

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Andrea Šandová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Ablace objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ UV-pulzním laserem

Andrea Šandová

Bakalářská práce

2018

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Andrea Šandová**
Osobní číslo: **C15068**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Ablace objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ UV-pulzním laserem**
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 chalkogenidových sklech systému Ge-Se.
2. Vytvořte ve skle $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ pomocí UV-pulzního laseru krátery s různou intenzitou záření a různým počtem pulzů.
3. Vzniklé krátery charakterizujte z hlediska topologie a popište vliv jednotlivých parametrů ablace.
4. Porovnejte výsledky ablace skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ s výsledky stechiometrického GeSe_2 .

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Knotek, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Petr Kutálek, Ph.D.

Společná laboratoř chemie pevných látek

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na mojí 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 12. 5. 2018

Andrea Šandová

Poděkování:

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petrovi Knotkovi, Ph.D., za vedení, zájem, rady a čas, který mi věnoval při řešení dané problematiky. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petrovi Kutálkovi, Ph.D. za věcné připomínky k mé práci a trpělivost při neustálých návštěvách jeho kanceláře, doc. Ing. Miloslavou Pouzarovi, Ph.D. za umožnění měření na ablačním systému, Ing. Milanovi Vlčkovi, CSc. za pomoc při měření SEM a EDX a Ing. Lucii Hudecové za pomoc při práci v laboratoři.

Mé poděkování patří též mé rodině a blízkým přátelům za pomoc a podporu během studia.

ANOTACE

Bakalářská práce je zaměřena na ablací Se nadstechiomterického objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ UV-pulzním nanosekundovým laserem o vlnové délce 213 nm. Topografie vytvořených kráterů byla analyzována pomocí digitálního holografického mikroskopu (DHM). Při ablací paprskem s průměrem 25 μm dosahovaly nejhlubší vytvořené krátery hloubky 4,5 μm . Vyhodnocením dat z DHM (hloubky, průměru, FWHM, plochy řezu a objemu jednotlivých kráterů) byly získány informace o prahové intenzitě ablace (LIAT), efektivní penetrační hloubce α_{eff}^{-1} a účinnosti ablace, které byly porovnány s hodnotami systému GeSe_2 . Se nadstechiomterické sklo $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ vykazovalo nižší hodnoty prahové intenzity ablace i efektivní penetrační hloubky, což je spojeno s nano-fázovou separací tohoto skla v porovnání s kontinuem stechiometrického GeSe_2 . Pomocí EDX byla prokázána změna chemického složení uprostřed a na okraji kráteru vzhledem k neablovanému povrchu skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ kvůli odstranění těžavější složky (Se). K popisu základních strukturních jednotek neablovaného skla a jejich změn po ablací byla použita Ramanova spektroskopie. V rámci práce byl ověřen vliv chemického složení na ablací chalkogenidových skel systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$.

KLÍČOVÁ SLOVA: laserová ablace, chalkogenidové sklo, sklo $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, kráter, topografie

TITLE

Ablation of the bulk glass $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ by the UV-pulsed laser

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the ablation of the non-stoichiometric bulk glass $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ by the UV-pulsed nanosecond laser with a wavelength of 213 nm. Topography of created craters was analyzed by digital holographic microscopy (DHM). The craters created by 25 μm laser beam were maximally 4,5 μm deep. Evaluated data from DHM (depth, diameter, FWHM, area of profile and volume of craters) provided information about laser induced ablation threshold (LIAT), effective penetration depth α_{eff}^{-1} and efficiency of ablation. The system $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ was compared to system GeSe_2 . The selenium over-stoichiometric $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ glass indicated lower values of LIAT and α_{eff}^{-1} than stoichiometric glass GeSe_2 . It was caused by nano-phase separation in this glass. There was proved the removal of over-stoichiometric and easily volatile selenium by EDX analysis. Information about changes by means Raman spectroscopy of structural units at ablation surface with regard to nonablation surface was obtained. In this thesis the effect of chemical composition on the ablation of chalcogenide glass system $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ was verified.

KEYWORDS: laser ablation, chalcogenide glass, glass $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, crater, topography

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1.1 Sklo.....	12
1.2 Chalkogenidová skla	13
1.2.1 Skla systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$	14
1.3 Optické vlastnosti skel.....	15
1.3.1 Odrazivost (reflektivita)	16
1.3.2 Absorpce.....	16
1.3.3 Propustnost (transmise)	17
1.4 Elektromagnetické záření	18
1.4.1 Laser	19
1.5 Fotoindukované jevy v chalkogenidových sklech	20
1.5.1 Důsledky interakce laser – materiál.....	21
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
2.1 Syntéza objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	24
2.1.1 Broušení a leštění objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	24
2.2 Laserový ablační systém.....	24
2.3 Techniky používané při charakterizaci materiálu	25
2.3.1 Optická mikroskopie	25
2.3.2 Digitální holografická mikroskopie – DHM	26
2.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie SEM a EDX analýza	26
2.3.4 Ramanova spektroskopie.....	26
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	27
3.1 Vyhodnocení dat z DHM.....	27
3.1.1 Závislost topografie kráterů na intenzitě pulzů laseru	30
3.1.2 Závislost topografie kráteru na počtu pulzů	32
3.1.3 Závislost topografie na průměru spotu laserového svazku.....	34
3.2 Zobrazení kráterů a změna chemického složení	36
3.3 Studium struktury pomocí Ramanovy spektroskopie	38
4 ZÁVĚR.....	40
5 POUŽITÁ LITERATURA	42

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	Absorpce
c	Rychlost šíření světla ve vakuu
c_p	Tepelná kapacita
D	Termální difuzivita
d	Průměr laserového svazku
DHM	Digitální holografická mikroskopie
d_p^{213n}	Penetrační hloubka záření o vlnové délce 213 nm
E	Energie
EDX	Energiově disperzní mikroanalýza
E_g	Energie zakázaného pásu
E_g^{opt}	Optická šířka zakázaného pásu
f	Frekvence
F	Tok laseru
F_0^{av}	Průměrný tok laseru
F_{th}	Prahová hodnota toku laseru pro ablaci
$FWHM$	Pološířka (<i>full width at a half maximum</i>)
h	Hloubka
HAZ	Oblast zasažená teplem (<i>heat effected zone</i>)
I	Intenzita
I_0	Intenzita původního záření dopadajícího na povrch skla
I_A	Intenzita absorbovaného záření
$IČ$	Infračervené záření
I_D	Intenzita rozptýleného záření
I_R	Intenzita odraženého záření
I_T	Intenzita záření vystupujícího z materiálu
k'	Index pohlcení
KAH	Krátkovlnná absorpční hrana
$LIAT$	Prahová hodnota toku laseru, při jejímž překročení dochází k ablaci (<i>laser induced ablation treshold</i>)
l_T	Termální difúzní délka
n	Index lomu
N	Počet pulzů

p	Tlak
S	Plocha
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
UV	Ultrafialové záření
V	Objem
Vis	Záření z viditelné části spektra
x	Tloušťka materiálu
α	Absorpční koeficient
α_{eff}^{-1}	Efektivní penetrační hloubka
ζ	Geometrická konstanta
κ	Tepelná vodivost
λ	Vlnová délka
ρ	Hustota
ϱ	Činitel odrazu (reflektivita)
σ	Směrodatná odchylka
τ	Doba trvání pulzu

ÚVOD

Laserová ablace je moderní proces, kdy laserový paprsek zaostřený do určitého místa na povrch materiálu způsobí odstranění jeho svrchních vrstev vlivem absorbování jeho energie, přehřátí, excitace elektronů a tvorby plazmatu. Laserové ablace díky svým výhodám, mezi které patří především vysoká rychlost, přesnost, účinnost, hospodárnost a šetrnost procesu k životnímu prostředí, našla uplatnění hlavně v elektronickém a polovodičovém průmyslu a jako součást analytických metod pevných materiálů. Ablovat lze nejrůznější materiály, jako kovy, keramiku, plasty nebo skla. [1]

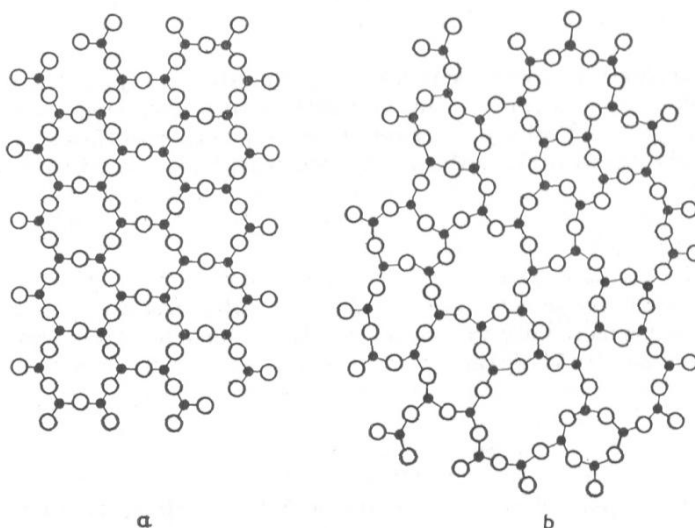
Chalkogenidová skla jsou amorfní materiály, jejichž základními výhodami je vysoká propustnost v infračervené oblasti spektra, vysoký index lomu či výrazné foto-indukované změny. Chalkogenidová skla se používají především jako optické prvky (vlnovody, difrakční mřížky, čočky,...) v infračervené oblasti nebo jako substrát umožňující ukládání dat na základě změny amorfní ↔ krystalické formy pomocí světelného zápisu. [2]

V současné době existují výzkumné práce na téma laserové ablace stechiometrických chalkogenidových skel, proto je předmětem této bakalářské práce ablace nestechiometrického objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, které je charakteristické nano-fázovou separací bránící rozvodu tepla. Získané výsledky byly následně porovnány s výsledky ablace stechiometrického objemového skla GeSe_2 . [3] Pozorované odchylky v hodnotách charakterizující proces ablace systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ budou diskutovány na základě vlivu chemického složení, odlišné penetrační hloubky záření do těchto materiálů, odlišných termických vlastností a nano-fázové separace vyvolané nadstechiometrií Se.

1 TEORETICKÁ ČÁST

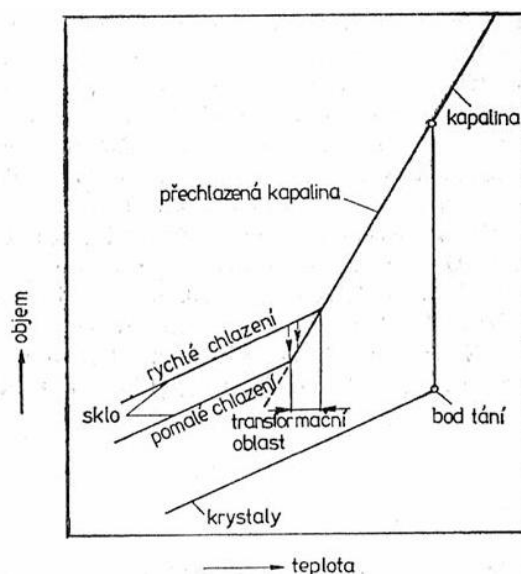
1.1 Sklo

Sklo je definováno jako amorfní pevná látka, která vznikla zchlazením taveniny bez krystalizace. Základní stavební jednotky krystalického i amorfního materiálu jsou stejné, v případě SiO_2 to jsou tetraedry $[\text{SiO}_4/2]$. V případě krystalického SiO_2 vytváří tetraedry pravidelnou krystalickou mřížku, kde tato pravidelnost je pozorovatelná na dlouhou i krátkou vzdálenost. U amorfního SiO_2 se vlivem poměrně rychlého ochlazení taveniny nestihne pravidelná krystalová mřížka vytvořit a pravidelné uspořádání je tak pozorovatelné pouze na krátkou vzdálenost, řádově se jedná o malé násobky délky elementární stavební jednotky. Struktura obou modifikací SiO_2 je znázorněna na Obr. 1:



Obr. 1: Znázornění struktury krystalického (a) a skelného SiO_2 (b) [4]

Další typickou vlastností pro skelné materiály je tzv. skelný přechod nebo-li skelná transformace. Pro většinu látek platí, že při ochlazení kapaliny na bod tání dochází ke skokovému zmenšení měrného objemu dané látky a tedy jejímu tuhnutí a krystalizaci. U kapalin, které jsou schopny tvorby skla, tato skoková změna objemu při dosažení teploty tání nenastává. Pod touto teplotou se látka chová jako přechlazená kapalina a její objem i nadále lineárně klesá. Tato transformace je dobře viditelná na diagramu závislosti měrného objemu na teplotě Obr. 2. K přechodu ze stavu tvárnivého do stavu mechanicky pevného dochází až po přechlazení, kdy viskozita dané přechlazené kapaliny dosahuje hodnot 10^{12} Pa·s. Tento přechod se na diagramu projeví jako viditelný zlom. Teplota přechodu ze stavu přechlazené kapaliny do stavu skelného se nazývá teplota skelného přechodu (transformační teplota) a označuje se T_g , její hodnota je závislá na rychlosti ochlazování. [4]



Obr. 2: Závislost měrného objemu na teplotě pro kapalinu, krystaly a sklo [4]

Sklo má řadu vlastností, které jej předurčují jako vhodný materiál pro další technologické využití. Jedná se především o vysokou chemickou odolnost, mechanickou pevnost, odolnost vůči náhlým teplotním změnám a optické vlastnosti. Nevýhodou skelných materiálů je jejich křehkost. [5]

Skelné materiály lze rozdělit do skupin podle různých kritérií. Nejčastěji se však používá rozdělení z hlediska složení. Tak můžeme skla rozdělit na skla organická a anorganická, kde skla anorganická můžeme dále rozdělit na oxidová a neoxidová.

