

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Jan Edlman

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

Studium vzájemného ovlivnění jednotlivých mikro-útvárů na různých sklech

Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Edlman**
Osobní číslo: **C21515**
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Studium vzájemného ovlivnění jednotlivých mikro-útvárů na různých sklech**
Téma práce anglicky: **Study of a mutual influence of individual micro-structures on different glasses**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši prací věnovaných foto-indukovaným změnám ve sklech, se zaměřením zejména na periodické mikro-strukturování.
2. Upravte stávající aparaturu pro přímý zápis CW laserem o vlnové délce 447 nm pro možnost zápisu pravidelných struktur.
3. Vytvořené útvary charakterizujte a porovnejte vzájemné ovlivnění vytvořených mikro-útvárů se základními termálními a optickými vlastnostmi různých skel.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Smolík, Ph.D.**
Společná laboratoř chemie pevných látek
Datum zadání diplomové práce: **24. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium vzájemného ovlivnění jednotlivých mikro-útvárů na různých sklech 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne 27. 4. 2023

Jan Edlman v. r.

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. a konzultantovi diplomové práce Ing. Janu Smolíkovi, Ph. D. za odborné vedení diplomové práce a cenné rady při jejím zpracování. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Janě Kašparové, Ph.D. za měření tepelné vodivosti a tepelné kapacity a Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D. za měření termomechanické analýzy. Chtěl bych také poděkovat Grantové agentuře České republiky za finanční podporu v rámci projektu 19-11814S.

Na závěr děkuji své rodině za podporu během celého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu vzájemné vzdálenosti mikroútvárů na ovlivnění jejich rozměrů. Mikroútvary byly vytvářeny na upravené optické aparatuře přímým zápisem kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm a intenzitě záření až 140 kW/cm². Materiály použitými pro tvorbu mikroútvárů byla syntetizovaná oxidová skla systémů PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃, TeO₂-ZnO-PbO a PbO-CuCl₂-ZnO-P₂O₅, komerční křemičitanové sklo Schott GG455 a komerční organické sklo PMMA. Použité materiály byly před expozicemi charakterizovány z hlediska hrubosti jejich povrchu a optických a termických vlastností.

Optimální podmínky pro tvorbu periodických struktur byly pro každý materiál nalezeny zápisem bodových mikroútvárů při různých intenzitách záření a časech expozic. Pro všechny materiály byl jako optimální zvolen čas expozice 100 ms a v závislosti na odezvě materiálů byly pro periodickou tvorbu mikroútvárů používány intenzity záření v širokém rozmezí 2 až 135 kW/cm². Na povrchu většiny materiálů se podařilo vytvořit periodické zápisy mikročoček. Výjimku představovalo sklo systému TeO₂-ZnO-PbO, kde byly tvořeny periodické mikrolinie vznikající odstraňováním materiálu. Periody zápisů byly voleny na základě rozměrů samostatně vytvořených mikroútvárů. Zápisy s periodami menšími než rozměry jednotlivých mikroútvárů vykazovaly značné vzájemné ovlivnění, zatímco u zápisů s periodami většími než rozměry mikroútvárů k vzájemnému ovlivnění téměř nedocházelo. V případě period srovnatelných s rozměry mikroútvárů se podařilo vytvořit v závislosti na vlastnostech použitých materiálů mikročočky s rozdílnými výškami od 370 až po 2800 nm, které vykazovaly široké rozmezí pracovních ohniskových vzdáleností od 80 až po 700 μm. Směrodatné odchylky výšek mikročoček se vždy pohybovaly pod 10 % průměrné hodnoty, což poukazuje na nízkou míru vzájemného ovlivnění mikroútvárů. V případě mikrolinií na skle TeO₂-ZnO-PbO byly směrodatné odchylky výraznější (přibližně 14 %). Příčinou může být dekompozice spojená se vznikem Te⁰ částic ve skle, což bylo potvrzeno pomocí EDX analýzy a Ramanovy spektroskopie. V případě ostatních materiálů docházelo k mírným změnám v chemickém složení pouze u mikroútvárů vytvářených na povrchu skla PbO-CuCl₂-ZnO-P₂O₅. Mikroútvary vytvořené na zbývajících sklech se vůči neosvícenému povrchu v rámci experimentální chyby neliší ve struktuře ani chemickém složení.

KLÍČOVÁ SLOVA: fotoindukované jevy, mikrostrukturování, sklo, přímý zápis laserem

TITLE

Study of a mutual influence of individual micro-structures on different glasses

ANNOTATION

This diploma thesis deals with the study of the influence of mutual distance of micro-structures on their dimensions. The micro-structures were created by direct laser writing with a continuous wave laser emitting at 447 nm and laser power densities up to 140 kW/cm² using a modified optical apparatus. The materials used for the formation of the micro-structures were synthesized oxide glasses of the PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃, TeO₂-ZnO-PbO and PbO-CuCl₂-ZnO-P₂O₅ systems, commercial Schott GG455 glass and commercial organic PMMA glass. The materials used were characterized prior to the illumination in terms of their surface roughness and optical and thermal properties.

The optimal conditions for the formation of periodic structures were found for each material by creating independent micro-objects at different laser power densities and exposition times. For all materials, 100 ms was chosen as the optimal exposition time and depending on the material, laser power densities in a wide range of 2 to 135 kW/cm² were used for periodic micro-structure formation. Periodic micro-lens structures were successfully created on the surface of most materials, with the exception of the TeO₂-ZnO-PbO glass, where periodic micro-lines were formed by material removal. Periodic distances for the formation of micro-structures were selected on the basis of the dimensions of independent micro-objects. Periodic distances smaller than the dimensions of independent micro-objects caused significant mutual influence in micro-structures, while micro-structures with periodic distances larger than the dimensions of micro-objects exhibited almost no mutual influence. In the case of periodic distances comparable to the dimensions of micro-objects, micro-lenses with different heights from 370 to 2800 nm and focal lengths in a wide range from 80 to 700 μm were formed depending on the properties of the used materials. The standard deviations of the micro-lens heights were always below 10 % of their mean value, indicating a low degree of interaction between the individual micro-objects. In the case of micro-lines on TeO₂-ZnO-PbO glass, the standard deviations were approximately 14 %. This increase may be caused by decomposition associated with the formation of Te⁰ particles in the glass, which was confirmed by EDX analysis and Raman spectroscopy. In the case of other used materials, only the micro-structures formed on PbO-CuCl₂-ZnO-P₂O₅ glass surface showed slight changes in chemical composition. The micro-structures formed on the remaining glasses exhibited no changes in structure and chemical composition within experimental error compared to the non-illuminated surface.

KEYWORDS: photoinduced effects, micro-structuring, glass, direct laser writing

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	10
SEZNAM TABULEK	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	13
ÚVOD	14
1. TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1. Sklo	16
1.2. Optické vlastnosti skel	18
1.2.1. Index lomu a odraz záření	19
1.2.2. Absorpce a propustnost záření	21
1.3. Druhy skel	23
1.3.1. Křemičitanová skla	23
1.3.2. Fosforečnanová skla	24
1.3.3. Skla oxidů těžkých kovů	25
1.3.3.1. Skla založená na TeO_2	25
1.3.3.2. Skla systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	26
1.3.4. Organická skla	26
1.3.4.1. PMMA	27
1.4. Mikrostrukturování povrchů skelných materiálů	28
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1. Sestavení a úprava expoziční aparatury	30
2.2. Výběr softwaru	36
2.3. Příprava vzorků	36
2.4. Charakterizace vzorků	37
2.4.1. Hrubost povrchu	37
2.4.2. Tepelná kapacita c_p a tepelná vodivost κ	38
2.4.3. Lineární koeficient teplotní roztažnosti CTE a teplota skelného přechodu T_g	38
2.4.4. Optická šířka zakázaného pásu E^{03} a zdánlivá penetrační hloubka záření	38
2.5. Tvorba mikroútvárů	39
2.6. Charakterizace vzniklých útvarů	39
2.6.1. Digitální holografický mikroskop (DHM)	39
2.6.2. Optický mikroskop	39
2.6.3. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a energiově disperzní rentgenová analýza (EDX)	39
2.6.4. Ramanova spektroskopie	39

3. VÝSLEDKY A DISKUZE	41
3.1. Vlastnosti použitých materiálů	41
3.2. Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů	44
3.2.1. Optimalizace expozičních podmínek	44
3.2.2. Periodické zápisy	46
3.2.2.1. Sklo 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	47
3.2.2.2. Polymethylmethakrylát PMMA	52
3.2.2.3. 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	55
3.2.2.4. 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO	58
3.2.2.5. Schott GG455	61
3.3. Ramanova spektroskopie	63
3.4. EDX analýza	65
3.5. Porovnání mikroútvárů vytvořených na různých materiálech	69
4. ZÁVĚR	71
5. POUŽITÁ LITERATURA	73

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 – porovnání struktury krystalického křemene (a) a amorfního křemenného skla (b) [2].....	16
Obrázek 2 – Závislost změny objemu na teplotě při chlazení taveniny [3].....	17
Obrázek 3 – Schématické zobrazení možných dějů při interakci záření se sklem [9].....	19
Obrázek 4 – Disperzní křivka indexu lomu křemenného skla [9]	20
Obrázek 5 – Spektrální závislost optické propustnosti různých skelných materiálů [9]	22
Obrázek 6 – Typické znázornění krátkovlnné absorpční hrany skelného materiálu s vyznačenými oblastmi A, B, C [12]	23
Obrázek 7 – Laserová gravírka Twotrees Totem S [72].....	30
Obrázek 8 – Profilometr Cinogy CinCam CMOS-1201	31
Obrázek 9 – Výstup z programu RayCi ukazující nehomogenní profil paprsku (rozměry aproximovány na základě rozměrů útvarů zapsaných na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ změřených pomocí optického mikroskopu).....	32
Obrázek 10 – Intenzitní profil paprsku v průřezu přes osy x (a) a y (b).....	32
Obrázek 11 – Topografie útvaru na povrchu vzorku systému PbO-Ga ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ vytvořeného za podmínek: intenzita záření 750 W/cm ² , čas expozice 500 ms	33
Obrázek 12 – Schéma aparatury po úpravě přídatkem montáže s <i>pinholem</i>	34
Obrázek 13 – Snímek propáleného ocelového <i>pinholu</i> (a) a jeho detail (b).....	34
Obrázek 14 – Snímky z optického mikroskopu v režimu odrazu (a) a průchodu (b) potvrzující rozměr otvoru <i>pinholu</i>	35
Obrázek 15 – Výstup z programu RayCi ukazující zlepšení homogenity profilu paprsku (rozměry aproximovány na základě rozměrů útvarů zapsaných na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ změřených pomocí optického mikroskopu).....	35
Obrázek 16 – Intenzitní profil upraveného paprsku v průřezu přes osy x (a) a y (b).....	36
Obrázek 17 – Záznam topografie (a) a reziduální hrubosti (b) vzorku 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	42
Obrázek 18 – Závislost relativního prodloužení na teplotě s naznačeným způsobem odečtení hodnot CTE a T _g (a) a ukázka způsobu odečtení hodnoty E ⁰³ (b) pro sklo 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	43
Obrázek 19 – Kráter vzniklý na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ za podmínek: intenzita záření 4,3 kW/cm ² , čas expozice 1 000 ms.....	45
Obrázek 20 – Topografie (a) a rozměry (b) mikročocky vytvořené při intenzitě 4,15 kW/cm ² a čase expozice 100 ms na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	46
Obrázek 21 – Znázornění způsobu odečítání zkoumaných parametrů periodických zápisů	47
Obrázek 22 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	47
Obrázek 23 – Topografie zápisů s periodou 20 μm na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b).....	48
Obrázek 24 – Topografie zápisů s periodou 30 μm na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b).....	49
Obrázek 25 – Topografie zápisu s periodou 70 μm na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b).....	50
Obrázek 26 – Topografie zápisu s periodou 100 μm na skle 67,5PbO-25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃ (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b).....	50
Obrázek 27 – Spektrální závislost optické propustnosti oranžového PMMA	52

Obrázek 28 – Topografie (a) a rozměry (b) mikročočky vytvořené při intenzitě 2,05 kW/cm ² a čase expozice 100 ms na PMMA.....	53
Obrázek 29 – Topografie zápisů s periodou 50 μm na PMMA.....	53
Obrázek 30 – Topografie zápisů s periodou 100 μm na PMMA (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b).....	54
Obrázek 31 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	55
Obrázek 32 – Topografie mikročočky vytvořené při intenzitě záření 20 kW/cm ² a čase expozice 100 ms na skle 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	56
Obrázek 33 – Topografie zápisu s periodou 25 μm na skle 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	57
Obrázek 34 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO.....	58
Obrázek 35 – Topografie mikrokráteru vytvořeného při intenzitě záření 135 kW/cm ² a čase expozice 100 ms na skle 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b)	59
Obrázek 36 – Topografie periodického zápisu linií vzájemně vzdálených 200 μm vytvořeného na skle 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO.....	60
Obrázek 37 – Spektrální závislost vnitřní transmitance skla Schott GG455 [89]	61
Obrázek 38 – Topografie mikročočky vytvořené na skle Schott GG455 při intenzitě 35 kW/cm ² a čase expozice 100 ms.....	62
Obrázek 39 – Topografie zápisu s periodou 30 μm vytvořeného na skle Schott GG455.....	62
Obrázek 40 – Ramanovo spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na PMMA	64
Obrázek 41 – Ramanovo spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	64
Obrázek 42 – Ramanovo spektrum mikrokráteru a neosvíceného povrchu na skle 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO (a) a čistého práškového Te a TeO ₂ (b).....	65
Obrázek 43 – EDX spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle Schott GG455	66
Obrázek 44 – EDX spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle 20PbO-15CuCl ₂ -25ZnO-40P ₂ O ₅	67
Obrázek 45 – EDX spektrum mikrolinie, mikrokráteru a neosvíceného povrchu na skle 85TeO ₂ -10ZnO-5PbO.....	67

