

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Jan Smolík

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra Obecné a anorganické chemie

Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃
Diplomová práce

Autor práce: Bc. Jan Smolík
Vedoucí práce: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

University of Pardubice
Faculty of chemical-technology
Department of general and inorganic chemistry

Photo-induced effects in the glassy PbO-Ga₂O₃
Diploma Thesis

Author: Bc. Jan Smolík
Supervisor: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Smolík**
Osobní číslo: **C16508**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃**
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 věnovaných foto-indukovaným jevům v oxidových sklech.
2. Syntetizujte a vyleštěte do optické kvality minimálně tři různé skelné materiály daného systému.
3. Upravte stávající aparaturu pro expozice fokusovaným zářením.
4. Nalezněte vhodný zdroj pro přímý zápis laserem se snahou o vytvoření mikročoček či skelně-krystalické fáze.
5. Korelujte a diskutujte charakteristiky vytvořených útvarů s intenzitou záření, dobou expozice a vybranými vlastnostmi materiálů.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

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

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

.....

Bc. Jan Smolík

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Knotkovi, Ph.D., a konzultantovi diplomové práce Ing. Jiří Schwarzovi, Ph.D., za jejich odborné vedení a rady při zpracovávání této práce, a také Andrei Šandové a všem, kteří se podíleli na měření experimentálních hodnot.

Na závěr děkuji celé mé rodině a přítelkyni za podporu během celého studia.

Souhrn

Tato diplomová práce je zaměřena na studium fotoindukovaných jevů, především tvorbu mikro-čoček, na povrchu objemových vzorků skel systému PbO-Ga₂O₃ o složení 69,8PbO-30,2Ga₂O₃; 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a 79,1PbO-20,9Ga₂O₃. Připravená skla byla exponována laserem s $\lambda = 447$ nm o průměru 5 mm a materiál reagoval reverzibilním fototmavnutím ($\Delta E^{03} = 25$ meV). V případě expozice fokusovaným paprskem o průměru 200 μm s intenzitou až 1600 W/cm² vznikaly na povrchu různé útvary jako krátery, krystalická fáze a mikro-čočky.

Topografie vzniklých mikro-čoček byla získána pomocí digitální holografické mikroskopie (DHM). Ke vzniku mikro-čoček docházelo vlivem termální expanze, což bylo nepřímo potvrzeno neměnicím se složením (EDX) a strukturou materiálu vůči neosvícenému sklu (Ramanova spektroskopie) a poklesem tuhosti mikro-čočky (AFM v režimu silové spektroskopie). Nejvyšší mikro-čočky měly výšku 1900 nm s pološířkou 150 μm a jejich výška se neměnila po dobu 9 měsíců. Prahové hodnoty intenzity pro vyvolání tvorby mikro-čoček byly určeny ze závislosti výšky mikro-čoček na logaritmu intenzity. Hodnoty prahové intenzity klesaly exponenciálně s rostoucí dobou expozice. V porovnání se sklem o složení 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ ($F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}} \approx 360$ W/cm²) je hodnota prahové intenzity u skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ dvojnásobná ($F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}} \approx 730$ W/cm²), obě uvedené hodnoty pro expozice s trváním 0,5 s. V poslední části byly pomocí upravené aparatury s motorizovaným opto-mechanickým translačním stolem připraveny mikro-linie s výškou 840 nm použitelné jako optické vlnovody.

Klíčová slova: fotoindukované jevy, mikro-čočky, interakce laseru s materiálem, skla PbO-Ga₂O₃

Summary

The diploma thesis is focused on the study of photo-induced effects, especially micro-lens formation by the photo-thermal expansion of the material, on the surface of bulk glass of the system $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ with the chemical composition 69.8PbO-30.2Ga₂O₃; 74.7PbO-25.3Ga₂O₃ a 79.1PbO-20.9Ga₂O₃. The prepared glasses were illuminated by laser emitting at the wavelength $\lambda = 447$ nm and the beam diameter 5 mm. The illumination induced reversible photo-darkening ($\Delta E^{03} = 25$ meV) in the material. In the case of the high-intensity exposition by the laser beam ($\lambda = 447$ nm) focused to the diameter about 200 μm with the maximal intensity 1600 W/cm^2 , the different photo-induced phenomena were observed as craters, crystalline phase or micro-lenses formation.

Topography of created micro-lenses was determined by the digital holography microscope (DHM). The formation of micro-lenses was caused by the thermal expansion, which was indirectly proved by the same chemical composition (EDX) and the structure (Raman spectroscopy) of the micro-lenses and non-illuminated glass connected with the decrease of the micro-lens stiffness (AFM in the force spectroscopy mode). The highest observed micro-lenses were 1900 nm height with the full width at the half maxima 150 μm . The threshold intensities for micro-lenses formation were calculated from the variation of the height with increasing intensity of illumination. The values of the threshold intensity decrease exponentially with the exposition time. The thresholds were also dependent on the chemical composition ($F_{\text{th}} \approx 360$ W/cm^2 for 69.8PbO-30.2Ga₂O₃ vs. $F_{\text{th}} \approx 730$ W/cm^2 for 74.7PbO-25.3Ga₂O₃, both for 0.5 s expositions). Also the micro-lines were formed by the motorized movement of the sample during illumination. The micro-lines were 840 nm height and usable for the planar waveguide.

Keywords: photo-induced effects, micro-lenses, interaction between material and laser, glassy $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$

Obsah

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Úvod..... | 12 |
| 2 Teoretická část..... | 13 |
| 2.1 Skelné materiály | 13 |
| 2.2 Oxidová skla | 14 |
| 2.2.1 „Heavy Metal Oxide (HMO) glasses“ | 15 |
| 2.2.1.1 Skla systému PbO-Ga ₂ O ₃ | 16 |
| 2.3 Optické vlastnosti skel..... | 18 |
| 2.3.1 Lom a disperze záření..... | 19 |
| 2.3.2 Odraz záření | 21 |
| 2.3.3 Absorpce a transmitance..... | 21 |
| 2.4 Elektromagnetické záření | 25 |
| 2.4.1 Slunce | 26 |
| 2.4.2 Žárovky | 26 |
| 2.4.3 Výbojky | 26 |
| 2.4.4 Lasery | 26 |
| 2.5 Fotoindukované jevy..... | 28 |
| 2.5.1 Fotoindukované jevy v oxidových sklech | 28 |
| 2.5.1.1 Světlem vyvolaná krystalizace | 29 |
| 2.5.1.2 Změna indexu lomu..... | 30 |
| 2.5.1.3 Fotochromní efekt | 30 |
| 2.5.1.4 Změny objemu materiálů..... | 31 |
| 3 Experimentální část | 33 |
| 3.1 Příprava skel systému PbO-Ga ₂ O ₃ | 33 |
| 3.1.1 Syntéza objemových vzorků skel PbO-Ga ₂ O ₃ různého složení | 33 |
| 3.1.2 Broušení a leštění | 33 |
| 3.2 Expozice vzorků zářením..... | 34 |
| 3.2.1 Expozice vzorků zaostřeným zářením..... | 34 |

| | | |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1.1 | Určení minimálního průměru záření laseru zaostřeného optickými elementy | 35 |
| 3.2.1.2 | Vliv druhu materiálu na velikost spotu..... | 36 |
| 3.2.1.3 | Určení transmitance optických elementů a intenzity procházejícího záření | 36 |
| 3.2.1.4 | Výběr optického elementu..... | 37 |
| 3.2.1.5 | Popis aparatury a parametry zápisu zaostřeným zářením..... | 38 |
| 3.2.2 | Expozice vzorku 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ paprskem o průměru 5 mm | 39 |
| 3.2.3 | Určení profilu laseru 447 nm..... | 39 |
| 3.2.4 | Kalibrace výkonu laseru 447 nm..... | 40 |
| 3.3 | Metody charakterizace | 41 |
| 3.3.1 | UV/Vis spektroskopie | 41 |
| 3.3.2 | Diferenční termická analýza (DTA)..... | 41 |
| 3.3.3 | Termomechanická analýza (TMA)..... | 41 |
| 3.3.4 | Digitální holografická mikroskopie (DHM)..... | 41 |
| 3.3.5 | Mikroskopie atomárních sil (AFM)..... | 42 |
| 3.3.6 | Optická mikroskopie | 42 |
| 3.3.7 | Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a EDX analýza..... | 42 |
| 3.3.8 | Ramanova spektroskopie..... | 43 |
| 3.3.9 | Rentgenová difrakční analýza (XRD) | 43 |
| 4 | Výsledky a diskuse | 44 |
| 4.1 | Charakterizace materiálů | 44 |
| 4.1.1 | Optické vlastnosti skel..... | 44 |
| 4.1.2 | Termické vlastnosti skel..... | 46 |
| 4.2 | Fotoindukované jevy v systému PbO-Ga ₂ O ₃ | 47 |
| 4.2.1 | Expozice vzorku 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ zářením o průměru 5 mm..... | 47 |
| 4.2.2 | Výběr laseru pro zápis zaostřeným zářením..... | 50 |
| 4.2.3 | Vliv hrubosti povrchů vzorku 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ na tvorbu útvarů..... | 50 |
| 4.2.4 | Určení krystalické fáze a EDX analýza vytvořených útvarů..... | 61 |
| 4.2.5 | Ramanova spektroskopie mikro-čoček..... | 63 |
| 4.2.6 | Určení mechanických vlastností mikro-čoček..... | 64 |

| | | |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.7 | Podstata vzniku útvarů | 65 |
| 4.2.8 | Tvorba mikro-linií | 66 |
| 4.2.9 | Určení stability mikro-čoček v čase | 69 |
| 4.2.10 | Porovnání tvorby mikro-čoček na skle 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ s ostatními připravenými skly systému PbO-Ga ₂ O ₃ | 70 |
| 5 | Závěr | 73 |
| 6 | Seznam zkratek | 75 |
| 7 | Použitá literatura | 77 |

Úvod

Skelné materiály nachází v dnešní době široké uplatnění v celé řadě odvětví. V běžném životě se můžeme setkat s běžnými oxidovými skly např. v oknech či v obalové technice, zároveň ale existuje celá řada speciálních skel, které nacházejí využití v hi-tech aplikacích. Příkladem potenciálně využitelných skel jsou i skla skupiny „*Heavy metal oxide glasses*“, do které patří i skla systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$. Skla této skupiny mají celou řadu zajímavých vlastností, jako je vysoká hustota a s ní související vysoká hodnota indexu lomu, nízká teplota skelného přechodu, vysoký koeficient teplotní roztažnosti či propustnost v infračervené oblasti, což jsou netypické vlastnosti v porovnání s běžnými oxidovými skly. Díky těmto vlastnostem jsou tato skla potenciálně využitelná např. ve fotonice a optoelektronice jako pasivní či aktivní optická vlákna, senzory nebo nelineární optická zařízení.

Fotoindukované jevy jsou široká skupina dějů, ke kterým dochází při interakci materiálů s fotony. Tyto děje jsou zkoumány na celé řadě materiálů od krystalických či skelných materiálů až po organické polymerní látky. V případě skel jsou publikovány práce především na chalkogenidových sklech. Běžná oxidová skla mají oproti chalkogenidovým sklům vyšší hodnoty optické šířky zakázaného pásu a teploty skelné transformace, a proto v těchto materiálech nejsou fotoindukované jevy při běžných laboratorních intenzitách optických zdrojů často pozorovány. I přesto byly v běžně využívaných oxidových sklech nalezeny fotoindukované děje nacházející praktické uplatnění, např. Braggovy mřížky použitelné jako selektory vlnových délek v optických vláknech.

Mikro-čočky jsou jedním z útvarů vytvářených na povrchu materiálu jeho expanzí po interakci se zářením. Nacházejí uplatnění při tvorbě pasivních optických elementů pro fokusaci záření do optického vlákna, optického zápisu či v případě vytvoření mikro-linií jako planární optické vlnovody. Jejich vznik je, podobně jako v případě jiných fotoindukovaných změn, dobře popsán v chalkogenidových sklech, ale v oxidových sklech je proces tvorby mikro-čoček ještě nedostatečně prozkoumán a popsán.

Cíle této diplomové práce jsou:

- sestavení optické aparatury schopné vytvořit útvary, zejména mikro-čočky, i v objemových oxidových sklech (aparatura s intenzitou záření $> 1000 \text{ W/cm}^2$);
- v syntetizovaných sklech systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ popsat chování v závislosti na čase a intenzitě expozice, popsat vznikající útvary a stanovit prahové intenzity pro vznik mikro-čoček;
- porovnat chování různých skel tohoto systému z hlediska vzniku mikro-čoček a odhadnout klíčové parametry řídící jejich vznik.

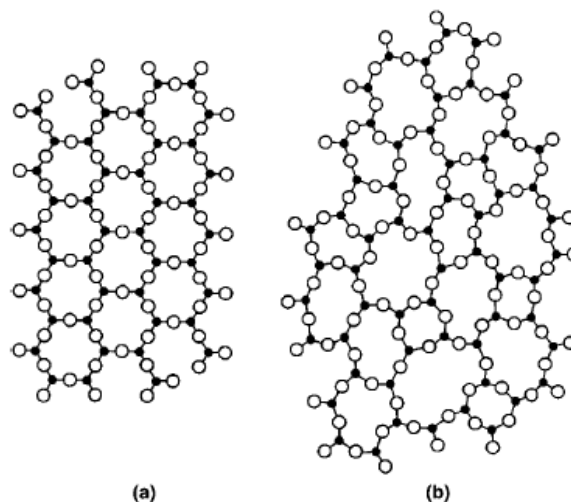
2 Teoretická část

2.1 Skelné materiály

Sklo je materiál používaný již od starověku. Za kolébky sklářství jsou považovány Mezopotámie a Egypt, kde byla připravována skla na bázi oxidu křemičitého, sodného a vápenatého v době asi před 5000 lety [1]. V dnešní době se sklo používá pro celou řadu vynikajících vlastností. Jedná se například o chemickou odolnost (křemenné sklo), vysokou optickou propustnost (optická skla) či odolnost proti teplotním šokům (křemenné sklo) [2, 3].

Skla jsou významné metastabilní materiály. Metastabilní fáze jsou fáze nerovnovážné, ale relativně stabilní, protože je od rovnovážného stavu odděluje vysoká energetická bariéra ($\Delta G \gg kT$). U těchto materiálů se často využívá přechodu do jiných metastabilních stavů i do stavu rovnovážného (krystalizace skel, optický zápis informací, ...) [2].

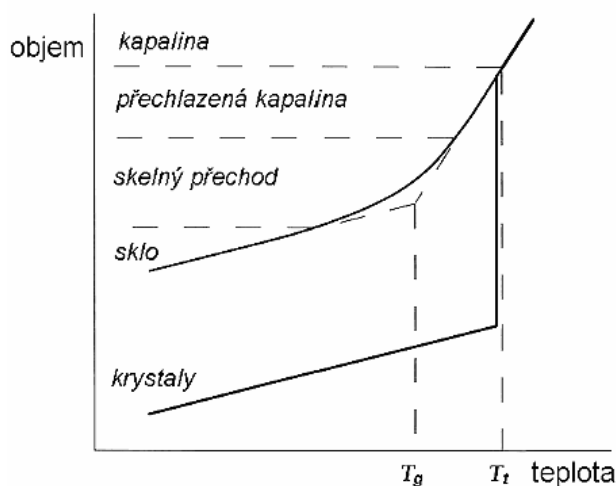
Skla patří mezi pevné látky, které mají pravidelné místní geometrické uspořádání na krátkou vzdálenost (v rámci 2 či 3 atomů) ve formě strukturních jednotek. Ve skle těmto strukturním jednotkám ale chybí pravidelné a periodické uspořádání na větší vzdálenost, které se objevuje u krystalických pevných materiálů pravidelně uspořádaných na dlouhou vzdálenost [1].



Obrázek 1 Dvourozměrné zobrazení sítě SiO_2 tvořené $[\text{SiO}_4]_2$ tetraedry: a) krystalická struktura; b) amorfni struktura [4]

Skla vznikají prudkým ochlazením taveniny. Při ochlazování nesmí docházet ke krystalizaci, a proto musí být rychlost ochlazování vyšší než rychlost nukleace a růstu krystalů [2]. Během ochlazování taveniny dochází ke zmenšování objemu. Některé taveniny (kapaliny) mají schopnost přecházet pod teplotou tání T_f v přechlazenou kapalinu, která

následně nekystalizuje. Dalším ochlazováním se pozvolna zmenšuje objem a zvyšuje viskozita přechlazené kapaliny. Po překročení empirické hodnoty viskozity 10^{12} Pa.s dochází k tzv. skelnému přechodu, při kterém se přechlazená kapalina mění ve sklo. Ze závislosti objemu na teplotě je patrné, že krystalické látky mají oproti skelným látkám menší objem a mění ho skokově [3].



Obrázek 2 Objemové změny v průběhu ochlazování kapaliny [3]

Bylo zjištěno, že pokud je dostatečně vysoká rychlost ochlazování, tak lze připravit skla téměř z libovolných materiálů, ve kterých jsou atomy vázány vazbami kovovými (kovová skla Fe-B, Pd-Si, aj.), iontovými (oxidy, halogenidy), kovalentními (chalkogenidy, SiO_2), Van der Waalsovými (toluen, aceton) nebo vodíkovými (etanol, voda) [2].

Skelné materiály mohou být rozděleny podle různých kritérií. Podle chemického složení se skla dělí na organická (např. polymethylmethakrylát – PMMA) a anorganická (výrazně větší počet, viz dále). Anorganická skla se dále dělí na oxidová (v průmyslu nejčastěji na bázi SiO_2), neoxidová (chalkogenidová, halogenidová či např. kovová) a skla prvková (např. skelný selen) [2, 3]. Podle počtu složek existují skla jednosložková (např. křemenné sklo) a mnohosložková (např. Simax – v mol. % $83,21\text{SiO}_2-11,17\text{B}_2\text{O}_3-1,25\text{Al}_2\text{O}_3-3,66\text{Na}_2\text{O}-0,71\text{K}_2\text{O}$ [5]). Skla lze dělit i podle použití, kde rozlišujeme skla optická, křišťálová, obalová, skla se zvýšenou tepelnou či chemickou odolností, tepelně izolační atd [3].

2.2 Oxidová skla

Oxidová skla jsou širokou skupinou látek, která se díky rozsáhlému uplatnění neustále rozvíjí. Tuto skupinu skel můžeme nacházet nejen v předmětech pro každodenní použití, ale

i v technických oblastech, kde se tato skla používají např. jako ochrana proti rentgenovému záření, optická vlákna, aktivní telekomunikační prvky nebo jako laboratorní sklo [6].

V prvním přiblížení lze říci, že se oxidová skla běžně skládají z [1, 6, 7]:

- **sklotvorných (sít'otvorných) prvků** (oxidy Si, B, P, Te, Ge, ...), které mají funkci tvůrce skelné sítě;
- **pozměňujících (modifikačních) prvků** (oxidy Na, Ca, Ba, ...), které upravují vlastnosti skel;
- **intermediárních (sít'obytných) prvků** (sloučeniny Al, Be, La, ...), které se mohou chovat buď jako tvůrce skelné sítě, nebo jako modifikátor vlastností.

Bylo pozorováno, že oxidová skla mohou vznikat i bez typicky sít'otvorné látky (např. skla systému CaO-Al₂O₃, PbO-Ga₂O₃) [8].

2.2.1 „Heavy Metal Oxide (HMO) glasses“

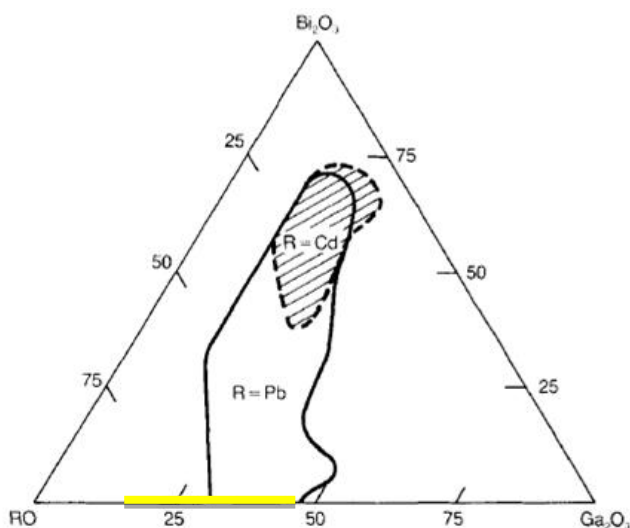
Zvláštní skupinou skel jsou tzv. „Heavy Metal Oxide (HMO) glasses“, která je zajímavá zejména kvůli vysokým hodnotám indexu lomu vyvolaných přítomností těžkých atomů v matici. HMO skla jsou specifickou skupinou oxidových skel obsahující významné množství oxidů těžkých prvků, jako jsou např. PbO, Ga₂O₃, BaO či Bi₂O₃, které se mohou chovat jako sít'otvorné oxidy nebo jako modifikátory [9].

Tato skla mají celou řadu zajímavých vlastností, mezi které patří především: I) vysoká hustota a vysoký index lomu (využití skel pro optické aplikace jako scintilační detektory či ochranná okna proti radiaci) [9]. Hodnota indexu lomu n_0 se u HMO skel pohybuje okolo 2,5 v závislosti na jejich složení, což je přibližně srovnatelné se sulfidovými skly. Běžná oxidová skla mají index lomu oproti HMO sklům výrazně nižší (např. index lomu křemenného skla je $\approx 1,5$) [10]. II) Vysoká propustnost v IČ oblasti dělá tato skla využitelná ve fotonice a optoelektronice, např. jako pasivní nebo aktivní optická vlákna, senzory či jako nelineární optické součástky [9, 11]. III) Tato skla mají také vysoké hodnoty nelineárních parametrů [9]. Jedná se např. o koeficient nelineárního indexu lomu n_2 , který u HMO skel nabývá hodnot $\approx 10^{-19}$ – 10^{-18} m²/W, což jsou hodnoty o 1 až 2 řády vyšší než v případě komerčně používaných skel, jako je např. křemenné sklo ($n_2 = 2,4 \cdot 10^{-20}$ m²/W). Díky tomu jsou HMO skla zkoumána pro využití v nelineární optice [10, 12]. IV) Dalšími zajímavými vlastnostmi HMO skel jsou vysoká hodnota koeficientu teplotní roztažnosti a nízká transformační teplota. U těchto skel byla prokázána schopnost tvorby optických vlnovodů na objemovém skle systému 35PbO-35Bi₂O₃-15Ga₂O₃-15GeO₂ pomocí zápisu femtosekundovým laserem [12].

2.2.1.1 Skla systému PbO-Ga₂O₃

Skla tohoto systému také patří do skupiny HMO skel a jsou podskupinou intenzivně studovaného ternárního systému PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ [9]. Podobně jako výše uvedená HMO skla se vyznačují vysokými hodnotami indexu lomu, propustností v infračervené oblasti až do $\approx 7-8 \mu\text{m}$ u binárního systému [13]. Mimo výše zmíněné aplikace (Kap. 2.2.1) byly při výzkumu tenkých vrstev dopovaných ionty Nd³⁺ pozorovány polovodivé vlastnosti, díky nimž by tento systém mohl najít využití jako fototranzistory nebo fotodetektory [14]. Díky relativně nízkým teplotám skelné transformace [12, 15] byly pomocí technologie „hot embossing“ vytvářeny mikrooptické elementy, jako jsou mikro-čochky (planokónkávní, planokónvexní či bikónvexní) [15].

Oblast sklotvornosti ternárního systému PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ je znázorněna na Obr. 3. Bylo zjištěno, že přidavek oxidu gallitého do matrice skel PbO-Bi₂O₃ stabilizuje systém proti zakrystalování a umožňuje odlévání velkých kusů skel i možnost tažení skelných vláken [9].



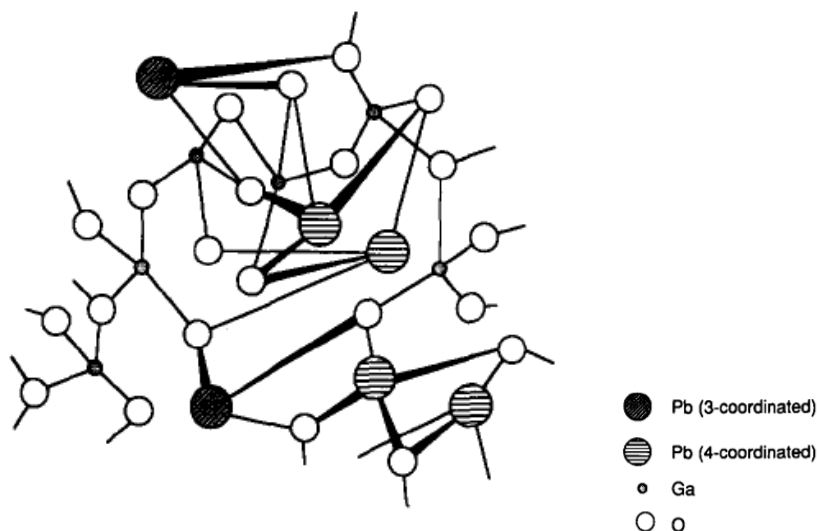
Obrázek 3 Oblast sklotvornosti systému RO-Bi₂O₃-Ga₂O₃, kde R je Pb nebo Cd [9]. Pomocí žluté čáry je vyznačena oblast sklotvornosti binárního systému PbO-Ga₂O₃ dle Shelbyho [13].

Obecně lze říci, že oblast sklotvornosti závisí na podmínkách chlazení skelné taveniny. Shelby a spol. se zabývali námi studovaným binárním systémem PbO-Ga₂O₃ a zjistili, že skla obsahující 65 až 80 % PbO lze připravit volným chladnutím na vzduchu. Při chlazení vodou se oblast sklotvornosti podařilo rozšířit až na 82 mol. % PbO [13].