Oxidová skla patří mezi nejrozšířenější skupinu skel. V těchto sklech musí být definován tzv. hlavní síťotvorný oxid, podle kterého rozdělujeme oxidová skla např. na: silikátová (SiO_2), fosfátová (P_2O_5) a borátová (B_2O_3). Oxidová skla tvoří většinu z celkové světové produkce skel, používají se pro výrobu tabulového okenního skla, zrcadel, brýlových skel či pro výrobu tvrzených skel do automobilů.

Mezi neoxidová skla řadíme skla halogenidová, kovová a chalkogenidová. Jedná se o skla, která ve své struktuře neobsahují kyslík. Jejich produkce není tak rozsáhlá, ale v technologické praxi jsou využívána především pro jejich unikátní vlastnosti. [6]

1.2 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou odvozena od prvků S, Se a Te, nejčastěji se jedná o kombinace těchto prvků s prvky ze 14. a 15. skupiny jako jsou např. Ge, As a Sb. Šířka oblasti sklotvornosti pak závisí na systému, navážce, rychlosti a způsobu chlazení. Všeobecně platí, že čím bude větší procentuální zastoupení prvků s vyšší relativní atomovou hmotností, tím bude oblast sklotvornosti menší. [7]

Z důvodu vývoje par o vysokých tlacích během tavení a náchylnosti taveniny k oxidaci a hydrolyze se syntéza provádí v evakuovaných křemenných ampulích přímo z prvků o vysoké čistotě v požadovaném poměru. Jednotlivé ampule jsou umístěné v elektrických odporových pecích, které jsou vyhřívány na teplotu vyšší, než je teplota tání nejvýše tajícího prvku, obvykle v rozmezí 500-1200 °C. Zchlazení taveniny pak probíhá buď spolu s chladnutím pece (nejmenší rychlost chladnutí pro dobře sklící systémy), na vzduchu nebo vhozením ampule do studené vody či solanky s ledem. [8, 9] Rychlost chlazení se volí v závislosti na složení taveniny, musí být však vyšší než rychlost nukleace a tvorby krystalů. Zároveň platí, že s rostoucí rychlostí chlazení se zvětšuje oblast sklotvornosti. [10]

Charakteristickým znakem pro tento typ skel je přítomnost ne vazebného elektronového páru na atomu chalkogenu, kde tento ne vazebný pár tvoří horní hranici valenčního pásu. Šířka energie zakázaného pásu E_g se pohybuje mezi 1-3 eV v závislosti na složení. Chalkogenidová skla proto bývají označována jako polovodiče s volným elektronovým párem. Velikost E_g se zvyšuje v řadě $Te \rightarrow Se \rightarrow S$. [11]

Chalkogenidová skla vykazují vysokou optickou nelinearitu, vysoký index lomu a snadno absorbují elektromagnetické záření, které je často provázáno různými fotoindukovanými jevy. Aplikačně důležitou vlastností je jejich vysoká propustnost v IČ oblasti, proto se tyto skla používají jako detektory záření v přístrojích pro noční vidění nebo pro výrobu IČ optických aktivních i pasivních elementů jako jsou např. mikročočková pole nebo vlnovody. Dále se z chalkogenidových skel vyrábí např. optická vlákna, vysokorychlostní spínače nebo substráty umožňující ukládání dat na základě světelného zápisu. [2, 7]

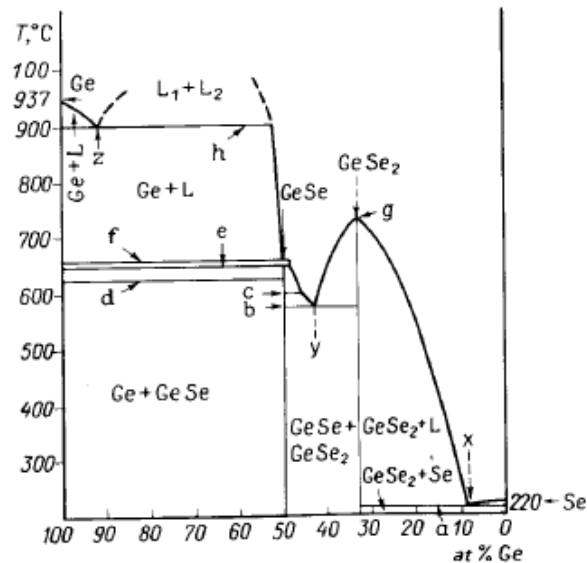
1.2.1 Skla systému Ge_xSe_{100-x}

Protože v chalkogenidových sklech jsou přítomny v prvním přiblížení pouze kovalentní vazby, lze jejich strukturu vysvětlit na základě tzv. Mjulerových strukturních jednotek. V těchto jednotkách si atomy zachovávají svoje koordinační číslo, proto ve stechiometrických sloučeninách typu $GeSe_2$ bude základní strukturní jednotkou tetraedr $[GeSe_{4/2}]$, protože všechny valenční elektrony Ge vytvoří vazbu se selenem. Atomy Se budou tvořit můstky mezi jednotlivými atomy Ge a budou na nich zůstávat ne vazebné elektronové páry.

V nestechiometrických systémech je situace složitější. V systémech obohacených o Ge nedochází k úplné saturaci valenčních elektronů germania selenem, a proto se ve struktuře těchto skel nachází kromě strukturní jednotky $[GeSe_{4/2}]$ také homo-vazby Ge-Ge. Naopak v systémech obohacených o Se, kde je nadbytek valenčních elektronů selenu, dochází navíc

k vytvoření vazeb Se-Se. V obou nestechiometrických případech vytváří homo-vazby jakési můstky, které spojují strukturní jednotky $[\text{GeSe}_{4/2}]$. [11]

Fázový diagram systému Ge-Se je znázorněn na Obr. 3, převzato z [8] a je na něm znázorněna složitost systému, který obsahuje dvě eutektika. Výraznější eutektikum odpovídá 58-62 at.% Se (hodnoty se od různých autorů liší) a jeho teplota tání je $\sim 580\text{ C}$. V oblasti eutektika je tendence k tvorbě skla největší. [8] Oblast sklotvornosti pro systém Ge-Se je v rozmezí 55-100 at.% Se. [11]



Obr. 3: Fázový diagram systému Ge-Se [8]

Se strukturou skla silně souvisí hodnoty hustoty. Hustota systému Ge-Se roste v rozmezí 5-20 at. % Ge od $4,325\text{ g/cm}^3$ do $4,372\text{ g/cm}^3$. Nejvyšší hustota odpovídá složení GeSe_4 , kde dochází k nejtěsnějšímu uspořádání mezi základními strukturními jednotkami $[\text{GeSe}_{4/2}]$ a selenovými řetízky. Další zvyšování obsahu Ge do 40 at. % vede ke snížení hustoty až na počáteční hodnotu $4,325\text{ g/cm}^3$.

Hodnoty mikrotvrdosti skla znatelně rostou od 10 at. % Ge. Se zvyšujícím se množstvím Ge totiž dochází ke zkracování selenových řetízků na úkor tvorby tetraedrů $[\text{GeSe}_{4/2}]$, čímž vznikne pevnější struktura skla. Hodnoty mikrotvrdosti pro skla o složení 10-40 at. % se pohybují v rozmezí $83\text{-}223\text{ kg/mm}^2$. Vznik pevnější struktury skla ovlivňuje i teplotu skelného přechodu T_g , která roste v rozmezí $60\text{-}386\text{ °C}$ pro skla o složení 4-33,3 at. % Ge. [8]

1.3 Optické vlastnosti skel

Po dopadu elektromagnetického záření na povrch skla dochází k několika jevům současně. Jedná se v prvním přiblížení především o absorpci, rozptyl, odrazení a transmisi

dopadajícího záření. Celkovou bilanci intenzity procházejícího záření I_T vzorkem lze vyjádřit vztahem:

$$I_T = I_0 - (I_R + I_A + I_D), \quad (1.3.1)$$

kde I_0 je intenzita záření dopadající na povrch skla, I_R je intenzita odraženého záření, I_A je intenzita absorbovaného záření a I_D odpovídá intenzitě rozptýleného záření. [11]

1.3.1 Odrazivost (reflektivita)

Dopadá-li monochromatické záření kolmo na povrch skla, lze velikost odraženého světla z obou rozhraní vypočítat na základě rozdílu indexu lomu obou prostředí:

$$\rho = \frac{(n - n')^2}{(n + n')^2} \quad (1.3.2)$$

kde ρ je činitel odrazu (reflektivita) na jednom povrchu, n je index lomu skla a n' je obvykle index lomu vzduchu ($n' = 1$). [12]

Index lomu je bezrozměrná veličina, která popisuje šíření světla v látkách a je definovaná jako poměr velikostí rychlostí šíření světla ve dvou optických prostředích. Pokud přechází paprsek z prostředí 1 do prostředí 2, kde index lomu $n_1 < n_2$ (paprsek přechází z opticky řidšího do opticky hustšího prostředí) dochází v materiálu k lomu ke kolmici. V opačném případě, kde $n_1 > n_2$, dochází k lomu od kolmice. [13] Index lomu patří mezi nejvýznamnější veličinu charakterizující optické vlastnosti skel. U chalkogenidových skel lze hodnotu indexu lomu měnit v intervalu 2-4 v závislosti na jeho složení. Obecně platí, že čím je větší zastoupení chalkogenu s vyšším atomovým číslem, tím větší bude i index lomu. [11]

Odraz je kromě chemického složení (rce (1.3.2)) též ovlivněn absorpčními vlastnostmi skla respektive jejich exponenciálním absorpčním koeficientem α . Ten lze vypočítat dle vztahu:

$$\alpha = \frac{4\pi k'}{\lambda} \quad (1.3.3)$$

kde k' je index pohlcení a λ je vlnová délka. Pro výpočet činitele odrazu pak často bývá používán zjednodušený vztah, kde exponenciální absorpční koeficient α je nahrazen právě indexem pohlcení k' . [12]

$$\rho = \frac{(n - 1)^2 + k'^2}{(n + 1)^2 + k'^2} \quad (1.3.4)$$

1.3.2 Absorpce

Záření, které dopadá na povrch skla, může být mimo jiné částečně absorbováno. Míra absorbovaného záření závisí na intenzitě do materiálu vstupujícího záření I_0 , které je

redukováno o reflexi, a vystupujícího záření I_T , respektive na tloušťce materiálu x a velikosti absorpčního koeficientu α , který je charakteristický pro daný materiál. [11]

$$A = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - e^{-\alpha x} \quad (1.3.5)$$

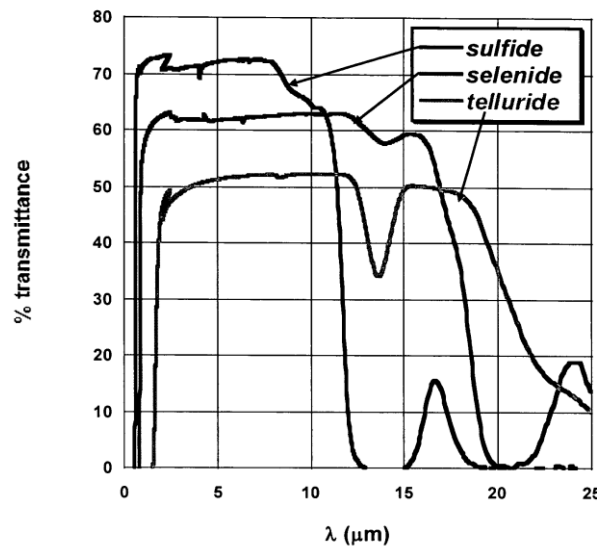
Procházející záření iniciuje v materiálu vynucené harmonické kmity elektronů nebo celých molekul. Tyto částice pak absorbují záření tím víc, čím více je frekvence dopadajícího záření bližší jejich vlastní frekvenci. Celková vnitřní energie molekuly je dána součtem energie rotační, vibrační, vlastní energie elektronů a dalšími energiemi, které mají energii velmi vzdálenou od energií běžně používaných fotonů. Po absorbování energie fotonů, která je kvantována, tak mohou probíhat elektronové přechody ze základního stavu do libovolného rotačního nebo vibračního excitovaného stavu, kde tyto přechody jsou méně energeticky náročné a k těmto přechodům stačí energie fotonů IČ záření. Energeticky náročnější jsou přechody mezi jednotlivými elektronovými stavy, k těmto přechodům je nutné záření o vyšší energii, tedy kratší vlnové délce (typicky UV a Vis záření). [12]