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Charakterizace použitých materiálů: RMS – parametr popisující hrubost povrchu vzorku, E^{03} – energie odpovídající absorpčnímu koeficientu $\alpha = 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sloužící k popisu optické šířky zakázaného pásu, α – absorpční koeficient, $1/\alpha$ – jeho převrácená hodnota v prvním přiblížení odpovídající penetrační hloubce záření v materiálu, n – index lomu pro $1\ 000\ \text{nm}$, $\Delta\tau$ – záření pohlcené materiálem, T_g – teplota skelného přechodu, CTE – koeficient teplotní roztažnosti, κ – tepelná vodivost, c_p – tepelná kapacita44	44
Tabulka 2 – Vlastnosti mikročoček vytvářených s periodou $30\ \mu\text{m}$ na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost51	51
Tabulka 3 – Vlastnosti útvarů periodického zápisu s periodou $100\ \mu\text{m}$ na PMMA: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost54	54
Tabulka 4 – Vlastnosti útvarů periodického zápisu na skle $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost57	57
Tabulka 5 – Vlastnosti periodických zápisů na skle $85\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-5\text{PbO}$: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost60	60
Tabulka 6 – Vlastnosti periodických zápisů na skle Schott GG455: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost.....63	63
Tabulka 7 – Vlastnosti použitých materiálů a na nich vytvořených periodických zápisů: α – absorpční koeficient, $1/\alpha$ – jeho převrácená hodnota v prvním přiblížení odpovídající penetrační hloubce, $\Delta\tau$ – záření pohlcené materiálem T_g – teplota skelného přechodu, CTE – koeficient teplotní roztažnosti, κ – tepelná vodivost, c_p – tepelná kapacita, R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost69	69

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	Absorbance (-)
α	Absorpční koeficient (cm^{-1})
c_p	Tepelná kapacita ($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$)
cps	Intenzita rentgenového záření (<i>count per second</i>)
CTE	Koeficient teplotní roztažnosti (ppm/K)
DAH	Dlouhovlnná absorpční hrana
DHM	Digitální holografický mikroskop
EDX	Energiově disperzní rentgenová analýza
E^{03}	energie odpovídající hodnotě absorpčního koeficientu $\alpha = 1\,000\text{ cm}^{-1}$ (eV)
f	Ohnisková vzdálenost (μm)
HMO	<i>Heavy metal oxide</i> (oxid těžkých kovů)
KAH	Krátkovlnná absorpční hrana
κ	Tepelná vodivost ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
λ	Vlnová délka (nm)
n	Index lomu (-)
PMMA	Polymethylmethakrylát
R	Odrazivost (-)
R_c	Poloměr křivosti (μm)
RMS	<i>Root mean square</i> (střední průměr kvadratické odchylky od střední linie) (nm)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
T_d	Deformační teplota ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Teplota skelného přechodu ($^{\circ}\text{C}$)
TMA	Termomechanická analýza
T_t	Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)
τ	Transmitance (-)
τ_i	Vnitřní transmitance (-)

ÚVOD

Sklo je materiál už tisíce let známý lidstvu, poprvé objevený ve starověké Mezopotámii a Egyptě. Jedná se o velmi rozšířený materiál, každodenně s ním přicházíme do styku např. ve formě okenních tabulí, nádobí, či obalů nápojů a potravin. Sklo také nachází uplatnění v široké řadě technických odvětví. Pro své optické vlastnosti je sklo používáno k výrobě čoček, zrcadel, hranolů, optických vláken a dalších optických součástí. Ve formě vláken se kromě optických aplikací používá jako tepelná izolace či výztuž kompozitů a laminátů.

Skla lze z hlediska struktury popsat jako amorfní látky postrádající uspořádání na dlouhou vzdálenost. Skelné materiály však obsahují určité opakující se strukturní jednotky, nejedná se tedy o zcela neuspořádaný systém. Chemické složení skel má zásadní vliv na jejich fyzikální vlastnosti. Existují skla organická i anorganická, která můžeme dále dělit na neoxidová (chalkogenidová, halogenidová, kovová) a oxidová (křemičitanová, fosforečnanová, boritanová apod.).

Přímý zápis laserem je proces, ke kterému dochází v důsledku interakce materiálu se zářením o dostatečné intenzitě a energii fotonů. Vlivem této interakce může na povrchu materiálu či v jeho objemu dojít ke vzniku nové fáze a změnám struktury či fyzikálních vlastností. Uvedené změny mohou být cíleně využity pro vytváření různých součástí či jejich miniaturizaci. Pro praktické aplikace jsou slibné zejména lokální změny fáze použitelné pro záznam informací či laserem indukovaná lokální expanze, kontrakce či odstranění materiálu, které jsou použitelné pro tvorbu konvexních a konkávních mikročoček. Umístěním mikročoček do periodických struktur vznikají mikročočková pole, která lze prakticky využít mj. jako mikrooptické součástky v trojrozměrných zobrazovacích systémech a optických senzorech, pro homogenizaci záření laserů či LED (*light-emitting diode* – světlo vyzařující dioda) a pro kolimaci záření na vstupu do optických vláken a na výstupu z nich.

Tato diplomová práce se zaměřuje na tvorbu konvexních a konkávních mikročoček přímým zápisem laserem o vlnové délce 447 nm a následným studiem vlivu vzájemné vzdálenosti mikroútvárů na jejich vlastnosti. Použitím zmíněné vlnové délky tato práce navazuje na autorovu bakalářskou práci, ve které byla studována fotoindukovaná tvorba optických vlnodů na sklech systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Cíle této diplomové práce jsou:

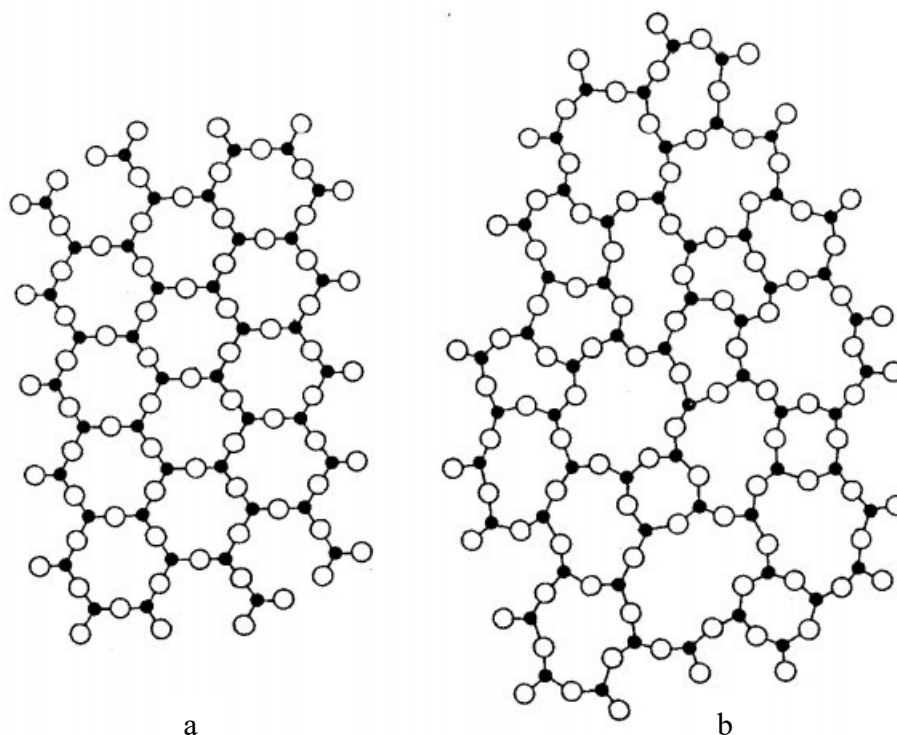
- vhodně upravit komerční laserovou gravírku a tím umožnit zápis periodických struktur kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm do různých skelných materiálů

- optimalizovat podmínky tvorby mikroútvárů na vybraných skelných materiálech výrazně se lišících optickými a termickými vlastnostmi
- při zjištěných optimálních podmínkách provést periodické zápisy mikroútvárů s rozdílnými periodami a následně je charakterizovat z hlediska topografie a jejího ovlivnění vzájemnou vzdáleností jednotlivých mikroútvárů
- určit vliv optických a termických vlastností použitých materiálů na tvorbu periodických struktur

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Sklo

Sklo je pevná amorfnní látka postrádající uspořádání na dlouhou vzdálenost. Díky tomu jsou skla izotropní – jejich fyzikální vlastnosti jako např. index lomu a teplotní roztažnost jsou stejné ve všech směrech. Pravidelné uspořádání se ve skelné fázi objevuje pouze na krátkou vzdálenost dvou až tří atomů, např. u křemičitých skel v podobě tetraedrů $[\text{SiO}_{4/2}]$ (viz Obr. 1) [1, 2].



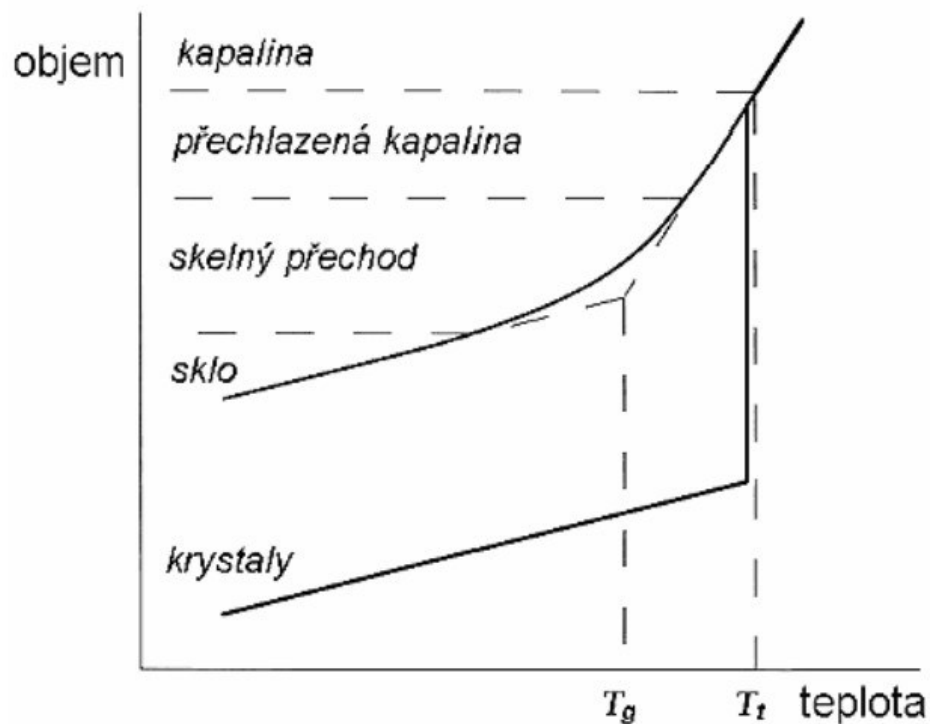
Obrázek 1 – porovnání struktury krystalického křemene (a) a amorfnního křemenného skla (b) [2]

Skelná fáze vzniká nejčastěji ochlazením taveniny rychlostí vyšší, než je rychlost nukleace a rychlost růstu krystalů. Ve skelném stavu mohou existovat různé organické i anorganické látky jako např. křemičitany, fosforečnany, chalkogenidy, polymery či kovy. Sklo lze teoreticky připravit z jakékoliv taveniny, pokud je rychlost chlazení dostatečná. Například kovová skla je možné připravit ve formě tenkých drátků při rychlosti chlazení 10^5 K/s. Takto vysoké rychlosti chlazení jsou nutné vzhledem k velké ochotě kovů uspořádat se do pravidelné mřížky [1].

Jak lze vidět na Obr. 2, ochlazování taveniny je spojeno se změnou objemu. V případě vzniku krystalické látky dochází při ochlazování taveniny při teplotě krystalizace ke skokové

změně objemu. Pokud je však rychlost chlazení taveniny vyšší než výše zmiňované rychlosti nukleace a růstu krystalů, vzniká tzv. přechlazená kapalina za pozvolného poklesu objemu. Skelné materiály následně vznikají z přechlazené kapaliny při tzv. skelném přechodu, při kterém viskozita kapaliny dosahuje hodnoty 10^{12} Pa·s. Při této viskozitě se již materiál chová jako amorfni tuhá fáze. Teplota, při které ke vzniku skla dochází, se nazývá teplota skelného přechodu T_g . Nejedná se o materiálovou konstantu, protože její hodnota závisí na rychlosti chlazení [3].

Opětovným zahřátím skel na teplotu v intervalu mezi T_g a teplotou tání (T_t) lze v přechlazené kapalině vyvolat krystalizaci. Tento jev se nazývá devitrifikace či odskelnění. Krystalizace může vznikat v podobě izolovaných útvarů nebo jako od povrchu rostoucí vrstva. Pro většinu aplikací je krystalizace ve sklech nežádoucí, výjimkou jsou opálová skla a některá barevná skla, u kterých je žádané zbarvení způsobeno vznikem krystalků o vhodné velikosti [1]. Krystalizaci lze také vyvolávat cíleně za účelem tvorby útvarů na povrchu skel. Tyto útvary poté mohou sloužit jako optické prvky [4]. Cíleně vyvolaná změna fáze na chalkogenidových tenkých filmech se využívá např. pro záznam informací v DVD či Blu-ray discích [5].



Obrázek 2 – Závislost změny objemu na teplotě při chlazení taveniny [3]

Skla lze připravit také jinými způsoby než rychlým ochlazováním taveniny. Mezi tyto způsoby patří např. reaktivní napařování, napařování, chemická depozice z par nebo metoda sol-gel. Reaktivní napařování je modifikované radiofrekvenční napařování, při kterém se do

reakčního prostoru napustí malé množství kyslíku nebo dusíku, který poté reaguje s prvkem tvořícím katodu za vzniku jeho oxidů, resp. nitridů. Tato metoda je využívána v elektronickém průmyslu pro tvorbu amorfních vrstev na zapouzdření integrovaných obvodů [6, 7, 8].

Napařování je prováděno v evakuovaném zvonu a používá se nejčastěji pro tvorbu tenkých chalkogenidových vrstev. Odpaření může být vyvoláno např. odporovým ohřevem, dopadem svazku elektronů či působením laseru. Vzniklé páry kondenzují při kontaktu se substrátem a jsou na něm deponovány [6, 7, 8].