Přítomnost PbO ve skle má významný vliv na vlastnosti daného systému. Např. zvyšuje index lomu, hustotu či snižuje hodnotu Abbeho čísla. Vysoký obsah PbO také ovlivňuje barvu vznikajících skel, která jsou v jeho přítomnosti více či méně žlutá. PbO může být přítomen

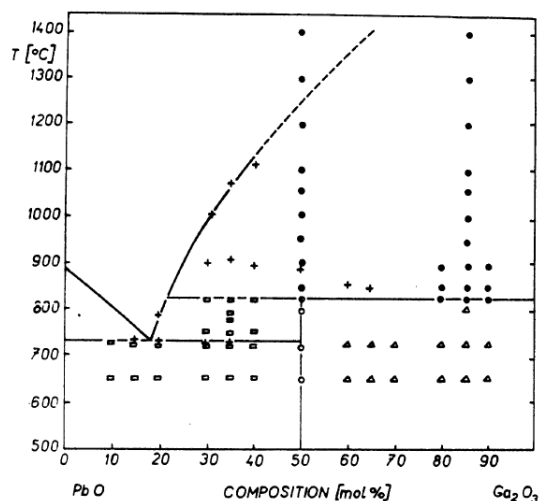
ve sklech dokonce ve více než 80 hmotnostních % (např. skla systému $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$, kde M je alkalický kov), což znamená, že se ve skle již nemůže chovat jako běžný modifikující oxid. Bylo zjištěno, že v malých koncentracích se PbO chová jako běžný modifikující prvek, ovšem při vysokých koncentracích PbO dochází ke zvýšené tvorbě $[\text{PbO}_{4/2}]$ tetraedrů pospojovaných do matrice sdíleným můstkovým kyslíkem. Vzniklé tetraedry se pak mohou chovat jako tvůrci skelné sítě [7]. U skel systému $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ byla zjištěna existence Pb^{2+} ve formě asymetrické trigonální pyramidy $[\text{PbO}_{3/2}]$ [16]. V případě systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ bylo zjištěno, že ionty olova jsou ve skle přítomny jak ve formě trigonálních pyramid $[\text{PbO}_{3/2}]$, tak i tetraedrů $[\text{PbO}_{4/2}]$ a jejich koordinační číslo ke kyslíku je pro $50\text{PbO-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ dle neutronové difrakce 3,5 [17].

Pro zjištění struktury Ga^{3+} iontů ve skle bylo použito porovnání ^{71}Ga NMR spekter skel systému $(100-x)\text{PbO-xGa}_2\text{O}_3$ o složení $x = 30, 40, 50, 60$ se spektry krystalů $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-LiGaO}_2$, GaNbO_4 a GaAs . Bylo zjištěno, že v těchto sklech je Ga^{3+} tetraedricky koordinován ke kyslíkům [18]. Přítomnost tetraedricky koordinovaných Ga^{3+} iontů byla rovněž potvrzena pomocí neutronové a rentgenové difrakce na skle $50\text{PbO-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$. Minorita přítomných Ga^{3+} iontů (nejvýše 10%) byla zjištěna také v oktaedrické koordinaci [17].



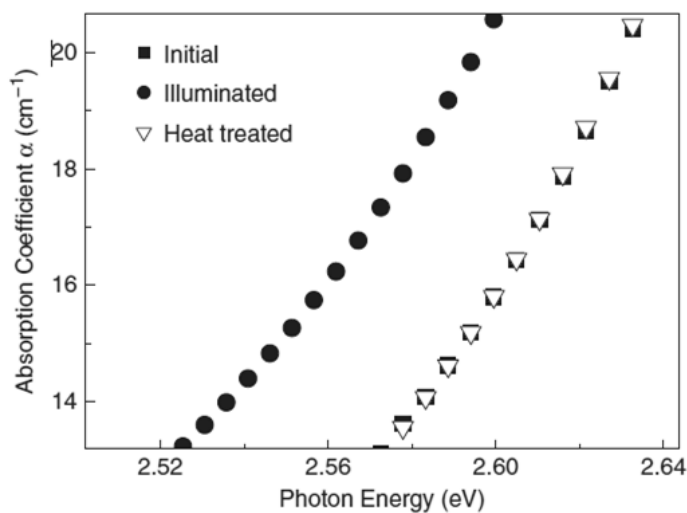
Obrázek 4 Strukturální model $50\text{PbO-}50\text{Ga}_2\text{O}_3$ [17]

Dalším důležitým údajem o binárním systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ je fázový diagram stanovený na základě diferenční termické analýzy (DTA) a rentgenové difrakční analýzy. Pro tento systém bylo nalezeno eutektikum s obsahem 18,5 mol. % Ga_2O_3 s teplotou $728\text{ }^\circ\text{C}$. Dále se pomocí DTA našla rovnovážná křivka kapalina-pevná fáze v oblasti $728\text{--}1110\text{ }^\circ\text{C}$. Při složení $0\text{--}50$ mol. % Ga_2O_3 koexistují pod eutektickou teplotou fáze PbO a PbGa_2O_4 [19].



Obrázek 5 Fázový diagram systému PbO-Ga₂O₃, kde + jsou výsledky z DTA; □ PbO a PbGa₂O₄, ○ PbGa₂O₄, △ PbGa₂O₄ a Ga₂O₃, ● Ga₂O₃ a/nebo PbO + Ga₂O₃ dle způsobu ohřevu [19]

Skla systému PbO-Ga₂O₃ byla vybrána pro tuto práci mimo jiné proto, že na tomto skle již byly popsány fotoindukované jevy jako posun krátkovlnné absorpční hrany o cca 50 meV vlivem expozice záření laseru Ar⁺ (488 nm). Následným záhřevem vzorku pod teplotu skelné transformace se krátkovlnná absorpční hrana vrací zpět na původní hodnotu a tyto změny jsou tedy reverzibilní. Autoři přisuzují fotoindukované jevy přítomnosti nevázebných elektronů přítomných na Pb [20].



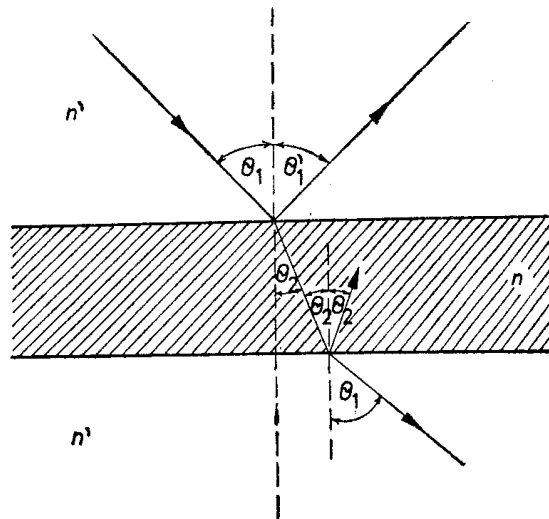
Obrázek 6 Vratný posun krátkovlnné absorpční hrany u systému 75PbO-25Ga₂O₃ [20]

2.3 Optické vlastnosti skel

Skla se často využívají jako materiál pro výrobu optických prvků (např. čočky, telekomunikační optická vlákna, zrcadla či okna). Mezi nejdůležitější optické vlastnosti skel patří index lomu, světelný odraz a propustnost [3, 21, 22].

Při dopadu záření dochází k jeho interakci se sklem. V nejjednodušším případě probíhají při interakci dopadajícího záření se sklem následující děje:

- odraz na rozhraní prostředí, z kterého záření dopadá na sklo (pokud mají obě prostředí různý index lomu);
- lom na rozhraní dvou prostředí lišících se indexem lomu, kdy lomený paprsek projde sklem pod určitým úhlem lomu;
- absorpce záření sklem, při níž se snižuje intenzita záření;
- rozptyl záření na rozptylových centrech uvnitř skla;
- dvojlom v závislosti na strukturním uspořádání a na stupni izotropie;
- polarizace záření vlivem odrazu, lomu, absorpce, rozptylu atd.;
- interference záření [21].



Obrázek 7 Schéma znázorňující možné jevy vzniklé interakcí záření se sklem [21]

Zanedbají-li se při interakci záření se sklem dvojlom, polarizace, rozptyl a další jevy, pak lze dopadající světelný tok rozdělit na světelné toky odraženého, prostupujícího a pohlceného světla:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_\tau + \Phi_\alpha, \quad (2-1)$$

kde Φ je celkový dopadající světelný tok, Φ_R je světelný tok zrcadlově odražený, Φ_τ je světelný tok prostupující přímo a Φ_α je světelný tok pohlcený [21].

2.3.1 Lom a disperze záření

Index lomu daného prostředí můžeme definovat jako změnu směru záření při průchodu tohoto záření nestejnorodým prostředím v důsledku odlišných rychlostí šíření nebo jako změnu směru záření při prostupu mezní plochou dvou odlišných prostředí s různými

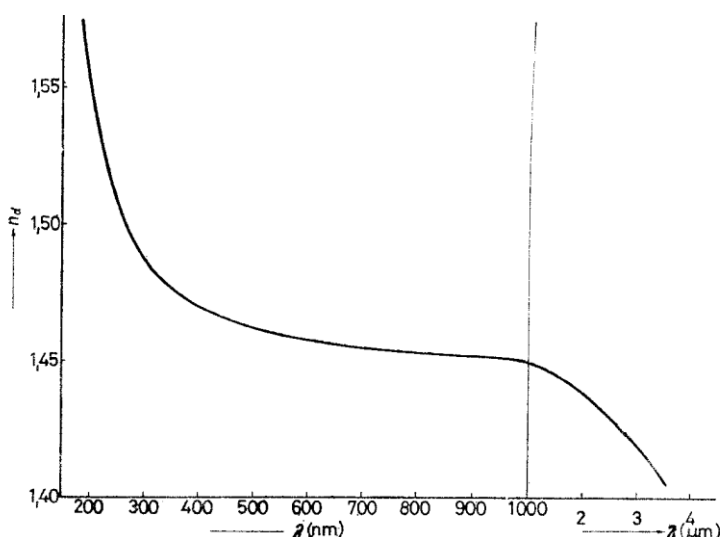
hodnotami indexu lomu. Index lomu skla $n(\lambda)$ můžeme pro monochromatické záření o vlnové délce λ vypočítat pomocí Snellova zákona:

$$n(\lambda) = \frac{c}{v_\lambda} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}, \quad (2-2)$$

kde c je rychlost šíření světelného paprsku ve vzduchoprázdnu, v_λ je rychlost šíření světelného paprsku ve skle a θ_1 , θ_2 jsou úhel dopadu a úhel lomu.

Index lomu skla je svázán s rychlostí prostupu světelného paprsku sklem, která je ovlivněna vzájemnými účinky silového pole prostupujícího záření a vnějších elektronových obalů atomů vytvářejících hmotnou náplň prostředí. Vlivem světelné energie elektrony vykonávají nucené harmonické kmity a lze je považovat za harmonické oscilátory. Platí pravidlo, že fázová rychlost světelného záření v_λ je tím menší, čím více jsou elektrony atomů polarizovatelnější [21].

Hodnota indexu lomu závisí na vlnové délce záření. Tato závislost se nazývá disperze indexu lomu [3]. Hodnota indexu lomu výrazně roste při rezonanci elektronů, která nastává dopadem záření vhodných vlnových délek. V ultrafialové oblasti dochází k interakci záření s elektrony kyslíkových iontů (vázané u křemičitých skel na křemík, u boritých na bor atd.), čímž se hodnota indexu lomu zvětšuje. Naopak v blízké infračervené oblasti dochází k poklesu hodnot indexu lomu vlivem absorpce záření na -OH skupinách přítomných ve skle, dále pak při 5–9 μm hodnota prudce klesá absorpcí na Si-O vazbách [21].



Obrázek 8 Disperzní křivka křemenného skla [21]

U hodnoty indexu lomu musí být vždy uvedena odpovídající vlnová délka. Nejčastěji se udává index lomu pro vlnovou délku $\lambda = 587,6$ nm (označení n_d), 1000 nm a extrapolovaný pro nulovou energii fotonů (n_0). Hodnoty indexu lomu závisí také na chemickém složení skla. Hodnota indexu lomu se cíleně zvyšuje přítomností oxidů těžkých kovů, typicky oxidem olovnatým nebo barnatým, či užitím těžších aniontů v chalkogenidových sklech [8, 22].

Index lomu závisí mimo jiné na teplotě. Teplotní závislost je u běžných skel mírně rostoucí až do oblasti skelné transformace, kde nastává pokles. U skel stejného složení je index lomu také ovlivňován způsobem chlazení. Skla získaná rychlým chlazením mají nižší index lomu než stejná skla připravená pomalým ochlazením kvůli vyšší neuspořádanosti a s ní spojené nižší hustotě skel [22].

2.3.2 Odraz záření

Odraz záření je jev, při kterém se dopadající záření vrací od plochy optického rozhraní do původního prostředí, aniž by se změnil kmitočet jeho monochromatických složek. Dopadá-li záření z opticky hustšího na opticky řidší prostředí pod úhlem větším, než je mezní úhel, dochází k tzv. totálnímu odrazu.

Množství a charakter odraženého záření jsou ovlivňovány celou řadou parametrů, mezi které patří kvalita rozhraní, úhel dopadu, vlnová délka dopadajícího záření a rozdíl indexů lomu prostředí a skla.

Při kolmém dopadu monochromatického záření na planoparalelní oboustranně leštěné sklo se činitel odrazu R vypočítá jako podíl druhých mocnin rozdílu a součtu indexů lomu skla a prostředí (pro vzduch $n_{\text{prostředí}} = 1$), ze kterého záření dopadá [21]:

$$\frac{\Phi_R}{\Phi} = R = \frac{(n_{\text{sklo}} - n_{\text{prostředí}})^2}{(n_{\text{sklo}} + n_{\text{prostředí}})^2} \quad (2-3)$$

2.3.3 Absorpce a transmitance

Absorpce (pohlcení) záření je přeměna energie záření na jinou formu energie vlivem vzájemného působení prostředí (skla) a dopadajícího záření [21]. Měřítkem absorpce záření je veličina absorbance A , kterou lze získat přepočítáním vnitřní transmitance:

$$A = -\log\tau_i, \quad (2-4)$$

kde τ_i je vnitřní transmitance (poměr po odrazu do tělesa vstupujícího světla a z něho vystupujícího). Absorbance je přímo úměrná tloušťce absorbující vrstvy a platí:

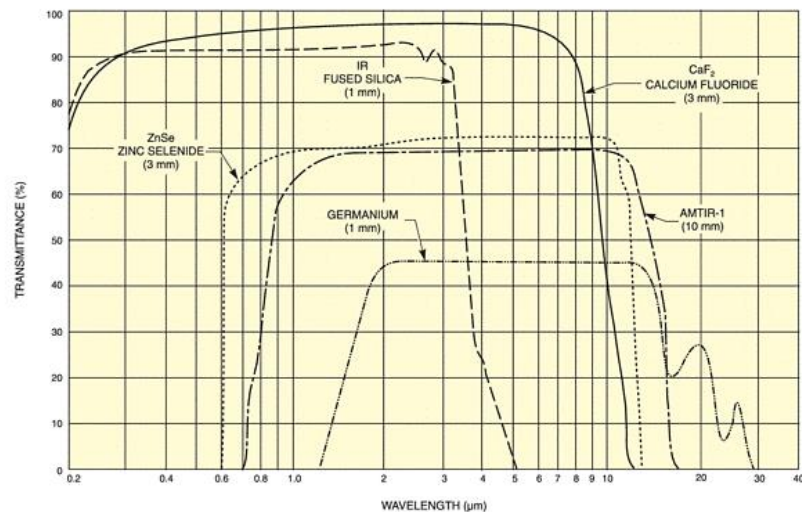
$$A = \alpha l = \epsilon Cl, \quad (2-5)$$

kde α je absorpční koeficient, ε je molární absorpční koeficient, C je koncentrace aktivní složky v roztoku a l je tloušťka absorbující vrstvy [8].

Prostup světla může být definován jako šíření záření prostředím (sklem), aniž by došlo ke změně kmitočtu monochromatických složek záření [21]. Kvantitativním vyjádřením schopnosti skla propouštět záření je transmittance:

$$\tau = \frac{\Phi_{\tau}}{\Phi}, \quad (2-6)$$

kde Φ , Φ_{τ} jsou světelný tok na těleso dopadající a vystupující z něj [22].



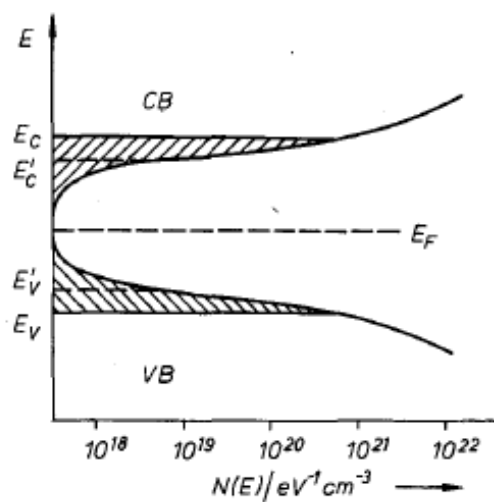
Obrázek 9 Ukázka spektrální závislosti propustnosti různých materiálů využívaných jako optických prvků [23]

Na Obr. 9 jsou znázorněna transmisní spektra různých typů skelných materiálů. Na základě této závislosti lze skla porovnávat z hlediska různých parametrů. Např. tavené křemenné sklo (čárkovaná čára) má dlouhovlnnou absorpční hranu při nižších vlnových délkách než skelný selenid zinečnatý (tečkovaná čára), který tak bude lépe propustný pro IČ záření. Selenid zinečnatý také bude mít větší index lomu než tavené křemenné sklo, a proto bude záření více odražen a jeho maximální transmittance se pohybuje okolo 70 % oproti 90 % u křemenného skla. Na základě krátkovlnné absorpční hrany lze zase porovnat hodnotu opticky zakázaného pásu či odhadnout barvu skel. Proto např. křemenné sklo, které má krátkovlnnou absorpční hranu v UV oblasti, je bezbarvé a má vyšší hodnotu opticky zakázaného pásu než skelný selenid zinečnatý, jehož krátkovlnná absorpční hranu se nachází ve viditelné oblasti při cca 600 nm, což mu dává žlutou barvu [23].

Jak je patrné ze spektrální závislosti transmittance, při určitých vlnových délkách dochází ke ztrátám optické propustnosti. K těmto ztrátám obvykle dochází vlivem absorpce fotonů elektrony při krátkých vlnových délkách (krátkovlnná absorpční hranu),

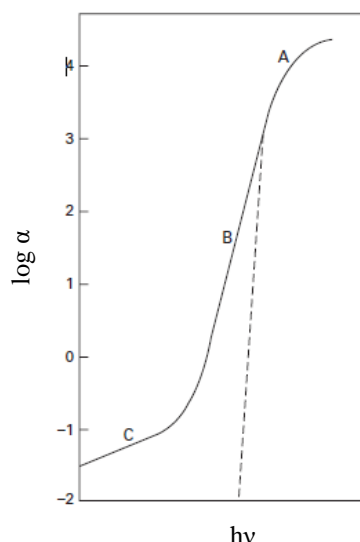
vícefononovou absorpcí při dlouhých vlnových délkách (dlouhovlnná absorpční hrana) a také vlivem Rayleighova rozptylu [24].

Absorpce elektrony vymezuje optickou propustnost látek při krátkých vlnových délkách, a označuje se proto jako krátkovlnná absorpční hrana (KAH) [24]. Při popisu se vychází z pásového modelu amorfních látek. V tomto modelu dochází navíc oproti klasickému modelu pro krystalické látky k rozmazávání hran pásů a tvorbě chvostů lokalizovaných stavů uvnitř zakázaného pásu. Vzniklé lokalizované stavy bývají způsobeny fluktuacemi hustoty, složení, nepravidelností struktury či přítomností atomů v mimomřížkových polohách [25, 26].



Obrázek 10 Pásový model amorfni látky, kde $N(E)$ je hustota stavů, E_F je Fermiho hladina, VB je valenční pás, CB je vodivostní pás, E_V a E_C jsou mobilní hrany valenčního pásu a vodivostního pásu, E_V' a E_C' jsou hranice lokalizovaných stavů příslušejících valenčnímu či vodivostnímu pásu [27].

Při absorpci fotonů mohou přeskokovat elektrony mezi jednotlivými pásy a lokalizovanými stavy [28]. Krátkovlnná absorpční hrana se dělí do 3 oblastí (Obr. 11), kde oblast A je tzv. Taucova hrana, oblast B se označuje jako tzv. Urbachova hrana a oblast C je oblastí slabé absorpce [24, 29].



Obrázek 11 Znáznornění KAH a vyznačení oblastí, do nichž lze KAH rozdělit [24]

Taucova hrana je oblast, ve které je hodnota absorpčního koeficientu vysoká ($\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Aby bylo možné vyhodnotit data z této oblasti, jsou potřeba vzorky o malé tloušťce d (typicky $0,1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$). Při výpočtech se využívá vztah mezi absorpčním koeficientem α a tzv. Taucovou optickou hranou E_g^T :

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g^T)^n, \quad (2-7)$$

kde n nabývá hodnot 1 (např. amorfni selen), nebo 2 (např. As_2S_3) [29]. V této oblasti dochází k absorpci vlivem přeskoků elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu, tedy přeskoky z míst s vysokou pravděpodobností do míst s velkou hustotou stavů [28].

Podstatou absorpce v oblasti Urbachovy hrany jsou přeskoky elektronů mezi lokalizovanými stavy na jedné straně a delokalizovanými pásy na straně druhé (z lokalizovaných valenčních do delokalizovaných vodivostních nebo z delokalizovaných valenčních do lokalizovaných vodivostních a hodnota Urbachovy hrany udává tu s nižší energií) [28]. Hodnota absorpčního koeficientu α nabývá v této oblasti hodnot od 10^3 cm^{-1} do 10^0 cm^{-1} . Závislost α má v této oblasti typický exponenciální tvar [29]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta}\right), \quad (2-8)$$

kde α je absorpční koeficient, $h\nu$ je energie fotonu a $1/\Delta$ je tzv. směrnice Urbachovy hrany. Při určování optické šířky zakázaného pásu energií se často používá extrapolovaná hodnota E^{03} , což je energie $h\nu$ odpovídající absorpčnímu koeficientu $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ [30].

Poslední oblastí na krátkovlnné absorpční hraně je slabý absorpční chvost, což je oblast s velmi slabou absorpcí. Hodnota α je menší než 10^0 cm^{-1} , a z tohoto důvodu je tato oblast obtížně měřitelná kvůli složitému odlišení od rozptýleného záření [29].

2.4 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření si lze představit jako šíření energie prostorem. Na záření se lze dívat ze dvou různých pohledů, a to z vlnového a kvantového hlediska. Z vlnového hlediska je záření charakterizováno vlnovou délkou λ , případně frekvencí kmitů ν . Vztah mezi vlnovou délkou λ a frekvencí ν je následující:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (2-9)$$

kde c je rychlost ve vzduchoprázdném prostředí ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Bylo prokázáno, že světelné záření je časově a prostorově periodické pole. Světelná vlna je tvořena elektrickou a magnetickou vlnou kmitající ve stejné fázi v rovinách navzájem kolmých a zároveň kolmých i na směr šíření záření.

Pro popis interakce záření s materiálem ovšem není vlnový popis záření vhodný. Max Planck (1858–1947) proto odvodil hypotézu, že záření je emitováno ve formě světelných kvant označovaných jako fotony. Energie E^{ph} jednoho světelného kvanta je přímo úměrná frekvenci záření ν :

$$E^{\text{ph}} = h\nu, \quad (2-10)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

Energie fotonů se obvykle vyjadřuje pomocí jednotek elektronvolt (eV), kdy pro získání této hodnoty se používá přepočítání, kde λ musí být v nm [21]:

$$E^{\text{ph}} = \frac{1239,8}{\lambda}. \quad (2-11)$$

V současnosti existuje celá řada různých zdrojů elektromagnetického záření, které můžeme dělit podle různých kritérií, např. na přirozené a umělé zdroje, zdroje polychromatického nebo monochromatického záření [31]. V následujících podkapitolách budou některé základní zdroje stručně popsány.

2.4.1 Slunce

Sluneční záření patří mezi tzv. přirozené světelné zdroje [31, 32] a lze jej označit také jako polychromatické optické záření, protože obsahuje všechny tři složky (UV, Vis i IR záření) s maximem vyzařované energie na ≈ 500 nm [32].

2.4.2 Žárovky

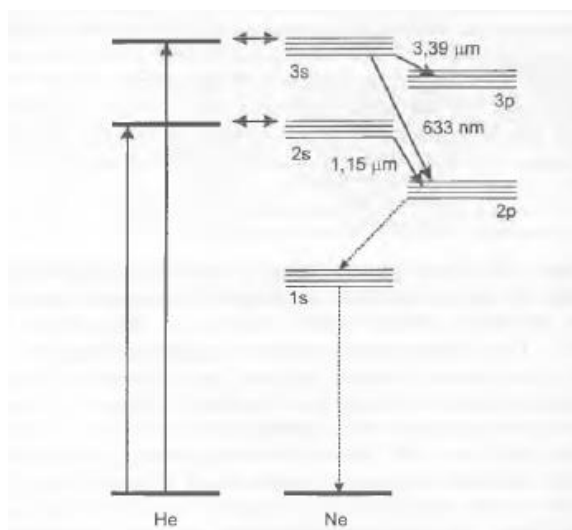
Žárovky jsou příkladem umělého tepelného zdroje záření. Principem vzniku záření je žhavení pevné látky (např. wolframová spirála) procházejícím elektrickým proudem na takovou teplotu, při které dojde k emisi polychromatického viditelného záření [32]. Při emisi vzniká spojité spektrum odpovídající viditelné i infračervené oblasti záření. Aby nedocházelo k odpařování či oxidaci vlákna během svícení, žárovky se vyplňují inertním plynem (např. dusík) [31].

2.4.3 Výbojky

Výbojky patří mezi umělé zdroje záření, ve kterých je přítomen výbojkový zdroj (rtuťová, sodíková či halogenidová výbojka) využívající přeměnu elektrické energie na kinetickou energii elektronů. Urychlené elektrony se následně srážejí s molekulami přítomné plynné náplně či s parami kovů (sodík, rtuť), čímž vzniká optické záření [32]. Vzniklé záření má čárové spektrum odpovídající energetickým hladinám excitovaných atomů [31].