Rozlišujeme dva absorpční mechanismy: intrinsický a extrinsický. Intrinsická absorpce je charakteristická pro daný materiál resp. chemické složení skla a je způsobena vibrační a elektronovou strukturou. Intrinsická absorpce pak udává oblast propustnosti materiálu. Za extrinsickou absorpci jsou odpovědné odchylky od stechiometrického složení, defekty struktury nebo cizí atomy či molekuly v substrátu. [14]

1.3.3 Propustnost (transmise)

Oblast propustnosti chalkogenidových skel je ohraničena krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou propustnosti. Poloha krátkovlnné absorpční hrany zhruba odpovídá velikosti energie opticky zakázaného pásu E_g^{opt} téhož systému v krystalické formě. Dlouhovlnná absorpční hrana vzniká v důsledku mřížkové absorpce, která je způsobena vibracemi atomů nebo iontů v pevných látkách. [15]

Polohu krátkovlnné absorpční hrany (KAH) chalkogenidových skel lze měnit v závislosti na složení v rozmezí od 0,5-1 μm . Nejmenší hodnoty vlnové délky KAH vykazují sulfidická skla, nejvyšší naopak teluridová skla, viz Obr. 4. [11]



Obr. 4: Transmisní spektra pro jednotlivé typy chalkogenidových skel [16]

1.4 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření se skládá z vln magnetického a elektrického pole. Tyto vlny jsou vzájemně neoddělitelné, se stejnou fází a prostorem se šíří v rovinách navzájem kolmých. Elektromagnetické záření má vlnově-korpuskulární charakter, což znamená, že záření má jak vlastnosti vlny (odraz, lom, interference) tak vlastnosti kvantové (fotoelektrický jev). Záření se ve vakuu šíří rychlostí $c = 300\,000$ km/s. Pro závislost mezi frekvencí kmitání f , vlnovou délkou λ a rychlostí šíření platí vztah:

$$c = \lambda \cdot f \quad (1.4.1)$$

Částicí elektromagnetického záření je foton, jehož energie je spjata jak s vlnovou délkou, tak s vlnočtem dle vztahu:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.4.2)$$

kde E je energie fotonu a h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s). [17]

Pro výpočet energie fotonů v elektronvoltech pro danou vlnovou délku (v nm) se využívá vztahu:

$$E = \frac{1240}{\lambda} [eV] \quad (1.4.3)$$

Elektromagnetické záření se orientačně dělí na základě vlnové délky (resp. frekvence) do několika skupin:

Tab. 1: Druhy elektromagnetického záření [18]:

Typ záření	Vlnová délka λ [m]	Frekvence f [Hz]
Gama záření	$< 6 \cdot 10^{-12}$	$> 5 \cdot 10^{19}$
Rentgenové záření	$6 \cdot 10^{-12} - 8 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{16} - 5,9 \cdot 10^{19}$
UV záření	$8 \cdot 10^{-9} - 3,8 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{14} - 3,4 \cdot 10^{16}$
Vis záření	$3,8 \cdot 10^{-7} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{14} - 7,9 \cdot 10^{14}$
IČ záření	$7,6 \cdot 10^{-7} - 0,001$	$3 \cdot 10^{11} - 3,9 \cdot 10^{14}$
Mikrovlnné záření	0,001–0,3	$10^9 - 3 \cdot 10^{11}$
Rádiové vlny	$> 0,3$	$< 10^9$

1.4.1 Laser

V současné době se v laboratorní praxi pro výzkum fotoindukovaných jevů využívá laseru jako dostatečně intenzivního monochromatického zdroje.

V laboratoři běžně používaný laser je optický zdroj koherentního monochromatického záření, který využívá jevu stimulované emise elektromagnetického záření aktivních částic. Základními součástmi laserového systému jsou aktivní prostředí, čerpací zařízení a optický rezonátor.

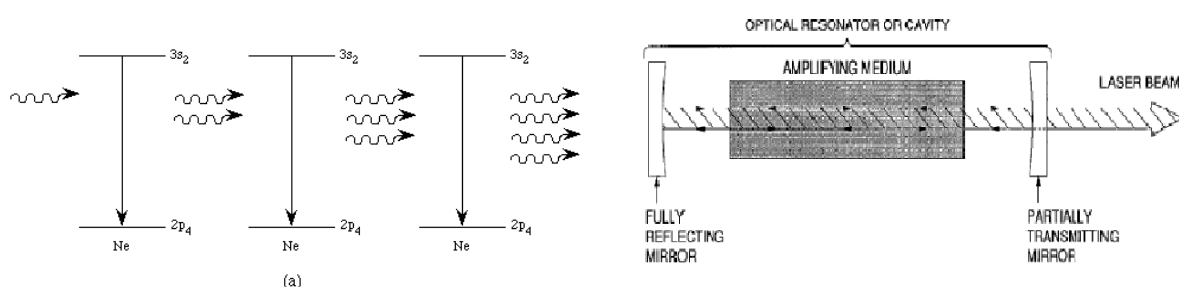
Aktivní prostředí je základem každého laseru, protože právě zde dochází ke stimulované emisi. Stimulovaná emise je jev, při kterém excitovaný elektron interaguje s fotonem o energii rovné rozdílu energetických hladin. Dopadající foton donutí excitovaný elektron přejít na základní energetickou hladinu, přičemž při deexcitaci dojde k uvolnění energie ve formě záření, které má stejnou vlnovou délku jako stimulující foton. Zároveň dopadající a emitované záření má stejný směr a stejnou fázi, dochází tedy ke skládání a zesílení paprsku, viz Obr. 5. Tím, že je laserový paprsek vysoce koherentní a málo rozbíhavý, lze ho dobře fokusovat do malého průměru a dosáhnout tak vysokých intenzit.

Aktivním prostředím mohou být pevné látky jako je sklo (Nd:sklo laser), krystaly (Er:YAG laser, Nd:YAG laser, Ti:safir a rubínový laser) nebo polovodiče (GaAs a GaN lasery). Dále může jako aktivní prostředí vystupovat plyn nebo směs plynů (He-Ne laser a CO₂-laser) či kapalina (lasery na bázi organických barviv jako je např. fluorescein nebo kumarin).

Čerpacím zařízením (zdrojem budící energie) mohou být elektrické výboje v plynu, chemické reakce nebo nejčastěji nekoherentní zdroje záření jako výbojky, zářivky či diody.

Čerpací zařízení dodává do aktivního prostředí energii a zajišťuje tak tzv. inverzní populaci. Inverzní populace je stav, ve kterém se více elektronů nachází na vyšších energetických hladinách než na hladině základní. Pokud by nebylo dosaženo stavu inverzní populace, byl by před stimulovanou emisí upřednostňován jev absorpce.

Aktivní prostředí je ohraničeno soustavou dvou či více zrcadel, kde alespoň jedno je částečně propustné. Tyto zrcadla odráží zpět do aktivního prostředí záření uvolněné stimulovanou emisí. Toto zpětně odražené záření, tak vyvolá v systému další stimulovanou emisi, čímž dochází k zesílení laserového záření. Když dosáhne laserový svazek dostatečné intenzity, opouští aktivní prostředí polopropustným zrcadlem. Zjednodušené schéma laseru je na Obr. 5. [19, 20]



Obr. 5: Princip stimulované emise (vlevo) [21], schéma optického rezonátoru (vpravo) [22]

Mezi nejpoužívanější pevnolátkové lasery patří Nd:YAG laser. Aktivní prostředí je tvořeno krystalem yttritohlinitého granátu, který je dopovaný Nd^{3+} ionty. Buzení probíhá nejčastěji bloky laserových diod. Nd:YAG lasery mohou pracovat jak v kontinuálním režimu s výkonem až 250 W, tak v pulzním režimu s okamžitým výkonem až do několika MW, v systému však musí být zařazen „Q-přepínač“. Primární vlnová délka Nd:YAG laseru je 1064 nm. Průchodem vystupujícího infračerveného paprsku přes nelineární optiku, lze však modulovat laserový svazek na jiné vlnové délky typicky 532 a 266 nm. [22] Nd:YAG lasery se využívají mj. k laserovému svařování, řezání a vrtání. [19]

1.5 Fotoindukované jevy v chalkogenidových sklech

Fotoindukované jevy se definují jako změny v materiálu, které vznikly v důsledku interakce s elektromagnetickým zářením. Energie elektromagnetického záření může v materiálu vyvolat změny elektronové a atomární struktury, což se projeví změnou fyzikálně-chemických vlastností (nejčastěji se jedná o změnu E_g^{opt} , indexu lomu a absorpčního koeficientu α) či složení exponovaného materiálu. Při použití záření o dostatečně vysoké intenzitě může docházet dokonce k tavení nebo ablaci.

Fotoindukované jevy v chalkogenidových sklech jsou mnohem výraznější než je tomu u jejich krystalických analogů či u oxidických skel, které mají ve své struktuře pevnější vazby

s ionty kyslíku. Vyšší pravděpodobnost vzniku strukturních defektů u amorfních chalkogenidů než u krystalických je zapříčiněna jejich větším volným objemem a tedy jejich nižší hustotou. Dále ke snadnějšímu vzniku fotoindukovaných jevů u chalkogenidů přispívá koordinační sféra chalkogenu, která je rovna dvěma, a volný elektronový pár na chalkogenu, který tvoří horní energetickou hranici valenčního pásu. Volný elektronový pár na atomu chalkogenu je za normálních podmínek nevazebný. Při interakci se zářením o dostatečné energii může docházet k jejich excitaci, vzniku strukturních poruch, především ke vzniku defektů s nábojem.

V objemových vzorcích a dobře temperovaných filmech jsou fotoindukované změny reverzibilní, v netemperovaných filmech mohou být díky původní přítomnosti homo-vazeb ireverzibilní. [9, 23]

Mezi nejvýznamnější fotoindukované jevy v chalkogenidových sklech patří:

- fototmavnutí a fotosvětlení – při těchto procesech dochází k posunu E_g^{opt} k delším/kratším vlnovým délkám, většinou se jedná o reverzibilní proces, který lze odstranit temperací při teplotě blízké teplotě skelného přechodu, [9]
- fotoindukované krystalizace – záření dodává do systému energii potřebnou k překonání energetické bariéry nukleace a růstu krystalů,
- fotoindukované tavení a ablace – absorbovaná energie fotonů je přeměněna na teplo, čímž může dojít k tavení či varu materiálu, při použití zdroje záření o vysoké intenzitě (např. pulzní laser) může docházet až k ablaci. [24]

1.5.1 Důsledky interakce laser – materiál

Při dopadu laserového svazku na povrch materiálu dochází částečně k odrazu tohoto záření, absorpci a transmisi (viz kapitola 1.3.1-3). Mechanismus absorpce laserového záření závisí na typu materiálu. Při absorpci tohoto záření v polovodičích, mezi které řadíme i chalkogenidová skla, dochází buď k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu nebo dochází k přeskokům elektronů v rámci jednoho pásu.

Pokud je rychlost laserem indukované excitace větší ve srovnání s termalizací, může docházet k rozrušení chemických vazeb v materiálu, což je běžně označováno jako fotochemický proces.

Naopak pokud je rychlost laserem indukované excitace menší ve srovnání s termalizací, tak dochází k přeměně veškeré absorbované energie na teplo. Takovéto jevy jsou označovány za fototermální a projevují se hlavně při použití laserů, které mají dobu pulsu $> ns$. [25]

Pro fototermální procesy je důležité umět modulovat tok tepla uvnitř materiálu. Tepelný tok v materiálu odvozený na základě Fourierovy rovnice závisí na hustotě ρ , tepelné kapacitě c_p a tepelné vodivosti κ materiálu. Zjednodušením této rovnice, lze získat vztah pro výpočet termální difúzní délky l_T , která charakterizuje vzdálenost, na které dochází ke změně teploty v čase. Pro difúzní délku tepla v materiálu v průběhu pulzu l_T platí:

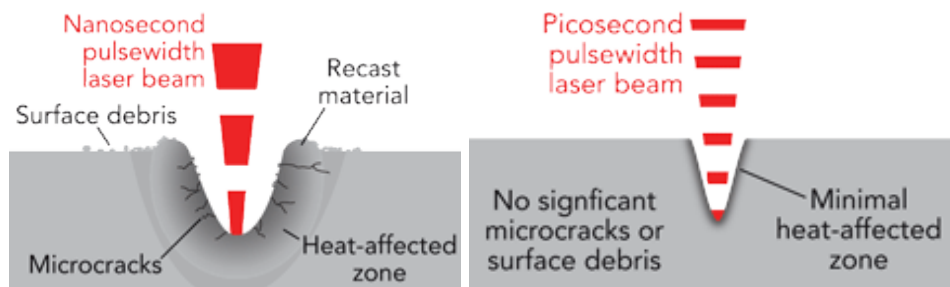
$$l_T \approx \zeta \sqrt{D\tau}, \text{ kde } D = \kappa / \rho c_p \quad (1.5.1)$$

kde ζ je geometrická konstanta, která je závislá na struktuře materiálu, D je termální difuzivita materiálu a τ je doba trvání pulzu.

Pokud však stejné místo vystavíme vyššímu počtu pulsů laseru, dochází ke zvýšení teploty materiálu i za vzdáleností l_T . Oblast, kde můžeme pozorovat změny vlastností materiálu vlivem šíření tepla, označujeme jako „*heat effected zone*“ (HAZ).