Při chemické depozici z par dochází k reakci halogenidů či organokovů v plynné fázi a depozici na zahříváný substrát. Takto lze připravovat vrstvy chalkogenidových či fosforečno-křemičitých skel [6, 8].

Metoda sol-gel spočívá ve vytvoření solu hydrolyzou roztoku alkoksidů, následné kondenzaci solu na gel, poté vysušení gelu a v posledním kroku jeho vypálení. Pomocí této metody lze připravovat vrstvy i objemové vzorky různých oxidových skel jako např. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ apod. [6, 7].

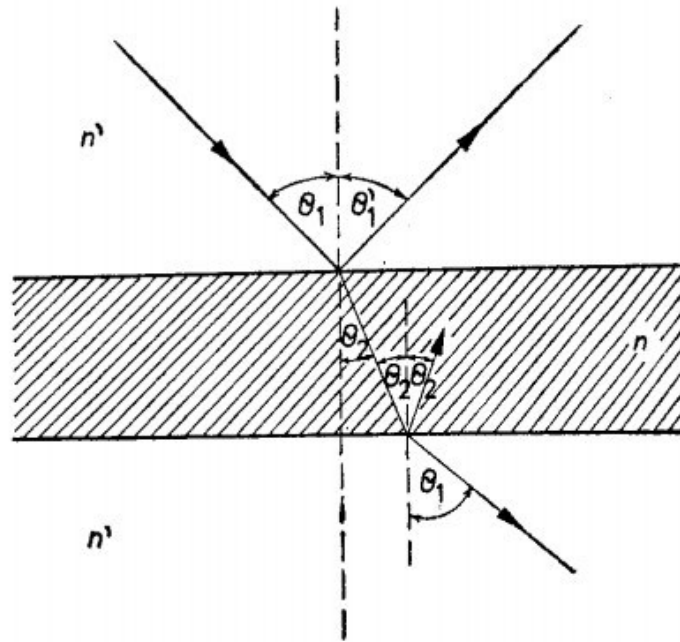
1.2. Optické vlastnosti skel

Skla jsou často používána jako materiál pro optické aplikace, a proto musí splňovat určité požadavky vyjádřené jejich optickými vlastnostmi. Mezi nejdůležitější optické vlastnosti skel patří index lomu a jeho disperze, odraz záření, absorpce a světelná propustnost [9, 10].

Při dopadu záření na sklo může dojít k následujícím interakcím:

- a) k odrazu na rozhraní prostředí, z něhož záření dopadá na sklo, pokud se liší indexy lomu skla a prostředí;
- b) k lomu na rozhraní prostředí a skla, pokud se liší jejich indexy lomu; lomený paprsek prochází sklem pod určitým úhlem;
- c) k pohlcení (absorpci) záření sklem za poklesu intenzity prošlého záření;
- d) k rozptylu záření na rozptylových centrech přítomných ve skle při zachování vlnové délky záření;
- e) ke dvojlomu v závislosti na strukturním uspořádání a stupni izotropie;
- f) k polarizaci vlivem odrazu, lomu, absorpce, rozptylu apod.;
- g) k interferenci záření [9].

Základní děje charakteristické pro interakci záření se sklem jsou znázorněny na Obr. 3.



Obrázek 3 – Schématické zobrazení možných dějů při interakci záření se sklem [9]

Pokud se při interakci záření se sklem zanedbají polarizace a dvojlom, je možné v prvním přiblížení celkový dopadající světelný tok rozdělit na světelný tok odražený, rozptýlený, prostupující a absorbovaný podle rovnice:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_D + \Phi_T + \Phi_A, \quad (1-1)$$

kde Φ je celkový světelný tok dopadající na sklo, Φ_R je odražený světelný tok, Φ_D je rozptýlený světelný tok, Φ_T je prostupující světelný tok a Φ_A je pohlcený světelný tok [9].

1.2.1. Index lomu a odraz záření

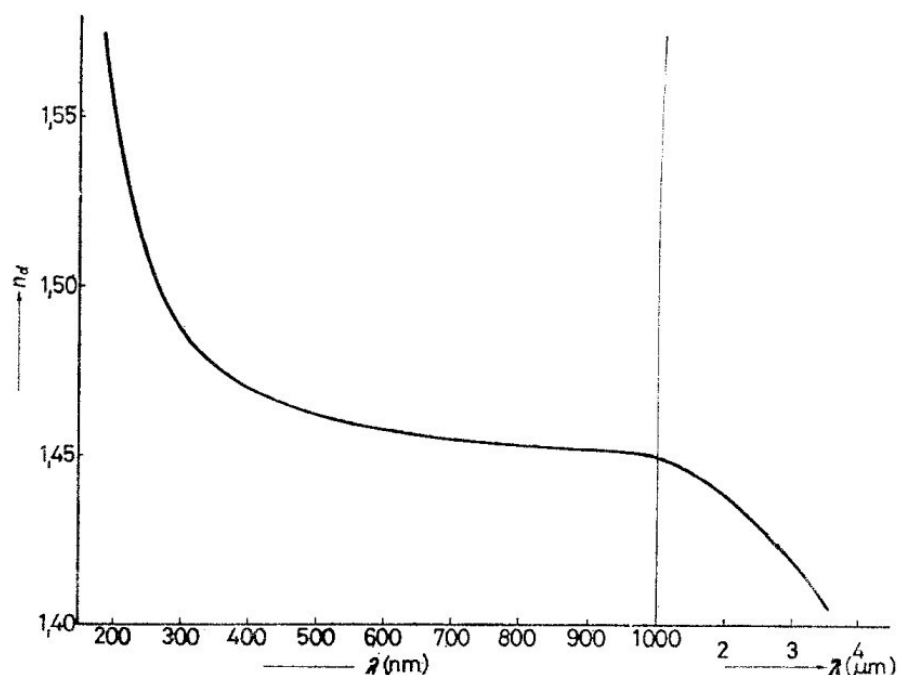
Index lomu n je bezrozměrná veličina popisující rychlost šíření procházejícího světla v materiálech. Index lomu lze vyjádřit Snellovým zákonem:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}, \quad (1-2)$$

kde c je rychlost šíření světla ve vakuu, v je rychlost šíření v daném optickém prostředí a θ_1 a θ_2 jsou úhel dopadu a úhel lomu [9]. Běžné křemičité sklo dosahuje hodnot indexu lomu v rozmezí 1,5 až 1,9, speciální optická skla mohou dosahovat nižších (pouze 1,35) i vyšších (až 2,25) hodnot. Index lomu závisí na teplotě, na složení skla (z běžně používaných oxidů ho zvyšují např. PbO a BaO) a rychlosti chlazení při výrobě skla. Rychle chlazená skla mají index lomu nižší než skla pomalu chlazená. Důvodem je vytvoření skel s větším objemem při rychlém chlazení, což se projeví menší hustotou a tím i nižší hodnotou indexu lomu [10].

Index lomu také výrazně závisí na vlnové délce záření. Tato závislost se označuje jako disperze indexu lomu (viz Obr. 4). Hodnota indexu lomu výrazně vzrůstá v oblasti, kde dochází

k rezonanci elektronů způsobené dopadem záření o vhodných vlnových délkách. Pro křemenné sklo hodnota indexu lomu narůstá v ultrafialové oblasti vlivem interakce s elektrony oxidových aniontů. Naopak v infračervené oblasti hodnota indexu lomu klesá vlivem absorpce záření na -OH skupinách vázaných ve skle a dále v oblasti 5 až 9 μm dochází k výraznému poklesu v důsledku přítomnosti vazeb Si-O [9].



Obrázek 4 – Dispersní křivka indexu lomu křemenného skla [9]

Index lomu zároveň souvisí s odrazivostí materiálu. V případě, kdy světlo dopadá na rozhraní dvou prostředí s odlišnými indexy lomu (např. vzduch a sklo), dochází k jeho rozdělení na dva paprsky. Jeden je odražen a zůstává v původním prostředí, druhý se láme do nového prostředí, kde v závislosti na jeho energii fotonů a vlastnostech prostředí může být pohlcen, rozptýlen, nebo prostředím projde bez ovlivnění. Odrazivost R lze následně určit v případě dopadu paprsku kolmo na rozhraní dle uvedeného vztahu [9]:

$$\frac{\Phi_R}{\Phi} = R = \frac{(n_{\text{sklo}} - n_{\text{prostředí}})^2}{(n_{\text{sklo}} + n_{\text{prostředí}})^2} \quad (1-3)$$

Lze tedy obecně říci, že materiály s vyšším indexem lomu odrážejí větší množství záření. Velká odrazivost materiálu může být pro některé aplikace nežádoucí, a proto je možné ji snížit vytvořením antireflexní vrstvy, např. nanesením vrstvy materiálu s nižším indexem lomu (např. Na_3AlF_6 nebo MgF_2) na povrch skla [10], či strukturováním povrchu [11].

1.2.2. Absorpce a propustnost záření

Absorpci záření lze popsat jako přeměnu energie dopadajících fotonů na jinou formu energie interakcí mezi zářením a materiálem. Při průchodu záření sklem vykonávají elektrony či molekuly obsažené ve skle působením elektromagnetického záření o vhodné energii fotonů vynucené harmonické kmity. K největší absorpci dochází při frekvencích záření odpovídajících vlastní frekvenci kmitů elektronů či vazeb [9].

Velikost absorpce záření materiálem se vyjadřuje veličinou absorbance A , kterou lze získat výpočtem ze vzorce:

$$A = -\log \tau_i, \quad (1-4)$$

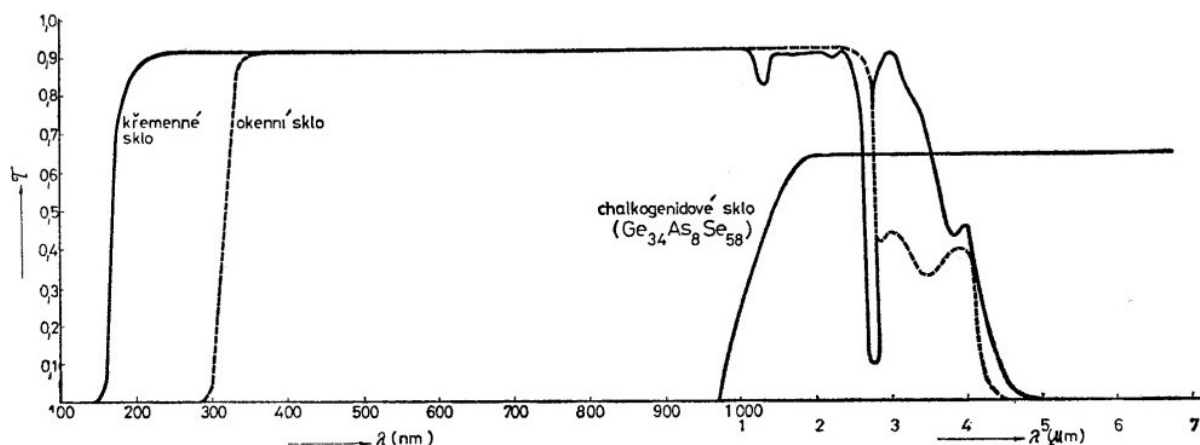
kde τ_i je vnitřní transmitance (poměr světelného toku vystupujícího z materiálu a vstupujícího do materiálu po odrazu). Optická propustnost je popisována veličinou transmitance, kterou lze získat ze vzorce 1-5 jako poměr světelného toku vystupujícího ze skla (Φ_T) vůči světelnému toku do skla vstupujícímu (Φ):

$$\tau = \frac{\Phi_T}{\Phi}. \quad (1-5)$$

Hodnoty absorbance a transmitance je nutné obdobně jako index lomu vždy vztahovat na konkrétní vlnovou délku záření, jelikož hodnoty těchto veličin se mohou výrazně lišit pro různé vlnové délky v závislosti na chemickém složení skel [10].

Na Obr. 5 jsou zobrazena spektra optické propustnosti různých typů skel, tj. běžného okenního skla, křemenného skla a speciálního chalkogenidového skla $\text{Ge}_{34}\text{As}_8\text{Se}_{58}$. Transmisní spektra umožňují jednotlivá skla mezi sebou vzájemně porovnat z pohledu určitých optických vlastností. Například chalkogenidové sklo je nepropustné ve viditelné oblasti spektra, kdy začíná propouštět záření s vlnovými délkami přibližně od 1 μm . Zároveň je ze spektra patrné, že chalkogenidové sklo má vyšší odrazivost na vlnových délkách, kde materiály neabsorbují. Bude mít proto zřejmě také vyšší hodnotu indexu lomu. Ze spektra je také zřejmé, že chalkogenidové sklo má výrazně vyšší propustnost v infračervené oblasti než okenní a křemenné sklo [9].

Ze záznamu spekter na Obr. 5 je také patrné, že při určitých vlnových délkách dochází u skel k poklesu propustnosti, tzn. k absorpci záření materiálem. Při krátkých vlnových délkách je pokles propustnosti způsoben absorpcí záření na elektronech (krátkovlnná absorpční hrana, KAH), zatímco v dlouhovlnné oblasti propustnost skel klesá vlivem tzv. multifononové absorpce záření na meziatomových vazbách materiálu (dlouhovlnná absorpční hrana, DAH). Pro zvýšení absorpce ve viditelné oblasti spektra se často využívá také dopování skel kationty d- a f-prvků či mikrokrystaly polovodičů [9].



