

V dalším kroku byla provedena studie temperace/krystalizace exponovaných vzorků. Pomocí RTG analýzy neexponovaného, exponovaného a temperovaného vzorku na teploty 500, 600 a 810 °C byla zjištěna přítomnost krystalické (rychleji se rozpouštějící fáze) Li_2SiO_3 u vzorku temperovaném na 600 °C. Po konečné teplotní úpravě při 810 °C byla zjištěna přítomnost $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ a SiO_2 ve formě kristobalitu. Protože jsou změny vyvolané temperací pozorovatelné pomocí UV-Vis spektroskopie, byla sestavena měřící cela s ohřevem a celý průběh krystalizace byl zaznamenán pomocí měření UV-Vis transmisních spekter. Na transmisních spektrech je viditelný průběh nukleace částic stříbra, která začíná v rozmezí teplot 425-430 °C. Při průměrné rychlosti ohřevu $\approx 1^\circ\text{C}/\text{min}$ se atomy stříbra shlukují v krystalizační zárodky podobně velkých nanočástic stříbra o velikosti cca 60 nm, což je pro následnou heterogenní krystalizaci optimální. Při rychlejším ohřevu $\approx 5^\circ\text{C}/\text{min}$ vznikají různě velké nanočástice až aglomeráty stříbra. Pro rychlost ohřevu vyšší jak $5^\circ\text{C}/\text{min}$ byl pozorován nedostatečný vznik krystalizačních zárodků a to vedlo k zamezení krystalizace. Podrobnější analýzou transmisních spekter exponovaného skla Foturan[®] byla stanovena, při velmi pomalém ohřevu (cca $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$), teplota krystalizace 530 °C.

Stejným postupem byly exponované a zakrystalizované vzorky podrobeny studiu jejich rozpouštění v roztoku kyseliny fluorovodíkové. Vždy byl najednou rozpouštěn vzorek zakrystalizovaný a původní neexponovaný. Porovnávána byla postupně rychlost míchání, teplota a koncentrace použitého rozpouštědla. Pro námi použité experimentální uspořádání byla nejúčinnější rychlost míchání 500 otáček za minutu s rozdílem rychlosti leptání $29 \mu\text{m}/\text{min}$. Za použití této rychlosti byla stanovena teplotní závislost rozpouštění, v rozmezí $2\text{-}42 \text{ }^\circ\text{C}$. Zde podle očekávání bylo nejvyššího rozdílu rychlosti rozpouštění dosaženo při nejvyšší teplotě ($42 \text{ }^\circ\text{C}$) a to $61 \mu\text{m}/\text{min}$. Na základě získaných parametrů Arrheniovy rovnice byl stanoven poměr fiktivních aktivačních energií nezakrystalizovaného a zakrystalizovaného vzorku na zhruba 1,5 násobek, což jen potvrzuje rozdíl leptacích rychlostí jednotlivých fází. Koncentrační závislost (v rozmezí $1,1\text{-}33,7\% \text{ } \odot \text{ HF}$), stanovená pro rychlost míchání 500 ot./min . a teplotu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazuje nelineární průběh. Maximální rozdíl rychlosti rozpouštění byl zaznamenán pro koncentraci $14 \text{ } \% \text{ } \odot \text{ HF}$ na hodnotu $40 \mu\text{m}/\text{min}$. Jelikož je proces rozpouštění citlivý na mnoho podmínek, můžeme se pouze domnívat, co je spojeno s takovým to nelineárním průběhem. Jedním z vysvětlení by mohla být koncentrační závislost $\odot \text{ HF}$ na pH a tedy i na koncentraci HF_2^- aniontu, který může významně ovlivnit rychlost rozpouštění krystalické fáze.

Tato práce optimalizovala procesy expozice UV zářením s intenzitou do $10 \text{ W}/\text{cm}^2$, krystalizace a leptání komerčního skla Foturan[®]II pro dané laboratorní vybavení. Byl zde poprvé popsán průběh krystalizace tohoto skla pomocí UV-VIS spektroskopie. Tyto výsledky v budoucnu poslouží pro laboratorní přípravu struktur s aplikačním potenciálem.