Mezi fototermální jevy řadíme: tepelně aktivované procesy, tavení povrchu a ablaci. Generované teplo v materiálu dále může způsobit difúzi dopantů (nečistot), sintrování pórovitých materiálů nebo reorganizaci krystalové struktury. K tavení povrchu dochází při použití laseru s tepelným tokem vyšším než je mez tání materiálu. Natavení povrchu materiálu je však dočasné.

Termín laserová ablace označuje proces, kdy je materiál ze substrátu odstraněn v důsledku přímé absorpce energie laseru. Odstraňování materiálu může probíhat na různých principech. Při nízkých tocích laseru se materiál eliminuje na základě fototermální sublimace a odpařování. U vícesložkových systémů, tak může docházet k obohacování exponovaného místa o látku, která je méně těkavá. Pokud však dojde k rychlému lokálnímu přehřátí, může nastat explozivní var (výbuch), který je doprovázen vyvržením pevných a kapalných fragmentů do bezprostředního okolí. Při použití laseru o vysokém toku dochází k přeměně odstraňovaného materiálu na plasmu, která může být kontaminována kapalnými a pevnými částicemi ablovaného materiálu. Při dopadu laserového záření na tento oblak, pak může dojít k částečnému rozptylu nebo absorpci dopadajícího záření. V případě použití laseru o vysokém toku je energie absorbovaného záření natolik vysoká, že dochází ke změně nebo rozrušování mřížky materiálu. O laserové ablaci se nejčastěji mluví v souvislosti s pulzními lasery, ale ablace je možné dosáhnout i za použití kontinuálních laserů o vysoké intenzitě. [25]



Obr. 6: Schéma interakce nanosekundového laseru (vlevo) a pikosekundového (vpravo) s povrchem materiálu [26]

Účinnost resp. množství odabrovaného materiálu závisí na absorpčním mechanismu, vlastnostech materiálu (mikrostruktura, morfologii, přítomnosti defektů) a na parametrech laseru. Jednotlivé parametry laseru ovlivňují ablaci následovně [1]:

- vlnová délka – čím bude menší penetrační hloubku zvolené vlnové délky laseru v materiálu, tím bude ablace rychlejší a účinnější, protože energie laseru bude absorbována v menším objemu,
- délka pulzu – obecně lze říci, že čím je laserový puls kratší, tím je ablace účinnější – vyšší účinnost se zkracující se dobou pulzu je způsobena faktem, že energie (teplo) dodané do materiálu nemá dostatek času k jeho disipaci (rozptýlení) do okolí a dochází tak k vyššímu lokálnímu přehřátí (Obr. 6),
- frekvence pulzů – ablace bude tím účinnější, čím bude frekvence vyšší, protože materiál nebude mít dostatek času na to, aby se ochladil,
- kvalita laserového paprsku – kvalita paprsku je dána jasností, homogenitou a schopností fokusace.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Syntéza objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

K syntéze objemového chalkogenidového skla byly použity prvky Ge a Se o vysoké čistotě 99,999 %.

Navážky obou prvků v požadované stechiometrii byly vloženy do křemenné ampule, která byla evakuována na zůstatkový tlak $p \sim 1 \cdot 10^{-3}$ Pa a následně zatavena. Ampule byla vložena do elektrické trubkové kývací pece, kde probíhala syntéza při 850 °C po dobu 12 hod. Po skončení tavicího procesu byla křemenná ampule se vzniklou taveninou prudce ochlazená ve vodě.

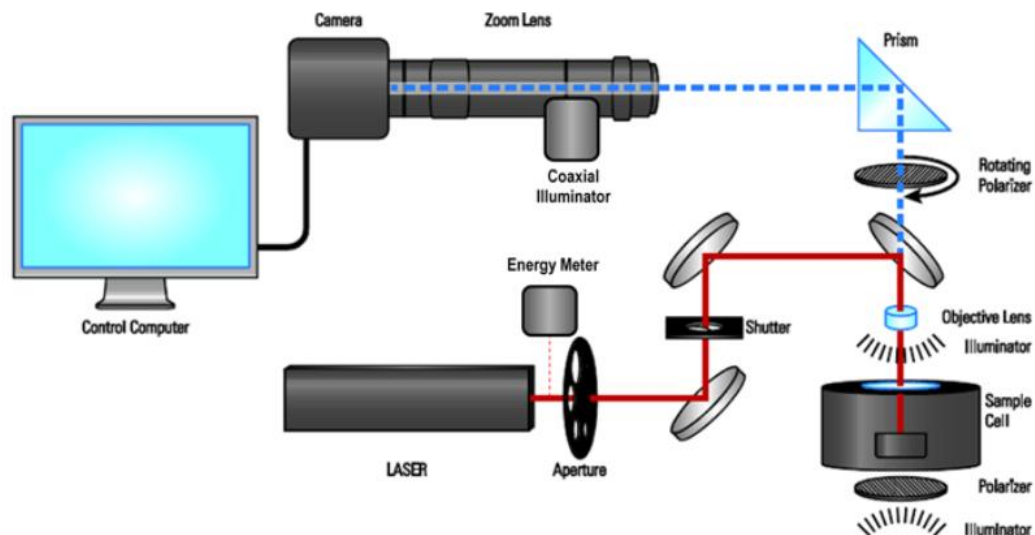
2.1.1 Broušení a leštění objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

Vzorek byl pomocí roztaveného včelího vosku uchycen do držáku. Tento držák byl vložen do objímky tak, aby došlo při broušení k zarovnání do roviny při co nejmenší ztrátě obrušovaného materiálu. Broušení bylo prováděno ručně pomocí brusné suspenze, která se skládala z prášku Al_2O_3 č. 800 s velikostí částic 6,5 μm a ethanolu. Zbytky brusné suspenze byly po ukončení procesu ze vzorku odstraněny ethanolem. Celý proces broušení byl ještě jednou opakován za použití jemnější brusné suspenze Al_2O_3 č. 1000 se zrnitostí 4,5 μm .

Leštění bylo prováděno na komerční leštičce pomocí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o zrnitosti 1 μm s malým množstvím ethylenglykolu, který usnadňuje leštění. Nakonec byly zbytky lešticí suspenze odstraněny ethanolem a včelí vosk byl ze vzorku odstraněn rozpuštěním v diethyletheru.

2.2 Laserový ablační systém

Laserová ablace byla prováděna na ablačním systému LSX-213 G2 (CETAC, USA). Součástí tohoto systému je pevnolátkový nanosekundový Nd:YAG UV-pulzní laser s „Q-přepínačem“, vlnovou délkou 213 nm a s dobou pulzu < 5 ns. Software DigiLaz™ G2 umožňuje na základě snímků z optické kamery zvolit vhodné místo pro expozici a nastavení parametrů expozice jako je průměr exponovaného spotu laserem v rozmezí 4-200 μm , intenzita pulzu (5-100 %), počet pulzů nebo frekvenci ablace v intervalu 1-20 Hz. Maximální uvolněná energie při 100% intenzitě je 4,5 mJ/pulz na spot s průměrem 200 μm . Laserový svazek má tzv. „flat top“ profil nebo-li plochý profil intenzity v řezu. Schéma používaného ablačního systému je na Obr. 7:



Obr. 7: Schéma ablačního systému LSX-213 G2 (CETAC, USA)[27]

Do objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ bylo vytvořeno celkem 5 sérií kráterů s různými parametry. V každé sérii byl měněn pouze jeden parametr. Při stejných experimentálních podmínkách byly vytvořeny vždy čtyři krátery pro zabezpečení reprodukovatelnosti. Ablace probíhala s frekvencí 1 Hz. Popis/specifikace nastavení laseru pro jednotlivé krátery v ablovaných sériích jsou uvedeny v Tab. 2:

Tab. 2: Ablované série pro objemové sklo $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

Číslo série	Intenzita laseru I [%]	Průměr spotu d [μm]	Počet pulzů N
1	100	25	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15
2	5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100	25	15
3	5	10, 50, 200	1
4	5	10, 50, 200	15
5	100	10, 25, 50, 100, 200	15

2.3 Techniky používané při charakterizaci materiálu

2.3.1 Optická mikroskopie

Vzhled vytvořených kráterů, jejich průměr a velikost „*heat effected zone*“ (HAZ) nebo-li oblast zasáhnuta teplem byla studována pomocí optického mikroskopu OLYMPUS BX 60. Krátery v objemovém skle byly pozorovány pod optickým mikroskopem pomocí polarizovaného světla v reflexním režimu při zvětšení 50-500x.

2.3.2 Digitální holografická mikroskopie – DHM

Topografie vzniklých kráterů byla studována pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM R1000 (Lynceé Tec). Měření probíhalo pomocí reflexe laseru o vlnové délce 785 nm a umožnilo získat 3D popis jednotlivých kráterů. Krátery vytvořené laserovým spotem o velikosti 200 μm byly sledovány objektivem se zvětšením 10x, všechny ostatní krátery byly sledovány objektivem se zvětšením 20x.

2.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie SEM a EDX analýza

K analýze textury ablovaného vzorku a jeho povrchu o vysokém rozlišení byl použit skenovací elektronový mikroskop (SEM) JOEL JSM-5500LV při urychlovacím napětí 20 kV. Tento mikroskop je vybaven rentgenovým energiově disperzním (EDX) mikroanalyzátozem IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10), který umožnil prvkovou analýzu povrchu vzorku.

2.3.4 Ramanova spektroskopie

K popisu základních strukturních jednotek byla použita Ramanova spektroskopie. Ramanova spektra byla získána pomocí Ramanova spektroskopu Dimension P2 (Lambda Solution, USA) s uspořádání mikro-Raman se zpětným rozptýlením. Během měření byl použit objektiv se zvětšením 60x s numerickou aperturou 0,75 a k excitaci laser o vlnové délce 532 nm. Doba načítání signálu byla pro jednotlivá měření 5 s pro každé z deseti opakování. Intenzita laseru byla během měření 2-12 mW. Získaná spektra byla redukována podle Gammon-Shukerova vzorce [28]:

$$I^{red}(f) = (f_L - f)^{-4} \cdot f(1 - \exp(\hbar f/kT)) I(f) \quad (2.3.1)$$

kde I^{red} je redukováná intenzita, f_L a f je frekvence excitačního a rozptýleného záření, T je teplota, k je Boltzmanova konstanta a $I(f)$ odpovídá změřené Ramanově intenzitě.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V předložené bakalářské práci jsme se zabývali charakterizací kráterů, které byly vytvořeny ablačním systémem obsahujícím nanosekundový UV-pulzní laser s vlnovou délkou 213 nm do objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Jako hlavní charakterizační metoda pro určení topografie kráterů byla použita digitální holografická mikroskopie (DHM). Dále byla pomocí optického mikroskopu a SEM analýzou určena velikost teplem zasáhnuté oblasti tzv. „*heat effected zone*“. Na základě dat z energiově disperzní analýzy (EDX) byly porovnávány změny chemického složení středu kráteru s chemickým složením neexponovaného povrchu a okrajem kráteru. Struktura objemového skla a strukturní změny při vzniku kráterů byly zkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie.

Cílem této práce bylo porovnat výsledky ablace nestechiometrického objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ s výsledky ablace stechiometrického skla GeSe_2 uvedených v diplomové práci Lucie Hudecové [3] a určit vliv chemického složení a nestechimetrie na výsledek ablace.