Obrázek 5 – Spektrální závislost optické propustnosti různých skelných materiálů [9]

Krátkovlnná absorpční hrana se typicky dělí na tři oblasti zobrazené na Obr. 6, kde oblast A se označuje jako tzv. Taucova hrana, oblast B jako Urbachova hrana a oblast C se nazývá oblast slabé absorpce. V oblasti Taucovy hrany dosahuje absorpční koeficient hodnot $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Pro měření v této oblasti je nutné používat tenké vzorky (1 až 10 μm), získané výsledky proto nemusí korespondovat se skutečností v objemových vzorcích stejného materiálu. Pro výpočet absorpčního koeficientu α se používá vzorec:

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g^T)^n, \quad (1-6)$$

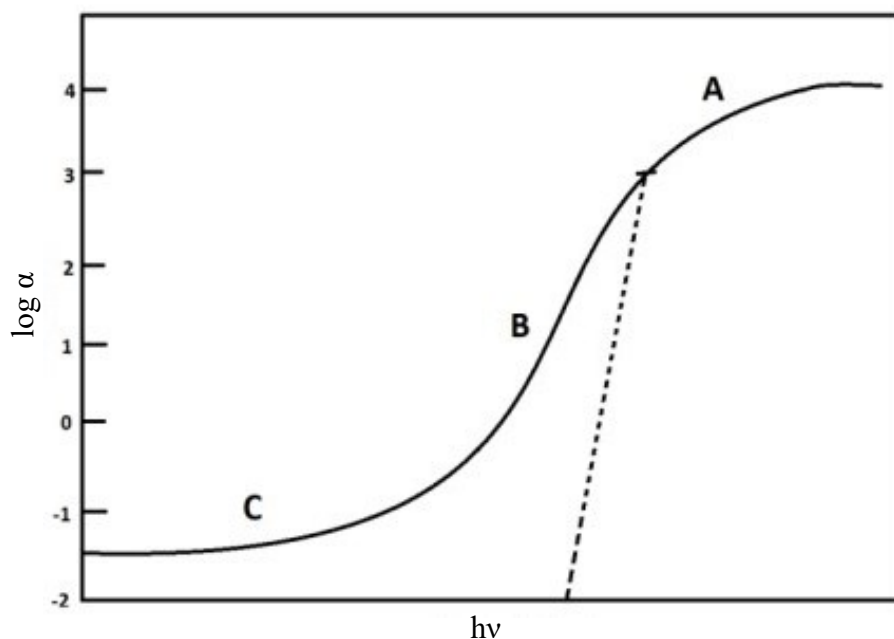
kde E_g^T je tzv. Taucova optická hrana, a n je parametr popisující, zda absorpce probíhá přímým či nepřímým přechodem elektronů a nabývá hodnot 1 (nepřímý přechod, např. amorfni selen) nebo 2 (přímý přechod, např. As_2Se_3).

Oblast v rozmezí hodnot absorpčního koeficientu α mezi 10^3 a 10^0 cm^{-1} je výše zmíněná Urbachova hrana. Závislost α na vlnové délce má v této oblasti exponenciální tvar:

$$\alpha(h\nu) = \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right), \quad (1-7)$$

kde E_U je Urbachova energie.

Pod hodnotou $\alpha \approx 10^0 \text{ cm}^{-1}$ se nachází oblast slabé absorpce. Měření v této oblasti je problematické, jelikož takto nízkou absorpci je obtížné odlišit od rozptýleného záření [7].



Obrázek 6 – Typické znázornění krátkovlnné absorpční hrany skelného materiálu s vyznačenými oblastmi A, B, C [12]

1.3. Druhy skel

Skla použitá v této diplomové práci lze rozdělit podle jejich složení do několika skupin popsaných v následujících kapitolách. Obecně lze skla rozdělit do dvou základních kategorií: anorganická a organická skla. Anorganická skla lze dále dělit na oxidová a neoxidová [3], přičemž všechna anorganická skla použitá v této práci byla skla oxidová. Struktura oxidových skel je v prvním přiblížení tvořena skelnou sítí složenou ze síťotvorných oxidů (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5). Do této skelné sítě se dále mohou včlenit modifikující oxidy (Na_2O , CaO , BaO), které upravují vlastnosti skel a intermediární oxidy (PbO , Al_2O_3 , BeO , La_2O_3), které mohou vystupovat jako síťotvorné i jako modifikující [13].

1.3.1. Křemičitanová skla

Bezkonkurenčně nejširší spektrum aplikací ze všech skupin skel mají skla křemičitanová. Používají se pro výrobu plochých a obalových skel, tepelně a chemicky odolných skel (Simax, Pyrex), optických skel, skelných vláken či jako matrice barvených skel. Jejich hlavními přednostmi jsou nízká cena, široká dostupnost, vysoká chemická odolnost a relativně jednoduchá a reprodukovatelná výroba [10]. Bezpříměsové sklo tvořené pouze SiO_2 se označuje jako křemenné sklo, které vykazuje nízkou teplotní roztažnost a dobrou odolnost vůči náhlým teplotním změnám. Čisté křemenné sklo se vyznačuje velmi rigidní strukturou složenou z tetraedrů [$\text{SiO}_{4/2}$]. Z důvodu vysoké teploty tání SiO_2 (nad $1700\text{ }^\circ\text{C}$) se přistupuje k výrobě

křemičitanových skel mísením SiO_2 s tavitelnějšími složkami, jako jsou např. uhličitanu alkalických kovů. Vnesením příměsového oxidu (např. Na_2O) do struktury dochází ke vzniku nemůstkových atomů kyslíku, tj. spojených pouze s jedním atomem křemíku. Vazby Na-O mají výrazně iontovou povahu a jsou tedy slabší než vazby Si-O. V důsledku těchto skutečností pevnost struktury klesá a dochází ke snížení teploty tavení a výsledné sklo má ve srovnání s křemenným sklem nižší hustotu, index lomu i teplotu skelného přechodu [13, 14, 15].

1.3.2. Fosforečnanová skla

Základní sklotvornou složkou pro fosforečnanová skla je P_2O_5 . Obdobně jako u křemičitanových skel je struktura těchto skel založena na tetraedrech, konkrétně $[\text{PO}_4]^{2-}$. Avšak vlivem náboje 5+ na atomu fosforu je jeden z přítomných kyslíků nemůstkový, jelikož je vázán k atomu fosforu dvojnou vazbou. Tím je způsobena obecně menší pevnost struktury ve srovnání s křemičitanovými skly, což souvisí např. s nižší T_g fosforečnanových skel [14]. Fosforečnanová skla jsou hygroskopická a podléhají hydrolyze, v důsledku čehož jsou pro řadu aplikací nevhodná. Díky své rozpustnosti však nacházejí využití v biomedicínských aplikacích, kde např. napomáhají propojit živé tkáně s endoprotézami a zubními implantáty, či slouží jako nosiče postupně uvolňovaných léčiv [16]. Rozpustnosti fosforečnanových skel lze využít také pro postupné kontrolované dávkování minerálů a hnojiv do půdy [17]. Sklon fosforečnanových skel k hydrolyze závisí na chemickém složení. Jeho vhodnou úpravou je možné chemickou odolnost fosforečnanových skel výrazně zvýšit, např. přidáním kationtů d-prvků [18].

Na bázi fosforečnanů byla vytvořena řada technicky důležitých skel. Pomocí různých modifikujících oxidů je možné připravit optická skla propustná v různých oblastech elektromagnetického záření. Např. skla systému $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ propouští záření v ultrafialové části spektra, zatímco fosforečnanová skla s vysokým obsahem PbO propouští ve viditelné oblasti záření, avšak v infračervené oblasti silně absorbují. Lze také připravit fosforečnanová skla odolná vůči kyselině fluorovodíkové, která silně leptá křemičitanová skla [14].

Systém $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ byl studován z hlediska struktury a termických a elektrických vlastností [19, 20, 21]. Navíc byl také zkoumán vliv přídavku CuO (od 2,5 do 25 mol. %) na vlastnosti tohoto systému, kdy CuO nahrazoval ve sklech přítomný ZnO . Zmíněná náhrada vedla ke zvýšení hustoty vzorků a k poklesu optické šířky zakázaného pásu se zvyšujícím se obsahem CuO . Zároveň v důsledku absorpce na d-elektronech iontů mědi docházelo ke vzniku absorpčních pásů, které významně snižovaly optickou propustnost skel ve viditelné oblasti spektra. Přídavek Cu^{2+} rovněž způsoboval pevnější zesíťování skelné struktury, což se

projevovalo zvýšením charakteristických teplot (T_g , deformační teplota T_d) a poklesem hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti CTE [22].

1.3.3. Skla oxidů těžkých kovů

Specifickou skupinou oxidových skel jsou tzv. *Heavy metal oxide (HMO) glasses*, která ve své struktuře obsahují významné množství (alespoň 50 kationtových %) oxidů těžkých kovů jako PbO , TeO_2 , Ga_2O_3 a Bi_2O_3 . Tyto oxidy mohou ve struktuře skel zastávat síťotvornou či modifikující funkci. Obecně se HMO skla vyznačují vysokou hustotou a z ní plynoucím vysokým indexem lomu (až 2,5) a nelineárními optickými vlastnostmi, vysokou teplotní roztažností, dobrou optickou propustností v IČ oblasti a nízkou teplotou skelného přechodu T_g . Výše uvedené vlastnosti umožňují potenciální aplikaci těchto materiálů v oblasti fotoniky a optoelektroniky, například jako nelineární optická zařízení, senzory či pasivní a aktivní optická vlákna [23, 24, 25].

1.3.3.1. Skla založená na TeO_2

Tellur tvoří oxidy tellurnatý TeO , telluričitý TeO_2 a tellurový TeO_3 , ve sklech se ovšem vyskytuje zejména jako TeO_2 [13]. Příprava jednosložkového TeO_2 vyžaduje velmi vysokou rychlost chlazení, aby nedošlo ke krystalizaci. Struktura jednosložkového TeO_2 skla je tvořena $[TeO_{3/2}]$ strukturními jednotkami s nemůstkovými atomy kyslíku. Jednosložkové TeO_2 sklo má vysoký index lomu ($n \approx 2,3$), teplotu skelného přechodu stanovenou pomocí DSC na $T_g = 375$ °C, a krátkovlnnou absorpční hranu přibližně na 370 nm. Kvůli náročnosti přípravy nemá čisté jednosložkové TeO_2 sklo v současnosti praktické využití [26].

Binární, ternární a vícesložková TeO_2 skla lze připravit snadněji. Vyznačují se vlastnostmi jako vysokým koeficientem teplotní roztažnosti způsobeným relativně slabými vazbami $Te-O$, vysokou hustotou, vysokým indexem lomu a nízkými teplotami tavení a skelného přechodu. Tato skla také vykazují dobrou chemickou stabilitu za běžných laboratorních podmínek [13, 14].

Skla obsahující TeO_2 jsou díky jejich optickým vlastnostem zajímavá např. pro tvorbu optických vlnodů přímým zápisem laserovým paprskem. Na sklech systému $TeO_2-ZnO-Na_2O-GeO_2$ byly zápisy provedeny kontinuálním argonovým UV laserem ($\lambda = 244$ nm) [27]. Na TeO_2 sklech s obsahem PbS a ZnS/PbO byl femtosekundovým pulsním laserem s vlnovou délkou $\lambda = 800$ nm vyvolán oxidačně-redukční proces (redukce Te^{4+} na Te^0 a oxidace sulfidů). Vznik Te^0 nanočástic ve skle způsobil lokální změnu indexu lomu, což by potenciálně mohlo být využito pro tvorbu vlnodů nebo trojrozměrných digitálních úložišť dat [28].

TeO₂ skla představují vhodnou maticí pro dopování ionty kovů vzácných zemin díky jejich vysoké rozpustnosti, propustnosti v infračervené oblasti (~5 až 11 μm), vysokému indexu lomu, odolnosti proti vlhkosti a nízkým fononovým energiím (okolo 700 až 800 cm⁻¹) ve srovnání s křemičitými, germaničitými a fosfátovými skly, což vede k nižším ztrátám nezářivými přechody [27, 29–32]. TeO₂ skla dopovaná ionty kovů vzácných zemin mají potenciální uplatnění jako optické součásti infračervených laserů, nelineární optická zařízení, a v zesilovačích signálu pro optická vlákna [27, 30, 33, 34].

Skla systému TeO₂-ZnO-PbO byla zkoumána z pohledu změn struktury a fyzikálních vlastností v závislosti na změnách poměru zastoupení jednotlivých uvedených oxidů. Bylo např. prokázáno, že PbO zlepšuje sklotvornost systému a jeho teplotní stabilitu a nárůst jeho obsahu na úkor ZnO vede k přeměně tetraedrických strukturních jednotek [TeO_{4/2}] na trigonálně-pyramidální jednotky [TeO_{3/2}] [35–38]. Dále byla studována vhodnost použití materiálů z tohoto systému jako stínění proti proudům nabitých částic (protony, elektrony, částice alfa), rychlým neutronům a záření gama [39, 40].

1.3.3.2. Skla systému PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃

Ternární systém PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ patří mezi hojně studované systémy HMO skel. Jak je pro HMO skla typické, vyznačuje se tento systém vysokým indexem lomu a vysokou propustností v infračervené oblasti (až do 8 μm). Obecně přítomnost PbO ve sklech vede ke zvýšení elasticity a snížení teploty tání, Bi₂O₃ snižuje teplotu tavení a zvyšuje hustotu a index lomu skel a Ga₂O₃ zvyšuje chemickou odolnost skel a snižuje sklon ke krystalizaci, čímž umožňuje i tažení skelných vláken. V malých koncentracích se PbO chová jako modifikující prvek, může však také vystupovat jako prvek síťotvorný, kdy tvoří strukturu [PbO_{4/2}] tetraedrů spojených kyslíkovými můstky [13, 23, 41]. Na povrchu skel tohoto systému byla studována tvorba mikroútvárů přímým zápisem laserem. Působením laseru s vlnovou délkou 447 nm byly vytvářeny mikročočky, mikrokrátery a mikrolinie, které mají potenciální využití jako optické vlnovody. Z experimentů vyplynulo, že obsah Bi₂O₃ ve sklech použitého systému má významný vliv na snížení intenzity záření potřebné pro vznik mikročoček. Vliv obsahu Bi₂O₃ na tvorbu mikrokráterů nebyl pozorován, zatímco při tvorbě mikrolinií byl patrný jeho pozitivní vliv na výšku vytvořených útvarů [42–45].

1.3.4. Organická skla

Jako organická skla se označují polymery, jejichž makromolekuly se nacházejí v neuspořádaném, amorfním stavu [3]. Organická skla se skládají převážně ze zapletených

uhlíkatých řetězců, které se vlivem své značné neuspořádanosti nestihnou při chlazení taveniny uspořádat do krystalické mřížky. Tyto řetězce také mohou být navzájem provázané, přičemž stupeň provázanosti má značný vliv na vlastnosti polymeru, např. viskozitu taveniny a teplotu skelného přechodu, jejichž hodnoty se s narůstajícím stupněm provázanosti zvyšují [46]. Organická skla se vyrábějí z polymerů jako jsou polyakryláty, polystyren, polykarbonát a kopolymery vinylchloridu s methylnmethakrylátem [47].