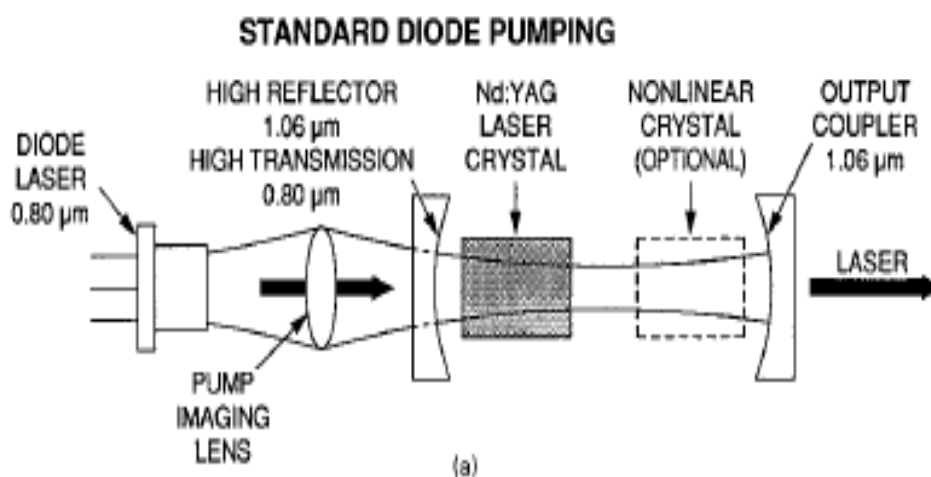
2.4.4 Lasery

Základem činnosti laseru je zesílení záření stimulovanou emisí v aktivním prostředí laseru (např. krystal, polovodič, plyn a podobně). Stimulovaná emise je jev, ke kterému může docházet v důsledku interakce fotonu s atomy či molekulami aktivního prostředí ve vybuzeném stavu. Aby mohlo k nepřetržité stimulované emisi docházet, je zapotřebí přítomnost tzv. inverzní populace. Inverzní populace je stav, kdy se větší počet částic aktivního prostředí nachází na vyšších energetických hladinách. Ke vzniku inverzní populace v aktivním prostředí je zapotřebí vhodný čerpací (budící) systém (např. výbojka), který dodává energii pro excitaci aktivního prostředí. Po dosažení inverzní populace stačí, aby elektromagnetické záření s vhodnou frekvencí v (spontánně emitované vlny) dopadlo na excitovaný atom, čímž ho donutí se vrátit na základní energetickou hladinu a současně emitovat záření o energii $h\nu$. Dopadající a emitované záření mají stejný směr i fázi, a tím dochází k jejich skládání a zesílení původního záření a emisi koherentního paprsku (tzv. stimulovaná emise) [33].



Obrázek 12 Schéma energetických hladin He-Ne laseru [31]

Pro dosažení většího množství stimulované emise bývají lasery opatřeny optickými rezonátory (obvykle dvě zrcadla), mezi nimiž je umístěno aktivní prostředí. Od rezonátorů se záření vycházející z aktivního prostředí odráží zpět, a tím vyvolává další stimulovanou emisi do té doby, než je dosaženo dostatečné energie pro průchod polopropustným zrcadlem rezonátoru [33, 34].



Obrázek 13 Princip činnosti diodového laseru [35]

Laser lze považovat za kvantový generátor světla, který produkuje vysoce monochromatické koherentní záření [21]. Lasery můžeme dělit podle toho, zda emitují záření bez prodlev (kontinuální lasery) nebo světelné pulzy (pulzní lasery). Dle doby generovaného pulzu se rozlišují lasery nanosekundové, pikosekundové či femtosekundové. U těchto typů laserů je výkon při stejné vyzářené energii tím větší, čím kratší je doba pulzu. Dále se často

lasery rozdělují podle typu aktivního prostředí na plynové, kapalinové nebo pevnolátkové [31, 34].

Při studii fotoindukovaných jevů je monochromatické záření laserů výhodné, neboť na studovaný vzorek působíme jedinou vlnovou délkou. V některých studiích bylo pozorováno, že vzorek je necitlivý na působení polychromatického záření, ovšem při působení monochromatických záření s nižší intenzitou docházelo k zápisu ve formě posunů absorpční hrany vzorku [36].

2.5 Fotoindukované jevy

Fotoindukované jevy jsou děje vyvolané působením určitého záření o vhodné energii a intenzitě (např. UV, Vis, NIR záření, RTG záření apod.) na materiál, u něhož dochází při této interakci ke změně vlastností. Mezi fotoindukované jevy tedy patří např. změny vazebné a atomové struktury, změny ve složení, případně vznik nové fáze a také změny ve fyzikálně-chemických vlastnostech materiálů [37].

Fotoindukované jevy byly pozorovány na celé řadě různých materiálů. V 70. letech 20. století byly tyto jevy kvůli dosažitelné intenzitě monochromatického záření zkoumány také na amorfních polovodičích, jako jsou např. chalkogenidová skla [38]. Pozorovány byly rovněž na různých organických polymerech, krystalických látkách či v oxidových sklech [37].

Takovéto světlem vyvolané změny v materiálu mohou být obvykle dvojího charakteru: vratné a nevratné. Vratné změny mohou být zcela obráceny pomocí teploty při zvýšených teplotách [38] a byly pozorovány např. v chalkogenidovém skle As_2S_3 , kde docházelo ke změnám v tloušťce materiálu až 5 %. V případě nevratných změn se jedná např. o nevratný pokles indexu lomu o 0,21 v systému $\text{Ge}_{30,8}\text{As}_{5,7}\text{S}_{61,5}$ způsobený zánikem homopolárních vazeb vzniklých při prudkém chlazení [39].

2.5.1 Fotoindukované jevy v oxidových sklech

V oxidových sklech jsou studie fotoindukovaných jevů poměrně omezeny, a to především z důvodu větší šířky zakázaného pásu energií oproti chalkogenidovým sklům. I přesto se podařilo najít v této skupině skel zajímavé světlem vyvolané děje, z nichž některé nachází praktické využití. Pro využití fotoindukovaných jevů v průmyslu byl důležitý objev optických vláken. Optická vlákna vytváří dostatečně velkou délku interakce mezi procházejícím světlem a materiálem vlákna. Při této interakci docházelo např. ke světlem způsobené změně indexu lomu [29]. Dalšími důležitými v průmyslu využívanými jevy jsou světlem iniciovaná krystalizace, fotochromní efekty či tvorba mikro-čoček, viz dále.

2.5.1.1 Světlem vyvolaná krystalizace

Vyvolání krystalizace v původně skelném systému je zkoumáno už od 50. let 20. století a celá řada připravených skelně krystalických materiálů neboli tzv. sklokeramiky našla různé praktické aplikace. Krystalizace se využívá zejména pro zlepšení původních vlastností skel. Pomocí vhodně řízené krystalizace lze například ovlivňovat mikrostrukturu vznikající skelně krystalické fáze a tím dosáhnout lepších mechanických vlastností, jako je zvýšení tvrdosti či lomové houževnatosti. Dalším důvodem pro zkoumání tohoto procesu je potenciální aplikace těchto materiálů v optických, elektrických či magnetických aplikacích [40].

Při krystalizaci původně skelných materiálů můžeme rozlišit tři způsoby tvorby počáteční krystalické fáze. Prvním z nich je tvorba stabilní krystalické fáze uvnitř stechiometrických skel. Tento typ krystalizace je z hlediska řízení a navrhování tvorby krystalů nejjednodušší. Velikost a množství vznikajících krystalů lze poměrně snadno řídit vhodnými podmínkami, jako jsou teplota, čas či atmosféra. Bylo připraveno velké množství takto zakrystalizovaných skelných systémů [40]. Jedná se např. o tvorbu krystalů $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ve skle $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO-CaO-CuO}$, kdy takto vzniklá sklokeramika je řazena mezi vysokoteplotní supravodiče s kritickou teplotou odpovídající 106 K. Druhým typem je vznik stabilní krystalické fáze mající jiné složení než původní skelná matrice. U tohoto způsobu je proces řízení krystalizace složitější, lze však připravit např. ferroelektrické krystaly BaTiO_3 ve skelné matici. Ke vzniku takového krystalu je ovšem nutná v původní skelné matici přítomnost oxidu vytvářejícího skelnou síť (př. SiO_2), neboť v systému BaO-TiO_2 nebylo možné připravit skla odpovídající stechiometricky BaTiO_3 . Poslední možností je vytvoření počáteční krystalické fáze ve formě metastabilních krystalů, které nemohou být připraveny běžnými reakcemi v pevné fázi. Metastabilní krystaly vykazují některé zajímavé vlastnosti jako např. „second harmonic generation“ a téměř nulový koeficient teplotní roztažnosti [40].

Jedna z možností řízené krystalizace ve sklech je pomocí řízeného tepelného zpracování v elektrických pecích, při kterém vznikají požadované krystaly na povrchu nebo v objemu skla. Druhou zajímavou možností vyvolání tvorby krystalů ve skle je použití laserů. Při expozici pomocí laserů dochází ke vzniku krystalů pouze ve vybraných ozářených oblastech [41].

Pomocí interakce laserového záření se skly lze vytvářet jak krystalové tečky (např. tvorba nanokrystalů LaF_3 ve skle $\text{LaF}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), tak v případě pohybu vzorku krystalové linie (např. linie ferroelektrických vysoce orientovaných planárních krystalů LiNbO_3 ve skle $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$). V případě přítomnosti prvků vzácných zemin

či přechodných prvků ve skle dochází při ozáření laserem k absorpci záření těmito ionty a tím dojde u prvků vzácných zemin k f-f přechodům a u přechodných prvků k d-d přechodům. Při následném relaxačním procesu se však přebytečná energie nevyzařuje, ale je přenášena elektron-fononovou vazbou dále do systému, čímž je okolí iontů vzácných zemin a přechodných prvků ohříváno. Je-li okolí těchto iontů ohřáto na teplotu vyšší než krystalizační teplota, dochází ke krystalizaci [41].

2.5.1.2 Změna indexu lomu

Častým fotoindukovaným jevem pozorovaným v oxidových sklech je změna indexu lomu, která byla pozorována např. na ternárních tellurátových sklech dopovaných 2 mol. % CoO. Na těchto sklech byl pozorován pokles indexu lomu v ozářených částech o 0,05 až 0,38. Bylo zjištěno, že tato změna je intersticiální vlastností skelného stavu, kdy molární objem materiálu může být měněn rychlostí chlazení. Pro tento typ zápisu se nejčastěji užívá laserů s nejvyšší intenzitou (femtosekundový pulzní laser emitující na 800 nm) s potenciální aplikací pro optický záznam [42].

Trvalá změna indexu lomu je středem pozornosti u germanokřemičitých skel, kde umožňuje tvorbu Braggových mřížek využitelných v optických vláknech či vlnovodech. Předpokládá se, že za fotocitlivost těchto skel je zodpovědný GeO₂. Watanabe a kol. zkoumali změny indexu lomu pouze v čistém GeO₂ pomocí záření o energii nižší, než je energie zakázaného pásu a pozorovali zvyšování změny indexu lomu s rostoucí dobou ozařování [43].

Změna indexu lomu byla pozorována i u dalších křemičitých skel. Příkladem mohou být skla PbO-SiO₂ s různým obsahem PbO od 30 do 50 mol. %, která byla exponována pulzním YAG laserem o $\lambda = 266$ nm. Po expozici byla nalezena negativní změna indexu lomu, která rostla s obsahem PbO. Při 50 mol. % PbO poklesnul index lomu již o 0,25 [44]. V binárním skle 75PbO-25Ga₂O₃ došlo po ozáření Ar⁺ laserem také k minimálnímu růstu indexu lomu (při 600 nm o 0,011) [20].

2.5.1.3 Fotochromní efekt

Fotochromní materiály jsou takové látky, které po interakci s vhodným zářením mění svoji barvu [45]. Při prvním přiblížení lze říci, že principem fotochromismu je osvětlení látky zářením o energii odpovídající energii zakázaného pásu příslušné sloučeniny, při kterém dochází k excitaci valenčních elektronů do vodivostního pásu a tím tvorbě páru elektron – díra. Vlivem chování takto vzniklých párů následně může docházet ke změně optické absorpce materiálu, což způsobuje změnu zbarvení. Vzniklá změna bývá často reverzibilní. Typickým příkladem fotochromních materiálů s potenciálním využitím

ve fotonických aplikacích (optická paměťová média, chemické senzory, „*smart window*“ a optické přepínače,...) jsou oxidy přechodných kovů WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO a další [45, 46].

Fotochromní efekt byl pozorován také v některých skelných systémech. Např. objemová skla systému $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ reverzibilně foto-světlají při ozáření kontinuálním laserem He-Ne o $\lambda = 633$ nm, kdy dochází k výměně elektronů v rámci redox děje (redukce původních W^{6+} iontů na ionty W^{5+} a/nebo W^{4+} za současné oxidace Pb^{2+} na Pb^{4+}). Po ukončení osvitů se materiál samovolně vrátil do původního stavu [45].

2.5.1.4 Změny objemu materiálů

Při interakci záření se skly může docházet také ke změnám tloušťky ozařovaných materiálů. Do takovýchto jevů můžeme zařadit např. fotoexpanze, fotokompresi či ablaci a setkáváme se s nimi hlavně u chalkogenidových skel [47]. K tvorbě mikro-čoček na povrchu materiálů dochází v důsledku lokální fotoexpanze vlivem přehřátí exponované oblasti a zamrznutí tohoto stavu po ukončení expozice [47]. Pokud se při tvorbě mikro-čoček mění dostatečně výrazně i index lomu, mají tyto materiály potenciální využití jako mřížky či vlnovody v integrované optice [48].

Původ fotoexpanze je v některých případech přisuzován athermální fluiditě, kterou si můžeme představit jako fotoelektronickou nestabilitu v nízkorozměrových strukturách chalkogenidových skel [49, 50]. To ovšem nemusí platit ve všech chalkogenidových sklech, protože Beadie a kol. [51] pozorovali tvorbu mikro-čoček působením záření s energií nižší, než je energie zakázaného pásu energií [47].

V chalkogenidových sklech byla fotoexpanze sledována např. v temperovaných filmech a objemových vzorcích skla As_2S_3 , kde byla objemová expanze okolo 5 % [52], nebo ve skle $(\text{GeS}_2)_{0,74}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,26}$, kde vznikaly mikro-čočky o rozměrech 650 nm působením kontinuálního zeleného laseru s $\lambda = 532$ nm [47]. Fotoexpanzi se podařilo pozorovat také v oxysulfidových sklech, jejichž výhodou je větší odolnost vůči atmosférickému působení. Příkladem oxysulfidového skla, na němž byla pozorována fotoexpanze za tvorby útvarů o rozměrech přibližně 130 nm, jsou tenké vrstvy skla $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ exponované UV laserem ($\lambda = 351$ nm) [48]. Fotoexpanze byly dále sledovány v oxyfosfátových sklech (tenký film $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ expozicí UV laserem) [53].

Na samotných oxidových sklech nebyla tvorba mikro-čoček pomocí přímého zápisu laserem důkladně popsána, neboť podle našich zjištění byly pozorovány pouze:

- zápis mikro-čočkového pole do křemene pomocí femtosekundového laseru o velikosti řádově 100 μm na bázi ablaci [54];

- tvorba mikro-čočkového pole do zhutněného křemenného skla expozicí kontinuálním CO laserem emitujícím záření při $\lambda = 5,2\text{--}5,8 \mu\text{m}$, kdy vznikaly mikro-čochky o velikosti až $3,5 \mu\text{m}$ a pološířce $25 \mu\text{m}$ [55];
- tvorba mikro-čoček o velikosti cca $4,3 \mu\text{m}$ a průměru $1000 \mu\text{m}$ v komerčním skle systému $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ působením kontinuálního CO_2 laseru s $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ pro využití v dvourozměrném kódování [56];
- zápis mikro-čoček s průměrem $290 \mu\text{m}$ a výškou $7 \mu\text{m}$ do komerčního skla BK7 expozicí nanosekundovým laserem Nd:YVO_4 s $\lambda = 1062 \text{ nm}$ s následnou úpravou povrchu CO_2 laserem [57];
- tvorba pole mikro-čoček působením nanosekundového laseru Nd:YVO_4 emitujícího při $\lambda = 1062 \text{ nm}$ v komerčním skle systému $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, kdy velikost mikro-čoček byla okolo $3 \mu\text{m}$ a šířka $50 \mu\text{m}$ [58].

3 Experimentální část

3.1 Příprava skel systému PbO-Ga₂O₃

3.1.1 Syntéza objemových vzorků skel PbO-Ga₂O₃ různého složení

Pro syntézu skel byly jako výchozí chemikálie použity oxid olovnatý PbO o čistotě > 99 % (Fluka) a oxid gallitý Ga₂O₃ o čistotě 99,999 % (Alfa Aesar). Celkem byly připraveny 3 vzorky skla systému PbO-Ga₂O₃ o teoretickém složení: 70PbO-30Ga₂O₃, 75PbO-25Ga₂O₃ a 80PbO-20Ga₂O₃. Při syntéze jednotlivých složení byly výchozí oxidy vždy naváženy ve vhodném poměru na analytických vahách do korundového kelímku tak, aby celková navážka byla 20 g. Po navážení byla směs špachtlí opatrně promísena pro homogenizaci výchozích oxidů. Korundový kelímek opatřený víčkem byl s homogenizovanou směsí vložen do elektrické pece předehřáté na 800 °C. Po 20 minutách byla pozorována nedokonale roztavená hmota mající na povrchu světlou krustu. Teplota pece byla zvýšena na 1050 °C a při této teplotě byla směs tavena po dobu přibližně 30 minut. Během tohoto tavení došlo ke vzniku homogenní taveniny, poté byla teplota zvýšena na 1170 °C a po 30 minutách tavení byla vzniklá sklovina odlita na vzduchu na vyleštěnou niklovou destičku. Odlitá sklovina byla chlazená pod korundovým kelímkem za vzniku příslušných objemových vzorků. Reálné složení vzorků bylo určeno pomocí energiově disperzní analýzy (EDX).

Tabulka 1 Teoretické a reálné složení připravených skel uvedené v molárních %

| Teoretické složení | Reálné složení dle EDX analýzy |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 70PbO-30Ga ₂ O ₃ | 69,8PbO-30,2Ga ₂ O ₃ |
| 75PbO-25Ga ₂ O ₃ | 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ |
| 80PbO-20Ga ₂ O ₃ | 79,1PbO-20,9Ga ₂ O ₃ |

3.1.2 Broušení a leštění

Získané objemové vzorky byly opracovávány broušením a leštěním, aby byly jejich povrchy planoparalelní a v optické kvalitě. V případě skla o složení 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ byl testován vliv různých způsobů leštění na fotoindukované jevy. Kvůli tomu byly připraveny 3 vzorky s různou hrubostí povrchu.

Nejhrubší povrch (Vzorek A) byl připraven leštěním na přístroji PHOENIX BETA (Buehler, USA), na kterém bylo prováděno leštění bez použití prášků pomocí brousících

a leštících papírů na bázi SiC (Karborundum Brousek, Česká republika). Jako poslední leštící papír byl použit papír s označením FEPA P4000 při rychlosti 300 otáček/min. Další dva povrchy byly opracovány pomocí ručního broušení a leštění pomocí automatické leštičky Minimet 1000 (Buehler, USA). Vzorek byl uchycen na držáku pomocí včelího vosku a následně byla připevněna objímka. Výška objímky byla nastavena tak, aby byly zcela odstraněny nerovnosti na povrchu. Vzorek byl broušen ručně pomocí brusné suspenze práškového Al_2O_3 o zrnitosti $6,5 \mu\text{m}$ v etanolu. Před koncem broušení byl nahrazen etanol ethylenglykolem pro zlepšení následujícího leštění. Po broušení byl vzorek očištěn od přebytečné brusné suspenze etanolem a po důkladném vyčištění byl držák se vzorkem vložen do misky v leštičce, ve které byla umístěna leštící suspenze práškového Al_2O_3 o velikosti částic $\leq 1 \mu\text{m}$ v ethylenglykolu, a na leštičce byly nastaveny výchozí parametry leštění jako přítlačná síla na hodnotu 0,1 či rychlost leštění na hodnotu 25. Následovalo leštění vzorků pomocí suspenze obsahující jemnější prášek Al_2O_3 o zrnitosti $\leq 0,3 \mu\text{m}$. V případě vzorku, který měl střední hrubost povrchu (Vzorek B), bylo leštění ukončeno po použití Al_2O_3 o velikosti částic $\leq 0,3 \mu\text{m}$. U nejhladšího získaného povrchu (Vzorek C) bylo v leštění pokračováno se suspenzí obsahující jemnější prášek Al_2O_3 o zrnitosti $\leq 0,05 \mu\text{m}$. V obou případech byl vzorek po ukončení leštění opláchnut etanolem, opatrným zahřátím na vařiči odstraněn z držáku vzorku a očištěn od přebytečného vosku a dalších nečistot vložením do skleněné váženky obsahující diethylether na dobu 20–30 minut.

Další dvě různá složení byla broušena a leštěna tak, aby bylo dosaženo co nejkvalitnějšího povrchu postupem obdobným jako u vzorku C. Kvalita jednotlivých povrchů byla určena pomocí digitální holografické mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.

3.2 Expozice vzorků zářením

Všechna 3 složení byla exponována vybraným vhodným zářením fokusovaným přes optický element pro dosažení minimální velikosti paprsku. Vzorek o složení $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ byl navíc exponován nezaostřeným laserovým paprskem o průměru 5 mm.

3.2.1 Expozice vzorků zaostřeným zářením

Cílem zaostření (fokusace) záření pomocí vhodného optického elementu bylo dosažení vyšších intenzit dopadajícího záření na menší plochu povrchu vzorku a tím umožnění vzniku různých útvarů na ozářeném povrchu (např. mikro-čochky či krátery) i ve stabilních oxidových sklech. Pro zmenšení průměru paprsku byly použity různé čočky a objektivy.

3.2.1.1 Určení minimálního průměru záření laseru zaostřeného optickými elementy

Pro zaostření laserového paprsku byla sestavena aparatura sestávající z laserového zdroje (průměr paprsku 5 mm), optického elementu k fokusaci (čočka či objektivu mikroskopu), optické clony a USB kamery (digitální mikroskop). Jako klíčové parametry byly měřeny velikost průměrů vzniklých zaostřených paprsků (spotů) na teflonové pásce a pracovní vzdálenosti jednotlivých použitých optických elementů pro lasery o různých vlnových délkách. Byly použity lasery typu DPSSL MDL-III (CNI laser, Čína) s vlnovými délkami 447 nm (modrý, $I_{\max} = 460$ mW), 532 nm (zelený, $I_{\max} = 300$ mW) a 655 nm (červený, $I_{\max} = 400$ mW). Jako optický prvek byly použity různé typy čoček s různými průměry (10 mm; 12,5 mm; 24 mm; 24 mm vypuklá; 25 mm UV; vše Edmund Optics, Japonsko), mikroskop MDS 0 (Intraco Micro, Česká republika) s předsádkou 2.0 (zvětšení 4.5 a 0.7). Velikosti průměrů spotů byly sledovány pomocí USB digitálního mikroskopu AM7915MZTL Edge (Dino-lite, Taiwan) a softwaru Dinocapture 2.0. Vzdálenosti středů čoček od vzorků při dosažení minimálního spotu byly měřeny pomocí posuvného měřidla.

Tabulka 2 Velikosti průměru spotů různých laserů po průchodu různými typy optických elementů (čočky, objektivu se zvětšením 0.7 a 4.5) na teflonové pásce a pracovní vzdálenosti jednotlivých čoček pro minimální průměr laseru; nejmenší průměry u čoček a objektivu jsou zvýrazněny

| Optický element | Velikosti průměru exponovaného místa a pracovní vzdálenost použité čočky pro různé lasery (mm / mm) | | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Laser 447 nm | Laser 532 nm | Laser 655 nm |
| Čočka 24 mm | 1,70 / 113 | 1,52 / 150 | 1,39 / 132 |
| Čočka 24 mm vypuklá | 0,693 / 29 | 0,387 / 28 | 0,472 / 25 |
| Čočka 25 mm UV | 0,791 / 50 | 0,826 / 40 | 0,868 / 44 |
| Čočka 10 mm | 0,696 / 12 | 0,515 / 14 | 0,517 / 14 |
| Čočka 12,5 mm | 0,596 / 23 | 0,291 / 28 | 0,514 / 24 |
| MDS 0 (0.7) | 4,06 | 2,48 | 5,59 |
| MDS 0 (4.5) | 0,489 | 0,373 | 0,902 |

Jako další optické prvky pro zaostření laserového záření byly použity objektivu s dlouhou pracovní vzdáleností. Při měření byl zaostřován modrý laser 447 nm na teflon. Velikosti průměrů spotů byly určovány pomocí USB digitálního mikroskopu. Pracovní vzdálenosti objektivů byly měřeny posuvným měřidlem.

Tabulka 3 Velikost průměru paprsku laseru 447 nm a pracovní vzdálenosti při zaostřování různými objektivy

| Typ objektivu | Průměr spotu (mm) | Vzdálenost středu objektivu od vzorku (mm) |
|---------------|-------------------|--------------------------------------------|
| 4 pix LD | 0,732 | 2 |
| 20 pix LD | 0,556 | 7 |
| 100 pix LD | 0,251 | 0 |

3.2.1.2 Vliv druhu materiálu na velikost spotu

Pro možnost odhadnout vliv velikosti exponované plochy na materiálu byly proměřeny průměry osvícených spotů pro různé použité materiály (smírek, stínítko, alobal, chalkogenidový vzorek) za použití mikroskopu MDS 0 při jeho maximálním zvětšení 4.5 s předsádkou 2.0. Pro toto měření byl použit pouze zelený laser 532 nm a ke snímání obrazu spotu se využíval USB digitální mikroskop.

Tabulka 4 Vliv předsádky a druhu materiálu na velikost spotu zeleného laseru 532 nm

| Materiál | Průměr spotu bez předsádky (mm) | Průměr spotu s předsádkou (mm) |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Alobal | 0,346 | 0,600 |
| Smírek | 0,370 | 0,276 |
| Teflon | 0,379 | 0,373 |
| Chalkogenidový vzorek | 0,258 | 0,248 |
| Stínítko | 0,270 | 0,135 |

3.2.1.3 Určení transmitance optických elementů a intenzity procházejícího záření

Transmitance a maximální intenzita záření na vzorku ve W/cm^2 byla měřena pro jednotlivé lasery zaostřením záření přes čočku, která vytvářela nejmenší průměr spotů pro daný laser (hodnoty tučně zvýrazněné v Tab. 2). V případě mikroskopu MDS 0 (zvětšení 4.5) s předsádkou 2.0 byl zjištěn nejmenší průměr paprsku při použití zeleného laseru 532 nm na stínítko. Pro ostatní lasery nebylo toto měření provedeno, ale bylo předpokládáno, že i tyto lasery budou mít nejmenší průměr zaostřený pomocí MDS 0 s předsádkou 2.0 na stínítko a provedl se přepočít ze známého průměru zbylých laserů na teflonu (žluté hodnoty v Tab. 2) na jejich předpokládanou hodnotu na stínítku.