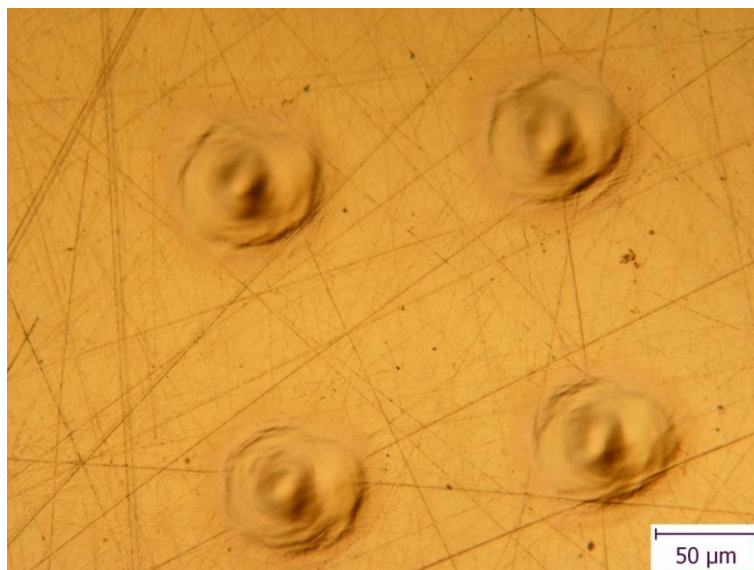
V Tab. 3 je uvedena základní charakteristika obou objemových skel jako je teplota skelného přechodu T_g , teplota tání T_m , hustota ρ , tepelná kapacita c_p a penetrační hloubka pro záření o vlnové délce 213 nm d_p^{213nm} :

Tab. 3: Vybrané vlastnosti objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a GeSe_2 [3, 8]:

Vzorek	T_g [°C]	T_m [°C]	ρ [g/cm ³]	c_p [cal/g·°C]	d_p^{213nm} [nm]
$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	250	620	4,355	5,3	9
GeSe_2	386	740	4,34	5,22	5

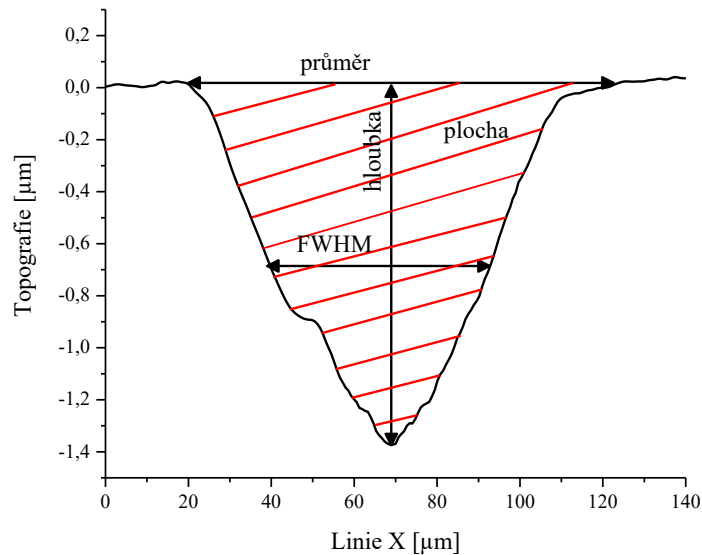
3.1 Vyhodnocení dat z DHM

Na snímku z optického mikroskopu (Obr. 8) je názorná ukázka čtyř kráterů, které byly zhotoveny vždy pro stejné experimentální podmínky, tzn. že krátery byly ablovány stejnou intenzitou laseru, počtem pulzů, frekvencí a průměrem laserového svazku. Krátery byly vytvářeny na místech bez viditelných vad a v dostatečné vzdálenosti od okraje vzorku. Vzdálenost mezi jednotlivými krátery byla volena tak, aby nedošlo k překryvu jednotlivých kráterů ani jejich „*heat effected zone*“.



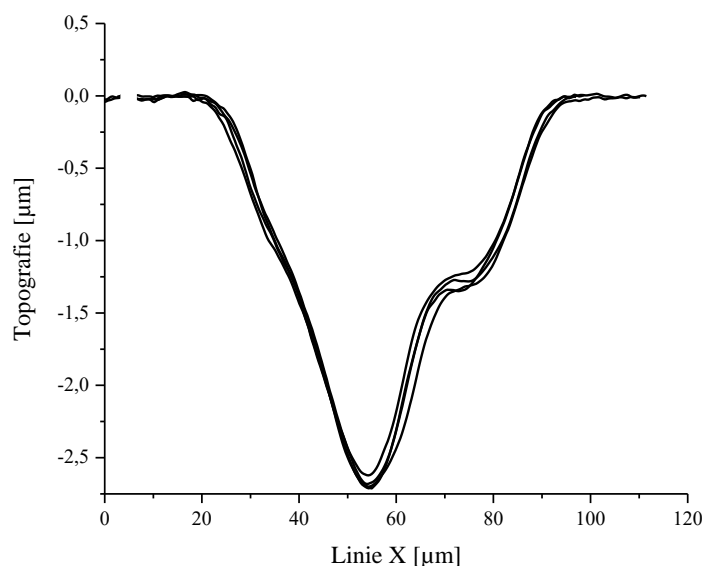
Obr. 8: Snímek z optického mikroskopu čtveřice ablovaných kráterů $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ze série 2, kde $d = 25 \mu\text{m}$, $I = 5 \%$, počet pulzů $N = 15$

Pomocí DHM byly krátery proměřeny vždy ve dvou směrech na sebe kolmých procházejících přes střed kráteru a ze získaných dat byl pomocí softwaru Origin 9.1 vyhodnocen průměr kráteru při jeho povrchu, pološířka tzn. šířka v polovině výšky kráteru, označována zkratkou FWHM (z angličtiny „*full width at a half maximum*“), plocha řezu a hloubka kráteru, viz Obr. 9. Objemy jednotlivých kráterů byly získány matematickým modelováním topografických dat z DHM. Objemy byly vypočítány na základě rotace řezu kráteru kolem svislé osy. Celková výška kráteru byla rozdělena na několik částí, kde pro každou parciální výšku kráteru byl namodelován komolý kužel, pro který byl vypočítán jeho objem za předpokladu rotace kolem jeho svislé osy. Celkový objem kráteru byl vypočítán jako suma objemů jednotlivých parciálních komolých kuželů.



Obr. 9: Vyhodnocení kráteru ve skle $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ze série 1, intenzita $I = 100\%$, průměr laserového spotu $d = 25\ \mu\text{m}$, počet pulzů $N = 15$

Reprodukovatelnost odečítaných hodnot charakterizující krátery byla ověřena na čtveřici kráterů $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ze série 2 (Obr. 10), kde intenzita laserového svazku I byla 25% , průměr svazku $d = 25\ \mu\text{m}$ a počet pulzů $N = 15$. Průměrná hodnota šířky pro tuto čtveřici kráterů je $76,7\ \mu\text{m}$ a pološířky (FWHM) $30\ \mu\text{m}$. Hloubka kráterů (h) se pohybovala v rozmezí $2,59\text{--}2,7\ \mu\text{m}$. Průměrná hodnota plochy řezu byla $92\ \mu\text{m}^2$ a objemu $3122\ \mu\text{m}^3$. Hodnoty směrodatných odchylek jsou velmi nízké a pohybují se v rozmezí $2\text{--}5\ \text{rel.}\ \%$. Nesymetrie vyskytující se na pravé straně u jednotlivých profilů kráterů je způsobena částečným odrazem laserového paprsku od svrchní plochy pomocných zrcadel ablačního systému, které zajišťují nasměrování paprsku do požadovaného místa pomocí odrazů a tím způsobují částečný odklon od ideálního homogenního profilu paprsku.



Obr. 10: Profily čtveřice kráterů $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ze série 2, kde intenzita laserového svazku $I = 25\%$, průměr laseru $d = 25\ \mu\text{m}$, počet pulzů $N = 15$

V Tab. 4 jsou uvedeny jednotlivé parametry (hloubka h , FWHM, šířka d , plocha S a objem V) vybraných kráterů včetně průměrných hodnot a relativní směrodatné odchylky:

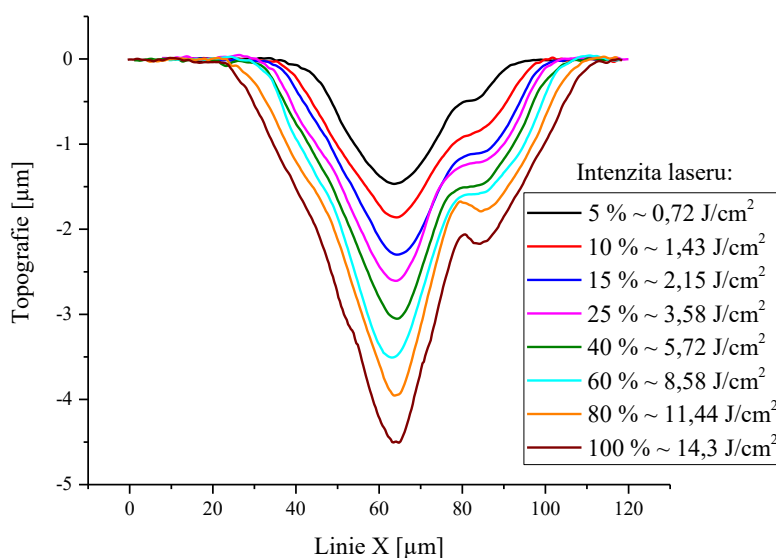
Tab. 4: Hodnoty charakterizující krátery ablované do materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ intenzitou laseru $I = 25\%$, průměrem laserového svazku $d = 25\ \mu\text{m}$ a počtem pulzů $N = 15$

Číslo kráteru	hloubka h [μm]	FWHM [μm]	šířka d [μm]	plocha S [μm^2]	Objem V [μm^3]
1	2,69	31,51	75,81	95,18	3329
2	2,68	29,06	74,53	92,36	3061
3	2,7	30,26	76,5	93,91	3186
4	2,59	29,07	79,76	88,34	2910
průměr	2,67	29,98	76,65	92,45	3121,5
relativní směrodatná odchylka σ [%]	2	3	3	3	5

3.1.1 Závislost topografie kráterů na intenzitě pulzů laseru

V sérii 2 byl studován vliv intenzity pulzu laseru na parametry charakterizující ablované krátery. Na Obr. 11 jsou vybrané profily kráterů vytvořené v objemovém skle systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ patnácti pulzy laserovým svazkem o průměru $d = 25\ \mu\text{m}$ různou intenzitou toku v rozmezí 5-100 %, která odpovídá energii 0,72-14,3 J/cm², viz Tab. 2. Vyšší počet pulzů při expozici byl zvolen z důvodu zisku výraznějších profilů kráterů, jejichž

vyhodnocování je doprovázeno menší chybou. Z tohoto důvodu má kráter vytvořený nejmenší intenzitou již hloubku $\sim 1,4 \mu\text{m}$, která postupně narůstá až na $4,5 \mu\text{m}$ při 100% intenzitě laserového svazku. Hodnoty pološířky se nijak výrazně nemění a pohybují se okolo $32 \mu\text{m}$.



Obr. 11: Vybrané profily kráterů ablovaných do systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, kde počet pulzů $N = 15$, průměr laserového svazku $d = 25 \mu\text{m}$, intenzita I v rozmezí 5-100 % ($0,72\text{-}14,3 \text{ J/cm}^2$)

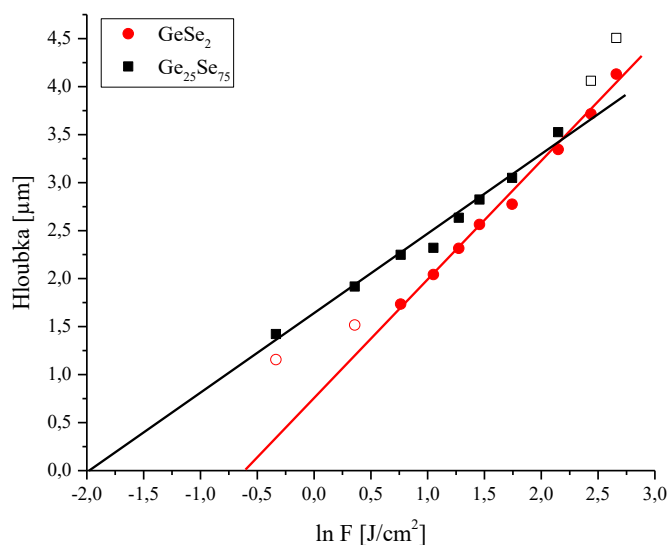
Ze závislosti hloubky kráteru na intenzitě laseru byly získány informace o LIAT (z angličtiny „*laser induced ablation threshold*“), kde v češtině je význam slova LIAT překládán jako prahová intenzita laseru, při jejímž překročení již dochází k ablaci daného materiálu. Tato hodnota byla získána z rovnice pro výpočet LIAT v oxidických sklech [29]:

$$h_a = \alpha_{eff}^{-1} \ln \left(\frac{F_0^{av}}{F_{th}} \right) \quad (3.1.1)$$

kde h_a je maximální hloubka ablovaného kráteru, α_{eff}^{-1} je efektivní penetrační hloubka, F_0^{av} je tok laseru a F_{th} odpovídá hodnotě LIAT. Hodnota efektivní penetrační hloubky α_{eff}^{-1} vyjadřuje součet optické penetrační hloubky fotonů při dané vlnové délce a vzdálenosti, do které se disipuje teplo v materiálu během jednoho pulzu. Hodnota α_{eff}^{-1} odpovídá směrnici lineární regrese závislosti hloubky ablovaného kráteru na přirozeném logaritmu intenzity toku laseru. Hodnoty LIAT byly získány lineární extrapolací závislosti na nulovou hloubku, viz Obr. 12.

Pro systém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ je hodnota efektivní penetrační hloubky $55,3 \text{ nm}$, kde tato hodnota je vyšší v porovnání s optickou penetrační hloubkou $d_p^{213\text{nm}} \sim 9 \text{ nm}$. Hodnota LIAT odpovídá $0,143 \text{ J/cm}^2$. Hodnoty α_{eff}^{-1} a LIAT jsou pro systém GeSe_2 zjištěné za identických podmínek rovny $82,1 \text{ nm}$ a $0,547 \text{ J/cm}^2$. [3] Nižší hodnoty LIAT i α_{eff}^{-1} systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ve srovnání s GeSe_2 jsou způsobené nano-fázovou separací ve vnitřní struktuře skla. V nestechiometrickém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ vytváří nadstechiometrický selen řetízky, které propojují

základní stavební jednotky (tetraedry $[\text{GeSe}_{4/2}]$). Tyto řetízky fungují v materiálu jako energetická bariéra, která zabraňuje disipaci tepla do okolí, čímž dochází k vyššímu lokálnímu přehřátí daného místa a tedy k zisku nižších hodnot LIAT. Touto špatnou disipací tepla do okolí lze vysvětlit i nižší hodnoty α_{eff}^{-1} a rozšiřování průměru kráteru, které je vidět na Obr. 11. Naproti tomu v homogenním materiálu jako je GeSe_2 , kde jsou přítomny pouze propojené tetraedry $[\text{GeSe}_{4/2}]$, se tepelná vlna šíří rovnoměrně všemi směry a to dál i přesto, že penetrační hloubka pro záření o vlnové délce 213 nm je pro systém GeSe_2 nižší než pro systém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (5 vs. 9 nm).