1.3.4.1. PMMA

Patrně nejrozšířenějším organickým sklem je polymethylmethakrylát (PMMA), běžně označovaný jako plexisklo. Jedná se o transparentní, bezbarvý polymer s vynikající odolností vůči povětrnostním vlivům. Ve formě desek se PMMA vyrábí blokovou polymerací předpolymeru (roztok PMMA v MMA) ve formách tvořených dvěma deskami silikátového skla. Čistý PMMA je bezbarvý, ale barvením při polymeraci lze získat desky v širokém spektru barev [48, 49].

PMMA se díky své nízké teplotě skelného přechodu nabízí jako vhodný materiál pro studium fotoindukovaných zápisů laserem, jelikož pro vyvolání efektu dostačují nízké intenzity záření. Byl zkoumán vliv zahřívání materiálu na hloubku a šířku mikrokráterů zapsaných femtosekundovým laserem ($\lambda = 800$ nm). Při experimentech byl materiál zahříván na teploty od 20 do 90 °C s intervalem 10 °C a exponován při různých intenzitách a počtech pulsů. Se zvyšující se teplotou materiálu byl pozorován nárůst velikosti mikrokráterů. Porovnáním mezi zápisy při nejnižší a nejvyšší teplotě došlo ke zvětšení průměru zápisu až o 73 % a značnému nárůstu objemu odstraněného materiálu [50]. V práci [51] byl dále použit pulsní laser pro úpravu smáčivosti povrchu PMMA. Působením pulsního laseru o vlnové délce 248 nm bylo vyvoláno zhrubnutí povrchu a v kombinaci s nanesením surfaktantu (roztoku dioktylsulfosukcinátu sodného) došlo k vytvoření velice hydrofilního povrchu. Takto byl připraven mikrokanál, který prostřednictvím kapilárních sil dokázal přepravovat kapalinu z jednoho rezervoáru do druhého [51]. Mikrokanály byly na PMMA tvořeny také CO₂ laserem o vlnové délce 10,6 μ m. Experimenty byly prováděny za různých podmínek intenzity záření, frekvence laserových pulsů a rychlosti pohybu laserové hlavy [52]. PMMA je také hojně využíván pro studium tvorby mikročočkových polí [53, 54, 55].

1.4. Mikrostrukturování povrchů skelných materiálů

Mikrostrukturování materiálu je termín zahrnující řadu procesů vyvolávajících v mikroměřítku určitou lokální změnu vlastností materiálu, např. změnu fáze, optických vlastností, topografie apod. Jednou z variant mikrostrukturování je tvorba periodických mikročočkových polí, která vznikají periodickým uspořádáním mikročoček (konvexní mikročočkové pole) či mikrokráterů (konkávní mikročočkové pole). Mikročočková pole se vyznačují určitými optickými vlastnostmi vhodnými pro praktické aplikace, např. velkým zorným polem, velkou hloubkou ostrosti a nízkým fázovým rozdílem. Díky těmto vlastnostem nalézají mikročočková pole uplatnění jako optické součástky (difrakční mřížky, optické spoje, homogenizátory paprsků apod. [56]) v zařízeních, jako jsou fotoaparáty, mikroskopy, skenery apod., a v oblasti vojenského a zdravotnického výzkumu [57]. Vybrané metody, kterými lze mikročočková pole vytvářet, jsou popsány níže v této kapitole.

Metoda výroby mikročočkových polí nazývaná *inkjet printing* pracuje na principu podobném inkoustové tiskárně. Nad substrátem se pohybuje stříkačka, která na definovaných pozicích umísťuje kapky kapaliny, která následně tuhne za vzniku mikročoček. Tuhnutí kapek může být v závislosti na materiálu způsobeno např. polymerací či odtěkáním organického rozpouštědla. Touto metodou byla připravena mikročočková pole např. z PMMA [58] či chalkogenidového skla As_2S_3 s vysokou propustností ve střední infračervené oblasti [59].

Mikročočková pole lze také vytvářet pomocí metody *hot embossing* („vytlačování za tepla“), která spočívá v zahřátí formy a substrátu na vhodnou teplotu nad T_g daného materiálu a následném vytlačení obrazu z formy do substrátu. Nevýhodou tohoto procesu je ochota skel lepit se na formu, čemuž lze zabránit nanesením nepřilnavé vrstvy (kovu, uhlíku či oxidu) na substrát [60]. Tato metoda byla úspěšně použita pro tvorbu mikročočkových polí např. na sklech systémů $PbO-Ga_2O_3-Bi_2O_3$ a $TeO_2-WO_3-Na_2O-Nb_2O_5$ [61]. Firma Schott vyrábí difrakční optické elementy technikou lisování z preforem, což lze považovat za rozšíření metody *hot embossing* [62].

Fotolitografie je další metodou vhodnou k tvorbě mikročočkových polí. Spočívá v aplikování fotorezistu na amorfní vrstvu nanesenou na substrátu a následné expozici vhodným zářením přes masku. Záření ve fotorezistu vyvolá změnu jeho chemické odolnosti – snížení či zvýšení v závislosti na tom, zda se jedná o pozitivní či negativní fotorezist. Následně probíhá odleptání chemicky méně odolných oblastí fotorezistu i s pod ním ležící amorfní vrstvou. Posledním krokem je odstranění zbývajících fotorezistu a odhalení mikročoček tvořených původní amorfní vrstvou. Tento postup byl aplikován např. pro tvorbu mikročočkových polí na

chalkogenidovém skle As_2S_3 [63]. Na obdobném principu funguje elektronová litografie, s tím rozdílem, že pro expozici fotorezistu se namísto fotonů používá svazek elektronů [64].

Pro tvorbu mikročočkových polí lze využít i metody založené na přímé interakci materiálu s laserovým zářením. Na polymerech a tenkých chalkogenidových vrstvách se používá metoda *DLIP* (*direct laser interference patterning* – přímé laserové interferenční strukturování). Tato metoda spočívá ve vyvolání interference mezi dvěma či více lasery, což vede k vytvoření interferenčního obrazce na povrchu exponovaného materiálu. Pokud je použita intenzita laserů dostatečně vysoká, dojde k fotoindukované tvorbě mikročoček v místech, kde interferenční obrazec dosahuje svých maxim. Interferencí paprsků dvou laserů dochází na povrchu materiálu k tvorbě periodických mikrolinií, v případě interference paprsků tří a více laserů vzniká mikročočkové pole [65, 66]. Při správném nastavení podmínek lze touto metodou vyrobit mikročočkové pole v jediném kroku [67].

Pro mikrostrukturování objemových vzorků je běžnější použití konvenčního přímého zápisu laserovým paprskem. Lineární periodická struktura mikročoček byla vytvořena na boritokřemičitanových sklech dopovaných krystaly polovodičů pomocí barvičkového laseru nastaveného na vlnovou délku 580 nm. Vzájemná odchylka výšek mikročoček byla menší než 6 % [68]. Na sklech dopovaných krystaly polovodičů byl také proveden přímý zápis difrakční mřížky Ar^+ laserem o vlnové délce 488 nm. Během expozic se vzorky skel pohybovaly na translačním stolku, což vedlo k periodické tvorbě mikrolinií s periodou 1,5 μm . Touto technikou byly vyrobeny rovněž Fresnelovy čočky s ohniskovou vzdáleností 1 mm [69]. Pole mikročoček lze také používat k zápisu informací v podobě dvourozměrných čárových kódů. Pro jejich tvorbu na sodnovápenatém skle byl použit kontinuální CO_2 laser s vlnovou délkou 10,6 μm [70].

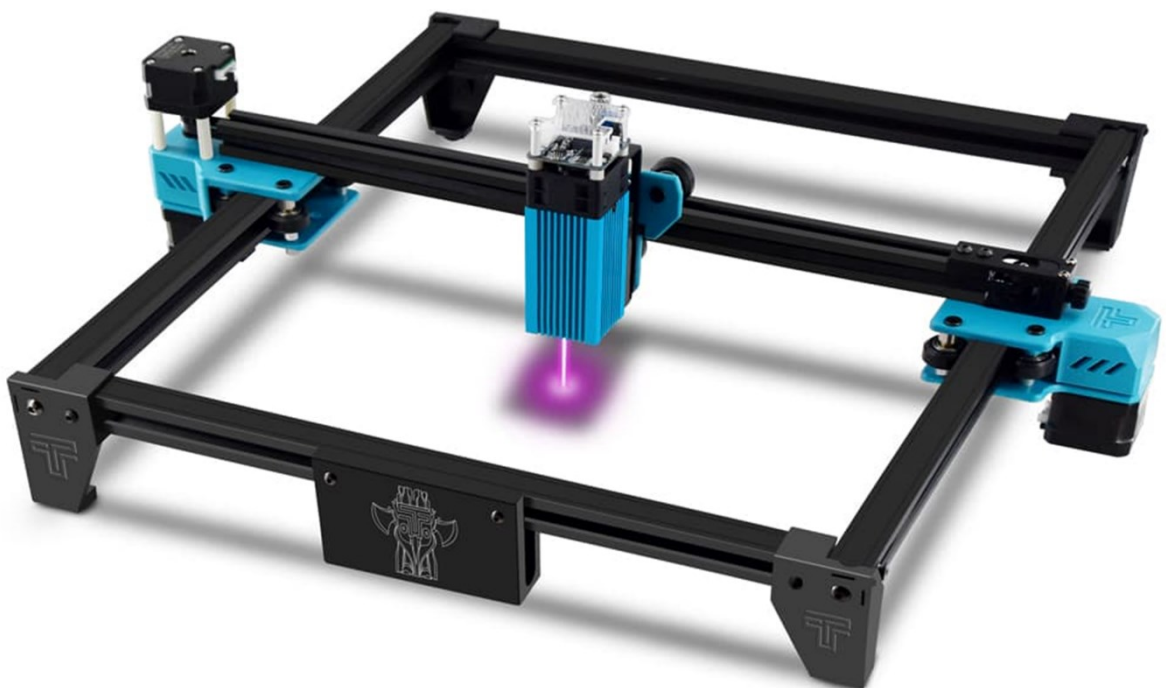
Pro charakterizaci mikročočkových polí se používají zejména následující parametry [57, 71]:

- faktor zaplnění (tzv. *fill factor*), který popisuje, jakou část prostoru zaujímají samotné mikročočky a jakou mezery mezi nimi, velikost faktoru zaplnění přímo souvisí s účinností mikročočkového pole
- ohnisková vzdálenost mikročoček, která určuje vzdálenost čočky od jejího ohniska, čili jak silně čočka spojuje (u konvexních čoček) či rozptyluje (u konkávních čoček) záření
- poloměr mikročoček,
- tvar mikročoček,
- hrubost povrchu mikročoček, jejíž vysoká hodnota by mohla vyvolávat nežádoucí rozptyl a odraz záření.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Sestavení a úprava expoziční aparatury

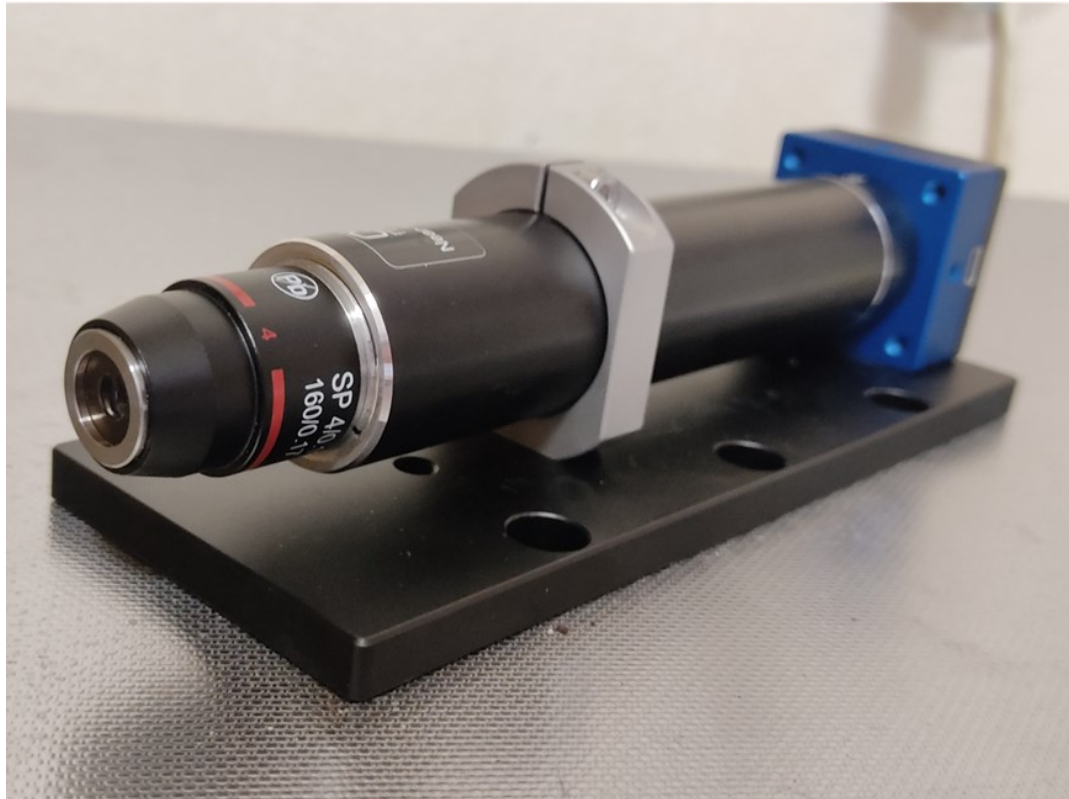
Základem použité expoziční aparatury je laserová gravírka Twotrees Totem S 5,5W (Twotrees, Čína) zobrazená na Obr. 7, která bývá běžně používána pro rytí či řezání do materiálů, jako jsou papír, dřevo, překližka, akrylát, kovy apod. Gravírka disponuje kontinuálním polovodičovým laserem o vlnové délce 447 nm s FAC (*fast axis collimation*) čočkou, udávaným výkonem 5,5 W a rozměry paprsku 80 x 160 μm [72]. Tato vlnová délka je shodná s vlnovou délkou použitou v předchozích pracích, např. [42, 43], laser však dosahuje výrazně vyšší intenzity záření (42 000 W/cm² ve srovnání s 1 900 W/cm² [42]) a je ho tedy možné použít pro modifikaci širší skupiny materiálů. Laserová hlava je umístěna na kolejnicích, které umožňují motorizovaný pohyb laseru v osách x a y rychlostí 10 až 5 000 mm/min s minimálním udávaným krokem pohybu 0,01 mm. Pohyb v ose z je zajištěn mikrošroubem a slouží k umístění laserové hlavy do ohniskové vzdálenosti 20 mm nad povrchem opracovávaného materiálu [72].