6 Citovaná literatura

- [1] **Fanderlík, I.** *Optical properties of glass*. Amsterdam: Elsevier, 1983. ISBN 0444996524.
- [2] **Foturan**. http://www.schott.com/advanced_optics/english/products/optical-materials/thin-glass/foturan-2/index.html. [Online] [Citace: 10. 8. 2017].
- [3] **Frumar, M.** *Chemie pevných látek*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992, ISBN 80-85113-41-4.
- [4] **Volf, M. B.** *Chemie skla*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1978, čár. kód 32100093516.
- [5] **Svoboda, L.** *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2007, ISBN 978-80-8076-057-1.
- [6] **Hlaváček, B., Mareš, J. J.** *Fyzika struktur amorfních a krystalických materiálů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 2007, ISBN 978-80-7395-023-1.
- [7] **Mott, N., Davis, E. A.** *Elektronové procesy v nekystalických látkách*. Praha: JČFM, 1974, čar. kód 32100063673.
- [8] **Beiser, A.** *Úvod do moderní fyziky: vysokošk. učebnice*. 1. vyd. Praha: Academia, 1975.
- [9] **Chalcogenide glass: structure, properties and applications**. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/6339/7/07_chapter%201. [Online na UPa] [Citace 27. 1. 2016].
- [10] **Stanworth, J. E.** *Physical properties of glass*. London: Oxford University Press, 1950.
- [11] **Zachariassen, W. H.** *The atomic arrangement in glass*. Journal of the american chemical society, vol. 54, (1932), 3841–3851.
- [12] **Shelby, J.E.** *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997, ISBN 0854045333.
- [13] **Sklo**. <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>. [Online] [Citace: 18.11. 2016].
- [14] **Matoušek, J.** *Anorganické nekovové materiály*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. <http://tresen.vscht.cz/sil/cs/node/7797> [Online] [Citace 7.5. 2017]
- [15] **Klán, P.** *Organická fotochemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2001, ISBN 80-210-2526-3.
- [16] **Jenkins, F. A., White, H. E.** *Fundamentals of optics*. 4th ed. New Delhi: McGraw-Hill, 2011, ISBN 1259002292.
- [17] **Singh, J.** *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. Chichester: John Wiley, 2006, ISBN 0470021926.
- [18] **Tauc, J.** *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Portsmouth, NH, US: Springer, 1974, ISBN 0306307774.
- [19] **Trigg, G. L.** *Encyclopedia of applied physics*. New York: VCH, 1996, ISBN 1-56081-073-4.
- [20] **Krystalizace**. <https://cs.wikipedia.org/wiki/Krystalizace>. [Online] [Citace: 20. 9. 2017].
- [21] **Komasu, T.** *Design and control of crystallization in oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 428, (2015), 156–175.
- [22] **Paul, A.** *Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach*. Journal of materials science, vol. 12, (1977), 2246.
- [23] **Kirk, R. E., Othmer D. F., Seidel A.** *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*, 5. ed. vol. 12, s. 565, Hoboken: Wiley, 2005, ISBN 0-471-48494-6.