Obr. 12: Závislost hloubky kráterů na přirozeném logaritmu intenzity laseru pro systém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a GeSe_2 , kde počet pulzů $N = 15$ a průměr laserového svazku $d = 25 \mu\text{m}$

3.1.2 Závislost topografie kráteru na počtu pulzů

Při sledování vlivu počtu pulzů na topografii kráteru byla užita nejvyšší dosažitelná intenzita $\sim 14,3 \text{ J/cm}^2$. Průměr laserového svazku byl $d = 25 \mu\text{m}$, viz Tab. 2, série 1.

Profily řezu jednotlivých kráterů v závislosti na počtu pulzů jsou zobrazeny na Obr. 13. Z obrázku je dobře viditelné, že s narůstajícím počtem pulzů se zvětšuje hloubka kráterů. Hloubka kráteru vytvořeného jedním pulzem je $\sim 0,3 \mu\text{m}$, sedmi pulzy $\sim 0,96 \mu\text{m}$ a největší hloubka odpovídá $\sim 1,35 \mu\text{m}$ při patnácti pulzech. Průměr kráteru se v závislosti na počtu pulzů prakticky nemění.

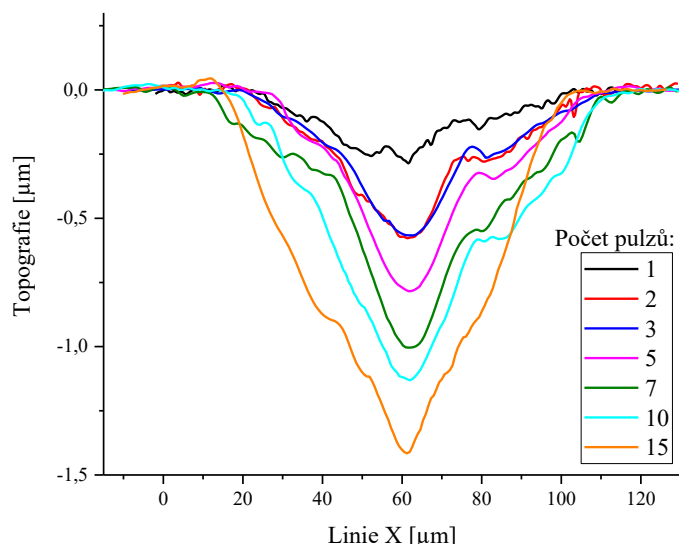
Jako jeden ze základních porovnávacích parametrů kráterů ablovaných do skel systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a GeSe_2 byla zvolena pološířka FWHM, protože tento parametr je nejméně ovlivněn subjektivním vlivem vyhodnocujícího. Z Obr. 14 a) je vidět, že hodnoty FWHM systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ rostou od $\sim 30,7 \mu\text{m}$ pro 2-5 pulzů až k hodnotě FWHM $\sim 49,5 \mu\text{m}$ pro kráter vytvořený patnácti pulzy, kde mezi pěti až patnácti pulzy lze pozorovat oblast téměř

lineárního růstu. U systému GeSe₂ není nárůst hodnot FWHM tak výrazný, pro 2-15 pulzů jsou hodnoty FWHM v rozmezí 30,2-34,8 μm.

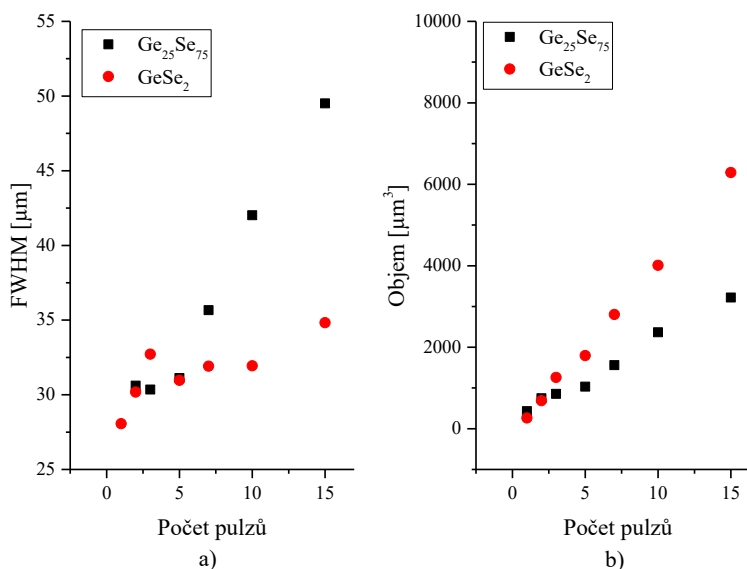
S rostoucí hloubkou a pološířkou kráterů roste i objem kráterů. Z Obr. 14 b) vyplývá, že závislost objemu kráteru na počtu pulzů je prakticky lineární v celém rozsahu pro oba systémy. Objemy kráterů pro 1-15 pulzů rostou v rozmezí 430-3220 μm³ pro systém Ge₂₅Se₇₅ a v rozmezí 260-6290 μm³ pro systém GeSe₂. Na základě této závislosti lze stanovit účinnost ablace, která je definována jako hodnota odablovaného objemu připadající na jeden pulz. Účinnost ablace pak odpovídá směrnici lineární regrese. Z obrázku je patrné, že účinnější je ablace systému GeSe₂, kde odablovaný objem činí 450 μm³/pulz. Účinnost ablace systému Ge₂₅Se₇₅ je v porovnání s GeSe₂ výrazně menší a hodnota dosahuje pouze 200 μm³/pulz.

Zvyšující se hodnoty FWHM souvisí s opakovanou expozicí stejného místa na substrátu a to tak, že materiál nemá mezi jednotlivými pulzy dostatek času k disipaci tepla do okolí, a proto dochází při expozici do „předehřátého“ materiálu k růstu hodnot FWHM. Vyšší hodnoty FWHM systému Ge₂₅Se₇₅ v porovnání se systémem GeSe₂ lze připsat hned několika faktorům. Jednak opět nano-fázové separaci v nestechiometrickém Ge₂₅Se₇₅, kdy částečný odraz tepla na energetické bariéry ze selenových řetízků, které jsou mezi tetraedry [GeSe_{4/2}], brání disipaci tepla do okolí a další pulz tak vstupuje do „teplejšího“ materiálu a kráter se tak rozšiřuje. Na vyšší hodnoty FWHM u systému Ge₂₅Se₇₅ má vliv i nižší teplota tání, kde T_m pro Ge₂₅Se₇₅ je 620 °C vs. 740 °C pro GeSe₂. Na účinnost ablace má mimo výše uvedených faktorů i velký vliv penetrační hloubka záření. Nižší hodnoty účinnosti ablace pro systém Ge₂₅Se₇₅ (200 μm³/pulz) ve srovnání s účinností ablace systému GeSe₂ (450 μm³/pulz) jsou dobře korelovatelné s faktem, že penetrační hloubka tohoto materiálu pro vlnovou délku 213 nm je téměř dvojnásobná v porovnání s d_p^{213nm} systému GeSe₂ (9 vs. 5 nm), viz kapitola 1.5.1.

Vliv jednotlivých parametrů na průběh ablace lze shrnout takto: i) čím více bude systém nano-fázově separovaný, tím bude vykazovat nižší hodnoty α_{eff}^{-1} , kde α_{eff}^{-1} zásadně ovlivňuje FWHM ablovaných kráterů (s klesající α_{eff}^{-1} rostou hodnoty FWHM) a hodnoty LIAT (s klesající α_{eff}^{-1} klesají i hodnoty LIAT), ii) účinnost ablace nejvíce ovlivňuje penetrační hloubka záření d_p a to tak, že čím nižší bude penetrační hloubka záření v materiálu, tím bude účinnost ablace vyšší, protože energie laseru je absorbovaná v menším objemu, čehož se využívá v ablačních systémech pracujících převážně v UV oblastech.



Obr. 13: Profily ablovaných kráterů do skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ laserem o intenzitě $I = 100\%$, s průměrem laserového svazku $d = 25\ \mu\text{m}$, s počtem pulzů $N = 1-15$



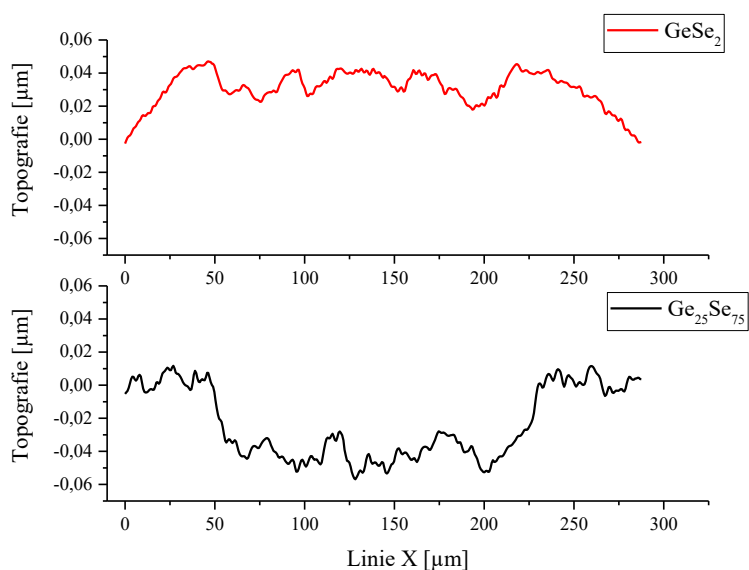
Obr. 14: Závislost FWHM (a) a objemu kráterů (b) na počtu pulzů pro objemová skla systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a GeSe_2 ($I = 100\%$, $d = 25\ \mu\text{m}$)

3.1.3 Závislost topografie na průměru spotu laserového svazku

V sérii 3 byl studován vliv průměru spotu laserového svazku o nejmenší nastavitelné intenzitě ($I = 5\%$; $F = 0,72\ \text{J}/\text{cm}^2$) na vytvořený kráter. Expozice byla prováděna jedním pulzem laserového svazku s průměrem 10, 50 či 200 μm , viz Tab. 2. Analýzou topografických dat z DHM na základě porovnání hloubek jednotlivých ablovaných kráterů s průměrem exponovaného spotu bylo prokázáno, že s růstem průměru exponovaného místa dochází ke snižování hloubky kráteru ze 148 nm (pro $d = 10\ \mu\text{m}$) přes 67 nm (pro $d = 50\ \mu\text{m}$) až na 61 nm (pro $d = 200\ \mu\text{m}$). Toto je v dobré shodě s podobným experimentem na objemovém vzorku Ge-Sb-S [30], kde došlo k čtyřnásobnému poklesu hodnoty α_{eff}^{-1} z 103 nm

(pro $d = 10 \mu\text{m}$) na 26 nm (pro $d = 200 \mu\text{m}$) v rámci odlišné disipace tepla z exponovaného místa. Snižování hloubky kráteru s rostoucím průměrem spotu lze vysvětlit i na základě teorie uvedené v práci A. Naghilou [31]. Podle této teorie je ablace iniciována na defektech, které absorbují energii laseru lépe než povrch bez defektů. Při ablaci laserovým svazkem o větším průměru je tak vyšší pravděpodobnost zasažení defektu, tudíž dojde ke vzniku více iniciačních ablačních center, což se projeví menší hodnotou LIAT a hloubkou vzniklého kráteru se zvětšujícím se průměrem.