Pro každý laser byla pomocí měřky PD300-3W-V1 (Ophir, Izrael) měřena intenzita záření před vstupem do optického elementu a hodnota intenzity za optickým elementem. Pomocí těchto hodnot intenzit byla vypočítána transmitance dané vlnové délky přes optický element podle vztahu (Kap. 2.3.3):

$$\tau = \frac{\Phi_{\tau}}{\Phi}. \quad (3-1)$$

Výsledná maximální intenzita záření na vzorku po průchodu daným optickým elementem F_{\max} byla určena jako součin maximální intenzity laseru uvedené výrobcem a transmitance optického elementu vztažený na cm^2 vzorku.

Tabulka 5 Určení maximální intenzity laserů při použití nevhodnější čočky na teflonu, I_{\max} je intenzita záření laseru; D_{spotu} je průměr exponovaného místa; S_{spotu} je plocha exponovaného místa; τ je propustnost čočky pro dané záření; F_{\max} je maximální intenzita záření na teflonu

| Typ laseru | I_{\max} (mW) | D_{spotu} (cm) | S_{spotu} (cm^2) | τ (-) | F_{\max} (W/cm^2) |
|---------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| 447 nm | 460 | 0,0596 | 2,79E-03 | 0,896 | 148 |
| 532 nm | 300 | 0,0291 | 6,65E-04 | 0,967 | 436 |
| 655 nm | 400 | 0,0472 | 1,75E-03 | 0,969 | 221 |

Tabulka 6 Určení maximální intenzity laserů při použití mikroskopu MDS 0 při zvětšení 4.5 a předsádky 2.0 na stínítku, I_{\max} je intenzita záření laseru; D_{spotu} je průměr exponovaného místa; S_{spotu} je plocha exponovaného místa; τ je propustnost objektivu pro dané záření; F_{\max} je maximální intenzita záření na stínítku

| Typ laseru | I_{\max} (mW) | D_{spotu} (cm) | S_{spotu} (cm^2) | τ (-) | F_{\max} (W/cm^2) |
|---------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| 447 nm | 460 | 0,0177 | 2,46E-04 | 0,071 | 133 |
| 532 nm | 300 | 0,0135 | 1,43E-04 | 0,284 | 596 |
| 655 nm | 400 | 0,0326 | 8,35E-04 | 0,068 | 33 |

3.2.1.4 Výběr optického elementu

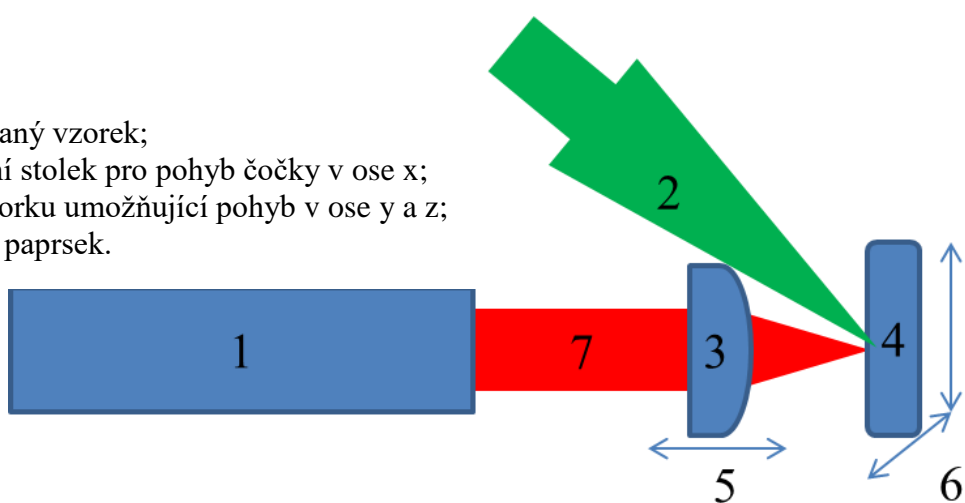
Na základě výše uvedených měření byla pro zápisy do skel vybrána čočka s průměrem 12,5 mm, která u laserů 447 nm a 532 nm byla schopna záření zaostřit do nejmenšího průměru, v porovnání s ostatními čočkami až na 0,596 a 0,291 mm, a zároveň byla v porovnání s mikroskopem MDS 0 mnohem propustnější pro daná záření ($\tau^{\text{čočka } 12,5 \text{ mm}} \approx 0,896$ pro $\lambda = 447 \text{ nm}$) s pracovní vzdáleností $\approx 25 \text{ mm}$. Použití objektivů s dlouhou pracovní vzdáleností bylo znemožněno podstatně menší pracovní vzdáleností potřebnou k dosažení minimálního průměru (0,251 mm pro objektiv 100 pix LD), při které

prakticky nelze pozorovat velikost spotu kamerou ze strany expozice. U dalších objektivů byla velikost zaostřeného svazku porovnatelná či horší než u čočky s průměrem 12,5 mm, a k tomu měly navíc objektivy menší pracovní vzdálenosti než uvedená čočka.

3.2.1.5 Popis aparatury a parametry zápisu zaostřeným zářením

Tvorba mikro-čoček a dalších fotoindukovaných jevů byla prováděna s použitím stejné aparatury jako v případě určování schopnosti zaostření jednotlivých čoček. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 14: koherentní záření laseru prochází čočkou pohyblivou ve směru osy x, pomocí které se zaostřuje na vzorek snímáný kamerou z boční strany. Držák vzorku umožňuje pohyb v ose y a z.

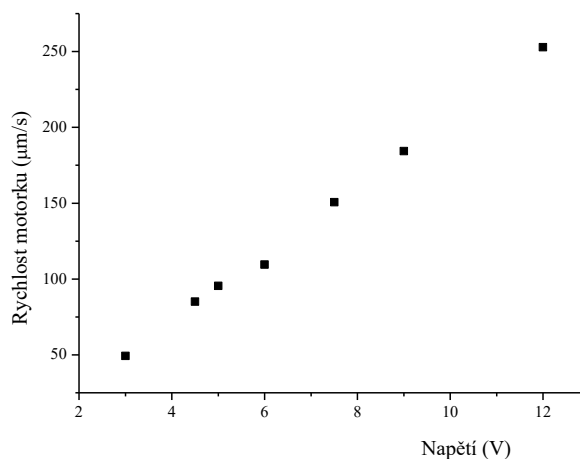
- 1 – laser;
- 2 – kamera;
- 3 – čočka;
- 4 – exponovaný vzorek;
- 5 – translační stolek pro pohyb čočky v ose x;
- 6 – držák vzorku umožňující pohyb v ose y a z;
- 7 – laserový paprsek.



Obrázek 14 Schéma aparatury použité pro jednotlivé expozice

Expozici byla prováděna modrým laserem 447 nm na sklech $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$; $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $79,1\text{PbO}-20,9\text{Ga}_2\text{O}_3$. Jednotlivé expozice byly prováděny různými expozičními časy v širokém intervalu (0,1 s až 600 s) a různými intenzitami od ≈ 220 do $\approx 1670 \text{ W/cm}^2$. Pro získání krátkých expozičních časů (0,1 s; 0,5 s) byla sestrojena otáčivá clona z osmiúhelníku s výřezem o vhodné velikosti poháněná elektrickým motorkem. Na základě rychlosti otáčení motorku (1 otáčka = 4,0 s) byla pro čas 0,5 s velikost úhlu výřezu 45° , pro dosažení expozičního času 0,1 s byla zvýšena rychlost otáčení motorku přiložením většího napětí (1 otáčka $\approx 1,9$ s) a zmenšením výřezu na úhel $\approx 20^\circ$.

Tvorba mikro-linií byla prováděna na vzorku obsahujícím $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ při kontinuálním posunu vzorku v průběhu expozice modrým laserem 447 nm. Vzorek byl umístěn na motorizovaný opto-mechanický translační stolek umožňující pohyb vzorku v jedné ose různými rychlostmi dle vloženého napětí (Obr. 15).



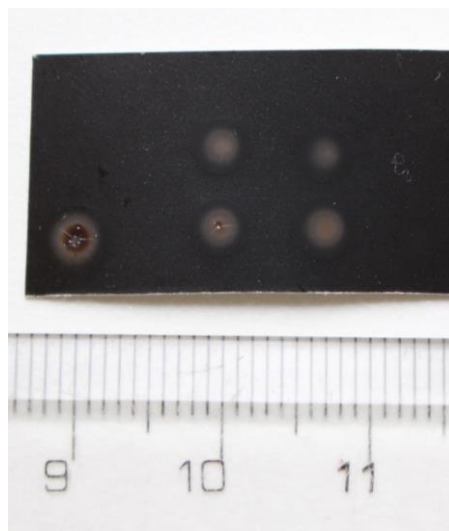
Obrázek 15 Závislost rychlosti pohybu vzorku na vloženém napětí vlivem změny rychlosti motorů

3.2.2 Expozice vzorku $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ paprskem o průměru 5 mm

Pro expozice materiálu s nezaostřeným paprskem byly použity dva zdroje záření: I) modrý laser emitující fotony s $\lambda = 447 \text{ nm}$ s intenzitou záření na vzorku 500 mW/cm^2 ; II) UV lampa LC8 (Hamamatsu, Japonsko) emitující záření převážně na 310 a 360 nm s použitou intenzitou $F = 10 \text{ W/cm}^2$. Expoziční časy byly prodlužovány do dosažení ustáleného stavu dle měření propustnosti krátkovlnné absorpční hrany.

3.2.3 Určení profilu laseru 447 nm

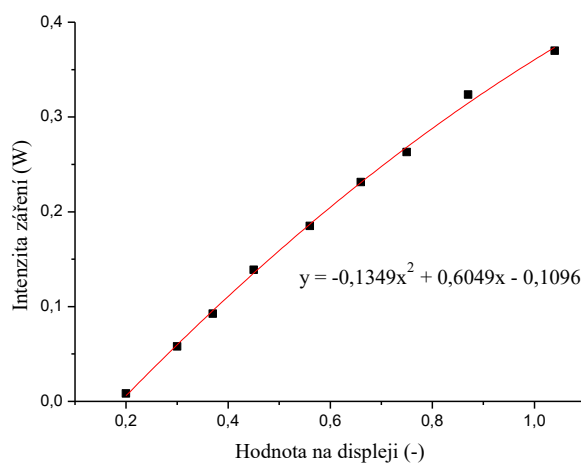
Profil laseru 447 nm byl zjišťován experimentem, při kterém byl fotocitlivý papír Zap-it laser alignment (Edmund Optics, Japonsko) exponován nezaostřeným laserem různými intenzitami v rozmezí $\approx 1,2$ až $2,2 \text{ W/cm}^2$ při konstantním čase expozice 2 minuty. Na Obr. 16 jsou znázorněny vzniklé profily mající kruhový tvar s pozorovanou rostoucí intenzitou zápisu směrem do středu, což odpovídá výrobcem uváděnému Gaussovskému profilu laseru.



Obrázek 16 Zápisy do fotocitlivého papíru nezaostřeným zářením laseru 447 nm

3.2.4 Kalibrace výkonu laseru 447 nm

Pro určování intenzity záření během expozice byla provedena kalibrace výkonu laseru, která spočívala ve vytvoření závislosti intenzity záření laseru na hodnotě nastavené na displeji laserového zdroje. Intenzita záření laseru byla proměřena pomocí laserové měrky PD300-3W-V1 (Ophir, Izrael). Pro určení výsledné intenzity záření dopadající na vzorek byla provedena korekce zohledňující ztráty záření při průchodu použitou čočkou s průměrem 12,5 mm (viz Tab. 5). Získané hodnoty byly proloženy polynomickou regresí druhého řádu.



Obrázek 17 Kalibrační křivka výkonu laseru v závislosti na hodnotě nastavené na displeji

3.3 Metody charakterizace

3.3.1 UV/Vis spektroskopie

UV/Vis spektroskopie byla měřena na zařízení Lambda 12 (Perkin Elmer, USA). Jedná se o dvoupaprskový spektrofotometr a měření byla prováděna v rozmezí od 330 do 1100 nm. Rychlost skenování byla 120 nm/min. Pro jednotlivá objemová skla byla proměřena spektrální závislost propustnosti. Získané hodnoty transmitance τ byly přepočítány na hodnotu absorpčního koeficientu [31]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R^2) + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2\tau^2}}{2\tau}, \quad (3-2)$$

kde α je absorpční koeficient, d je tloušťka materiálu, R je odrazivost a τ propustnost pro danou vlnovou délku. Získané hodnoty absorpčního koeficientu byly zlogaritmovány, pomocí čehož byly určeny optická šířka zakázaného pásu jako E^{03} z Urbachovy hrany a penetrační hloubky fotonů z jednotlivých zdrojů záření (360 nm, 405 nm, 447 nm, 532 nm). UV/Vis spektroskopie byla použita také pro sledování změny optických vlastností skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ po expozici nezaostřenými svazky záření 447 nm a 310/360 nm.

3.3.2 Diferenční termická analýza (DTA)

Pro určení termických vlastností jako teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace T_c a teplota tání T_t byly vzorky 69,8PbO-30,2Ga₂O₃; 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a 79,1PbO-20,9Ga₂O₃ měřeny pomocí diferenční termické analýzy. Vzorky byly připraveny ve formě prášků nadrcených v achátové misce. Měření probíhala na přístroji DTA 03 (R.M.I., Česká republika) s rychlostí ohřevu vzorků 10 °C/min v teplotním intervalu 150–850 °C.

3.3.3 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza vzorků 69,8PbO-30,2Ga₂O₃; 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a 79,1PbO-20,9Ga₂O₃ byla měřena na přístroji TMA CXO4R (R.M.I., Česká republika). Rychlost ohřevu všech vzorků byla 5 °C/min a použitá přitlačná síla se rovnala 20 mN. Z termomechanické analýzy byly určeny hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti CTE.

3.3.4 Digitální holografická mikroskopie (DHM)

Pro určení hrubosti povrchů vzorku 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a topologických změn na površích všech exponovaných skel byl použit digitální holografický mikroskop DHM R1000 (Lyncee Tec, Švýcarsko), který pracuje v reflexním módu při vlnové délce 785 nm. Jednotlivé útvary byly pozorovány pomocí objektivu se zvětšením 10x. Při vyhodnocování hrubosti

připravených vzorků byly určovány parametry rozdíl maxima a minima topografického profilu $\Delta(h_{\max}-h_{\min})$ a hodnota RMS vyjadřující parametr hrubosti jako střední průměr kvadratické odchylky výšky profilu od střední linie, která byla zjištěna pomocí vztahu:

$$\text{RMS} = \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3-3)$$

kde L je vyhodnocovaná délka a Z(x) je funkce výšky profilu od průměrné linie [59]. Profily vytvořených mikro-čoček byly měřeny ve dvou na sebe kolmých směrech a byla vyhodnocována výška a pološířka.

3.3.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil byla použita k měření hrubosti povrchů různě leštěných vzorků skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃. Ze získaných snímků byla určena hodnota plošné hrubosti S_a, která se určí pomocí vztahu:

$$S_a = \frac{1}{N} \iint_N |Z(x,y)| dx dy, \quad (3-4)$$

kde N je počet experimentálních bodů a Z(x,y) je funkce výšky profilu od průměrné roviny [60]. Na měření byl použit přístroj SOLVER PRO M (NT-MDT, Rusko) v semikontaktním módu. Jednotlivé snímky měly rozlišení 512x512 pixelů² a skenovací frekvence byla 0,5 Hz. Byl použit hrot HA-NC (rezonanční frekvence 185 kHz, k = 4,6 N/m). Dále byla měřena silová spektroskopie hrotem HA-NC (rezonanční frekvence 185 kHz, k = 4,6 N/m) pro určení změny mechanických vlastností vzniklých mikro-čoček oproti neosvícenému povrchu skla.

3.3.6 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie byla využita při pořizování snímků povrchu před expozicí a po expozici zářením. U vzniklých kráterů i krystalické fáze byl pomocí optického mikroskopu měřen průměr vzniklého útvaru ve dvou na sobě kolmých směrech. Pro měření byl použit přístroj BX 60 (Olympus, Japonsko), který pracoval v reflexním módu polarizovaného světla při rozlišení 50–500x.

3.3.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a EDX analýza

Měření byla prováděna na skenovacím elektronovém mikroskopu JSM-5500LV (Jeol, Japonsko) s typickým urychlovacím napětím 20 kV. Pomocí tohoto mikroskopu byly pořízeny snímky povrchů neosvícených částí i vytvořených mikro-čoček, kráterů a krystalů na

jednotlivých vzorcích skel 69,8PbO-30,2Ga₂O₃; 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a 79,1PbO-20,9Ga₂O₃. EDX mikroanalýza byla provedena pomocí mikroanalyzátoru EDX IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). Jednalo se o nedestruktivní analytickou metodu, při které byla stanovena reálná složení připravených skel a určena chemická složení vytvářených útvarů.

3.3.8 Ramanova spektroskopie

Pomocí Ramanovy spektroskopie byla zjišťována struktura materiálů. K tomuto měření byl použit spektroskop Dimension P2 (Lambda Solution, USA) s objektivem o zvětšení 60x. Spektra byla excitována laserem s $\lambda = 785$ nm a načítána 15 s při 25 opakováních. Z naměřených hodnot byla vytvořena redukovaná Ramanova spektra pomocí Shuker-Gammonova vztahu:

$$I^{\text{Red}}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \omega \left(1 - e^{\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right)} \right) I(\omega), \quad (3-5)$$

kde I^{Red} je redukovaná intenzita, ω_L a ω jsou frekvence excitačního a rozptýleného záření, T je teplota, k je Boltzmannova konstanta, \hbar je redukovaná Planckova konstanta a $I(\omega)$ je naměřená Ramanova intenzita [61].

3.3.9 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na difraktometru D8 ADVANCE (Bruker AXS, USA), který obsahuje vertikální Θ - Θ goniometr (poloměr = 217,5 mm). Zdrojem rentgenového záření je Cu anoda ($\lambda = 1,5418$ Å), kdy pro získání záření se využívá těchto parametrů: $U = 40$ kV, $I = 30$ mA. Rozsah měřených úhlů 2Θ byl 2–65° s krokem 0,02°. Měření byla provedena za účelem identifikace krystalických fází.

4 Výsledky a diskuse

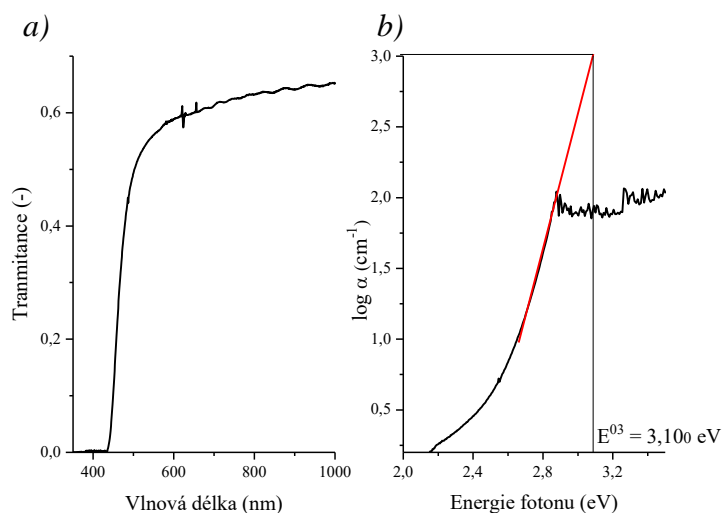
V předložené diplomové práci jsme se zabývali charakterizací objemových vzorků skel systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$. K charakterizaci byla použita UV/Vis spektroskopie pro určení optických vlastností vzorků jako optická šířka zakázaného pásu skel či penetrační hloubka fotonů jednotlivých zdrojů záření ve vzorcích. Měřením termomechanické analýzy (TMA) a diferenční termické analýzy (DTA) byly získány informace o termických vlastnostech vzorků jako teplota skelné transformace T_g , teplota krystalizace T_c či teplota tání T_t a koeficient teplotní roztažnosti CTE. Základem studia byl výzkum fotoindukovaných jevů. Fotoindukované jevy byly zkoumány převážně ve vybraném vzorku $74,7\text{PbO-}25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$, který se nachází přibližně ve středu oblasti sklotvornosti a zároveň má vysokou hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti CTE. Pomocí UV/Vis spektroskopie byly sledovány děje vyvolané působením záření o průměru 5 mm na vzorek $74,7\text{PbO-}25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$. Následně byly zkoumány zápisy do materiálu zářením zaostřeným na plochu o více než dva řády nižší, ale intenzitou až 1000 W/cm^2 . Pomocí optické mikroskopie byly zjištěny rozměry vznikajících útvarů. Digitální holografický mikroskop (DHM) byl použit pro určení výšky mikro-čoček či získání topografických profilů jiných vytvořených útvarů. Na základě rozměrů kráterů, krystalů či mikro-čoček byly zjištěny prahové hodnoty intenzity potřebné pro začátek dějů. Vzniklé útvary byly charakterizovány pomocí EDX (změny v chemickém složení), AFM (mechanické změny) či Ramanovy spektroskopie (změny struktury).

4.1 Charakterizace materiálů

4.1.1 Optické vlastnosti skel

U vzorků skel $69,8\text{PbO-}30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$; $74,7\text{PbO-}25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $79,1\text{PbO-}20,9\text{Ga}_2\text{O}_3$ vyleštěných do optické kvality byly pomocí UV/Vis spektroskopie naměřeny spektrální závislosti optické propustnosti (Obr. 18a) pro získání základních optických vlastností skel, jako jsou šířka opticky zakázaného pásu E^{03} či penetrační hloubka fotonů d_p dostupných zdrojů záření.

Pro určení optické šířky zakázaného pásu jednotlivých vzorků objemových skel byl použit výpočet na základě Urbachovy hrany, kde se optická šířka zakázaného pásu značená jako E^{03} získá ze závislosti $\log \alpha$ na energii fotonů $h\nu$ extrapolací do hodnoty $\log \alpha = 3$, odpovídající $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Obr. 18b).



Obrázek 18 Ukázka spektrální závislosti propustnosti (a) a závislosti $\log \alpha$ na energii fotonu $h\nu$ (b) ilustrovaná na objemovém skle 74,7PbO-25,3Ga₂O₃

Penetrační hloubky fotonů z dostupných zdrojů záření v připravených sklech byly určeny pomocí vztahu:

$$d_p = \frac{1}{\alpha}, \quad (4-1)$$

kde d_p je penetrační hloubka (cm) a α je absorpční koeficient (cm⁻¹) daného skla pro danou vlnovou délku.

Tabulka 7 Penetrační hloubky d_p různých zdrojů záření a hodnoty šířky opticky zakázaného pásu E^{03} v připravených sklech

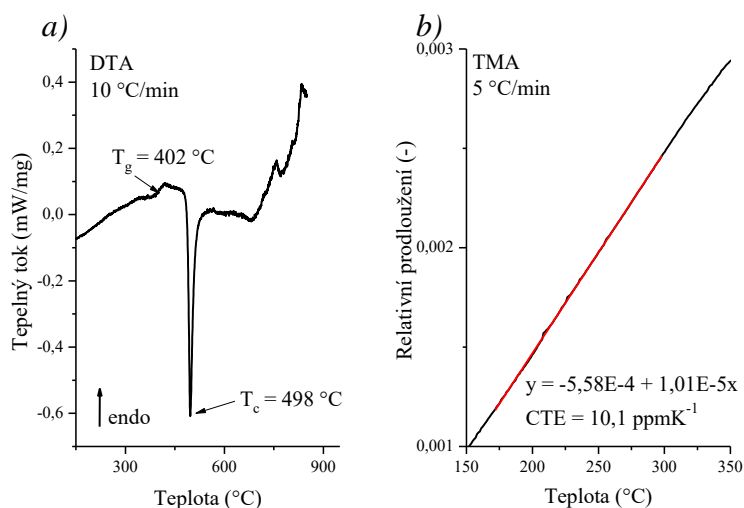
| Vlnová délka záření (nm) | Penetrační hloubka d_p (μm) | | |
|---------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| | 69,8PbO-30,2Ga ₂ O ₃ | 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ | 79,1PbO-20,9Ga ₂ O ₃ |
| 360 | 1,08E+00 | 2,57E-01 | 2,23E-01 |
| 405 | 3,09E+01 | 1,50E+01 | 7,30E+00 |
| 447 | 3,84E+02 | 3,18E+02 | 1,00E+02 |
| 532 | 1,86E+04 | 3,52E+04 | 5,70E+03 |
| E^{03} (eV) | 3,190 | 3,100 | 3,027 |

V Tab. 7 lze sledovat výrazný vliv vlnových délek na penetrační hloubku fotonů; pro změnu vlnové délky fotonů v rozmezí 360–532 nm roste penetrační hloubka o pět řádů. Pro sklo 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ je penetrační hloubka od ≈ 260 nm pro $\lambda = 360$ nm do 35 mm pro $\lambda = 532$ nm. Dále je dokumentován vliv rostoucího obsahu PbO ve sklech systému

PbO-Ga₂O₃ na snižování hodnoty optické šířky zakázaného pásu určené jako E⁰³ (z hodnoty 3,190 eV pro sklo 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ až na hodnotu 3,027 pro 79,1PbO-20,9Ga₂O₃) a penetrační hloubky u zkoumaných vlnových délek. V případě vlnové délky 447 nm použité k zapisování do připravených skel (viz Kap. 4.2.2) se penetrační hloubka pohybuje ve stovkách μm (tučně zvýrazněné hodnoty v Tab. 7).

4.1.2 Termické vlastnosti skel

Termické vlastnosti objemových vzorků skel byly získány pomocí DTA a TMA technik. Ze získané závislosti tepelného toku na teplotě byly určeny teplota skelného přechodu T_g (endotermní změna tepelného toku), teplota krystalizace T_c (výrazný exotermní pík) a teplota tání T_t (výrazný endotermní pík).



Obrázek 19 Ukázka určení termických vlastností skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ pomocí DTA (a) a TMA (b) analýzy

Koeficient teplotní roztažnosti CTE se určoval z TMA jako směrnice lineární části teplotní závislosti $\frac{L-L_0}{L}$, jelikož v lineární části této závislosti platí vztah:

$$\frac{L - L_0}{L} = CTE \cdot \Delta T, \quad (4-2)$$

kde CTE je koeficient teplotní roztažnosti, ΔT je změna teploty, L_0 je počáteční délka vzorku a L je aktuální délka vzorku [62]. Hodnota CTE byla pro všechna skla určena v teplotním intervalu 175–300 °C a konkrétně u skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ se hodnota CTE rovnala 10,1 ppm·K⁻¹.