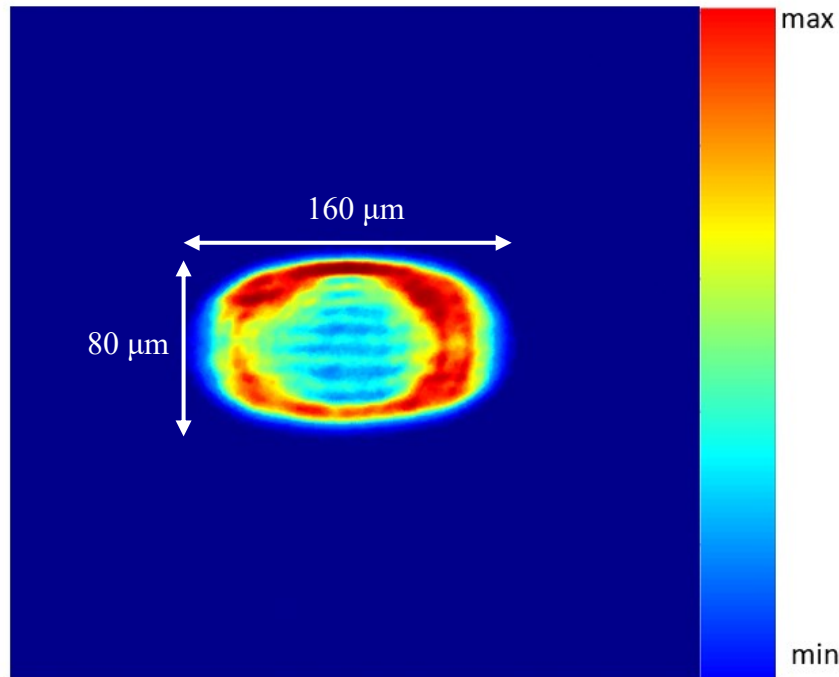
Obrázek 7 – Laserová gravírka Twotrees Totem S [72]

Pro použitelnost laseru k mikrostrukturování povrchů skel je důležitá především dobrá kvalita laserového paprsku. Profil laserového paprsku byl změřen pomocí přístroje Cinogy CinCam CMOS-1201 (Cinogy Technologies, Německo) a softwaru RayCi [73].

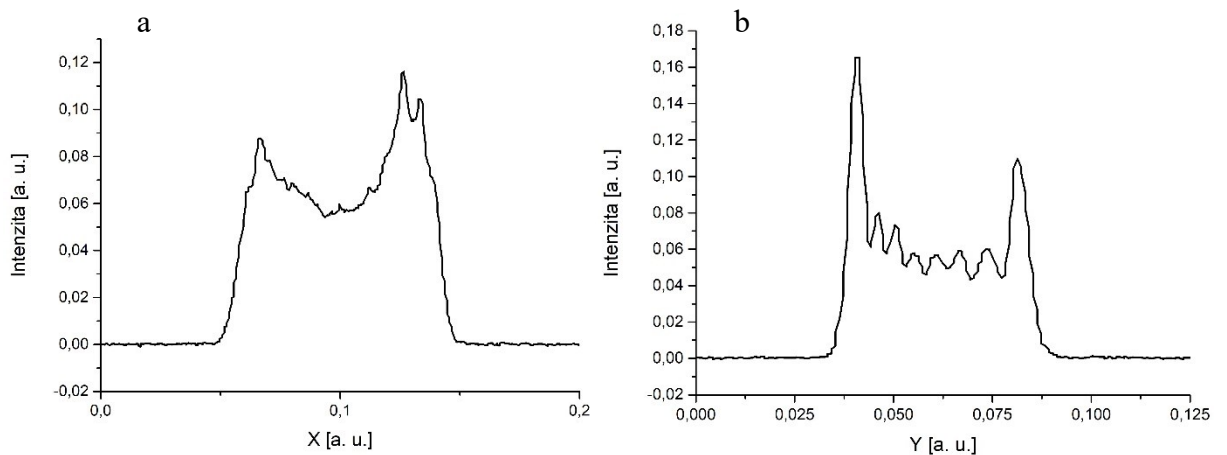
Profilometr zobrazený na Obr. 8 se skládá z optické čočky, tubusu a CMOS megapixelového čidla [74]. Měření ukázalo, že laserový paprsek gravírky je eliptický a má nehomogenní intenzitní profil. Nejvyšší intenzita byla naměřena na okrajích paprsku, zatímco ve středu paprsku intenzita klesala, viz Obr. 9 a Obr. 10.



Obrázek 8 – Profilometr Cinogy CinCam CMOS-1201

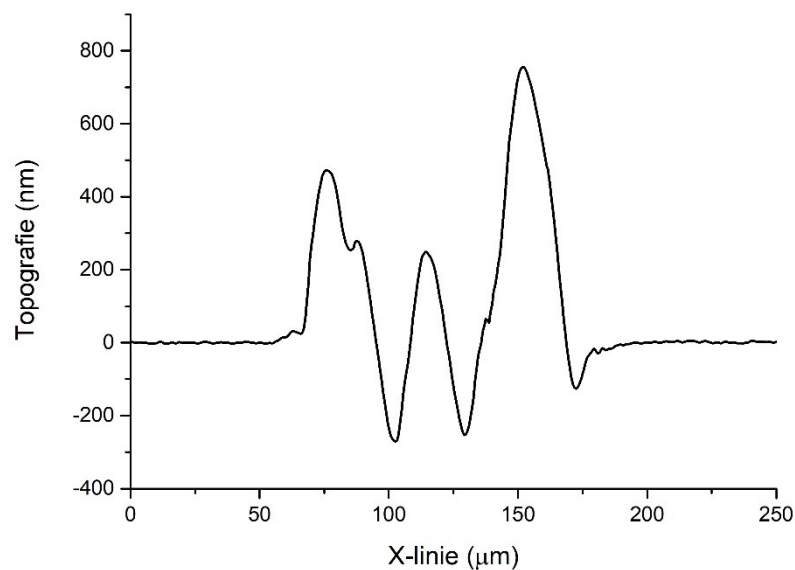


Obrázek 9 – Výstup z programu RayCi ukazující nehomogenní profil paprsku (rozměry aproximovány na základě rozměrů útvarů zapsaných na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ změřených pomocí optického mikroskopu)



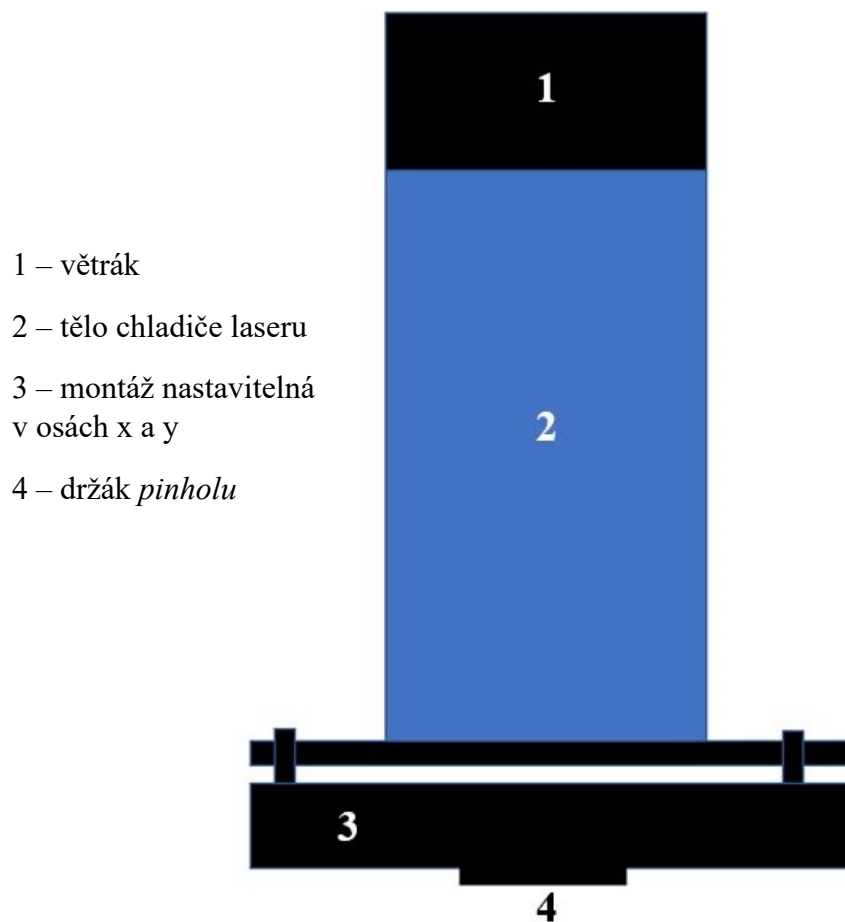
Obrázek 10 – Intenzitní profil paprsku v průřezu přes osy x (a) a y (b)

V důsledku nehomogenity laserového paprsku docházelo při prvních pokusech o expozice na vzorku o složení $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ k tvorbě útvarů s velmi nepravidelnou topografií. Topografie typického útvaru získaného expozicí na původní aparatuře je zobrazena na Obr. 11. Je patrné, že topografie útvaru není vhodná pro optické aplikace, proto bylo přistoupeno k úpravě aparatury za účelem zlepšení homogenity paprsku a zisku útvarů (mikročoček, mikrokráterů, či jejich mikrolinií) s pravidelným tvarem.



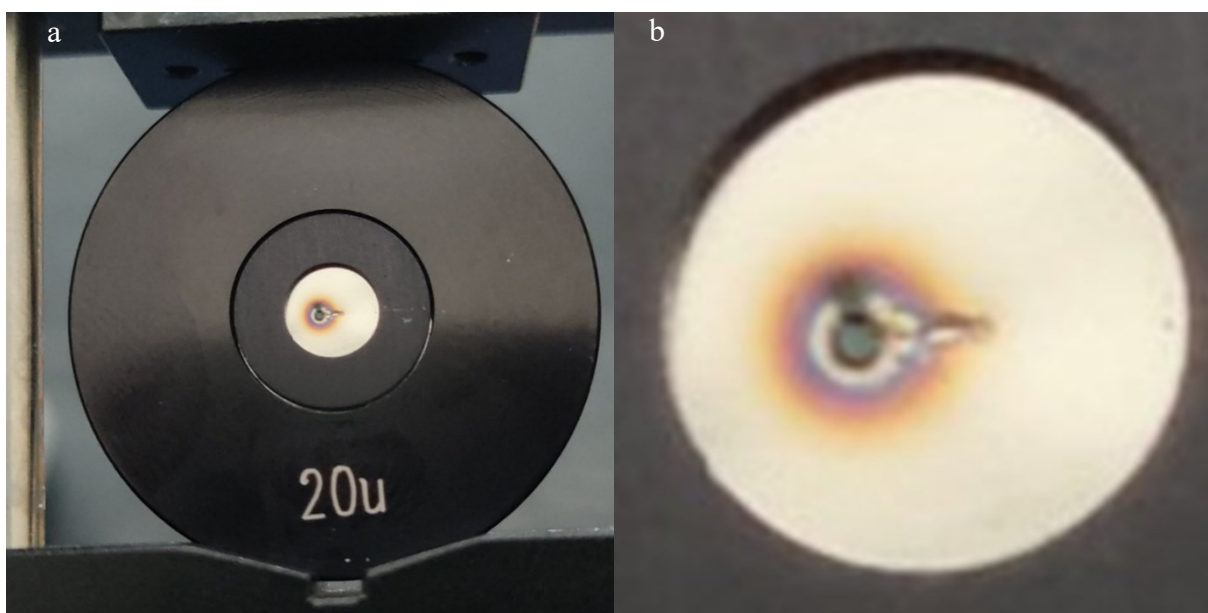
Obrázek 11 – Topografie útvaru na povrchu vzorku systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vytvořeného za podmínek: intenzita záření 750 W/cm^2 , čas expozice 500 ms

Úprava aparatury byla provedena umístěním montáže s držákem *pinholu* (optické clony s kruhovým otvorem) s průměrem otvoru $20 \mu\text{m}$ na hlavu laseru. Účelem úpravy bylo vyseknutí menší části paprsku s více homogenním intenzitním profilem. Montáž umožňuje posun *pinholu* v osách x a y prostřednictvím mikrošroubů a tím nalezení optimálního místa s nejlepší homogenitou paprsku. Schéma upravené aparatury je zobrazeno na Obr. 12.