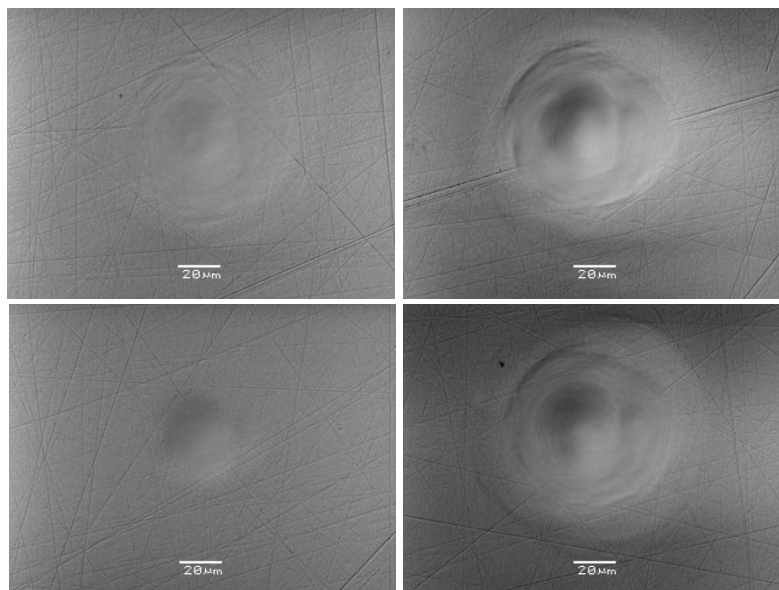
Pokud porovnáme výsledky způsobené jedním pulsem svazku o průměru $200 \mu\text{m}$ s minimální intenzitou, tak jsou vidět rozdílné výsledky mezi stechiometrickým GeSe_2 a Se nadstechiometrickým $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Zatímco u $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ již jedním pulzem dochází ke vzniku kráterů ($h = 61 \text{ nm}$), u GeSe_2 za stejných experimentálních podmínek expandovala čočka, viz Obr. 15. Odlišnost procesu u GeSe_2 souvisí s hodnotami LIAT (viz kapitola 3.1.1). U systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ dochází ke vzniku kráterů už při expozici jedním pulzem o energii $0,72 \text{ J/cm}^2$ odpovídající 5 % intenzity laseru, protože dochází k mnohánásobnému překročení hodnoty LIAT $\sim 0,143 \text{ J/cm}^2$ vypočtené pro 15 pulzů. Systém GeSe_2 má hodnotu LIAT vyšší než $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ($\sim 0,547 \text{ J/cm}^2$). I v tomto případě je sice dodaná energie do materiálu vyšší než LIAT pro 15 pulzů, ale vzhledem k tomu, že působíme na materiál pouze jedním pulzem, lze očekávat násobné zvýšení hodnoty LIAT pro jeden pulz (v případě Ge-Sb-S došlo ke zvýšení z $0,1 \text{ J/cm}^2$ pro 15 pulzů na $0,26 \text{ J/cm}^2$ pro 1 pulz. [30] Pulz tedy nezpůsobí tak velké lokální přehřátí exponovaného místa, aby došlo k ablaci, ale dodaná energie zahřeje materiál, který teplem expanduje a expanze se projeví vznikem čočky o výšce 40 nm (Obr. 15).



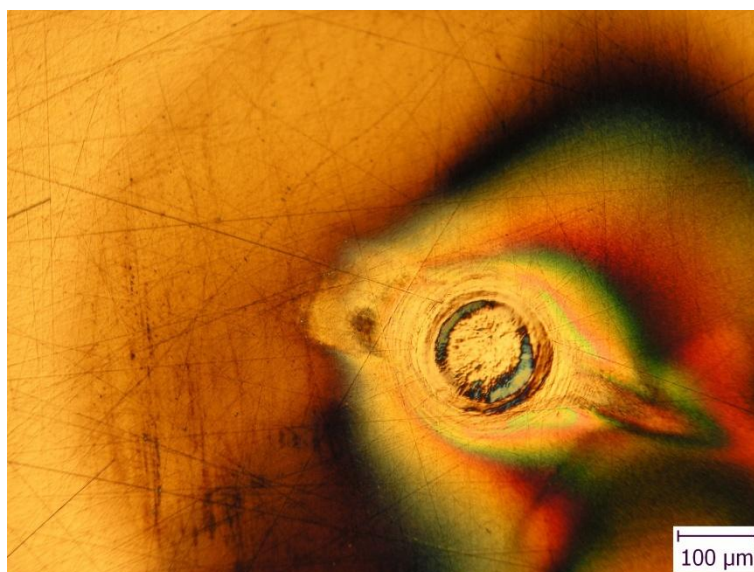
Obr. 15: Změny v topografii vyvolané v materiálu GeSe_2 (nahore) a $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (dole) laserovým svazkem o průměru $d = 200 \mu\text{m}$, intenzitou $I = 5 \%$ ($0,72 \text{ J/cm}^2$) pro jeden pulz

3.2 Zobrazení kráterů a změna chemického složení

Ve vzniklých kráterech byly studovány také chemické změny a to pomocí SEM s EDX analyzátozem. Krátery, které byly vytvořeny vyšším počtem pulzů nebo vyšší intenzitou laseru, jsou z pohledu odražených elektronů kontrastnější, což odpovídá buď výraznějším změnám v chemickém složení a/nebo topografii. Vzniklé krátery mají kruhový tvar a „*heat effected zone*“ byla detekovatelná pomocí SEM jako mírné ohraničení v řádu desítek μm Obr. 16. Na druhou stranu, u kráterů ablovaných vysokým počtem pulzů nebo vysokou intenzitou toku laseru byla HAZ zřetelnější na snímcích z optického mikroskopu než pomocí SEM. Na Obr. 17 je ukázka „*heat effected zone*“ kráteru ze série 5, který byl vytvořený patnácti pulzy, 100% intenzitou, laserovým svazkem o průměru $100 \mu\text{m}$. Průměr oblasti zasažené teplem byl vyšší než $300 \mu\text{m}$. Právě z důvodu rozsáhlých HAZ kolem kráterů ze série 5 (kde intenzita $I = 100 \%$, počet pulzů $N = 15$ a průměr laserového svazku $d = 10\text{-}200 \mu\text{m}$) nebyly vzhledem k omezené velikosti vzorku další parametry charakterizující krátery s vyššími průměry předmětem dalšího zkoumání.



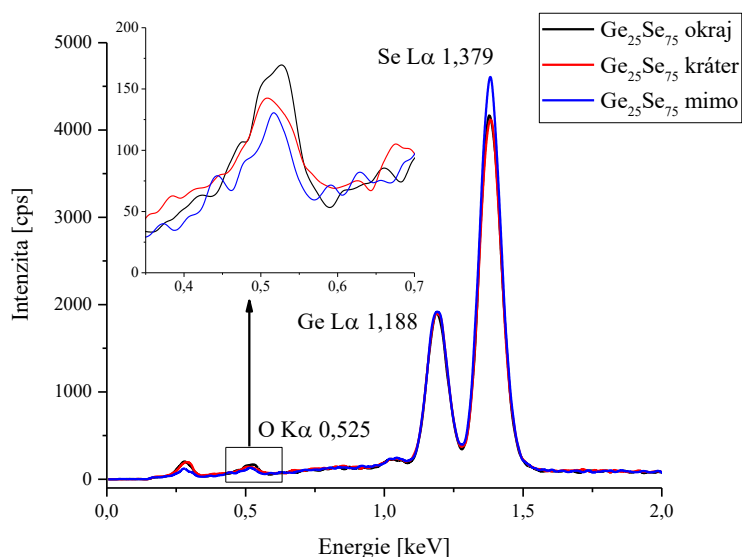
Obr. 16: Ukázka kráterů systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, krátery ze série 1, kde intenzita $I = 100 \%$, průměr laserového svazku $d = 25 \mu\text{m}$ a počet pulzů $N = 5$ a 15 pulzů (horní řada); krátery ze série 2, kde počet pulzů $N = 15$, průměr laserového svazku $d = 25 \mu\text{m}$ a intenzita $I = 5$ a 100% (dolní řada)



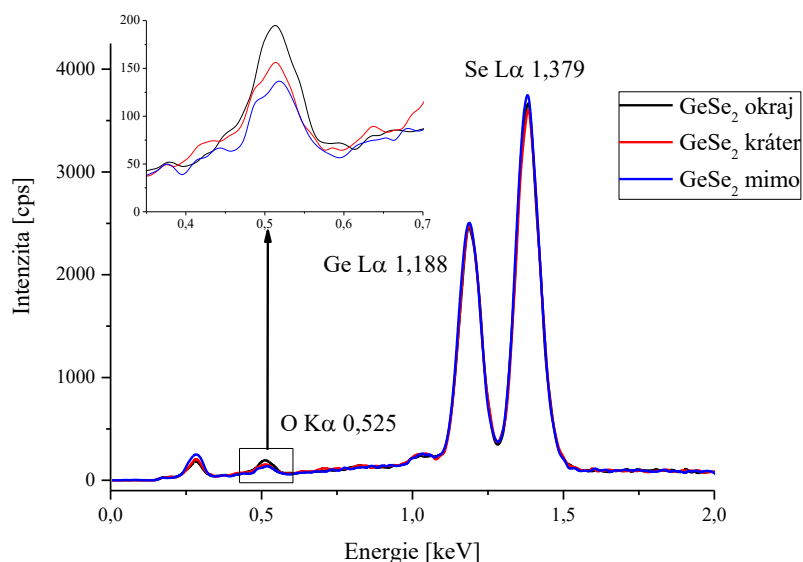
Obr. 17: Ukázka „*heat effected zone*“ kráteru ze série 5, vytvořeného laserovým svazkem o průměru $d = 100 \mu\text{m}$, intenzitou $I = 100 \%$ a počtem pulzů $N = 15$

Pomocí EDX mikroanalýzy byly zjištěny rozdíly v chemickém složení v exponované a neexponované části materiálu. Analýza prvkového složení byla prováděna ve středu kráteru, na okraji kráteru a mimo ablovanou oblast. Získaná spektra byla normalizovaná na intenzitu pásu Ge. Pro oba systémy byly identifikovány tři hlavní pásy, které byly přiřazeny na základě porovnání polohy na energiové škále s tabelovanými hodnotami [32] následujícím prvkům: O–K α 0,525 keV, Ge–L α 1,188 keV a Se–L α 1,379 keV. U systému Ge₂₅Se₇₅ byly pozorovatelné dva jevy: i) mírná oxidace ve středu a na okraji kráteru, detekovatelná jako nárůst intenzity pásu O–K α ve středu z 124 cps na 134 cps (~ 8 rel. %) a na okraji kráteru až na 172 cps (~ 39 rel. %) svědčící o oxidaci produktů ablace zůstávajících vedle kráteru; ii) odstranění části nadstechiometrického Se jako pokles intenzity píku Se–L α z hodnoty 4566 cps pro neexponovaný materiál až na hodnotu 4082 cps ve středu kráteru, viz Obr. 18. Důvodem tohoto poklesu je výrazně vyšší těkavost chemicky nevázaného Se s teplotou tání $T_m \sim 217 \text{ }^\circ\text{C}$ [33] oproti výrazně vyšší hodnotě $740 \text{ }^\circ\text{C}$ stechiometrického GeSe₂.

Systém GeSe₂ je z pohledu chemických změn stabilnější. Během ablace dochází pouze k podobné mírné oxidaci materiálu, což bylo dokázáno zvyšující se intenzitou pásu O–K α ze 135 cps (pro neablovanou oblast) na hodnoty 139 cps (pro střed kráteru) a 199 cps (na okraji kráteru), odpovídající růstu intenzity pásu kyslíku o 47 rel. %. Změny na intenzitě pásu Se byly porovnatelné s přesností metody, což svědčí o ablaci materiálu ve stechiometrickém poměru GeSe₂. [3]



Obr. 18: EDX spektra středu kráteru, okraje kráteru a neablovaného povrchu objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ normalizované na pás Ge

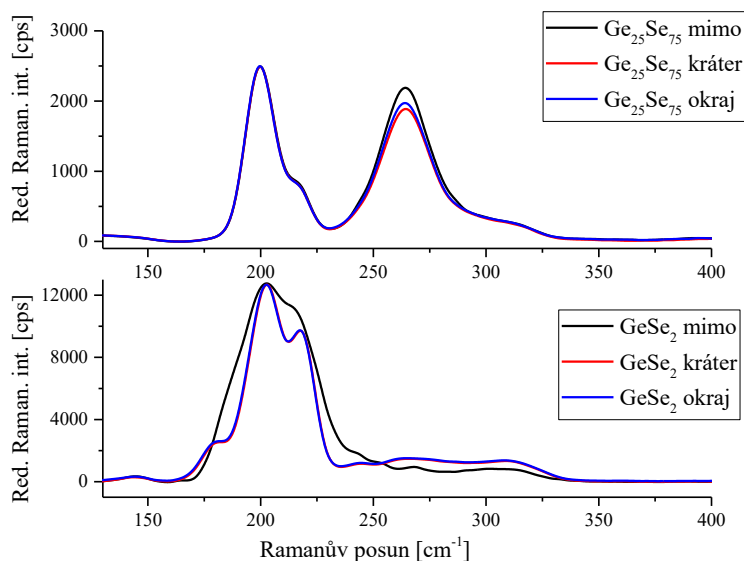


Obr. 19: EDX spektra středu kráteru, okraje kráteru a neablovaného povrchu objemového skla GeSe_2 normalizované na pás Ge

3.3 Studium struktury pomocí Ramanovy spektroskopie

Struktura objemového skla byla zkoumána mimo ablovanou oblast, ve středu a na okraji kráteru. Ve spektrech objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (Obr. 20) se nachází dva hlavní intenzivní pásy. Pás při 200 cm^{-1} odpovídá symetrickým valenčním vibracím vrcholově sdílených tetraedrů $[\text{GeSe}_{4/2}]$, druhý pás při 270 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím Se-Se (v selenových řetízcích). Lokální ramínko při 220 cm^{-1} náleží vibracím stranově sdílených tetraedrů $[\text{GeSe}_{4/2}]$. Z obrázku je vidět, že intenzita pásu při 270 cm^{-1} se snižuje směrem od neablovaného povrchu ke středu kráteru, což potvrzuje vytékání nadstechiometrického selenu, které je nejmarkantnější ve středu kráteru z důvodu nejvyššího lokálního přehřátí.