- [24] **Lecjaks, Z., Macháč, I., Kuchler, M.** *Chemické inženýrství 1. 2. vyd.* Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1985, čár. kód 32100006956.
- [25] **Šulcová, P., Beneš, L.** *Experimentální metody v anorganické technologii. 1. vyd.* Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002, ISBN 80-7194-420-3.
- [26] **Adkins, P., Paula, J.** *Fyzikální chemie.* Praha: FChT, 2013, ISBN 978-80-7080-830-6.
- [27] **Saito, Y., Okamoto, S., Inomata, H., Kurachi, J., Hidaka, T., Kasai, H.** *Micro-fabrication techniques applied to aluminosilicate glass surfaces: Micro-indentation and wet etching process.* Thin Solid Films, vol. 517, (2009), 9, s. 2900-2904.
- [28] **Pande, A. A., Mui, D. S. L., Hess, D. W.** *SiO₂ etching with aqueous HF: Design and development of a laboratory-scale integrated wet etch/dry reactor.* IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 24, (2011), 1, an. 5598537, s. 104-117.
- [29] **Skarulis, J. A., Darnowski, V. N., Kilroy, W. P., Milazzo, T.** *The system Li₂SiF₆-(NH₄)₂SiF₆-H₂O at 25°.* Journal of Physical Chemistry, vol. 68, (1964), 10, s. 3074-3077.
- [30] **Photosensitive glass.** https://en.wikipedia.org/wiki/Photosensitive_glass. [Online] [Citace 22. 8. 2017].
- [31] **Foturan.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Foturan>. [Online] [Citace 20. 8. 2017].
- [32] **Laptash, N., Maslennikova, I.** *Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 112, (2016), 1, an. 012024.
- [33] **Demyanova, L. P., Zaeva, A. S.** *Ratio of starting raw material and fluorinating agent in the process of purifying silica-containing raw material.* Theoretical Foundations of Chemical Engineering, vol. 46, (2012), 4, s. 368-372.
- [34] **Anthony, C. J., Prewett, P. D., Jiang, K., Ward, M. C. L., Docker, P. T.** *AIP Study of Focused Ion Beam Microfabrication in Foturan™ Photosensitive Glass.* Conference Proceedings, vol. 1045, (2008), s. 91-100.
- [35] **Elektromagnetické spektrum.** <http://jan.gfxs.cz/studium/files/optika/spektrum.pdf>. [Online] [Citace 15. 12. 2015].
- [36] **Spektrum elektromagnetického vlnění.** http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/11_elmag/11_elmag.htm. [Online] [Citace 9. 12. 2016].
- [37] **Halliday, D., Resnick R., Walker, J.** *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky.* 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, ISBN 80-214-1868-0.
- [38] **R. Novotná, T. Šilha, Z. Trávníček,** *Spektrální metody studia chemických látek.* Přírodovědecká Univerzita Palackého v Olomouci (2011). http://agch.upol.cz/userfiles/file/Spektralni_metody.pdf. [Online] [Citace 7. 5. 2017].
- [39] **ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories.** http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf. [Online] [Citace 4. 10. 2016].
- [40] **Gauglitz, G.** *Chapter 25-Actinometry.* Photochromism, (2003), 883-902.
- [41] Investigation of photochemical reactions using UV-VIS spectroscopy. <http://www.ncnr.nist.gov/userlab/pdf/E136uvpaper.pdf>. [Online] [Citace 14. 12. 2016].
- [42] **Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., a Schmidt, R.** *Chemical actinometry (IUPAC Technical Report).* Pure Appl. Chem., vol. 76, (2004), 2105-2146.
- [43] **Picking out the atmospheric constituents of a distant exoplanet requires the knowledge of a very simple natural phenomenon: Shadows.** <http://www.thehindu.com/opinion/blogs/blogs-the-copernican/article4378557.ece>. [Online] [Citace 15. 2. 2016].
- [44] **Klimatické změny.** <http://oze.tzb-info.cz/klimaticke-zmeny/12215-minulost-soucasnost-a-budoucnost-ozonove-vrstvy>. [Online] [Citace 8. 12. 2015].