Tabulka 8 Hodnoty termických vlastností skel určených z DTA (teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace T_c a teplota tání T_t) a z TMA (koeficient teplotní roztažnosti CTE)

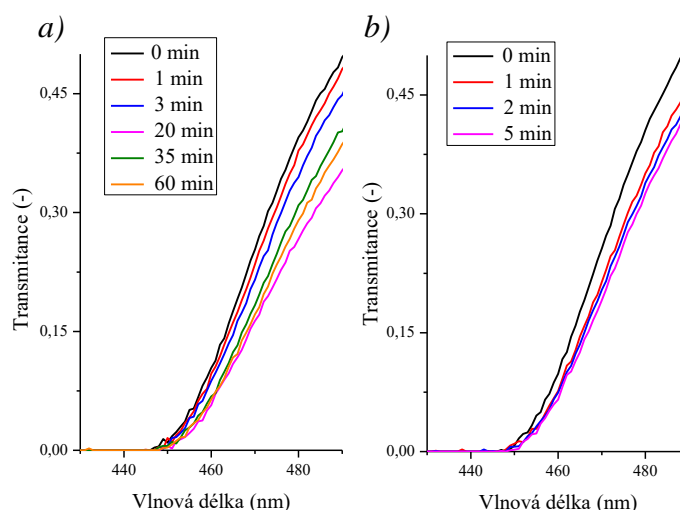
| | 69,8PbO-30,2Ga ₂ O ₃ | 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ | 79,1PbO-20,9Ga ₂ O ₃ |
|----------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| T_g (°C) | 408 | 402 | 384 |
| T_c (°C) | 499 | 498 | 435 |
| T_t (°C) | 760 | 758 | 728 |
| CTE (ppm·K ⁻¹) | 8,0 | 10,1 | 9,8 |

Z uvedených hodnot je patrné, že skla 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ a 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ mají teploty skelného přechodu T_g , teploty krystalizace T_c a teploty tání T_t stejné v rámci experimentální chyby (např. $\Delta T_c = 1$ °C). U skla s nejvyšším obsahem PbO (79,1PbO-20,9Ga₂O₃) nacházejícího se na okraji oblasti sklotvornosti mají určené teploty nižší hodnoty ($T_g = 384$ °C oproti 402 °C pro 74,7PbO-25,3Ga₂O₃). V případě koeficientu teplotní roztažnosti CTE nedochází s růstem obsahu PbO k poklesu, ale k růstu z 8,0 ppm·K⁻¹ pro sklo 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ na hodnotu 10,1 ppm·K⁻¹ pro sklo 74,7PbO-25,3Ga₂O₃. Pro skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ a 79,1PbO-20,9Ga₂O₃ jsou hodnoty CTE v rámci experimentální chyby shodné.

4.2 Fotoindukované jevy v systému PbO-Ga₂O₃

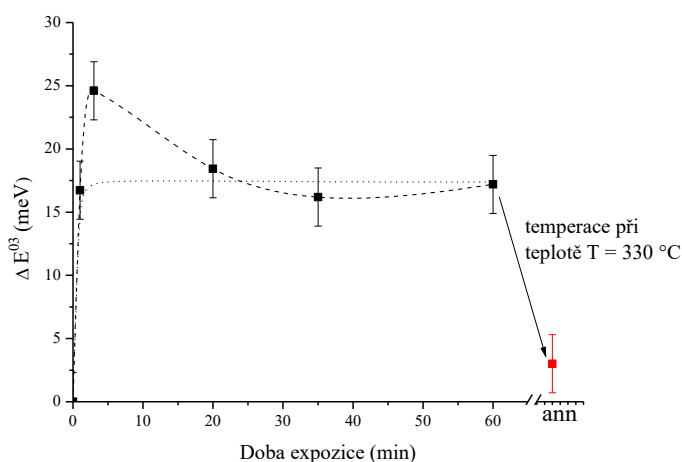
4.2.1 Expozice vzorku 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ zářením o průměru 5 mm

Vzorky 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ ($E^{03} = 3,100$ eV) o tloušťce 0,07 cm byly exponovány jedním ze dvou různých zdrojů záření o průměru 5 mm. Jedním bylo záření s energií fotonů (E^{ph}) menší než optická šířka zakázaného pásu vzorku (modrý laser s $\lambda = 447$ nm s $E^{ph} = 2,774$ eV, $d_p = 318$ μ m a $F = 500$ mW/cm²), druhé záření mělo energii fotonů vyšší než optická šířka zakázaného pásu vzorku (UV lampa LC8 s použitou intenzitou záření $F = 10$ W/cm² emitující převážně na 310 nm a 360 nm, kterým odpovídá $E^{ph} = 4$ eV a $E^{ph} = 3,444$ eV, $d_p^{360\text{ nm}} = 257$ nm).



Obrázek 20 Posun krátkovlnné absorpční hrany vzorků expozicí a) laserem 447 nm intenzitou 500 mW/cm² a b) UV lampou LC8 intenzitou 10 W/cm²

Vlivem interakce docházelo na vzorcích 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ k posunu krátkovlnné absorpční hrany. V obou případech docházelo k posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám. Jednalo se tedy o tzv. červený posun krátkovlnné absorpční hrany, tj. fototmavnutí vzorků.



Obrázek 21 Závislost změny energie optické šířky zakázaného pásu E^{03} na době expozice laserem 447 nm a ověření reverzibility děje temperací; proložené linie odpovídají dvěma alternativním popisům kinetiky děje, viz text níže

Posun krátkovlnné absorpční hrany pro jednotlivé expoziční časy byl určován na základě změny hodnoty optické šířky zakázaného pásu (ΔE^{03}), která se určila pomocí obecného vztahu:

$$\Delta E^{03}(t) = E^{03}(t) - E^{03}(0), \quad (4-3)$$

kde $E^{03}(t)$ je hodnota optické šířky zakázaného pásu v čase expozice t a $E^{03}(0)$ je hodnota optické šířky zakázaného pásu před expozicí. Pro zjištění přesnosti určení hodnoty E^{03} byla UV/Vis spektra proměřena čtyřikrát a pro každé nezávislé spektrum byla určena hodnota E^{03} . Velikost standardní chyby byla určena jako ± 2 meV. Na Obr. 21 je ukázána závislost ΔE^{03} pro různé časy expozice. Z uvedených hodnot lze vyčíst, že již po první minutě expozice je vyvolána $\Delta E^{03} \approx 17$ meV, která je v rámci chyby stanovení totožná s hodnotami získanými v rozmezí od 20 do 60 minut expozice. Největší hodnota nárůstu optické šířky zakázaného pásu je pozorována po 3 minutách expozice, kdy hodnota ΔE^{03} odpovídá ≈ 25 meV.

Závislost změny energie optické šířky zakázaného pásu pro různé časy expozice laserem 447 nm může být popsána dvěma způsoby. Prvním z nich je situace, kdy již po první minutě expozice došlo k posunu hodnoty energie optické šířky zakázaného pásu do ustáleného stavu se změnou $\Delta E^{03} \approx 17$ meV a hodnota se již po dalších 60 minut nemění. Hodnota získaná po 3 minutách expozice je v tomto případě způsobena nahodilou experimentální chybou, která by ale přesahovala trojnásobek standardní chyby měření.

Alternativním popisem jevu je vytvoření zápisu v materiálu s maximální změnou $\Delta E^{03} = 25$ meV, který byl zřejmě další následnou expozicí a ohřevem vzorku částečně smazán. Lze pozorovat, že do 3 minut expozice dochází k růstu hodnoty energie optické šířky zakázaného pásu až k maximální pozorované změně ΔE^{03} , což znamená, že při této expozici dochází k zápisu do materiálu. Při další expozici již nedochází ke zvyšování energie optické šířky zakázaného pásu, ale dochází k jejímu poklesu. Změna energie oproti počátečnímu stavu ΔE^{03} se rovná ≈ 18 meV. Při dalších expozičních časech až do doby 60 minut je dosaženo ustáleného stavu mezi zápisem a jeho současným mazáním teplem a změna ΔE^{03} se pohybuje pouze v rozmezí chyby stanovení. Vzhledem k reprodukovatelnosti dosažení nejvyšších hodnot předpokládáme pravdivost tohoto způsobu vysvětlení. Další studium tohoto jevu bude následovat mimo rámec této práce.

Pomocí temperace exponovaného vzorku bylo zkoumáno, zda je vyvolané fototmavnutí dějem vratným nebo nevratným. Temperace byla prováděna při teplotě 330 °C po dobu 60 minut (teplota 70 °C pod T_g). Hodnota E^{03} získaná po temperaci se lišila oproti počátečnímu stavu pouze o 3 meV, což je hodnota porovnatelná s experimentální chybou. Na základě těchto údajů bylo prokázáno, že vyvolaný posun absorpční hrany je reverzibilní.

V případě použití UV záření docházelo obdobně jako po expozici laserem 447 nm ke vzrůstu energie optické šířky zakázaného pásu, ale změna ΔE^{03} byla pouze 10 meV oproti

původnímu stavu. Menší změna ΔE^{03} ve srovnání se zářením o $\lambda = 447 \text{ nm}$ ($d_p = 318 \text{ }\mu\text{m}$) může být způsobena nižší penetrační hloubkou UV záření ($d_p \approx 260 \text{ nm}$ pro 360 nm).

Naopak v případě použití záření $\lambda = 488 \text{ nm}$ [20] ($d_p \approx 3800 \text{ }\mu\text{m}$) proniká záření skrze celý vzorek. Do vzorku je změna zaznamenána homogenně skrz celou tloušťku materiálu, přehřátí bylo díky nižší hodnotě α nižší, nedocházelo k mazání zápisu a vlivem toho byla pozorována změna ΔE^{03} až 50 meV . Ze získaných údajů bylo potvrzeno, že změnu optických vlastností skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ lze vyvolat i zářením s energií nižší, než je optická šířka zakázaného pásu. Vyvolaná změna je reverzibilní a její velikost je závislá na penetrační hloubce záření.

4.2.2 Výběr laseru pro zápis zaostřeným zářením

Výběr vhodného expozičního laseru proběhl na skle o složení $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ a byly testovány lasery s $\lambda = 405 \text{ nm}$, 447 nm a 532 nm , které měly penetrační hloubku řádově od desítek μm do desítek mm . Ostatní zdroje záření měly penetrační hloubku příliš nízkou (např. pro 310 nm $d_p = 7,02\text{E}-04 \text{ }\mu\text{m}$) nebo příliš vysokou ($d_p = 3,68\text{E}+06 \text{ }\mu\text{m}$ pro 655 nm).

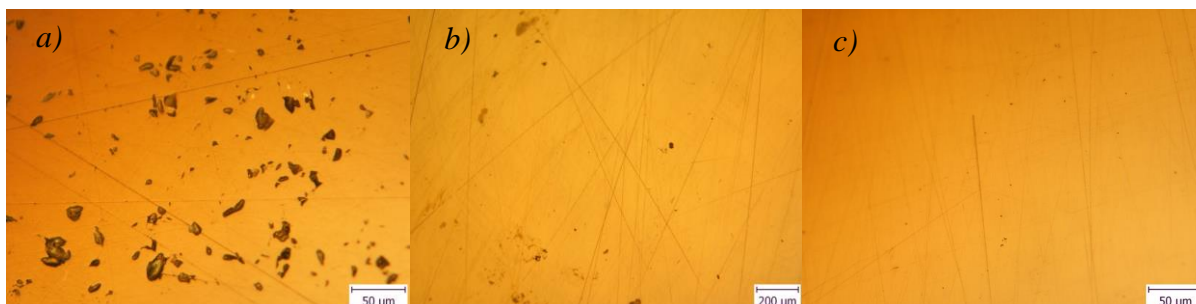
Použité lasery byly fokusovány přes vybranou čočku poskytující nejmenší zaostřený průměr a dostatečnou propustnost záření (čočka s průměrem $12,5 \text{ mm}$, Kap. 3.2.1.4). Expozice probíhala po dobu 5, 10 a 20 minut při maximálních intenzitách jednotlivých laserů. Pomocí optického mikroskopu byly pozorovány změny na povrchu vzorku po expozici jednotlivými lasery. Při zápisu lasery 405 nm a 532 nm nebyly pozorovány žádné viditelné změny, při expozici laserem 447 nm byly na optickém mikroskopu viděny změny povrchu, kdy docházelo k tvorbě kráterů. Na základě dosažených výsledků byl pro další expozice použit laser 447 nm .

4.2.3 Vliv hrubosti povrchů vzorku $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ na tvorbu útvarů

U skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ byly připraveny 3 vzorky různými způsoby broušení a leštění s cílem zjistit vliv hrubosti povrchu při sledování fotoindukovaných jevů. Vzorek A (na Obr. 22a) byl leštěn pomocí leštícího papíru na bázi SiC s označením FEPA P4000, vzorek B byl doleštěn pomocí leštící suspenze Al_2O_3 o zrnitosti $\leq 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ v ethylenglykolu a vzorek C byl doleštěn použitím suspenze Al_2O_3 s velikostí částic $\leq 0,05 \text{ }\mu\text{m}$ v ethylenglykolu.

Pomocí optické mikroskopie byly pořízeny snímky všech tří povrchů, které jsou znázorněny na Obr. 22. Již na získaných snímcích lze pozorovat rozdílnou kvalitu jednotlivých povrchů. Na Obr. 22a je zobrazen povrch A obsahující velké množství

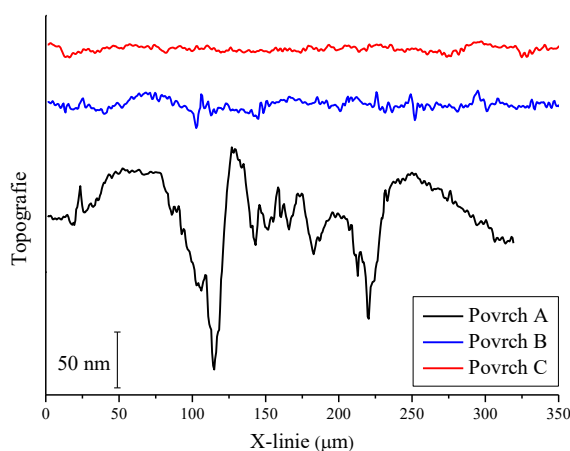
rozměrných defektů ve formě děr a rýh po předchozím broušení a leštění, oproti tomu na Obr. 22b a 22c povrchů vzorků B a C se díry neobjevují a koncentrace defektů je výrazně nižší. Rozdíl mezi snímky na Obr. 22b a 22c je zejména v přítomnosti většího množství rýh a děr na vzorku B, které nebyly na vzorku C již výrazně pozorovány.



Obrázek 22 Snímky optické mikroskopie vzorků s různě leštěnými povrchy: *a)* vzorek A doleštěný leštícími papíry na bázi SiC (FEPA P4000), *b)* vzorek B doleštěný leštící suspenzí Al_2O_3 o zrnitosti $\leq 0,3 \mu\text{m}$, *c)* vzorek C doleštěný leštící suspenzí Al_2O_3 o zrnitosti $\leq 0,05 \mu\text{m}$

Topografická hrubost povrchů byla vyhodnocována dvěma různými technikami. Jednalo se o DHM, pomocí níž byly získány informace o topografii povrchů na délce $\approx 300 \mu\text{m}$, a AFM poskytující informace o topografii povrchů ze vzdálenosti řádově desítek μm .

Na Obr. 23 jsou znázorněny typické profily povrchů vzorků A, B a C detekované pomocí DHM. V topografii povrchu A lze sledovat výraznou nerovnost povrchu. Největší vzniklé díry v povrchu jsou $\approx 200 \text{ nm}$ hluboké s pološířkou $\approx 25 \mu\text{m}$. V získaných profilech povrchů B a C je oproti profilu vzorku A vidět výrazné zmenšení hrubosti povrchu. Profil povrchu B se od povrchu C odlišuje výraznějšími hrboly, které mají velikost $\approx 20 \text{ nm}$.



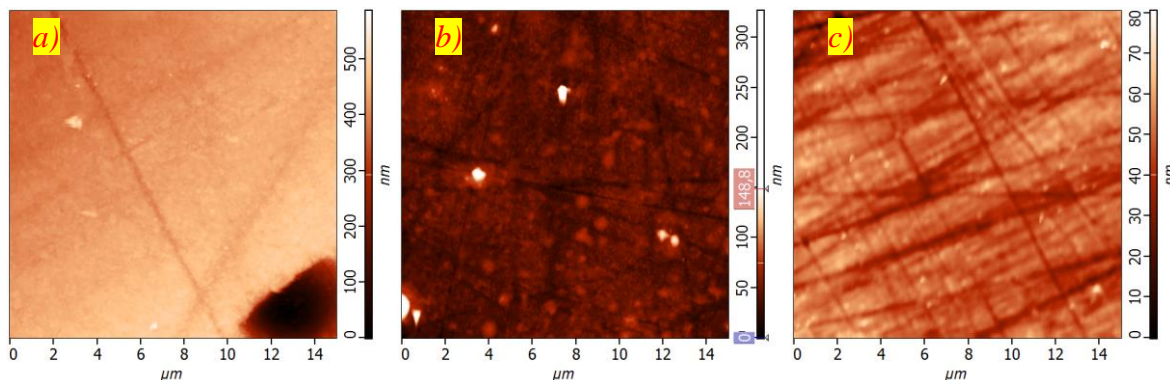
Obrázek 23 Typická ukázka topografického profilu povrchů skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ s různou hrubostí

Ze statistické analýzy profilů jednotlivých povrchů byly získány parametry výškového rozdílu v maximum a minimum $\Delta(h_{\max}-h_{\min})$ jednotlivých profilů a statistický parametr popisující hrubost RMS (Kap. 3.3.4) vždy jako aritmetický průměr z 6 nezávislých měření. Všechny statistické hodnoty hrubosti potvrzují postupné snižování hrubosti v pořadí vzorků $A \rightarrow B \rightarrow C$ (hodnoty RMS: 23,3 nm (A) \gg 4,6 nm (B) $>$ 2,8 nm (C)).

Tabulka 9 Hodnoty parametrů hrubosti RMS, výškového rozdílu v maximum a minimum $\Delta(h_{\max}-h_{\min})$ a plošné hrubosti S_a použitých při vyhodnocování hrubosti povrchů

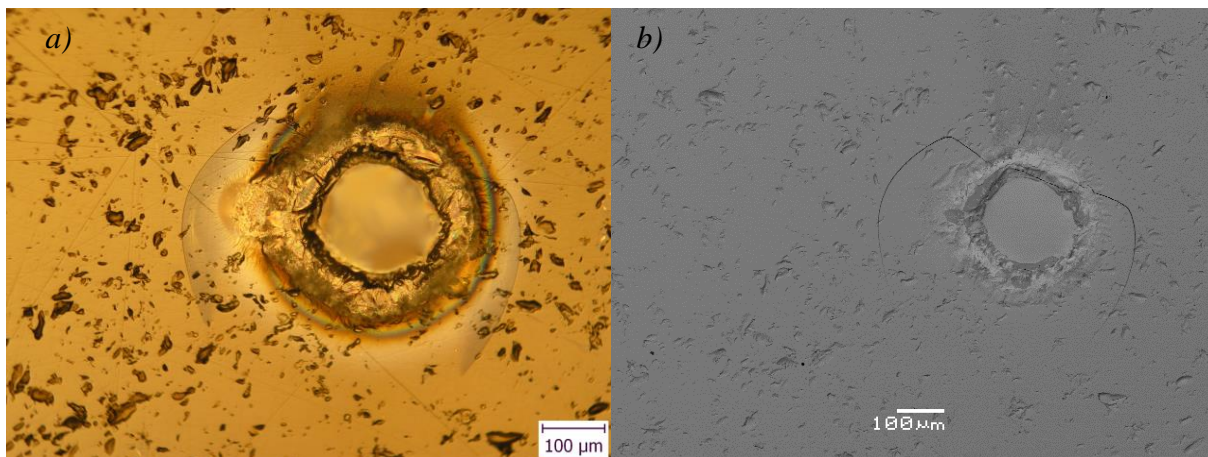
| | Povrch A | Povrch B | Povrch C |
|----------------------------------|----------|----------|----------|
| RMS (nm) | 23,3 | 4,6 | 2,8 |
| $\Delta(h_{\max}-h_{\min})$ (nm) | 137 | 31 | 17 |
| S_a (nm) | 43 | 8,1 | 5,1 |

Pro zjištění hrubosti vzorků z menší plochy mimo rozlišovací schopnosti DHM bylo použito AFM a provedena analýza vzorků na ploše $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Ze získaných údajů z AFM byl získán parametr S_a , který vyjadřuje plošnou hrubost povrchu vzorků (viz Kap. 3.3.5) [60]. Hodnoty S_a jsou uvedeny v Tab. 9. S_a vzorku A má vyšší hodnotu ($S_a = 43$ nm) v porovnání s ostatními vzorky, kdy důvodem je především přítomnost velkých děr, které tuto hodnotu výrazně zvyšují. Na Obr. 24a je zobrazen analyzovaný povrch vzorku A, na kterém lze pozorovat zřetelnou rýhu po brusivu či leštivu a v pravé dolní části výraznou díru s hloubkou ≈ 170 nm. Na povrchu vzorku B (Obr. 24b) lze sledovat útvary s výškou ≈ 150 nm a přítomné rýhy, které byly hluboké ≈ 40 nm. Na vzorku C lze pozorovat rýhy po leštění s hloubkou pouze ≈ 20 nm. Na základě těchto údajů bylo zjištěno, že trend popisující hrubost jednotlivých povrchů v délce desítek μm se při porovnání se stovkami μm neliší. Vzorek A zůstává nejhrubší a vzorek C má povrch nejhladší i na této škále.



Obrázek 24 Snímky povrchů vzorků leštěných různými způsoby: a) vzorek A, b) vzorek B a c) vzorek C získané pomocí AFM

Na površích těchto vzorků byl zkoumán vliv hrubosti na vznik zářením vytvářených útvarů, kdy cílem bylo především vytvoření mikro-čoček. Jako první byl exponován **nejhrubší vzorek A** (RMS = 23,3 nm) na ploše o průměru $\approx 190 \mu\text{m}$ zářením o $\lambda = 447 \text{ nm}$. Použitá intenzita záření se pohybovala v rozmezí $\approx 300\text{--}1200 \text{ W/cm}^2$. Při expozicích s intenzitou $> 700 \text{ W/cm}^2$ se pro časy 5, 60 a 600 s tvořily **krátery**. Vzniklé krátery vykazovaly hladké skelné dno vytvořené rychlým vychladnutím roztaveného materiálu (viz Obr. 25).



Obrázek 25 Snímek krátera, který má hladké skelné dno, vzniklého při expozici intenzitou 1180 W/cm^2 po dobu 5 s pořízený optickou mikroskopií (a) a skenovací elektronovou mikroskopií (b)

Prahová hodnota intenzity pro tvorbu kráterů ve sklech pomocí paprsku s Gaussovským profilem se určí dle vztahu:

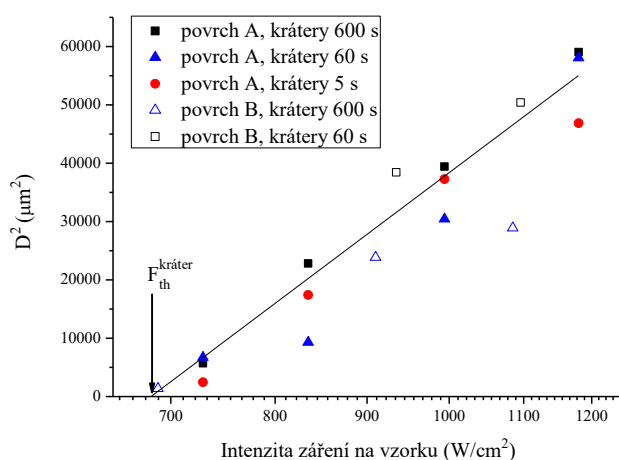
$$D^2 = 2w^2 \ln \frac{F}{F_{\text{th}}^{\text{krátera}}}, \quad (4-4)$$

kde D je průměr vzniklého kráteru odečtený pomocí optického mikroskopu, w je teoretický průměr paprsku použitého záření, F je intenzita záření dopadající na vzorek a $F_{\text{th}}^{\text{krátera}}$ je prahová hodnota intenzity pro tvorbu kráteru [63].

Hodnoty průměrů vzniklých kráterů rostou od 49,5 do 243 μm a hodnoty D^2 pro časy 5, 60 a 600 s leží téměř na jedné křivce odpovídající prahové hodnotě vzniku kráterů $\approx 700 \text{ W/cm}^2$, viz úsek na ose x (Obr. 26). Teoretický průměr paprsku použitého záření určený ze směrnice lineární závislosti téměř odpovídal průměru paprsku reálně naměřenému pomocí optického mikroskopu při zaměřování laseru při expozicích ($w \approx 230 \mu\text{m}$ vs. naměřený průměr $D_{\text{spotu}} \approx 190 \mu\text{m}$).

Na vzorku se **střední hrubostí B** (RMS = 4,6 nm) byly při nejvyšších použitých intenzitách od ≈ 690 do 1100 W/cm^2 pro expoziční časy 60 a 600 s rovněž vytvářeny **krátery** podobných rozměrů jako pro nejhrubší vzorek. Závislost hodnoty D^2 na intenzitě je statisticky

nerozlišitelná mezi vzorky A a B i mezi různými časy (60 a 600 s). Z toho plyne, že i prahové hodnoty intenzity vzniku kráterů jsou téměř stejné. Lze tedy předpokládat, že prahové hodnoty vzniku kráterů nejsou ovlivňovány hrubostí povrchu. Hodnoty teoretického průměru paprsku ($w \approx 185 \mu\text{m}$) použitého záření mají i v případě vzorku B shodu s reálně naměřeným průměrem paprsku ($D_{\text{spotu}} \approx 190 \mu\text{m}$). Jediný rozdíl při tvorbě kráterů na vzorku B oproti vzorku A je při expozičním čase 5 s, kdy se na povrchu vzorku B krátery vůbec nevytváří. Obdobně **nebyly krátery pozorovány ani na nejhladším vzorku C** ($\text{RMS} = 2,8 \text{ nm}$) při expoziční době 5 s při expozičních intenzitách až 1600 W/cm^2 .