Ve spektrech objemového skla GeSe_2 se vyskytují všechny výše uvedené pásy, ale pás při 270 cm^{-1} je méně intenzivní a naopak pás při 220 cm^{-1} je intenzivnější, než je tomu u objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Dále se ve spektrech tohoto systému objevují pásy při 145 cm^{-1} a 310 cm^{-1} odpovídající asymetrickým valenčním vibracím Ge-Se a pás při 180 cm^{-1} náležející valenčním vibracím Ge-Ge. [34] Ve spektru naměřeném ve středu a na okraji kráteru dochází k výraznému nárůstu intenzity v oblasti od $250\text{-}330 \text{ cm}^{-1}$ a zúžení FWHM pásu při 200 cm^{-1} , což naznačuje krystalizaci. [3]



Obr. 20: Redukovaná Ramanova spektra objemových skel $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (nahore) a GeSe_2 (dole)

4 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly studovány výsledky ablace nestechiometrického objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ nanosekundovým UV-pulzním laserem s vlnovou délkou 213 nm. Získané hodnoty pak byly porovnány s výsledky ablace stechiometrického skla GeSe_2 [3], následně byl určen vliv nadstechiometrie Se v materiálu na výsledky ablace.

Do vyleštěného objemového skla systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ bylo pomocí komerčního ablačního systému LSX-213 G2 (CETAC, USA) vytvořeno pět sérií kráterů, kde v každé sérii docházelo ke změně pouze jednoho parametru pro možnost popisu jeho vlivu (intenzity laseru I , průměru spotu d nebo počtu pulzů N). Z důvodu reprodukovatelnosti byly za stejných experimentálních podmínek vytvořeny vždy čtyři krátery. Jako hlavní charakterizační metoda pro určení topografie kráterů byla zvolena digitální holografická mikroskopie (DHM). Ze získaných dat z DHM byl pro každý kráter určen průměr při jeho povrchu, pološířka (FWHM), hloubka, plocha řezu a jeho objem. Na základě hodnoty relativní směrodatné odchylky, která byla v rozmezí 2-5 rel. %, byla prokázána vysoká reprodukovatelnost celého procesu.

V sérii s měnící se intenzitou v rozmezí 5-100 % (0,72-14,3 J/cm²), v níž byla ablace prováděna laserovým svazkem o průměru 25 μm s patnácti pulzy, vznikly ve skle $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ krátery s hloubkou 1,4-4,5 μm a stabilní hodnotou pološířky kráterů FWHM ~ 32 μm. Ze závislosti hloubky kráteru na přirozeném logaritmu intenzity laseru byly vyhodnoceny hodnoty prahových intenzit ablace (LIAT) a hodnoty efektivní penetrační hloubky (α_{eff}^{-1}). Pro systém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ hodnota LIAT ~ 0,143 J/cm² a α_{eff}^{-1} ~ 55,3 nm. Hodnoty LIAT a α_{eff}^{-1} pro stechiometrický systém GeSe_2 jsou rovny 0,547 J/cm² a 82,1 nm. Obě nižší hodnoty pro Se nadstechiometrické sklo jsou způsobené nano-fázovou separací ve vnitřní struktuře skla, díky které nedochází k tak velké disipaci tepla do okolí, což způsobuje vyšší lokální přehřátí daného místa a tedy nižší hodnoty LIAT i α_{eff}^{-1} .

V sérii studující vliv počtu pulzů na topografii kráteru bylo zjištěno, že se zvyšujícím se počtem pulzů dochází i ke zvětšování hloubky kráteru z 0,3 μm na 1,35 μm pro 1-15 pulzů. Dále byly porovnávány hodnoty FWHM, které byly v oblasti pro 2-5 pulzů téměř konstantní ~ 30,7 μm, s dalším zvyšování pulzů docházelo k téměř lineárnímu nárůstu až na hodnotu 49,5 μm pro 15 pulzů. Nárůsty hodnot FWHM pro GeSe_2 nebyly tak výrazné (30,2-34,8 μm). Vyšší hodnoty FWHM u systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ lze připsat několika faktorům. Prvním je opět nano-fázová separace, díky které každý další pulz vstupuje do „předehřátého“ materiálu a dochází tak k rozšiřování kráteru. Dále má vliv na vyšší hodnoty FWHM teplota tání, která

je nižší v porovnání s GeSe₂ (620 °C vs. 740 °C). Ze závislosti objemu kráterů na počtu pulzů, která je pro oba systémy prakticky lineární v celém rozsahu, byla stanovena účinnost ablace. Hodnota účinnosti pro sklo Ge₂₅Se₇₅ ~ 200 μm³/pulz je nižší než identická hodnota pro sklo GeSe₂ ~ 450 μm³/pulz. Hodnoty účinnosti ablace nejvíce ovlivňuje penetrační hloubka záření d_p a to tak, že čím nižší je penetrační hloubka záření v materiálu, tím bude účinnost ablace vyšší, protože energie laseru je absorbována v menším objemu, pro Ge₂₅Se₇₅ je d_p^{213nm} rovna 9 nm vs. 5 nm pro GeSe₂.

V další sérii byl studován vliv průměru laserového spotu o nejmenší nastavitelné intenzitě (0,72 J/cm²) na vytvořené krátery. Vyhodnocením hloubek kráterů bylo prokázáno, že se zvětšujícím se průměrem laserového spotu se snižuje hloubka vzniklých kráterů. Tento trend lze vysvětlit na základě snižující se hodnoty α_{eff}^{-1} s rostoucím průměrem laserového spotu nebo na základě „defektové teorie“, kdy při ablaci větším průměrem laserového spotu je větší pravděpodobnost zasažení defektu, přičemž dojde ke vzniku více ablačních center, které mají za následek nižší hloubku kráteru.

Při expozici materiálu jedním pulzem laserovým svazkem o průměru 200 μm a intenzitě 0,72 J/cm², byl u skla Ge₂₅Se₇₅ pozorován vznik kráteru, zatímco u skla GeSe₂ vznik čočky. Čočka ve skle GeSe₂ vznikla z důvodu nepřekročení hodnoty LIAT, absorbovaná energie laseru v materiálu způsobila pouze jeho ohřev, který se projevil expanzí a vznikem čočky. V případě Se nadstechiometrického materiálu ale již tato intenzita přesáhla hodnotu LIAT pro dané podmínky, a došlo ke vzniku kráteru.

Pomocí SEM a optického mikroskopu byl zjišťován tvar kráterů a průmět tzv. „*heat effected zone*“. EDX analýzou bylo prokázáno, že během ablace Ge₂₅Se₇₅ dochází k odstranění části nadstechiometrického selenu ve středu kráteru, což bylo ověřeno i Ramanovou spektroskopií snížením intenzity pásu při 270 cm⁻¹, který odpovídá přítomnosti vazeb Se-Se v selenových řetízcích propojující tetraedry [GeSe_{4/2}]. U obou systémů dále docházelo k mírné oxidaci ve středu a na okraji kráteru.

Z pohledu aplikovatelnosti systému pro pasivní optické členy, je ale přes nesporné výhody skla Ge₂₅Se₇₅, výhodnější volit stechiometrický GeSe₂, neboť v jeho případě nedochází ke změnám chemického složení mezi dnem kráteru a mimo něj na základě selektivního odstraňování těkavější složky, Se v našem případě. Tyto fluktuace by vedly ke zhoršení optických vlastností i časové stability optického členu jako celku.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. SPI LASERS. What is Laser Ablation?: Applications. SPI LASERS LIMITED. *Industrial Laser Solutions Manufacturer* [online]. [2018] [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: <http://www.spilasers.com/application-ablation/what-is-laser-ablation/>.
2. ADAM, J. L. a X. H. ZHANG. *Chalcogenide glasses preparation, properties and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 704 s. ISBN 978-0-85709-356-1.
3. HUDECOVÁ, L. *Ablácia chalkogenidových skiel pulzným laserom*. Pardubice, 2017. 81 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Petr Knotek, Ph.D.
4. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Vyd. 2. Praha: SNTL, 1988. 516 s.
5. VOLF, M. B. *Technická skla a jejich vlastnosti*. Praha: SNTL, 1987. 318 s.
6. KRATOCHVÍL, B., V. ŠVORČÍK a D. VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT Praha, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
7. ZAKERY, A. a S. R. ELLIOTT. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications: An Introduction to Chalcogenide Glasses*. Berlin: Springer, 2007. 176 s. ISBN 978-3-540-71068-4.
8. BORISOVA, Z. U. *Glassy semiconductors*. New York: Plenum Press, 1981. 505 s. ISBN 0-306-40609-8.
9. SEDDON, A. B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, roč. 184, s. 44-50. ISSN 0022-3093.
10. FRUMAR M. *Chemie pevných látek I*. Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1992. 204 s. ISBN 80-85113-41-4.
11. LEŽAL, D. a P. MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. 238 s.
12. FANDERLÍK, I. *Optické vlastnosti skel* Praha: SNTL, 1979. 252 s.
13. REICHL, J. a M. VŠETIČKA. Lom (refrakce) světla. MEF. *Encyklopedie fyziky* [online]. [2006-2018] [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/print/438-lom-refrakce-svetla>.
14. SAVAGE, J. A. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982, roč. 47, č. 1, s. 101-115. ISSN 0022-3093.
15. HILTON, A. R. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1970, roč. 2, s. 28-39. ISSN 0022-3093.
16. AITKEN, B. G., et al. Chalcogenide glass for low viscosity extrusion and injection molding. GOOGLE. Google patents [online]. [2006] [cit. 2018-3-22]. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US7116888>.
17. MALÝ, P. *Optika*. Praha: Karolinum, 2008. 361 s. ISBN 978-80-246-0.
18. SARWATE, V. V. *Electromagnetic fields and waves*. New York: Wiley, 1993. 457 s. ISBN 0-470-21874-6.
19. LAPŠANSKÁ, H. *Laserové technologie v praxi*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. 42 s. ISBN 978-80-87240-65-6.
20. BAUMRUK, V., J. ŠTĚPÁNEK a H. ŠTĚPÁNKOVÁ. Einsteinovy koeficienty. Princip činnosti laseru. FYZIKÁLNÍ ÚSTAV UNIVERZITY KARLOVY. *Einsteinovo odvození Planckova zákona* [online]. [cit. 2018-2-16]. Dostupné z: http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Princip_cinnosti_laseru.pdf.
21. LI, D. How the Helium-Neon Laser Works? STONY BROOK UNIVERSITY. *Optics rotation course* [online]. [2002] [cit. 2018-2-1]. Dostupné z: <http://laser.physics.sunysb.edu/~dli/hnwork.html>.

22. SILFVAST, W. T. Optical sources: Lasers. PHOTONICS RESEARCH GROUP. [online] [2018] [cit. 2018-2-16] Dostupné z: http://photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/v1ch11.pdf.
23. SHIMAKAWA, K., A. KOLOBOV a S. R. ELLIOTT. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. *Advances in Physics*. 1995, roč. 44, č. 6, s. 475-588. ISSN 0001-8732.
24. TANAKA, K. a K. SHIMAKAWA. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. New York: Springer, 2011. 242 s. ISBN 978-1-4419-9509-4.
25. BROWN, M. S. a C. B. ARNOLD. *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification*. In: Laser Precision Microfabrication. Sugioka K., M. Meunier a A. Piquel. Berlin: Springer, 2010. s. 91-120. ISBN 978-3-642-10522-7.
26. HAMAD, A. H. Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution, High Energy and Short Pulse Lasers. RICHARD VISKUP. IntechOpen [online]. [2016] [cit. 2018-2-4]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/high-energy-and-short-pulse-lasers/effects-of-different-laser-pulse-regimes-nanosecond-picosecond-and-femtosecond-on-the-ablation-of-ma>.
27. TELEDYNE CETAC. LSX-213 G2+ Laser Ablation System. TELEDYNE CETAC TECHNOLOGIES, Teledyne Cetac [online]. [2018] [cit. 2018-2-9]. Dostupné z: <http://www.teledynecetac.com/resourceSite/Manuals/480202.pdf>.
28. FRUMAROVÁ, B., et al. Synthesis and optical properties of the Ge–Sb–S:PrCl₃ glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, roč. 256-257, č. s. 266-270. ISSN 0022-3093.
29. BEN-YAKAR, A., et al. Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, roč. 40, č. 5, s. 1447-1459. ISSN 0022-3727.
30. KNOTEK, P., et al. Ablation of (GeS₂)_{0.3}(Sb₂S₃)_{0.7} glass with an ultra-violet nanosecond laser. *Materials Research Bulletin*. 2015, roč. 64, s. 42-50. ISSN 0025-5408.
31. NAGHILOU, A., O. ARMBRUSTER a W. KAUTEK. Femto- and nanosecond pulse laser ablation dependence on irradiation area: The role of defects in metals and semiconductors. *Applied Surface Science*. 2017, roč. 418, s. 487-490. ISSN 0169-4332.
32. 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>.
33. MIKULČÁK J., et al. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Vyd. 3. Praha: Prometheus, spol. s r. o 1988. 206 s. ISBN 80-85849-84-4.
34. HOLOMB, R., et al. Ab initio and Raman study of medium range ordering in GeSe₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013, roč. 373-374, s. 51-56. ISSN 0022-3093.