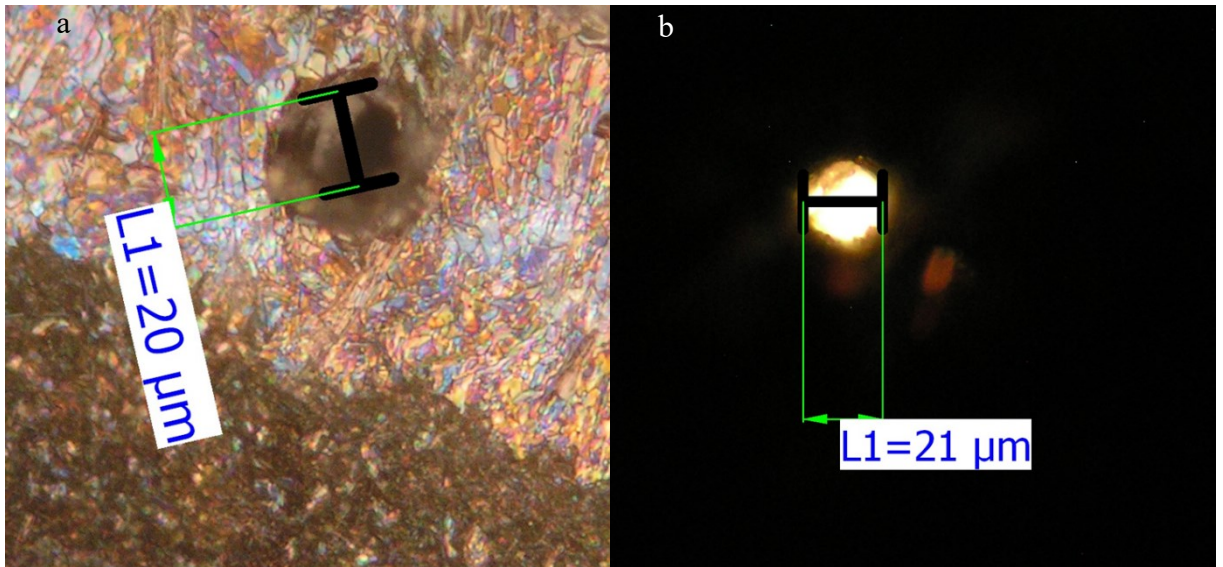
Obrázek 12 – Schéma aparatury po úpravě přidavkem montáže s *pinholem*

Pro optimalizaci byl zvolen *pinhole* z nerezové oceli, který však neodolal namáhání způsobenému zářením během expozičních a došlo k jeho nevratnému poškození, viz propálený otvor na Obr. 13.



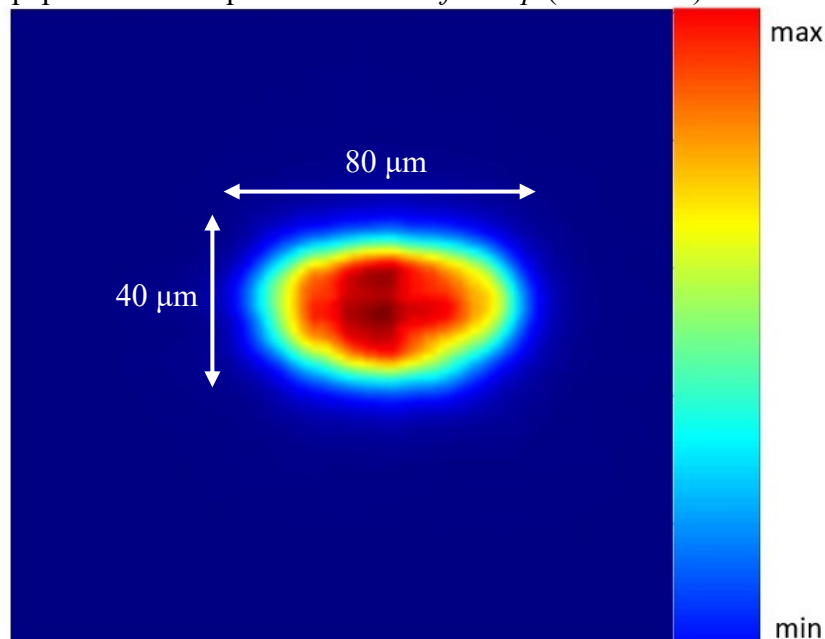
Obrázek 13 – Snímek propáleného ocelového *pinholu* (a) a jeho detail (b)

V důsledku toho byl použit *pinhole* z molybdenu (Obr. 14), který dle výrobce vykazuje vyšší odolnost vůči působení kontinuálních laserů (jeho udávaná prahová hodnota poškození je až 75 MW/cm^2 pro kontinuální lasery [75]). *Pinhole* z molybdenu působení použitého záření odolal, což dokazují snímky na Obr. 14, ze kterých je patrné, že *pinhole* si zachoval udávané rozměry ($d = 20 \text{ }\mu\text{m}$) i po expozici.



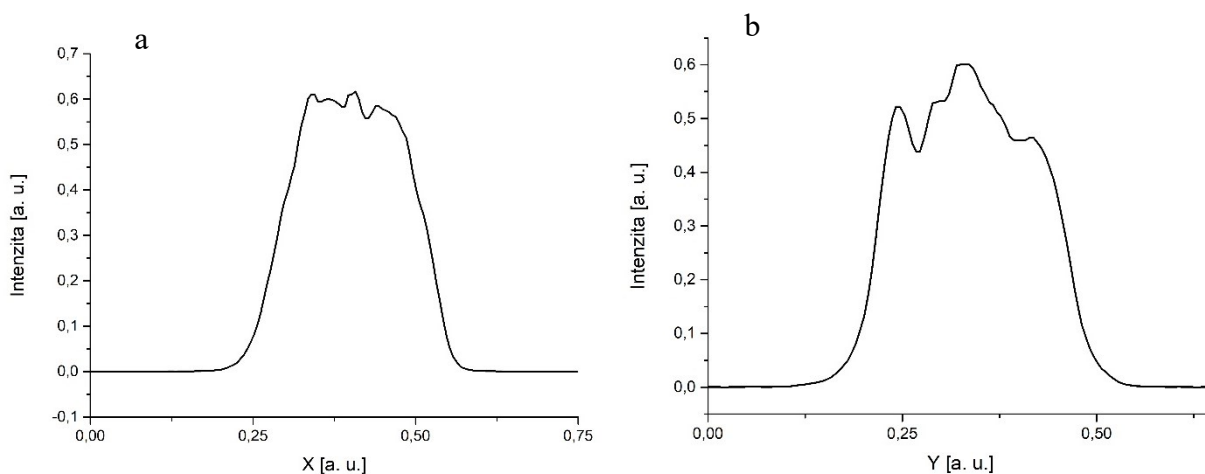
Obrázek 14 – Snímky z optického mikroskopu v režimu odrazu (a) a průchodu (b) potvrzující rozměr otvoru *pinholu*

Po úpravě aparatury byl opět změřen intenzitní profil laserového paprsku profilometrem Cinogy. Ukázalo se, že vyseknutí paprsku pomocí *pinholu* vedlo ke značnému zlepšení profilu paprsku, kdy nejvyšší intenzita byla dosažena ve středu paprsku a klesala k jeho okrajům (viz Obr. 15). Profil paprsku se začal přibližovat tvaru *flat-top* (viz Obr.16). Současně vedlo použití



Obrázek 15 – Výstup z programu RayCi ukazující zlepšení homogenity profilu paprsku (rozměry aproximovány na základě rozměrů útvarů zapsaných na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ změřených pomocí optického mikroskopu)

pinholu ke zmenšení rozměrů paprsku přibližně na polovinu, tedy $80 \times 40 \mu\text{m}^2$, čímž také došlo ke zvětšení maximální dostupné intenzity záření až na 140 kW/cm^2 .



Obrázek 16 – Intenzitní profil upraveného paprsku v průřezu přes osy x (a) a y (b)

2.2. Výběr softwaru

Pro ovládání expoziční aparatury byla vybrána a porovnávána řada softwarových programů (Meerk40t, LaserGRBL, LaserWeb, LightBurn, OpenBuilds CONTROL a T2Laser). Nejlépe se osvědčila kombinace programů LaserGRBL [76] a T2Laser [77]. V programu LaserGRBL lze pomocí příkazů v programovacím jazyce G-code nadefinovat libovolný posun laserové hlavy s nejmenším krokem až $10 \mu\text{m}$ a program T2Laser umožňuje spouštět laser v krátkých pulsech v trvání od jedné do tisíce milisekund. Kombinací obou softwarů je tedy možné optimalizovat podmínky zápisu v závislosti na použitém materiálu.

2.3. Příprava vzorků

Pro experimenty byly vybrány následující materiály: syntetizovaná oxidová skla o složeních $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$, $85\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-5\text{PbO}$ a $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, barvené sklo GG455 s SiO_2 maticí od firmy Schott (Německo) a organické sklo polymethylmethakrylát (PMMA, plexisklo) Acrylcolor od firmy Gutta (Švýcarsko).

Syntetizovaná skla byla připravena z následujících chemikálií:

- oxid olovnatý PbO (Sigma-Aldrich, čistota $> 99,0 \%$),
- oxid gallitý Ga_2O_3 (Alfa-Aesar, čistota $99,999 \%$),
- oxid bismutitý Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, čistota $99,999 \%$),
- oxid telluricitý TeO_2 (Sigma-Aldrich, čistota $> 99 \%$),
- oxid zinečnatý ZnO (Lach:ner, s.r.o., čistota $99,9 \%$),
- dihydrát chloridu měďnatého $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Lach:ner, s.r.o., čistota $> 98 \%$),

kyselina fosforečná H₃PO₄ 85% (Penta, s.r.o., čistota p.a.).

Výchozí látky byly naváženy na analytických vahách do korundových kelímků, ve kterých byly po důkladném zhomogenizování taveny v elektrické kelímkové peci.

Sklo 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ bylo taveno při teplotě 1 050 °C, sklo 85TeO₂-10ZnO-5PbO při teplotě 800 °C a sklo 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅ při teplotě 1 000 °C. Doba tavby byla ve všech případech přibližně 15 až 20 minut, aby se zamezilo nežádoucím změnám v chemickém složení vlivem uvolňování těkavých složek. Vzniklé taveniny byly odlity na grafitový blok. Následně byly umístěny do elektrické pece, kde byly temperovány při teplotě přibližně 50 °C pod teplotou skelného přechodu T_g daného skla za účelem odstranění vnitřního pnutí.

Všechna syntetizovaná skla byla následně broušena a leštěna pro získání planparalelních vzorků použitelných pro zápisy laserem. Skla byla pomocí včelího vosku přilepena k ocelovému válečku se závitem a objímkou, která byla nastavena tak, aby při broušení došlo k odstranění nadbytečného materiálu. Skla byla zbroušena v brusné suspenzi práškového Al₂O₃ (velikost částic 5 μm) v ethanolu za účelem získání planparalelního vzorku. Následně byl povrch skel leštěn do optické kvality na automatické leštičce MiniMet 1000 (Buehler, USA) v leštící suspenzi Al₂O₃ (velikost částic 1 μm) v ethylenglykolu po dobu 1 hodiny. Následovalo leštění v suspenzi Al₂O₃ (velikost částic 0,3 μm) po dobu 2,5 hodin, a nakonec v suspenzi Al₂O₃ (velikost částic 0,05 μm) po dobu 5 hodin. Po vyleštění byly vzorky umístěny na 20 minut do nádoby s diethyletherem pro odstranění vosku a dalších nečistot. Materiály od firem Schott a Gutta jsou už z výroby dodávány planparalelní a s dostatečnou kvalitou povrchu, nebyly tedy dále mechanicky opracovávány.

2.4. Charakterizace vzorků

2.4.1. Hrubost povrchu

Hrubosti povrchů vzorků byly před expozicí stanoveny měřením na digitálním holografickém mikroskopu DHM R1000 (Lyncee Tec, Švýcarsko), který pracuje v reflexním režimu při vlnové délce laserového paprsku $\lambda = 785$ nm. Při měření byl použit objektiv s desetinásobným zvětšením. Hrubost byla vyjádřena pomocí parametru RMS (*Root Mean Square*), který vyjadřuje střední průměr kvadratické odchylky od střední linie dle vzorce 2-1:

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

kde L je vyhodnocovaná délka a $Z(x)$ je funkce výšky profilu od průměrné linie [78]. Výsledná hodnota RMS představuje průměrnou hodnotu získanou z měření šesti topografických linií.

2.4.2. Tepelná kapacita c_p a tepelná vodivost κ

Hodnoty tepelné kapacity a vodivosti byly naměřeny na přístroji LFA 457 (Netzsch, Německo) pracujícím na principu pozorování šíření tepla materiálem. Vzorek o známé tloušťce byl z jedné strany zahříván laserovým paprskem, zatímco na druhé straně vzorku byla sledována změna teploty v závislosti na čase. Pro zajištění vysoké absorpce laserového záření byla na povrch vzorků aplikována vrstva grafitu. Tepelná kapacita c_p materiálů byla získána měřením s referenčním vzorkem a tepelná vodivost κ následně ze vzorce:

$$\kappa = k \cdot c_p \cdot \rho, \quad (2-2)$$

kde k je tepelná difuzivita a ρ je hustota měřeného materiálu.

2.4.3. Lineární koeficient teplotní roztažnosti CTE a teplota skelného přechodu T_g

Uvedené parametry byly získány pomocí termomechanické analýzy na přístroji TMA CX03 (R. M. I. Electronic Measuring Instruments, Česká republika). Rychlost ohřevu byla při měření nastavena na 5 °C/min s přítlačnou silou 20 mN.

2.4.4. Optická šířka zakázaného pásu E^{03} a zdánlivá penetrační hloubka záření

Měření UV-Vis spektroskopie bylo provedeno na spektrofotometru HP UV-Vis 8453 (HP Spectroscopy, Německo) v rozsahu vlnových délek od 190 nm do 1 100 nm. Byly získány spektrální závislosti transmitance skel, ze vzorce 2-3 byl vypočten absorpční koeficient α [79]:

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

kde d je tloušťka materiálu, R je jeho odrazivost a τ optická propustnost pro konkrétní vlnovou délku. Po zlogaritmování absorpčního koeficientu byla vynesena jeho závislost na energii fotonů a následně byla určena hodnota E^{03} odpovídající $\log \alpha = 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, která se používá pro vyjádření optické šířky zakázaného pásu objemových vzorků. Dále byla určována hodnota absorpčního koeficientu α pro vlnovou délku 447 nm a jeho převrácené hodnoty $1/\alpha$, která v prvním přiblížení odpovídá penetrační hloubce záření ve vzorku. Pomocí UV-Vis spektroskopie byla také získána hodnota $\Delta\tau$ popisující procentuální pokles propustnosti záření způsobený absorpcí materiálem.

2.5. Tvorba mikroútvárů

Na vyleštěných vzorcích byla provedena řada bodových expozic kontinuálním 447 nm laserem při intenzitách záření od 2 kW/cm² do 140 kW/cm² a dobách osvitů v rozmezí 100 až 1 000 ms. Na základě těchto expozic byly pro každý materiál zvoleny ideální podmínky pro vznik mikroútvárů. Podle velikosti jednotlivých útvarů byly voleny vzdálenosti, v jakých od sebe byly útvary umísťovány při zápisech periodických struktur, typicky v rozmezí od 25 do 200 μm.