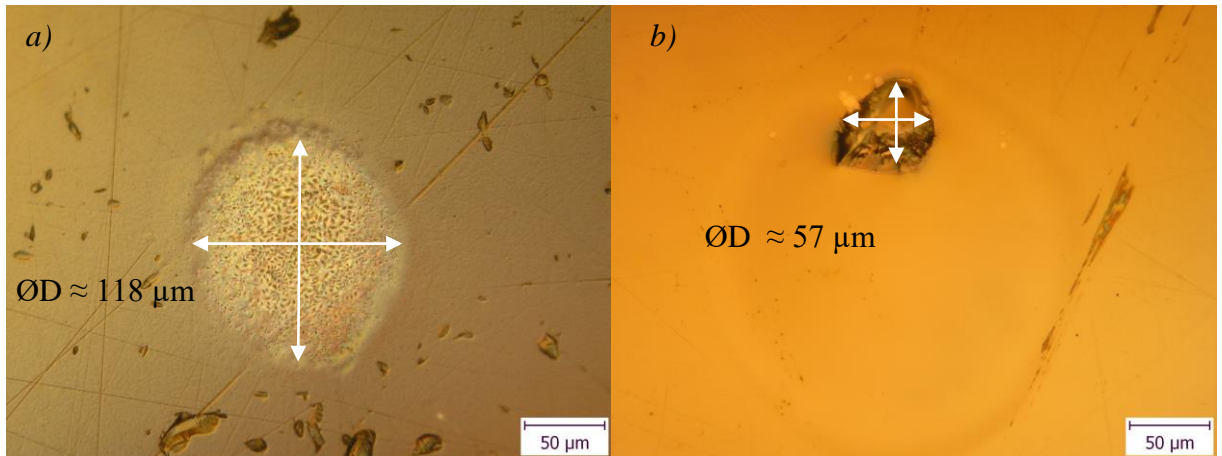


Obrázek 26 Závislost průměrů kráterů (D^2) pro různé intenzity záření na vzorku a ukázka určení prahové hodnoty intenzity pro tvorbu kráterů na povrchu vzorku A a B pro různé doby expozice

Při nižších intenzitách expozice, než je prahová intenzita tvorby kráterů, docházelo na **nejhrubším vzorku A** k tvorbě **krystalické fáze**, např. v rozmezí intenzit $590\text{--}730 \text{ W/cm}^2$ pro expoziční čas 5 s. Pro všechny tři expoziční časy byla maximální intenzita pro vznik krystalické fáze $\approx 730 \text{ W/cm}^2$ dána prahovou intenzitou tvorby kráterů (viz Obr. 26). Vzniklé krystalické fáze byly tvořeny velkým množstvím pravidelně orientovaných krystalků o rozměrech \approx jednotek až desítek μm , jak je znázorněno na Obr. 27a.

V případě **vzorku B** byl sledován vznik **krystalické fáze** při expozičním čase 5 s za použití rozdílných intenzit, kdy minimální intenzita pro tvorbu krystalické fáze při 5 s byla $\approx 620 \text{ W/cm}^2$ a k tvorbě krystalické fáze docházelo i při intenzitách $> 900 \text{ W/cm}^2$. V porovnání s krystalickou fází vznikající na povrchu vzorku A byla vzniklá krystalická fáze na vzorku B rozdílná (Obr. 27). Na povrchu vzorku B se totiž nevytvářelo velké množství malých krystalků, ale docházelo k tvorbě velkých vzájemně spojených krystalů. Tento rozdíl v tvorbě krystalické fáze může být způsoben rozdílnou hrubostí a počtem nukleačních center na různě leštěných površích. Vzorek A má vyšší hrubost povrchu v porovnání se vzorkem B

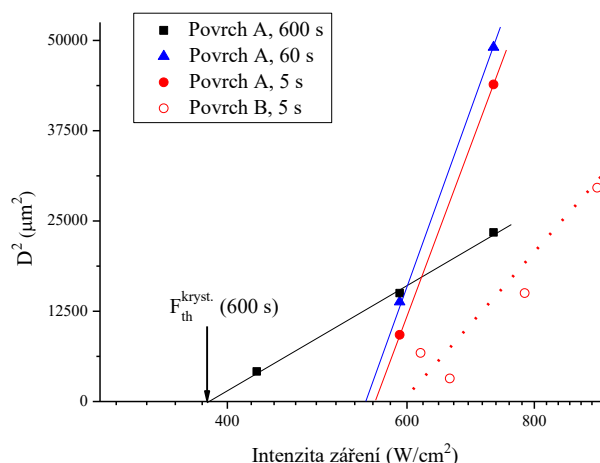
a tím i větší koncentraci defektů, na kterých může docházet ke vzniku krystalického zárodku a následně jeho růstu. V případě více vyleštěného povrchu B byl růst krystalů omezen nižším počtem defektů / nukleačních center, což umožnilo krystalům dorůst větších rozměrů. Vzhledem k **absenci krystalizace na nejhladším povrchu C** lze odhadnout mechanismus jako povrchovou krystalizaci.



Obrázek 27 Snímek krystalické fáze vzniklé na vzorku A při expozici intenzitou $\approx 590 \text{ W/cm}^2$ po dobu 60 s (a) a krystalické fáze vzniklé na vzorku B při expozici intenzitou $\approx 660 \text{ W/cm}^2$ po dobu 5 s (b)

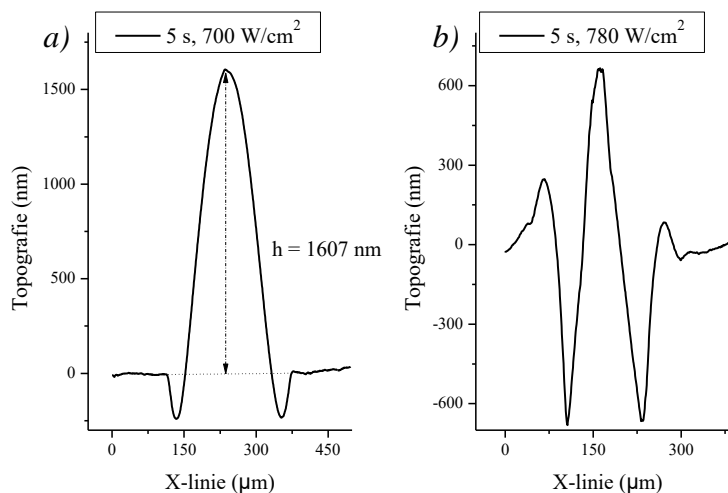
Prahová hodnota intenzity způsobující vznik krystalické fáze na povrchu skla byla určena dle stejného vztahu jako prahová hodnota vzniku kráterů s tím rozdílem, že D^2 zde představovalo druhou mocninu průměru vzniklé krystalické fáze (viz Obr. 27). Hodnoty průměru krystalické fáze na vzorku A leží v rozmezí ≈ 65 až $\approx 220 \mu\text{m}$. Hodnoty prahových intenzit vzniku krystalické fáze na povrchu vzorku A závisí na době expozice a s rostoucí dobou expozice se pohybují směrem k nižším hodnotám ($F_{\text{th}}^{\text{kryst.}} \approx 560 \text{ W/cm}^2$ (5 s); $F_{\text{th}}^{\text{kryst.}} \approx 540 \text{ W/cm}^2$ (60 s) a $F_{\text{th}}^{\text{kryst.}} \approx 380 \text{ W/cm}^2$ (600 s)). To znamená, že s rostoucí dobou expozice stačí k ohřevu exponované oblasti povrchu na teplotu krystalizace výrazně nižší intenzita záření.

Hodnoty průměrů vzniklé krystalické fáze na vzorku B ($D \approx 55$ až $170 \mu\text{m}$) byly nižší v porovnání s průměry krystalické fáze vytvořené na vzorku A ($D \approx 95$ až $210 \mu\text{m}$) podobnými intenzitami expozicí po dobu 5 s. Prahová intenzita vzniku krystalické fáze se oproti hodnotě určené na vzorku A posunuje k vyšší hodnotě intenzity ($F_{\text{th}}^{\text{kryst.}} \approx 560 \text{ W/cm}^2$ (A) a $F_{\text{th}}^{\text{kryst.}} \approx 590 \text{ W/cm}^2$ (B), obě pro 5 s expozici). Tento posun prahové intenzity zřejmě souvisí právě s přítomností defektů na povrchu vzorků. Na vzorku A je podstatně větší množství defektů a tím i nukleačních center oproti vzorku B, kvůli čemuž stačí k vyvolání krystalizace nižší intenzita při stejné době expozice.



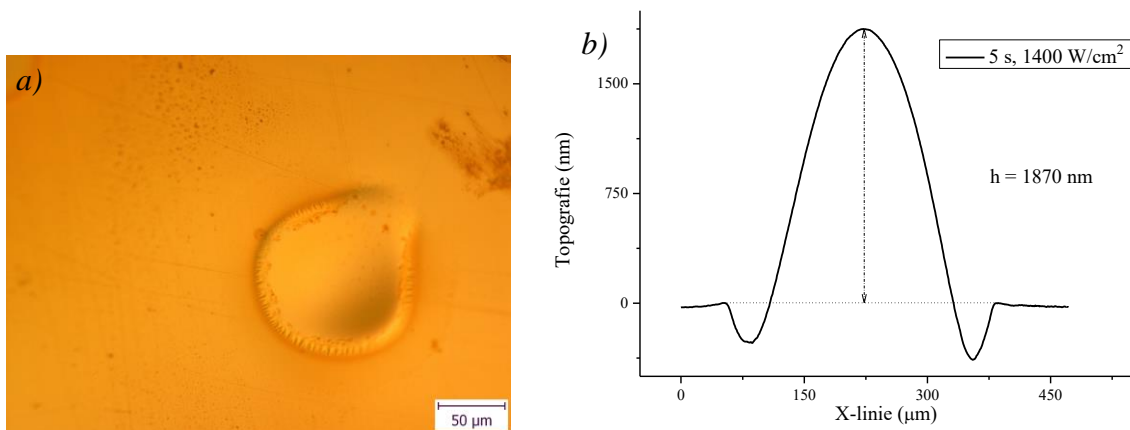
Obrázek 28 Závislost druhé mocniny průměru (D^2) krystalické fáze na intenzitě dopadajícího záření a ukázka určení prahové hodnoty intenzity vzniku krystalické fáze na povrchu vzorku A a B

Tvorba mikro-čoček jako nejvíce požadovaných útvarů nebyla při expozicích na povrchu vzorku A vůbec pozorována. V případě **vzorku B** docházelo k současnému vzniku **mikro-čoček** s krystaly při expozičním čase 5 s a to v rozmezí intenzit od 620 do 920 W/cm² (viz Obr. 27b). U mikro-čočky vytvořené při intenzitě ≈ 700 W/cm² byly na okraji pozorovány malé pravidelné krystalické útvary, které však neměly vliv na topografii mikro-čočky. Na povrchu ostatních vytvořených mikro-čoček byly již sledovány velké krystaly, které měly negativní vliv na topografii vytvářených mikro-čoček (viz Obr. 29). Přítomné krystaly mají vyšší hustotu než amorfni mikro-čočky a berou tak do sebe objem expandovaného materiálu. Z důvodu přítomnosti krystalů ovlivňujících určení výšky mikro-čoček nebylo možné na povrchu vzorku B určit prahovou hodnotu intenzity jejich vzniku.



Obrázek 29 Topografie mikro-čočky vzniklé bez přítomnosti krystalů (a) a mikro-čočky s přítomností velkého krystalu (b) na povrchu vzorku B

Při expozicích **vzorku C s nejhladším povrchem** docházelo převážně k tvorbě **mikro-čoček**. Na rozdíl od vzorku B nedocházelo při vzniku mikro-čoček k tvorbě krystalické fáze, a to ani při intenzitách okolo 1660 W/cm^2 při expozici po dobu 5 s, což potvrzuje vliv hrubosti na růst počtu nukleačních center a krystalizaci. Mikro-čočky vznikaly při expozičních časech od 0,1 s až do 60 s a hodnoty použitých intenzit se pohybovaly v rozmezí ≈ 550 až $\approx 1660 \text{ W/cm}^2$ v závislosti na expozičním čase. Topografie expandovaných mikro-čoček byla získána pomocí DHM. Na Obr. 30b je ukázka typického téměř symetrického profilu vytvořené mikro-čočky. Výška mikro-čoček byla určena jako rozdíl vrcholu mikro-čočky od roviny neosvíceného povrchu, pološířka mikro-čoček se určila jako průměr mikro-čočky v polovině její výšky. Ve většině případů lze u vytvořených mikro-čoček pozorovat na jejich okraji pokles topografie okolí, který je zřejmě způsoben „vytažením“ původního materiálu do objemu mikro-čočky během expanze díky ztrátě tuhosti materiálu při jeho ohřevu absorbovanými fotony. Nejvyšší mikro-čočka s výškou $\approx 1610 \text{ nm}$ byla na povrchu B vytvořena intenzitou záření $\approx 700 \text{ W/cm}^2$ při expozici po dobu 5 s. Za stejných podmínek byla na povrchu C vytvořena mikro-čočka pouze s výškou cca 100 nm (viz Obr. 31). Tento rozdíl je způsoben absorpcí fotonů na defektech a jejich lokálním přehřátím, kvůli kterému dochází k růstu vyšších mikro-čoček na hrubším povrchu B. Toto je ve shodě s trendy v krystalizaci, kde $F_{\text{th}}^{\text{kryst.}}$ byla na vzorku B $\approx 590 \text{ W/cm}^2$, ale povrch C s minimem přehřívajících se defektů nekrystaloval ani při intenzitě 1600 W/cm^2 .



Obrázek 30 Ukázka mikro-čočky vytvořené na povrchu vzorku A při expozici 5 s intenzitou $\approx 1400 \text{ W/cm}^2$ zobrazená pomocí optické mikroskopie (a) a topografie profilu z DHM (b)

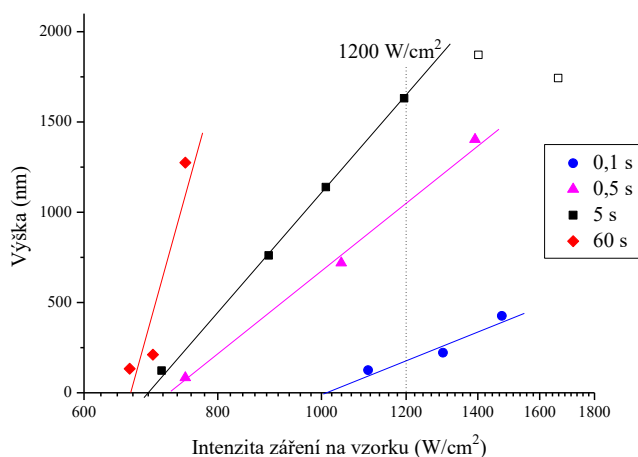
Prahová hodnota intenzity potřebná pro vytvoření mikro-čoček na povrchu skel expozicí zářením s Gaussovským profilem se určila pomocí vztahu:

$$H = \alpha_{\text{eff}}^{-1} \cdot \ln \frac{F}{F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}}}, \quad (4-5)$$

kde H je výška mikro-čoček určená pomocí DHM, α_{eff}^{-1} je efektivní optická penetrační hloubka, F je intenzita záření dopadající na vzorek a $F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}}$ je prahová hodnota intenzity pro vznik mikro-čoček [64].

Výška mikro-čoček rostla pro jednotlivé expoziční časy v rozmezí 0,1 až 60 s lineárně s logaritmem intenzity a tím odpovídala výše určené závislosti 4-5. V případě času 5 s rostly experimentální hodnoty výšky mikro-čoček lineárně pouze v rozmezí ≈ 700 až 1200 W/cm^2 (body označené ■ na Obr. 31) a vzniklé mikro-čočky dosahovaly výšky až $\approx 1600 \text{ nm}$ pro 1200 W/cm^2 . Nad tuto hranici již růst mikro-čoček nebyl lineární a následně docházelo k poklesu výšky mikro-čoček s rostoucí intenzitou záření (body označené □ na Obr. 31). Na snímcích z optického mikroskopu bylo na mikro-čočkách vytvářených těmito intenzitami pozorováno určité „vylévání“ mikro-čoček (viz Obr. 30a). Pozorované „vylévání“ mikro-čoček může být způsobeno lokálním přehřátím povrchu materiálu až nad teplotu tání, které vede k vytečení části přehřátého materiálu ve směru působení gravitační síly a tím ke snižování výšky mikro-čoček.

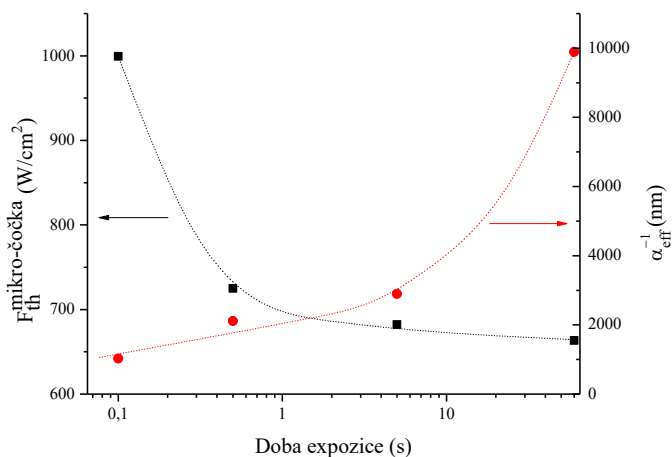
Pro představu o vlivu délky expozičního času na výšku mikro-čoček byly na povrchu vzorku C odečteny hodnoty výšky mikro-čoček pro jednu intenzitu. Pro zvolenou intenzitu $\approx 1200 \text{ W/cm}^2$ byla intrapolovaná výška mikro-čoček $\approx 180 \text{ nm}$ (0,1 s), $\approx 1050 \text{ nm}$ (0,5 s) a $\approx 1630 \text{ nm}$ (5 s).



Obrázek 31 Závislost výšky mikro-čoček na intenzitě dopadajícího záření a určení prahové hodnoty intenzity vzniku mikro-čoček pro různé expoziční časy na vzorku C; při expozici 5 s byla prahová hodnota intenzity vzniku mikro-čoček určena pouze z přímce odpovídajících bodů značených ■

Hodnoty prahové intenzity tvorby mikro-čoček jsou podobně jako v případě krystalické fáze závislé na době expozice a s rostoucí dobou expozice se exponenciálně snižují: $\approx 1000 \text{ W/cm}^2$ (0,1 s); $\approx 730 \text{ W/cm}^2$ (0,5 s); $\approx 680 \text{ W/cm}^2$ (5 s) a $\approx 660 \text{ W/cm}^2$ (60 s), (viz Obr. 32).

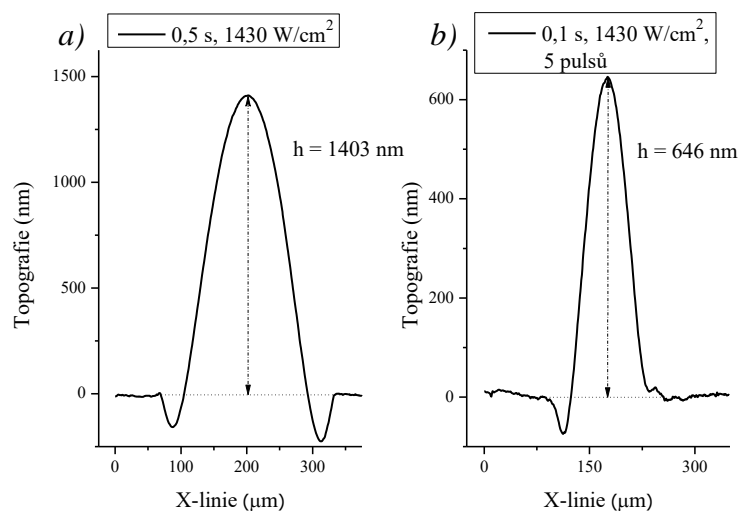
Hodnota efektivní optické hloubky α_{eff}^{-1} vyjadřuje penetrační hloubku, do které disipuje teplo materiálem v průběhu expozice s dostatečnou intenzitou pro daný proces, v tomto případě pro tvorbu mikro-čoček (Rov. 4-5). Tyto hodnoty byly určeny ze směrnice lineární závislosti výšky na logaritmu intenzity záření a v závislosti na době expozice vykazují opačný trend než hodnoty prahové intenzity (Obr. 32). To znamená, že s rostoucí dobou expozice se hodnoty α_{eff}^{-1} exponenciálně zvyšují, protože s delší dobou expozice má teplo možnost disipovat do větší hloubky vzorku a vybudit tam expanzi materiálu projevující se následně tvorbou mikro-čočky. Zjištěné hodnoty se pohybují od $\approx 1 \mu\text{m}$ pro 0,1 s po téměř $10 \mu\text{m}$ pro 60 s. Tyto hodnoty jsou nižší než penetrační hloubka záření ($d_p \approx 320 \mu\text{m}$), což odpovídá dobrému odvodu tepla do materiálu, ale špatnému chlazení do vzduchu.



Obrázek 32 Závislost hodnot prahové intenzity vzniku mikro-čoček $F_{th}^{mikro-čočka}$ (■) a efektivní optické penetrační hloubky α_{eff}^{-1} (●) na době expozice

Na vhodném povrchu pro tvorbu mikro-čoček a zvládnutí řízení jejich reprodukovatelného růstu (vzorek C) byl testován vliv přerušování pulzů z důvodu prací s popsáním větším účinkem při použití pulzní expozice a z důvodu případného zabránění přehřátí materiálu až nad teplotu tání vedoucího k deformaci mikro-čočky. V našem případě byl zkoumán rozdíl ve výšce mikro-čoček vytvořených kontinuální expozicí vzorku (0,5 s) a expozicí krátkými pulzy s celkovým kumulativním časem expozice jako při kontinuální expozici (5 pulzů s dobou expozice 0,1 s a prodlevou mezi pulzy 1,9 s). V obou případech byla použita průměrná intenzita záření $\approx 1430 W/cm^2$.

Výsledek ale nenaplnil očekávání, mikro-čočka měla sice menší pološířku ($\approx 65 \mu m$ pro pulzy oproti $\approx 120 \mu m$ pro kontinuální expozici), ale zároveň i její výška byla zhruba poloviční ($\approx 650 nm$ oproti $1400 nm$). Důvodem větších rozměrů mikro-čočky vzniklé při kontinuální expozici je zřejmě nemožnost materiálu zrelaxovat a odvádět teplo jako v případě pulzní expozice. Neúčinným odvodem tepla se materiál více přehřeje a tím dochází k jeho větší expanzi v porovnání s pulzní expozicí, a to jak do výšky, tak šířky vznikající mikro-čočky.

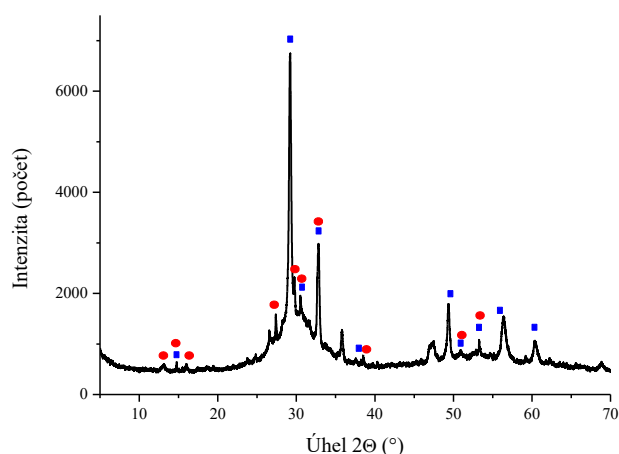


Obrázek 33 Porovnání topografie mikro-čoček vytvořených expozicí po dobu 0,5 s kontinuálně (a) a expozicí 5 pulzů po dobu 0,1 s (b)

Jak je patrné z výše uvedených údajů, mikro-čočky se bez přítomnosti krystalické fáze daří vytvářet na vzorku C s nejhladším povrchem. Rozměry vzniklých mikro-čoček závisí na době expozice a kontinuální expozicí se dosahuje větších rozměrů v porovnání s pulzní expozicí. Zároveň se prahová hodnota vzniku mikro-čoček posouvá s rostoucí dobou expozice k nižším hodnotám intenzity. Oproti tomu na vzorku A mikro-čočky nebyly vůbec vytvořeny a na vzorku B docházelo k jejich zakrystalizování. Na základě těchto údajů lze usoudit, že hrubost povrchu je pro vznik mikro-čoček velmi významná a je zapotřebí dosahovat co nejnižší hrubosti povrchu bez přítomnosti nežádoucích defektů vedoucích ke vzniku krystalické fáze [65].

4.2.4 Určení krystalické fáze a EDX analýza vytvořených útvarů

Určení složení vznikající krystalické fáze bylo provedeno pomocí rentgenové difrakční analýzy vzorku zakrystalizovaného při termomechanické analýze, kde byl uvedený vzorek zahříván na teplotu 480 °C. Na Obr. 34 je znázorněn získaný difraktogram, ve kterém lze sledovat přítomnost dvou různých krystalických fází. Jedná se o PbO (označený ■) s orthorhombickou strukturou a směsný oxid $Pb_9Ga_8O_{21}$ ($9PbO \cdot 4Ga_2O_3$ označený ●) v kubické struktuře. Porovnáním intenzit a pološírek difrakčních čar jednotlivých fází bylo zjištěno, že větší množství vzniklé krystalické fáze je tvořeno PbO a tvoří cca 80 % krystalické fáze.



Obrázek 34 Difraktogram vzniklých krystalických fází ve skle $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$; pozice difrakčních čar dle databáze: ■ PbO a ● $\text{Pb}_9\text{Ga}_8\text{O}_{21}$

Pro potvrzení výsledků získaných pomocí rentgenové difrakční analýzy byla provedena EDX analýza poskytující informace o změně chemického složení krystalické fáze v porovnání s neosvětleným povrchem skla. EDX analýza byla dále použita pro získání informací o tom, zda se mění chemické složení i v případě ostatních vznikajících útvarů (krátery, mikro-čochky). Získaná EDX spektra byla normalizovaná na intenzitu píku odpovídající Pb v neosvíceném skle. Celkem byly nalezeny tři hlavní signály odpovídající O – K α (0,525 keV), Ga – L α (1,095 keV) a Pb – M (2,345 keV) [66].