- [45] **Tanaka, K.** *Photoinduced processes in chalcogenide glasses*, issue 4, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 1, (1996), 567-571.
- [46] **Seddon, A.B.** Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 184, (1995), 44-50.
- [47] **Popescu M. A.** *Non-crystalline chalcogenides*. Dordrecht: Kluwer Academic, (2000), ISBN 0-7923-6648-4.
- [48] **Kolobov, A.V.** Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. Cambridge: Wiley-VCH, 2003, ISBN 3-527-40370-1.
- [49] **Zakery, A., Elliott, S. R.** *Optical properties and applications of chalcogenide glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 330, (2003), 1-12.
- [50] **Milata, V., Segľa, P.** *Spektrálne metódy v chémii*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, (2004), ISBN 80-227-2049-6.
- [51] **Jellison, G. E. a Modine, F. A.** *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. issue 3. *Applied Physics Letters*, vol. 69, (1996), 371.
- [52] ISO 719:1985. 5 s. (Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains at 98 degrees C -- Method of test and classification)
- [53] **Vlček, M., Koudelka, L., Mošner, P., Beneš, L.** *Metody charakterizace materiálů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012, ISBN 978-80-7395-521-2.
- [54] **Vytrás, K.** *Kapitoly ze současné potenciometrie*. Praha: Alit, 1996.
- [55] **Veselý, J., Weiss, D., Štulík, K.** *Analýza iontově selektivními elektrodami*. Praha: SNTL, 1979, systémové č. 005972542.
- [56] **Wang, J.** *Analytical electrochemistry 2. vyd.* New York: Wiley-VCH, 2000. ISBN 0-471-28272-3.
- [57] **Kösters, M., Hsieh, H.-T., Psaltis, D., Buse, K.** *Holography in commercially available photoetchable glasses*. *Applied Optics*, vol. 44, (2005), 17, s. 3399-3402.
- [58] **Rada, S., Ristoiu, T., Rada, M., Dan, V., Coroiu, I., Barlea, M., Rusu, T., Culea, E.** *Processing of photosensitive APEX™ glass structures with smooth and transparent sidewalls*. *Materials Research Bulletin*, vol. 45, (2010), 11, s. 1598–1602.
- [59] **Park, U., Yoo, K., Kim, J.** *Development of a MEMS digital accelerometer (MDA) using a microscale liquid metal droplet in a microstructured photosensitive glass channel*. *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 159, (2010), 1, s. 51-57.
- [60] **Sycheva, G. A., Golubkov, V. V., Kostyreva, T. G.** *Effect of X Rays on Crystal Nucleation in Photostructured Glasses of a Lithium–Silicate System*. *Glass Physics and Chemistry*, vol. 38, (2012), 2, s. 201-205.
- [61] **Wang, Z., Zheng, H. Y.** 2008 IEEE Photonics Global at Singapore, IPGC 2008 2008, an 4781510, Singapore Institute of Manufacturing Technology (SIMTech).
- [62] **Panah, N. G., Yekta, B. E., Marghussian, V., Mohaghegh, E.** *Effects of TiO₂ and P₂O₅ on solarization and crystallization of photosensitive lithium silicate glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 430, (2015), 25–30.
- [63] **Bettiol, A. A., Udalagama, C. N. B., Teo, E. J., van Kan, J. A., Watt, F.** *Embedded photonic structures fabricated in photosensitive glass using proton beam writing*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 260, (2007), 1, s. 357-361.
- [64] **Livingston, F. E., Adams, P.M., Helvajian, H.** *Examination of the laser-induced variations in the chemical etch rate of a photosensitive glass ceramic*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 89, (2007), 1, s. 97-107.

- [65] **Livingston, F. E., Helvajian, H.** *Variable UV laser exposure processing of photosensitive glass-ceramics: Maskless micro- to meso-scale structure fabrication.* Applied Physics A: Materials Science and Processing, vol. 81, (2005), 8, s. 1569-1581.
- [66] **Hongo, T., Sugioka, K., Niino, H., Cheng, Y., Masuda, M., Miyamoto, I., Takai, H., Midorikawa, K.** *Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser.* Journal of Applied Physics, vol. 97, (2005), 6, an. 063517.
- [67] **Dietrich, T. R., Abraham, M., Diebel, J., Lacher, M., Ruf, A.** *Photoetchable glass for microsystems: Tips for atomic force microscopy.* Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 3, (1993), 4, s. 187-189.
- [68] **Dietrich, T. R., Ehrfeld, W., Lacher, M., Krämer, M., Speit, B.** *Fabrication technologies for microsystems utilizing photoetchable glass.* Microelectronic Engineering, vol. 30, (1996), 1-4, s. 497-504.
- [69] **Lin, C.H., Jiang, L., Chai, Y.H., Xiao, H., Chen, S.J., Tsai, H.L.** *Fabrication of microlens arrays in photosensitive glass by femtosecond laser direct writing.* Applied Physics A: Materials Science and Processing, vol. 97, (2009), 4, s. 751-757.
- [70] **Rajta, I., Gómez-Morilla, I., Abraham, M. H., Kiss, A. Z.** *Holographic testing of fluorescent photosensitive glass-ceramics.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 210, (2003), 260-265.
- [71] **Sun, H. -Y., Luo, F. -F., He, F., Liao, Y., Xu, J.** *Femtosecond laser-induced microstructure in Foturan glass.* Chinese Physics B, vol. 19, (2010), 5, p. 0542101-542105.
- [72] **Cheng, C. W., Chen, S. J., Lee, P. X., Chien, C. W.** *Fabrication of microstructures in Foturan glass using infrared femtosecond laser pulses and chemici etching.* Optics and Lasers in Engineering, vol. 48, (2010), 7-8, s. 811-815.
- [73] **Fernandez-Pradas, J. M., Serrano, D., Serra, P., Morenza, J. L.** *Laser fabricated microchannels inside photostructurable glass-ceramic.* Applied Surface Science, vol. 255, (2009), 5499–5502.
- [74] **Růžičková, P.** *UV foto-indukce skelných materiálů,* Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Katedra Obecné a Anorganické Chemie, 2016.
- [75] **EHRT, D.** *UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range.* Comptes Rendus Chimie, vol. 5, (2002), 679-692.
- [76] **Griscom, D. L.** *A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-IR absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled.* Phys. Res. Int., vol. 2013, (2013), s. 379041.
- [77] **Chen, S., Akai, T., Kadono, K., Yazawa, T.** *Reversible Control of Silver Nanoparticle Generation and Dissolution in Soda-Lime Silicate Glass through X-Ray Irradiation and Heat Treatment.* Applied Physics Letters, vol. 79, (2001) s. 3687-3689.
- [78] **Zhang, J., Dong, W., Sheng, J., Zheng, J., Li, J., Qiao, L., Jiang, L.** *Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation.* Journal of Crystal Growth, vol. 310, (2008), s. 234–239.
- [79] **Espiau de Lamaestre, R., Béa, H., Bernas, H., Belloni, J., Marignier, J. L.** *Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography.* Phys. Rev. B, vol. 76, (2007), 205431.
- [80] **Xinjie, F., Lixin, S., Jiacheng, L.** *Radiation induced color centers in cerium-doped and cerium-free multicomponent silicate glasses.* JOURNAL OF RARE EARTHS, vol. 32, (2014), no. 11, s. 1037.
- [81] **Tao, A., Sinsermsuksakul, P., Yang, P.** *Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures.* Angew. Chem., vol. 118, (2006), 28, s. 4713–4717.