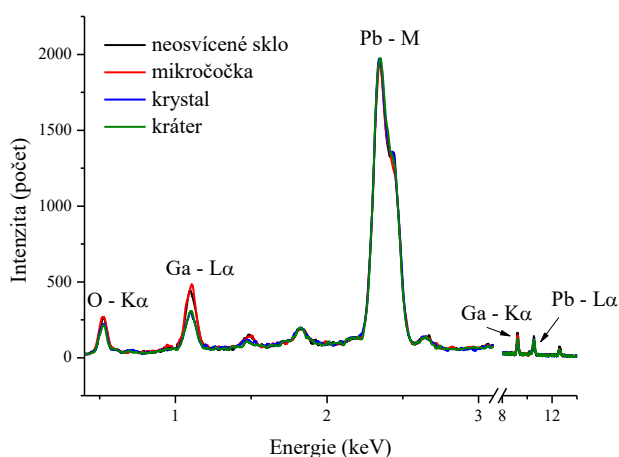
U krystalů vytvořených při expozici bylo dle EDX analýzy zjištěno snížení intenzity Ga – L α linie oproti neosvícenému sklu. Intenzita signálu se snížila ze 457 na ≈ 303 jednotek, což je snížení o téměř 34 rel. %. EDX analýza tedy prokázala nárůst intenzity Pb v místě krystalu, ale vzhledem k tomu, že získává informace v celé penetrační hloubce elektronů, je výsledná intenzita signálu kombinací složení krystalů a skelné fáze nacházející se pod krystaly.

Složení neosvícené skelné fáze bylo určeno jako $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$. Z toho důvodu je předpokládáno, že při expozici docházelo především k tvorbě krystalů PbO, které zvyšují intenzitu signálu Pb – M a tím snižují intenzitu signálu Ga – L α , viz Obr. 35. Pokud by docházelo k tvorbě krystalů $\text{Pb}_9\text{Ga}_8\text{O}_{21}$ (další potvrzené krystalické fáze na XRD o intenzitě cca 20 % všech krystalů), jejichž složení odpovídá $69,2\text{PbO}-30,8\text{Ga}_2\text{O}_3$, pak by se musel oproti původnímu sklu zvyšovat obsah přítomného Ga a tím i intenzita linie Ga – L α . Získané výsledky z EDX analýzy jsou tedy v souladu s informacemi získanými pomocí XRD.

V případě kráterů bylo zjištěno, že intenzita signálu odpovídající Ga – L α se oproti neosvícenému sklu snižuje. Jedná se o změnu signálu z původních 457 na 304 jednotek, což

je stejné snížení jako v případě krystalické fáze. Při tvorbě kráterů dochází zřejmě k ohřátí materiálu až nad teplotu tání a na dně kráterů dochází vlivem prudkého ochlazení malého objemu materiálu po skončení expozice k tvorbě skelné fáze, která má složení odpovídající eutektiku s obsahem $\text{Ga}_2\text{O}_3 \approx 19$ mol. %, protože při složení eutektika dochází k tvorbě skelné fáze nejsnadněji [19].

Při vytváření mikro-čoček bylo na základě zkušeností z chalcogenidových skel předpokládáno, že k jejich vzniku dochází pouze vlivem expanze materiálu a nemění se chemické složení. Toto bylo potvrzeno na základě EDX spekter, neboť se chemické složení mikro-čoček a neosvětleného skla mění pouze v rámci experimentální chyby (Obr. 35).



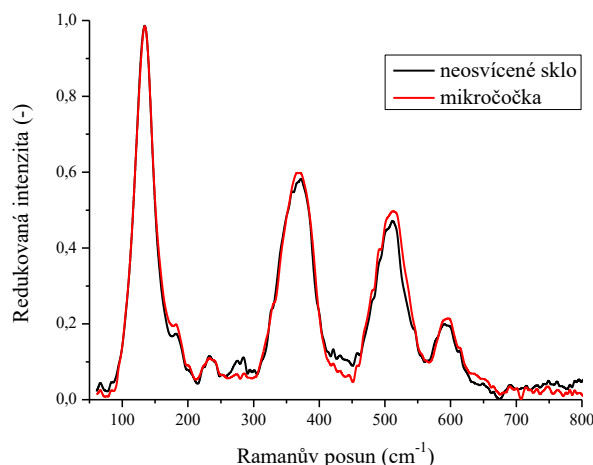
Obrázek 35 EDX analýza vznikajících útvarů (mikro-čočka, krátery, krystal) při expozici skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$; spektra normalizovaná na intenzitu signálu odpovídající Pb v neosvíceném skle

4.2.5 Ramanova spektroskopie mikro-čoček

Pro zjištění struktury vytvářených mikro-čoček a porovnání se strukturou neexponovaného povrchu skla byla provedena Ramanova spektroskopie. Na Obr. 36 jsou redukováná Ramanova spektra mikro-čočky a neexponovaného povrchu, na kterých lze sledovat přítomnost celkem 4 pásů s maximem na 135 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 510 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Pomocí literatury byly přítomné pásy přiřazeny vibračním odpovídajících skupin. Nejintenzivnější pás s vlnočtem 135 cm^{-1} a přítomným ramínkem na 182 cm^{-1} je způsoben valenčními vibracemi vazby Pb-O v přítomných asymetrických trigonálních $[\text{PbO}_{3/2}]$ a tetragonálních pyramidách $[\text{PbO}_{4/2}]$. Pás přítomný při 380 cm^{-1} je přiřazen vibračním Ga-O-Pb. Zbývající dva pásy při 510 a 600 cm^{-1} jsou spojeny s vibracemi mezi Ga a O. Pás při 510 cm^{-1} odpovídá deformační vibraci vazby Ga-O-Ga mezi dvěma tetraedry $[\text{GaO}_4]$ a pás vzniklý při 600 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím mezi Ga a nemůstkovým O v tetraedru $[\text{GaO}_{4/2}]$ [67]. V obou případech (mikro-čočka, neosvícený povrch) jsou všechny přítomné

pásky v rámci experimentální chyby stejně intenzivní se stejnou pološířkou. V redukovaném Ramanově spektru mikro-čocky nebyly pozorovány výrazné změny oproti spektru neosvíceného povrchu, na základě čehož byla potvrzena stejná struktura mikro-čockek i neosvíceného povrchu.



Obrázek 36 Ukázka redukovaných Ramanových spekter mikro-čocky a neosvíceného povrchu

4.2.6 Určení mechanických vlastností mikro-čockek

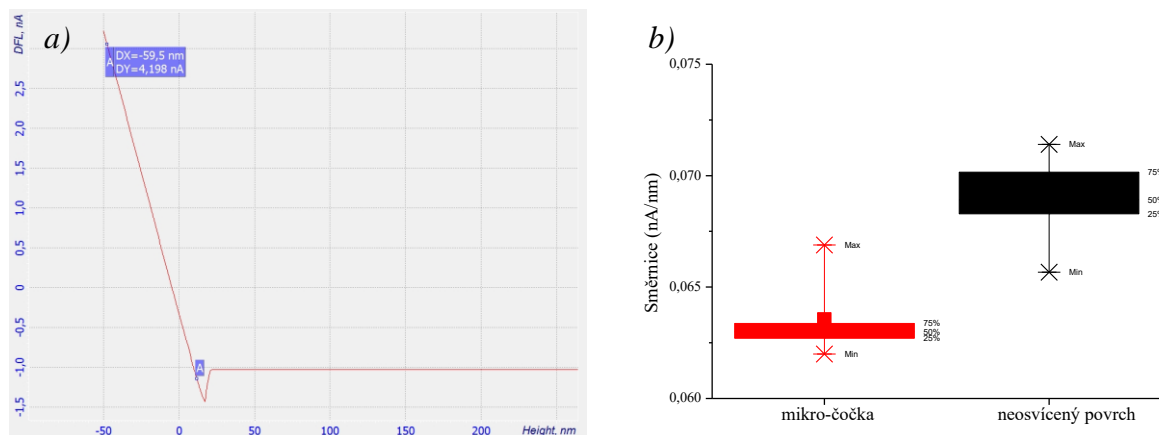
Pokud při vzniku mikro-čockek fotoexpanzí nedochází ke změně chemického složení, jak bylo prokázáno na základě EDX analýzy (Kap. 4.2.4), a nemění se struktura materiálu (viz Ramanova spektroskopie, Kap. 4.2.5), pak je mechanismus vzniku mikro-čockek založen na měknutí materiálu vlivem ohřevu a současné expanzí, kdy po ukončení působení záření dochází k rychlému ochlazení pod T_g a tím „zamrznutí“ expandovaného materiálu a zachování tvaru vzniklých mikro-čockek. U takto způsobené fotoexpanzí lze očekávat snížení hustoty expandovaného materiálu spojené s poklesem tuhosti [47]. Pro potvrzení změny tuhosti mikro-čockek v porovnání s neosvíceným povrchem skla bylo provedeno měření AFM v režimu silové spektroskopie, která je založena na sledování repulzní síly hrotu na materiál v průběhu jeho zatlačování do materiálu. V repulzní části se působící síly popisují pomocí Hookova zákona:

$$f = -Kx, \quad (4-6)$$

kde f je působící síla, K je konstanta tuhosti systému nosník–materiál a x je relativní změna délky materiálu silou f [68].

Při měření silové spektroskopie tedy směrnice lineární části závislosti odpovídá tuhosti daného materiálu. V systému nosník – neosvícený povrch byla na 8 nezávislých měřeních na různých místech stanovena směrnice $\approx 0,069$ nA/nm s experimentální chybou $< 0,8$ %.

V případě měření na mikro-čočce je pozorována změna sklonu směrnice v porovnání s původním materiálem. Pokles relativní tuhosti materiálu byl 9 % (poměr průměrů směrnic na mikro-čočce ku neosvícenému povrchu), na základě čehož je potvrzen předpoklad, že při expanzi docházelo ke snížení tuhosti vznikajících mikro-čoček (Obr. 37b).



Obrázek 37 Silová spektroskopie (a) a statistické vyhodnocení získaných hodnot směrnic (b) pro mikro-čočku vytvořenou při expozici 5 s intenzitou $\approx 1400 \text{ W/cm}^2$ (ve statistickém grafu uvedeny jednotlivé kvantily a extrémní hodnoty)

4.2.7 Podstata vzniku útvarů

Z výše uvedených výsledků nepřímo vyplývá předpoklad, že podstatou vzniku útvarů (mikro-čočky, krátery či krystaly) na exponovaném povrchu skel je termický ohřev vzorku. Pro potvrzení bylo provedeno měření vzrůstu teploty exponovaného materiálu (sklo $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$) pomocí termočlánku umístěného pod vzorkem, který byl od vzorku izolován teflonem a obalený alobalem. Vytvořená izolace bránila ohřevu termočlánku působením záření, a proto získaná teplota udávala pouze informace o teplotě exponovaného materiálu. Zmíněný experiment byl proveden při použití intenzity $2,2 \text{ W/cm}^2$ nezaostřeným zářením s průměrem 5 mm po dobu 8 minut až do ustáleného stavu, kdy se již teplota vzorku téměř neměnila (Obr. 38). Maximální pozorovaná změna teploty vzorku při této expozici byla o $29,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

V prvním přiblížení lze změnu teploty na stejném materiálu při různých průměrech exponovaného místa vypočítat pomocí vztahu [69]:

$$\Delta T = \frac{I_{\text{ABS}}}{\kappa r}, \quad (4-7)$$

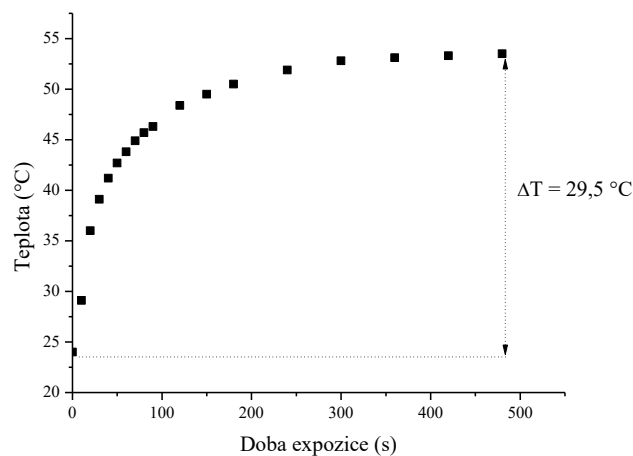
kde ΔT je změna teploty, I_{ABS} je intenzita absorbovaného záření, κ je tepelná vodivost a r je poloměr exponovaného místa. Tento vztah lze úpravou a vyjádřením I_{ABS} upravit na vztah [70]:

$$\Delta T = \frac{I(1 - e^{-\alpha d_p})S}{2\pi r \kappa}, \quad (4-8)$$

kde I je intenzita záření dopadající na vzorek, α je absorpční koeficient, d_p je penetrační hloubka záření a S je plocha exponovaného místa. Z poměru výše uvedeného vztahu pro poloměr 2,5 mm a poloměr 95 μm se známou hodnotou přehřátí materiálu nezaostřeným zářením při maximálním výkonu laseru $\Delta T = 29,5 \text{ }^\circ\text{C}$ s propustností čočky $\tau = 0,896$ byla vypočítána změna teploty materiálu při expozici zaostřeným zářením, která vyšla $\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$, což je dostatečná teplota pro tvorbu kráterů na tomto skle:

$$\Delta T^{190 \mu\text{m}} = \Delta T^{5 \text{ mm}} \cdot \frac{\tau^{190 \mu\text{m}} r^{5 \text{ mm}}}{\tau^{5 \text{ mm}} r^{190 \mu\text{m}}} = 29,5 \cdot \frac{0,896 \cdot 2500}{1 \cdot 95} \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4-9)$$

Na základě těchto získaných údajů je možno předpokládat, že se jedná o termický způsob vzniku výše zmíněných útvarů, kdy v případě ohřevu vzorku dochází k expanzi materiálu a tím tvorbě mikro-čoček. Pokud se při delší expozici vzorek zahřeje více až k teplotě krystalizace T_c , pak dochází na povrchu vzorku ke vzniku krystalické fáze, a v případě ohřevu vzorku na ještě vyšší teploty, až nad teplotu tání, vznikají krátery.



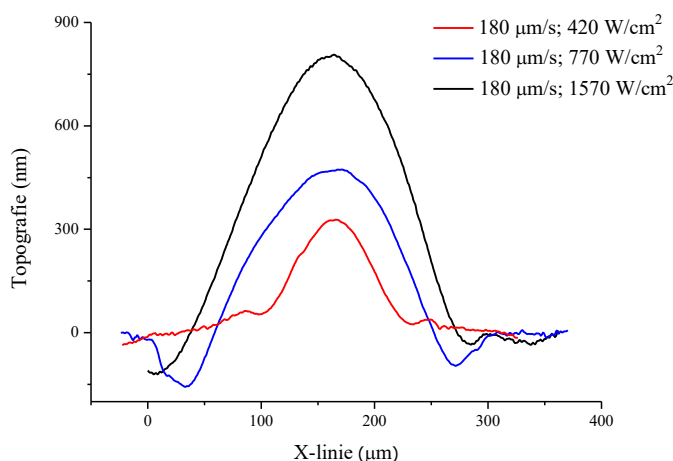
Obrázek 38 Změna teploty vzorku 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ při expozici nezaostřeným zářením měřená pomocí termočlánku

4.2.8 Tvorba mikro-linií

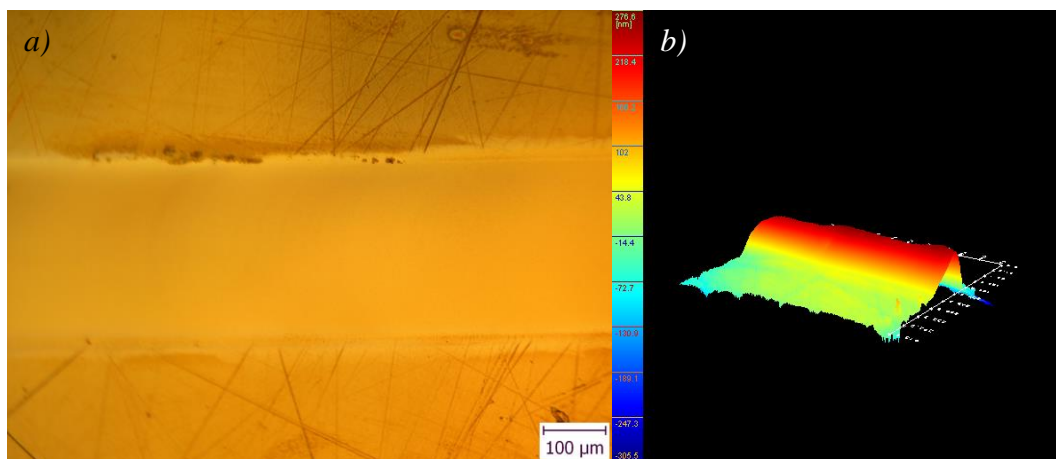
Na vzorcích skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ (temperované na teplotu 335 $^\circ\text{C}$) vyleštěných do hrubosti odpovídající vzorku C byla prováděna expozice zářením s $\lambda = 447 \text{ nm}$ s cílem vytvoření expandované mikro-linie o délce 3 mm. K pohybu vzorku při kontinuální expozici byl použit pohyblivý motorizovaný opto-mechanický translační stolek s rychlostí pohybu

závislou na vloženém napětí (viz Kap. 3.2.1.5), což umožnilo tvorbu mikro-linií při různé intenzitě záření a rychlosti pohybu.

Nejlépe se mikro-linie vytvořily při expozici intenzitami od ≈ 420 do $\approx 1570 \text{ W/cm}^2$ s rychlostí pohybu vzorku $\approx 180 \text{ }\mu\text{m/s}$. Výška vytvořených mikro-linií rostla s použitou intenzitou záření od ≈ 310 do 840 nm . Rovněž pološířka vzniklých mikro-linií se s rostoucí intenzitou zvětšovala ($\approx 75\text{--}145 \text{ }\mu\text{m}$). Na Obr. 40a je znázorněn snímek mikro-linie vytvořené v rozmezí výše uvedených podmínek bez přítomnosti prasklin či krystalické fáze. V případě použití jiných rychlostí pohybu vzorku než je $\approx 180 \text{ }\mu\text{m/s}$ však ve většině případů docházelo k praskání vzorku způsobenému nedostatečným odvodem tepla či zakrystalizování vytvořených mikro-linií přehřátím materiálu. Vzniklá krystalická fáze z důvodu vyšší hustoty způsobovala lokální „borcení“ mikro-linií a tím i výrazné fluktuace výšky.



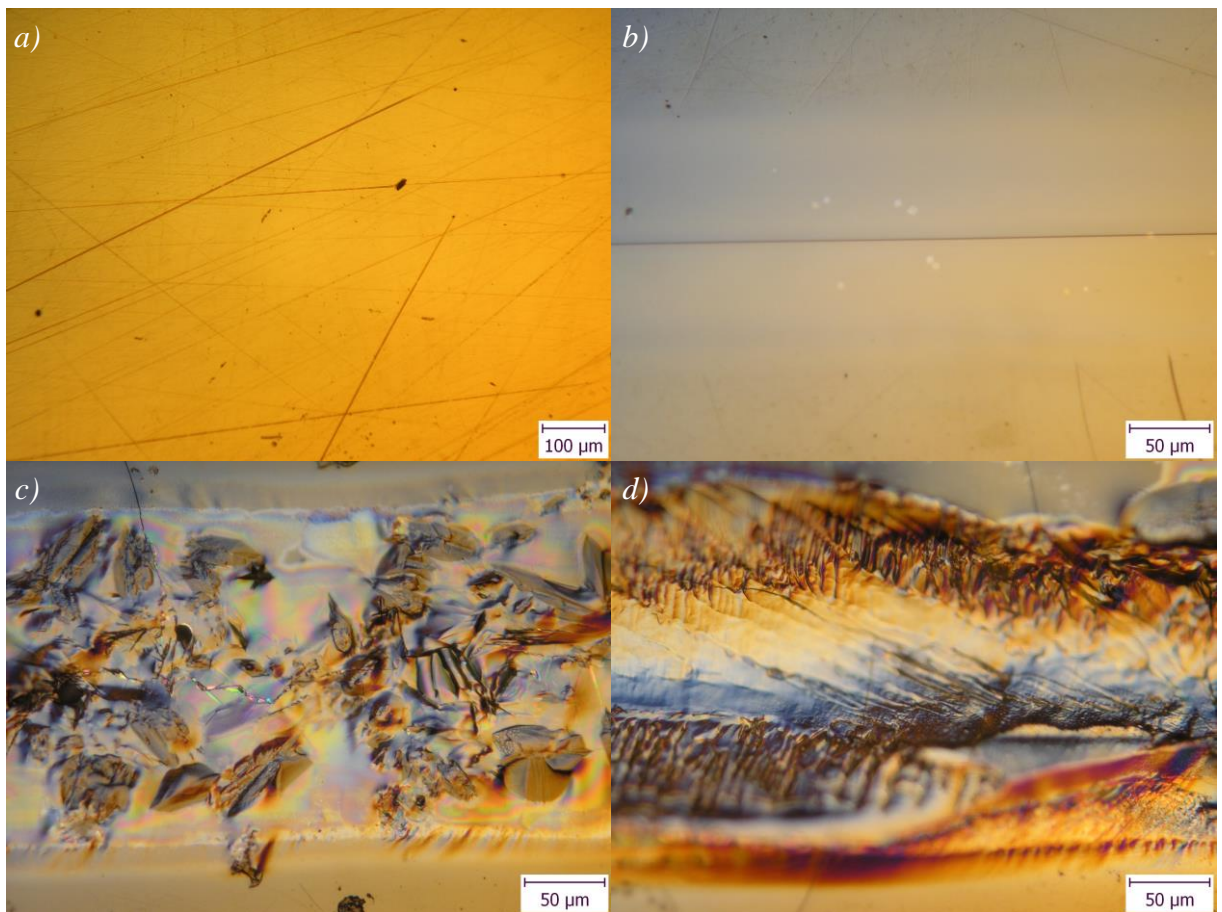
Obrázek 39 Topografie mikro-linií měřených v kolmém směru tvořených při rychlosti pohybu vzorku $\approx 180 \text{ }\mu\text{m/s}$ různými intenzitami



Obrázek 40 Mikro-linie vytvořená při pohybu vzorku rychlostí $\approx 180 \mu\text{m/s}$ intenzitou $\approx 770 \text{ W/cm}^2$ (a) a 3D profil mikro-linie vytvořené při pohybu vzorku rychlostí $\approx 180 \mu\text{m/s}$ intenzitou $\approx 420 \text{ W/cm}^2$ (b)

Při expozici vzorku nejmenší rychlostí $\approx 50 \mu\text{m/s}$ byla provedena expozice intenzitami v rozmezí od ≈ 220 do $\approx 610 \text{ W/cm}^2$ a při intenzitách $> 350 \text{ W/cm}^2$ docházelo k tvorbě mikro-linií. Při použití intenzity $\approx 360 \text{ W/cm}^2$ obsahovala vzniklá mikro-linie malý obsah krystalické fáze neovlivňující topografii. S použitím vyšších intenzit (≈ 540 a 610 W/cm^2) již byly vzniklé mikro-linie výrazně zakrystalizované a s rostoucí intenzitou záření se zároveň zvětšovala velikost přítomné krystalické fáze.

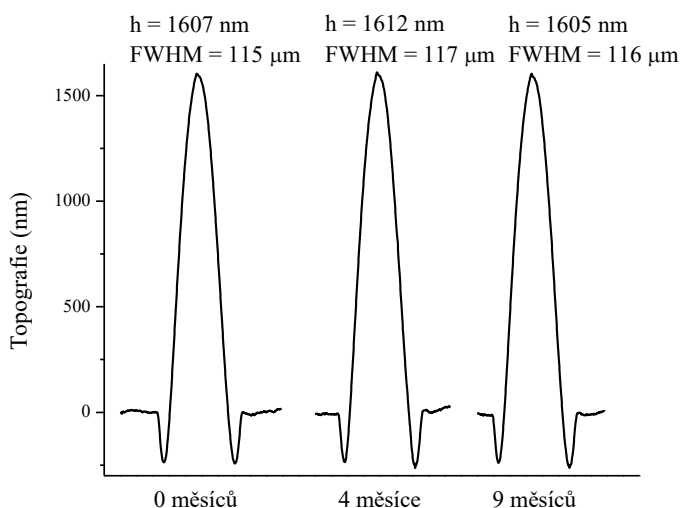
Všechny vytvořené mikro-linie mají potenciální použití ve formě planárních vlnovodů.



Obrázek 41 Snímky z optického mikroskopu: neosvícený povrch (a), prasklá mikro-linie vytvořená při rychlosti pohybu $\approx 50 \mu\text{m/s}$ intenzitou $\approx 360 \text{ W/cm}^2$ (b), částečně zakrystalizovaná mikro-linie vzniklá při rychlosti pohybu $\approx 50 \mu\text{m/s}$ intenzitou $\approx 540 \text{ W/cm}^2$ (c), zcela zakrystalizovaná mikro-linie vytvořená při rychlosti pohybu $\approx 50 \mu\text{m/s}$ intenzitou $\approx 610 \text{ W/cm}^2$ (d)

4.2.9 Určení stability mikro-čoček v čase

Určování stability mikro-čoček v čase bylo provedeno přeměřením výšky mikro-čoček v čase 4 a 9 měsíců po jejich vytvoření. Pro měření byla použita typická mikro-čočka bez přítomné krystalické fáze. Na Obr. 42 jsou uvedeny přeměřené profily této mikro-čočky, na kterých si lze všimnout, že výška mikro-čočky se nemění a zůstává v rámci experimentální chyby stejná $\approx 1610 \text{ nm}$. Zároveň se v rámci chyby stanovení nemění ani pološířka ($\approx 115 \mu\text{m}$). Na základě těchto výsledků lze říci, že připravené mikro-čočky jsou v čase stabilní, zachovávají si svůj tvar a nedochází k snižování jejich výšky či pološířky.



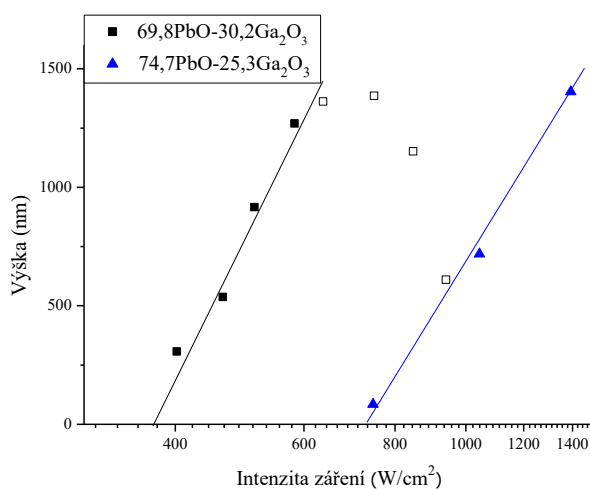
Obrázek 42 Ukázka stability mikro-čočky vytvořené při expozici 700 W/cm^2 na povrchu vzorku B expozicí 5 s v čase po dobu 9 měsíců

4.2.10 Porovnání tvorby mikro-čoček na skle $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ s ostatními připravenými skly systému $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$

Ostatní připravená skla $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $79,1\text{PbO}-20,9\text{Ga}_2\text{O}_3$ byla exponována modrým laserem s $\lambda = 447 \text{ nm}$ s cílem vytvořit na jejich povrchu mikro-čočky k porovnání s mikro-čočkami na skle $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$. Jako expoziční čas pro porovnání byl zvolen čas 0,5 s, při kterém vznikaly na povrchu vzorku C skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ mikro-čočky, u kterých výška rostla lineárně s intenzitou (Obr. 31).

V případě skla $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$ bylo při expozicích záření laseru zaostřeno na $\approx 225 \text{ μm}$ a použité intenzity se pohybovaly v intervalu od ≈ 270 do 940 W/cm^2 . Při expozicích intenzitami $> 400 \text{ W/cm}^2$ se na povrchu vzorku tvořily mikro-čočky. Od expoziční intenzity $\approx 640 \text{ W/cm}^2$ (označené \square) obdobně jako při expozici 5 s intenzitami $> 1400 \text{ W/cm}^2$ u skla $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ bylo pozorováno „vylévání“ a hodnota výšky mikro-čoček byla nižší, než by odpovídalo lineární části, a snižovala se s rostoucí intenzitou záření. Pro určení prahové hodnoty vzniku mikro-čoček byly zahrnuty pouze výšky mikro-čoček rostoucí lineárně s intenzitou (označené \blacksquare). Prahová intenzita nutná ke vzniku mikro-čoček při expozici 0,5 s vyšla u skla $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3 \approx 360 \text{ W/cm}^2$, což je v porovnání se sklem $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}} \approx 730 \text{ W/cm}^2$) poloviční hodnota. Obě skla mají rozdíl mezi T_c a T_g téměř stejný, a jsou tedy stejně stabilní. Nižší hodnota prahové intenzity u skla $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$ je zřejmě způsobena o 20 % vyšší penetrační hloubkou fotonů $\lambda = 447 \text{ nm}$ (viz Tab. 10), a tím i vyšší efektivní optickou penetrační hloubkou a menším odvodem tepla do vzduchu, a zároveň kombinací dalších doposud nepopsaných činitelů jako tepelná kapacita C_p a tepelná vodivost κ . Maximální pozorované hodnoty výšek

mikro-čoček se u obou skel liší (~ 1400 nm u skla 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ a ~ 1900 nm u skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃). Rozdíl v maximální výšce vytvořených mikro-čoček je způsoben rozdílnou hodnotou CTE, které je u skla 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ o 20 % vyšší.



Obrázek 43 Porovnání prahové hodnoty vzniku mikro-čoček na skle 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ s prahovou hodnotou vzniku mikro-čoček na skle 74,7PbO-25,3Ga₂O₃ pro expoziční čas 0,5 s; u skla 69,8PbO-30,2Ga₂O₃ zahrnutý do výpočtu prahové hodnoty vzniku mikro-čoček pouze hodnoty odpovídající lineárnímu trendu výšky mikro-čoček, označené ■; hodnoty označené □ nezahrnutý do výpočtu

Vzorek skla 79,1PbO-20,9Ga₂O₃ byl exponován laserem zaostřeným na průměr svazku $\approx 225 \mu\text{m}$ a vzorek byl exponován intenzitami v rozmezí ≈ 210 až 950 W/cm^2 . Při nižších intenzitách docházelo na povrchu vzorku k tvorbě krystalků a při vyšších intenzitách od $\approx 610 \text{ W/cm}^2$ se již tvořily krátery. Ke vzniku mikro-čoček na tomto skle nedochází zřejmě z důvodu, že sklo se složením pohybuje na okraji sklotvornosti systému PbO-Ga₂O₃ a má nižší $\Delta(T_c - T_g)$ oproti ostatním sklům ($51 \text{ }^\circ\text{C}$ oproti $96 \text{ }^\circ\text{C}$ pro sklo 74,7PbO-25,3Ga₂O₃). Z tohoto důvodu je sklo méně stabilní a snadněji dochází vlivem expozice ke vzniku krystalické fáze.

Tabulka 10 Hodnoty parametrů ovlivňujících tvorbu mikro-čoček u skel (teplota skelného přechodu T_g , rozdíl mezi teplotou krystalizace a teplotou skelného přechodu $\Delta(T_c - T_g)$, koeficient teplotní roztažnosti CTE, penetrační hloubka záření d_p , optická šířka zakázaného pásu E^{03}), prahová hodnota intenzity nutná pro vznik mikro-čoček $F_{th}^{mikro-čočka}$ a maximální pozorované hodnoty výšky mikro-čoček $H_{max}^{mikro-čočka}$

| | 69,8PbO-30,2Ga ₂ O ₃ | 74,7PbO-25,3Ga ₂ O ₃ | 79,1PbO-20,9Ga ₂ O ₃ |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| T_g (°C) | 408 | 402 | 384 |
| $\Delta(T_c - T_g)$ (°C) | 91 | 96 | 51 |
| CTE (ppm·K ⁻¹) | 8,0 | 10,1 | 9,8 |
| d_p (μm) | 384 | 318 | 100 |
| E^{03} (eV) | 3,190 | 3,100 | 3,027 |
| $H_{max}^{mikro-čočka}$ (nm) | 1400 | 1900 | – |
| $F_{th}^{mikro-čočka}$ (W/cm ²) pro 0,5 s | 360 | 730 | – |

5 Závěr

V této diplomové práci byly v binárním oxidovém skle systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ studovány fotoindukované jevy, zejména tvorba mikro-čoček použitelných jako pasivní optické elementy. Pro výzkum bylo zvoleno sklo o chemickém složení $74,7\text{PbO-}25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ nacházející se ve středu oblasti sklotvornosti, u kterého byla tvorba mikro-čoček porovnána s dalšími skly systému o složení $69,8\text{PbO-}30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $79,1\text{PbO-}20,9\text{Ga}_2\text{O}_3$. U všech připravených skel byly stanoveny základní makroskopické optické (E^{03} , d_p zdrojů záření ve sklech) a termické vlastnosti (T_g , T_d , T_c a CTE).

Při studiu fotoindukovaných jevů byly prováděny expozice nezaostřeným zářením o průměru 5 mm (UV záření a laser emitující fotony s $\lambda = 447$ nm). Při expozici nezaostřenými zdroji záření docházelo u zkoumaného skla v souladu s literaturou [20] k posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám, tedy k tzv. fototmavnutí, a byla ověřena reverzibilita děje. Vyvolaná změna byla větší v případě vlnové délky 447 nm ($\Delta E^{03} \approx 25$ meV), což bylo způsobeno vyšší penetrační hloubkou záření v porovnání s UV expozicí.

Dále byla v rámci diplomové práce sestavena aparatura pro expozice zářením zaostřeným přes vybranou čočku s nejlepší kombinací propustnosti a schopnosti zaostření (pro laser s $\lambda = 447$ nm), čímž bylo dosaženo maximální intenzity ≈ 1670 W/cm² s průměrem exponovaného místa cca 200 μm . Při expozici skla takto zaostřeným zářením bylo hlavním cílem vytvoření mikro-čoček. Tohoto cíle nebylo dosaženo, pokud vzorky nebyly vyleštěny do optické kvality (RMS = 2,8 nm), neboť pro hrubší vzorky docházelo ke krystalizaci již při intenzitách záření od ≈ 560 W/cm² při expozici 5 s. Požadované mikro-čočky bez nežádoucí krystalické fáze byly připraveny na nejhladším povrchu při expozičních časech od 0,1 až do 60 s. Vytvořené mikro-čočky byly charakterizovány pomocí digitální holografické mikroskopie (DHM) pro určení výšek a pološířek. Nejvyšší vytvořené mikro-čočky dosahovaly výšky ≈ 1900 nm s pološířkou ≈ 150 μm při použití expozice po dobu 5 s intenzitou ≈ 1400 W/cm². Ze závislosti výšek mikro-čoček na logaritmu intenzity záření byla určena prahová hodnota intenzity, při které se mikro-čočky začínají vytvářet. Prahové hodnoty intenzity vzniku mikro-čoček se pohybovaly v rozmezí od 660 do 1000 W/cm² (pro expozice 60 s a 0,1 s). Při expozici po dobu 5 s bylo pro intenzity > 1400 W/cm² pozorováno postupné snižování výšky mikro-čoček způsobené částečným „vytečením“ materiálu vlivem přehřátí exponované oblasti až nad dilatační teplotu měknutí.

Pro zjištění mechanismu vzniku byly vytvořené mikro-čočky charakterizovány pomocí EDX a Ramanovy spektroskopie. Pomocí EDX byla potvrzena nerozlišitelnost chemického složení v místě čočky a původního materiálu v rámci experimentální chyby. Z výsledků Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že rovněž struktura vytvářených mikro-čoček se oproti neexponovanému sklu neliší. Ke zjišťování změny mechanických vlastností vytvářených mikro-čoček byla použita mikroskopie atomárních sil (AFM) pracující v režimu silové spektroskopie. V porovnání s neexponovaným sklem se hodnota směrnice systému nosník–mikro-čočka vyjadřující tuhost materiálu snížila o 9 %. Při vzniku mikro-čoček tedy dochází k výraznému poklesu tuhosti. Na základě těchto výsledků bylo nepřímo prokázáno, že k tvorbě mikro-čoček dochází vlivem tepelné expanze ohřívaného materiálu a „zamrznutí“ materiálu při ukončení expozice.

Důležitou vlastností mikro-čoček pro praktické využití je jejich časová stabilita. Přeměření výšky a pološířky mikro-čoček po 4 a 9 měsících od doby expozice byla potvrzena časová stabilita.

Na skle o složení $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$ byly pomocí sestavené aparatury umožňující motorizovaný pohyb vzorku v průběhu expozice vytvářeny mikro-linie expandovaného materiálu. Byly připraveny mikro-linie bez přítomnosti krystalické fáze o délce 3 mm s výškou až 840 nm použitelné jako planární vlnovody.

V poslední části byla porovnána tvorba mikro-čoček s ostatními připravenými skly. U skla $79,1\text{PbO}-20,9\text{Ga}_2\text{O}_3$ mikro-čočky vůbec nevznikaly, ale vlivem expozice docházelo ke vzniku krystalické fáze. Důvodem bylo zřejmě složení, které se nachází na okraji sklotvornosti binárního systému $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$. Na skle $69,8\text{PbO}-30,2\text{Ga}_2\text{O}_3$ se podařilo připravit mikro-čočky s výškou srovnatelnou s mikro-čočkami připravenými na skle $74,7\text{PbO}-25,3\text{Ga}_2\text{O}_3$. Prahová hodnota intenzity vyvolávající vznik mikro-čoček byla ale v případě tohoto složení poloviční, což je spjato s vyšší penetrační hloubkou fotonů a tím i vyšší efektivní optickou penetrační hloubkou.

6 Seznam zkratek

| | |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $1/\Delta$ | Směrnice tzv. Urbachovy hrany |
| A | Absorpce prostředí (–) |
| AFM | Mikroskopie atomárních sil |
| α | Absorpční koeficient (cm^{-1}) |
| α_{eff}^{-1} | Efektivní optická penetrační hloubka (nm) |
| Cp | Tepelná kapacita |
| CTE | Koeficient teplotní roztažnosti ($\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$) |
| d | Tloušťka (cm) |
| d_p | Penetrační hloubka záření (μm) |
| D | Průměr vznikajícího útvaru (μm) |
| D_{spotu} | Průměr zaostřeného záření (μm) |
| DHM | Digitální holografická mikroskopie |
| DPSSL | Pevnolátkový diodou buzený laser |
| DTA | Diferenční termická analýza |
| $\Delta(h_{\text{max}}-h_{\text{min}})$ | Rozdíl maxima a minima topografického profilu (nm) |
| E^{03} | Extrapolovaná hodnota optické šířky zakázaného pásu odpovídající absorpčnímu koeficientu $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (eV) |
| E^{ph} | Energie fotonů (eV) |
| E_v, E_c | Mobilitní hrany valenčního pásu a vodivostního pásu |
| E_v', E_c' | Hranice lokalizovaných stavů patřící valenčnímu či vodivostnímu pásu |
| EDX | Energiově disperzní analýza |
| ε | Molární absorpční koeficient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
| f | Působící síla (mN) |
| F | Intenzita záření dopadající na vzorek (W/cm^2) |
| F_{max} | Maximální intenzita záření dopadající na vzorek (W/cm^2) |
| $F_{\text{th}}^{\text{kráter}}$ | Prahová hodnota intenzity pro tvorbu kráteru (W/cm^2) |
| $F_{\text{th}}^{\text{kryst.}}$ | Prahová hodnota intenzity pro tvorbu krystalické fáze (W/cm^2) |
| $F_{\text{th}}^{\text{mikro-čočka}}$ | Prahová hodnota intenzity pro vznik mikro-čoček (W/cm^2) |
| h | Planckova konstanta ($\text{J}\cdot\text{s}$) |
| H | Výška mikro-čoček (nm) |
| HMO | <i>Heavy Metal Oxide</i> |

| | |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| I_{ABS} | Intenzita absorbovaného záření (mW) |
| I_{max} | Maximální výkon laseru (mW) |
| I^{Red} | Redukovaná Ramanova intenzita (-) |
| κ | Tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) |
| L | Délka (nm) |
| L_0 | Počáteční délka (nm) |
| λ | Vlnová délka (nm) |
| n_0 | Index lomu pro nulovou energii fotonů (-) |
| $N(E)$ | Hustota stavů |
| ν | Frekvence záření (Hz) |
| PMMA | Polymethylmethakrylát |
| r | Poloměr exponovaného místa (μm) |
| R | Reflektivita (-) |
| RMS | Střední průměrná kvadratická odchylka výšky profilu od střední linie (nm) |
| S_a | Plošná hrubost (nm) |
| S_{spotu} | Plocha zaostřeného záření (μm^2) |
| T | Teplota ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_c | Teplota krystalizace ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_g | Teplota skelného přechodu ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_t | Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$) |
| TMA | Termomechanická analýza |
| τ | Transmitance (-) |
| τ_i | Vnitřní transmitance (-) |
| VB, CB | Valenční pás, Vodivostní pás |
| w | Teoretický průměr paprsku použitého záření (μm) |
| XRD | Rentgenová difrakční analýza |

7 Použitá literatura

1. VOLF, M. B. *Chemie skla*. Praha: SNTL, 1978. 470 s.
2. FRUMAR, M. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, 1992. 205 s. ISBN 80-85113-414.
3. KRATOCHVÍL, B., V. ŠVORČÍK a D. VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
4. BOYD, D. C. et al. *Glass. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. HOWE-GRANT, M. Hoboken: John Wiley & Sons, 2000, s. 565–626. ISBN 978-0-471-48494-3
5. VOLF, M. B. *Technická skla a jejich vlastnosti*. Praha: SNTL, 1987. 318 s.
6. YADAV, A. K. a P. SINGH. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*. 2015, roč. 5, č. 83, s. 67583–67609.
7. BACH, H. a N. NEUROTH. *The properties of optical glass*. Vyd. 2. New York: Springer, 1998. 410 s. ISBN 3540583572.
8. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Vyd. 2. Praha: SNTL, 1988. 516 s.
9. DUMBAUGH, W. H. a J. C. LAPP. Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, roč. 75, č. 9, s. 2315–2326. ISSN 0002-7820.
10. FERREIRA, M. R. F. S. *Nonlinear effects in optical fibers*. Washington, D.C.: Optical Society of America, 2011. 374 s. ISBN 0470464666.
11. LEŽAL, D. et al. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, roč. 284, č. 1, s. 288–295. ISSN 0022-3093.
12. SIEGEL, J. et al. Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold. *Applied Physics Letters*. 2005, roč. 86, č. 12, s. 121109 (1–4). ISSN 0003-6951.
13. SHELBY, J. E. Lead galliate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988, roč. 71, č. 5, s. C-254–C-256. ISSN 1551-2916.
14. KASSAB, L. R. P. et al. Semiconductor characteristics of Nd doped PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ films. *Brazilian Journal of Physics*. 2006, roč. 36, s. 451–454. ISSN 0103-9733.
15. KASZTELANIC, R. et al. Fabrication and characterization of microlenses made of tellurite and heavy metal oxide glass developed with hot embossing technology. *Optical and Quantum Electronics*. 2014, roč. 46, č. 4, s. 541–552. ISSN 0306-8919.
16. BARNEY, E. R. et al. Structural studies of lead aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, roč. 353, č. 18, s. 1741–1747. ISSN 0022-3093.
17. MIYAJI, F. et al. Neutron and X-ray diffraction studies of PbO-Ga₂O₃ and Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994, roč. 175, č. 2, s. 211–223. ISSN 0022-3093.
18. MIYAJI, F. et al. Coordination of Ga³⁺ ions in PbO-Ga₂O₃ glasses as determined by ⁷¹Ga NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992, roč. 139, s. 268–270. ISSN 0022-3093.
19. NEVŘIVA, M., E. POLLERT a K. FISCHER. Phase diagram of the binary system PbO-Ga₂O₃. *Materials Research Bulletin*. 1978, roč. 13, č. 5, s. 473–476. ISSN 0025-5408.
20. HEO, J. a C. Z. QUAN. Photo-Induced Effect in Heavy Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, roč. 93, č. 4, s. 913–914. ISSN 0002-7820.
21. FANDERLÍK, I. *Optické vlastnosti skel*. Praha: SNTL, 1979. 252 s.
22. MATOUŠEK, J. *Anorganické nekovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 1992. 160 s. ISBN 80-7080-160-3.

23. NEWPORT. Optical Materials. NEWPORT CORPORATION. [online]. [2018] [cit. 2018-3-22]. Dostupné z: <https://www.newport.com/n/optical-materials>.
24. ADAM, J. a X. ZHANG. *Chalcogenide glasses preparation, properties and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 714 s. ISBN 978-0-85709-345-5.
25. FRANK, H. *Fyzika a technika polovodičů*. Praha: SNTL, 1990. 283 s. ISBN 80-03-00401-2.
26. LEŽAL, D. a P. MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. 238 s.
27. FELTZ, A. *Amorphous inorganic materials and glasses*. New York: VCH, 1993. 446 s. ISBN 1560812125.
28. HU, J. Amorphous materials: Optical Properties. DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. *Photonic materials (PMAT)* [online]. [2018] [cit. 2018-3-28]. Dostupné z: <http://web.mit.edu/~hujuejun/www/MIT3071.shtml>.
29. TANAKA, K. a K. SHIMAKAWA. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 242 s. ISBN 9781441995100.
30. MUNZAR, M. a L. TICHÝ. Far-infrared spectra and bonding arrangement in Ge–As–S–Se glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000, roč. 61, č. 10, s. 1647–1652. ISSN 0022-3697.
31. MALÝ, P. *Optika*. Praha: Karolinum, 2008. 361 s. ISBN 978-80-246-1342-0.
32. PLCH, J. *Světelná technika v praxi*. Praha: IN-EL, 1999. 210 s. ISBN 80-86230-09-0.
33. LAPŠANSKÁ, H. *Laserové technologie v praxi*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. 42 s. ISBN 978-80-87240-65-6.
34. BAUMRUK, V., J. ŠTĚPÁNEK a H. ŠTĚPÁNKOVÁ. Einsteinovy koeficienty. Princip činnosti laseru. FYZIKÁLNÍ ÚSTAV UNIVERZITY KARLOVY. *Einsteinovo odvození Planckova zákona* [online]. [2018] [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Princip_cinnosti_laseru.pdf.
35. SILFVAST, W. T. Optical Sources: Lasers. PHOTONICS RESEARCH GROUP. [online]. [2018] [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: http://www.photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/.
36. KINCL, M. et al. On the photo-induced shift of the optical gap in amorphous Ge₆As₄₃S₃₅Se₁₆ film. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009, roč. 11, č. 4, s. 395–398. ISSN 1454-4164.
37. KOLOBOV, A. V. *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*. Cambridge: Wiley-VCH, 2003. 436 s. ISBN 3527403701.
38. TANAKA, K. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, roč. 137–138, s. 1–10. ISSN 0022-3093.
39. VATEVA, E. Giant photo- and thermo-induced effects in chalcogenides. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007, roč. 9, č. 10, s. 3108–3114. ISSN 1454-4164.
40. KOMATSU, T. Design and control of crystallization in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, roč. 428, s. 156–175. ISSN 0022-3093.
41. KOMATSU, T. a T. HONMA. Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013, roč. 1, č. 1, s. 9–16. ISSN 2187-0764.
42. INOUE, S. et al. Refractive index patterning of tellurite glass surfaces by ultra short pulse laser spot heating. *Journal of Materials Science*. 2002, roč. 37, č. 16, s. 3459–3465. ISSN 1573-4803.

43. WATANABE, Y. et al. Permanent refractive-index changes in GeO₂ glass slabs induced by irradiation with sub band gap light. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, roč. 239, č. 1, s. 104–107. ISSN 0022-3093.
44. JIA, H., G. CHEN a W. WANG. Refractive index and absorption spectra changes induced by UV irradiation in lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, roč. 347, č. 1, s. 220–223. ISSN 0022-3093.
45. RADA, M., S. RADA a E. CULEA. Structural properties of the tungsten–lead–borate glasses before and after laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, roč. 357, č. 10, s. 2024–2028. ISSN 0022-3093.
46. HE, T. a J. N. YAO. Photochromism in transition-metal oxides. *Research on Chemical Intermediates*. 2004, roč. 30, č. 4–5, s. 459–488. ISSN 0922-6168.
47. KNOTEK, P. a L. TICHY. On photo-expansion and microlens formation in (GeS₂)_{0.74}(Sb₂S₃)_{0.26} chalcogenide glass. *Materials Research Bulletin*. 2012, roč. 47, č. 12, s. 4246–4251. ISSN 0025-5408.
48. MENDES, A. C. et al. Photoexpansion and photobleaching effects in oxysulfide thin films of the GeS₂+Ga₂O₃ system. *Physica B: Condensed Matter*. 2011, roč. 406, č. 23, s. 4381–4386. ISSN 0921-4526.
49. HISAKUNI, H. a K. TANAKA. Optical Microfabrication of Chalcogenide Glasses. *Science*. 1995, roč. 270, č. 5238, s. 974–975. ISSN 0036-8075.
50. TANAKA, K. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses. *Comptes Rendus Chimie*. 2002, roč. 5, č. 11, s. 805–811. ISSN 1631-0748.
51. BEADIE, G. et al. Fabrication of microlenses in bulk chalcogenide glass. *Optics Communications*. 1998, roč. 152, č. 4–6, s. 215–220. ISSN 0030-4018.
52. HISAKUNI, H. a K. TANAKA. Giant Photoexpansion in As₂S₃ Glass. *Applied Physics Letters*. 1994, roč. 65, č. 23, s. 2925–2927. ISSN 0003-6951.
53. DE VICENTE, F. S., M. S. LI a Y. MESSADDEQ. Holographic recording in [Sb(PO₃)₃]_n-Sb₂O₃ glassy films by photoinduced volume and refraction index changes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, roč. 348, s. 245–249. ISSN 0022-3093.
54. SOHN, I.-B. et al. Formation of a plano-convex micro-lens array in fused silica glass by using a CO₂ laser-assisted reshaping technique. *Journal of the Korean Physical Society*. 2016, roč. 69, č. 3, s. 335–343. ISSN 1976-8524.
55. NAOYUKI, K., F. KOHEI a N. JUNJI. Surface Modification of Densified Silica Glass by CO Laser Irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006, roč. 45, č. 3R, s. 1725–1728. ISSN 1347-4065.
56. ANDREETA, M. R. B. et al. Bidimensional codes recorded on an oxide glass surface using a continuous wave CO₂ laser. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2011, roč. 21, č. 2, s. 025004 (1–6). ISSN 0960-1317.
57. BLANCO, M., D. NIETO a M. T. FLORES-ARIAS. Fabrication of a microlens array in BK7 through laser ablation and thermal treatment techniques. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015, roč. 605, č. 1, s. 012023 (1–7). ISSN 1742-6596.
58. DELGADO, T., D. NIETO a M. T. FLORES-ARIAS. Fabrication of microlens arrays on soda-lime glass using a laser direct-write technique and a thermal treatment assisted by a CO₂ laser. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015, roč. 73, s. 1–6. ISSN 0143-8166.
59. HARRISON ELECTROPOLISHING. Ra & RMS: Calculating Surface Roughness. HARRISON ELECTROPOLISHING L.P. [online]. [2018] [cit. 2018-1-3]. Dostupné z: <http://www.harrisonep.com/electropolishing-ra.html>.

60. KEYENCE. Area Roughness Parameters. KEYENCE. [online]. [2018] [cit. 2018-3-22]. Dostupné z: <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp>.
61. FRUMAROVÁ, B. et al. Synthesis and optical properties of the Ge-Sb-S: PrCl₃ glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, roč. 256, s. 266–270. ISSN 0022-3093.
62. ASM INTERNATIONAL. ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals. AMERICAN TECHNICAL PUBLISHERS LTD. [online]. [2018] [cit. 2018-3-22]. Dostupné z: <http://www.owlnet.rice.edu/~msci301/ThermalExpansion.pdf>.
63. HERTWIG, A. et al. Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 453–454, s. 527–530. ISSN 0040-6090.
64. BEN-YAKAR, A. a R. L. BYER. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*. 2004, roč. 96, č. 9, s. 5316–5323. ISSN 0021-8979.
65. CARLIE, N. Laser-Induced Damage Threshold Values and How They Impact You. PHOTONICS. [online]. [2017] [cit. 2018-3-28]. Dostupné z: <https://www.photonics.com/Webinar.aspx?WID=131>.
66. JEOL. Energy table for EDS analysis. JEOL. [online]. [1996] [cit. 2018-2-27]. Dostupné z: <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>.
67. MIYAJI, F. a S. SAKKA. Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, roč. 134, č. 1–2, s. 77–85. ISSN 0022-3093.
68. CAPPELLA, B. a G. DIETLER. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*. 1999, roč. 34, č. 1, s. 1–104. ISSN 0167-5729.
69. GANJOO, A., Y. IKEDA a K. SHIMAKAWA. In situ photoexpansion measurements of amorphous As₂S₃ films: Role of photocarriers. *Applied Physics Letters*. 1999, roč. 74, č. 15, s. 2119–2121. ISSN 0003-6951.
70. KNOTEK, P. et al. On the ultraviolet light induced oxidation of amorphous As₂S₃ film. *Thin Solid Films*. 2012, roč. 520, č. 16, s. 5472–5478. ISSN 0040-6090.