[82] **Schneider, S., Halbig, P., Grau, H., Nicke, U.** *Reproducible preparation of silver sols with uniform particle size for application in surface-enhanced raman spectroscopy.* Photochem. Photobiol., vol. 60, (1994), 6, s. 605-610.

[83] **Evans, A., Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J.** *Crystallisation of Foturan® glass-ceramics.* Journal of the European Ceramic Society, vol. 32, (2012), 1, s. 203–210.

[84] **Vogel W.** Structure and Crystallization Behavior of Glasses, Angew. Chem., vol. 4, (1965), 2, s. 112-121.

[85] **Spierings, G. A. C. M., Vandijk, J.** The dissolution of Na₂O-MgO-CaO-SiO₂ glass in aqueous HF solutions. Journal of Materials Science, vol. 22, (1987), 5, s. 1869.

[86] **Hydrofluoric Acid Properties.**
<http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/7276108.PDF> [Online] [Citace 20. 8. 2017]

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

| | |
|---------------|---|
| Název práce | Studium zpracování fotoplastického skla Foturan |
| Autor práce | Lukáš VAVRUŠA |
| Studijní obor | Materiálové inženýrství |
| Vedoucí práce | Ing. Jiří Schwarz, Ph.D. |
| Anotace | <p>Práce je věnována studiu zpracování fotoplastického skla Foturan® II. V prvním kroku, byla studována fotoindukce skla pomocí UV a VUV lampy, dále pomocí 405nm laseru a nakonec rentgenovým zářením. V druhém kroku byla studována krystalizace exponovaných vzorků jejich postupnou temperací a následnou RTG analýzou vzniklých krystalických fází. V obou výše uvedených krocích byla, pro detekci změn, použita UV-VIS spektroskopie. V posledním kroku byla studována rychlost rozpouštění krystalické a skelné fáze v závislosti na rychlosti míchání, teplotě a koncentraci rozpouštědla.</p> |
| Klíčová slova | fotoplastické sklo, fotoindukce, krystalizace, leptání |

| | |
|----------------|--|
| Topic | The study of processing photoplastic glass Foturan |
| Autor | Lukáš VAVRUŠA |
| Field of study | Material engineering |
| Supervisor | Ing. Jiří Schwarz, Ph.D. |
| Annotation | <p>The work is devoted to the study of Foturan® II photoplastic glass. In the first step, photoinduction of glass was studied using a UV and VUV lamp, a 405nm laser, and finally X-ray radiation. In the second step, the crystallization of exposed samples was studied by their gradual tempering and subsequent X-ray analysis of the crystalline phases. In both steps above, UV-VIS spectroscopy was used to detect changes. In the last step, the dissolution rate of the crystalline and glass phase was studied, depending on the rate of mixing, the temperature and the concentration of the solvent.</p> |
| Key words | photoplastic glass, photoinduction, crystallization, etching |