2.6. Charakterizace vzniklých útvarů

Vzniklé mikroútvary byly charakterizovány přístroji a technikami uvedenými níže v kapitolách 2.6.1. až 2.6.4.

2.6.1. Digitální holografický mikroskop (DHM)

Topografie vzniklých mikroútvárů byla naměřena digitálním holografickým mikroskopem DHM R1000 (Lyncee Tec, Švýcarsko) popsáným v kapitole 2.4.1. při desetinásobném zvětšení.

2.6.2. Optický mikroskop

Vzniklé útvary byly také pozorovány optickým mikroskopem BX 60 (Olympus, Japonsko) v reflexním i průchozím režimu při zvětšení 50x až 500x.

2.6.3. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a energiově disperzní rentgenová analýza (EDX)

Vytvořené útvary a neosvícený povrch vzorků byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem JSM-5500LV (Jeol, Japonsko) s typickým urychlovacím napětím 20 kV.

Případná změna složení mikroútvárů v porovnání s neosvíceným povrchem byla pozorována pomocí EDX mikroanalýzy za použití mikroanalyzátoru EDX IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). EDX analýza byla rovněž použita pro určení chemického složení připravených skel.

2.6.4. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla použita pro charakterizaci mikroútvárů z pohledu přítomných strukturních jednotek a jejich porovnání s neosvíceným povrchem. Pro měření

Ramanových spekter byl použit přístroj Dimension P2 (Lambda Solution, USA) s excitačním laserem o vlnové délce 532 či 785 nm v závislosti na optických vlastnostech vzorků. Redukovaná spektra byla z naměřených dat získaná pomocí Shuker-Gammonova vztahu [80]:

$$I^{\text{Red}}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \cdot \omega \cdot \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \cdot I(\omega), \quad (2-4)$$

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

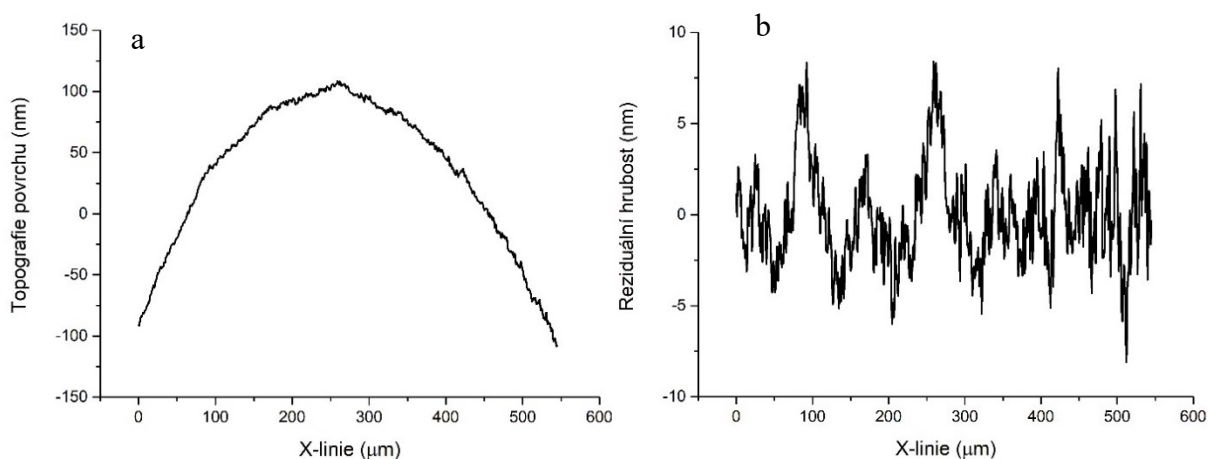
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato diplomová práce se zabývá studiem vzájemného ovlivnění fotoindukovaných mikroútvárů vytvořených na sadě různých skelných materiálů. Použitá skla byla charakterizována z hlediska optických vlastností pomocí UV-Vis spektroskopie pro určení absorpčního koeficientu α , zdánlivé penetrační hloubky fotonů $1/\alpha$ a optické šířky zakázaného pásu vyjádřené parametrem E^{03} . Termické vlastnosti jako teplota skelného přechodu T_g a koeficient teplotní roztažnosti CTE byly stanoveny pomocí termomechanické analýzy (TMA), dále byla naměřena také tepelná vodivost κ a tepelná kapacita c_p . Použité materiály byly exponovány kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm intenzitami záření až 140 kW/cm^2 a různými časy expozic. Na každém materiálu byla nejprve provedena série bodových zápisů pro nalezení optimálních podmínek použitelných pro tvorbu periodických zápisů. Vytvořené mikroútvary byly charakterizovány zejména měřením na optickém a digitálním holografickém mikroskopu (DHM), kde byly získány rozměry a topografie vytvořených mikroútvárů. Periodické zápisy mikroútvárů byly zkoumány z pohledu výšky (případně hloubky), poloměru a pološířky jednotlivých mikroútvárů. Pro kontrolu periodičnosti zápisů byly změřeny vzdálenosti mezi mikroútvary. Dále byly vypočteny jejich poloměry křivosti a ohniskové vzdálenosti, které jsou důležité především pro potenciální aplikovatelnost. U všech parametrů použitých pro charakterizaci vzniklých periodických zápisů byly určovány průměrné hodnoty a jejich směrodatné odchylky. Za účelem pozorování případných změn chemického složení a struktury byly periodické útvary charakterizovány pomocí energiově-disperzní rentgenové analýzy (EDX) a Ramanovy spektroskopie.

3.1. Vlastnosti použitých materiálů

Použité materiály byly před osvitem charakterizovány z hlediska reziduální hrubosti povrchu a optických a termických vlastností, jelikož tyto parametry mohou mít vliv na fotoindukovanou tvorbu mikroútvárů [41, 42, 81].

Topografie povrchu skel získaná měřením na DHM byla při vyhodnocení proložena polynomem čtvrtého řádu, čímž došlo k odstranění vlivu nerovnosti povrchu a byly získány informace o reziduální hrubosti (viz Obr. 17). Pro posouzení kvality povrchu byl použit parametr RMS (viz vzorec 2-1), jehož hodnota se u všech materiálů pohybovala do 4,5 nm (viz Tabulka 1). Hrubost povrchu vyleštěných vzorků je tedy menší než jedna setina vlnové délky použitého laserového záření a povrchové defekty by neměly negativně ovlivňovat tvorbu mikroútvárů [41].



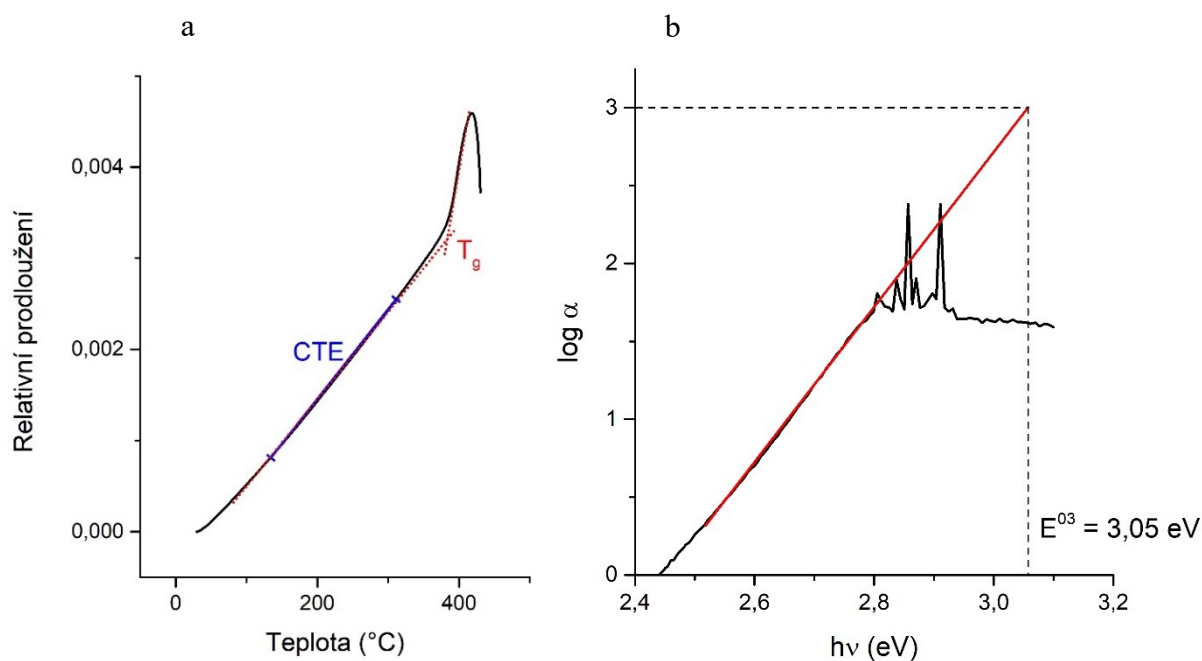
Obrázek 17 – Záznam topografie (a) a reziduální hrubosti (b) vzorku $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$

Hodnoty teploty skelného přechodu T_g a lineárního koeficientu teplotní roztažnosti CTE byly získány pomocí termomechanické analýzy (TMA). Závislost relativního prodloužení na teplotě získaná z TMA je zobrazena na Obr. 18a. Hodnota T_g byla získána jako průsečík dvou tečen TMA křivky (na Obr. 18a znázorněny červenou přerušovanou čarou) a hodnota CTE proložením lineární části TMA křivky v oblasti pod T_g (na Obr. 18a znázorněno modrou čarou). Hodnoty T_g materiálů použitých v této práci se pohybovaly v širokém rozmezí od 85 do 529 °C a hodnoty CTE od 8,2 do 76,2 ppm/K.

Tepelná vodivost κ a tepelná kapacita c_p byly získány měřením popsáním v kapitole 2.4.2. Jejich hodnoty se pohybovaly pro κ v rozmezí od 0,122 do 0,572 W/(m·K) a pro c_p od 0,259 do 1,151 J/(g·K). Hodnoty termických vlastností zkoumaných materiálů jsou značně rozdílné, což umožňuje porovnat vliv těchto vlastností na vzájemné ovlivňování jednotlivých mikroútvárů při tvorbě periodických zápisů.

Z pohledu optických vlastností byly získány hodnoty E^{03} (tj. energie odpovídající hodnotě absorpčního koeficientu $\alpha = 1\,000\text{ cm}^{-1}$, viz Obr. 18b), absorpčního koeficientu α pro $\lambda = 447\text{ nm}$ a jeho převrácené hodnoty $1/\alpha$, která v prvním přiblížení odpovídá penetrační hloubce záření v materiálu. Nejedná se však o skutečnou hodnotu penetrační hloubky d_p .

Jelikož v rámci souboru zvolených materiálů dochází k absorpci prostřednictvím různých mechanismů, nebylo by možné získat hodnoty jejich penetračních hloubek stejnou metodou a vzájemně materiály z tohoto hlediska porovnat. Proto byla určena pouze převrácená hodnota $1/\alpha$. Naměřené hodnoty E^{03} se pohybovaly v rozsahu od 2,98 do 4,46 eV, hodnoty α od 0,8 do 39 cm^{-1} a hodnoty $1/\alpha$ v širokém rozsahu od $254 \mu\text{m}$ až do 12,2 mm. Velký rozptyl penetračních hloubek materiálů v kombinaci s rozdílnými termickými vlastnostmi skel může být jednou z příčin jejich rozdílného chování během expozic.



Obrázek 18 – Závislost relativního prodloužení na teplotě s naznačeným způsobem odečtení hodnot CTE a T_g (a) a ukázka způsobu odečtení hodnoty E^{03} (b) pro sklo $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$

Naměřené parametry charakterizující materiály použité v této práci jsou přehledně uspořádány v Tabulce 1.

Tabulka 1 – Charakterizace použitých materiálů: RMS – parametr popisující hrubost povrchu vzorku, E^{03} – energie odpovídající absorpčnímu koeficientu $\alpha = 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sloužící k popisu optické šířky zakázaného pásu, α – absorpční koeficient, $1/\alpha$ – jeho převrácená hodnota v prvním přiblížení odpovídající penetrační hloubce záření v materiálu, n – index lomu pro 1 000 nm, $\Delta\tau$ – záření pohlčené materiálem, T_g – teplota skelného přechodu, CTE – koeficient teplotní roztažnosti, κ – tepelná vodivost, c_p – tepelná kapacita

	67,5PbO- 25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	20PbO-15CuCl ₂ - 25ZnO-40P ₂ O ₅	85TeO ₂ - 10ZnO-5PbO	Schott GG455	PMMA
RMS (nm)	3,0	3,7	4,5	2,0	3,6
E^{03} (eV)	3,05	4,13	4,31	-*	4,46**
α při 447 nm (cm^{-1})	39	39	0,8	5,3	24
$1/\alpha$ při 447 nm (μm)	256	254	12 200	1 880	425
n pro 1 000 nm	2,34 [82]	1,72***	2,10	1,51	1,51
$\Delta\tau$ (%)	82	80	14	81	96
T_g (°C)	388	380	329	529	85
CTE (ppm/K)	9,8	9,2	17,8	8,2	76,2
κ při 25 °C (W/(m·K))	0,457	0,288	0,572	-	0,122
c_p při 25 °C (J/(g·K))	0,259	0,390	0,427	-	1,151

* Pro sklo Schott GG455 nebylo možné hodnotu E^{03} určit v důsledku přítomnosti mikrokrystalů polovodičů ve skle, které v optickém spektru překryly KAH samotného skla.

** Jedná se o hodnotu určenou pro čirý PMMA. Experimenty popsané v této práci byly prováděny na oranžovém PMMA, avšak jeho E^{03} nebylo možné spolehlivě určit díky přítomnosti absorpčních pásů.

*** Pro sklo 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅ byla vzhledem k výrazné absorpci objemového vzorku v oblasti okolo 1 000 nm určována hodnota jeho indexu lomu z vyfouknuté bubliny o tloušťce přibližně 1 μm .

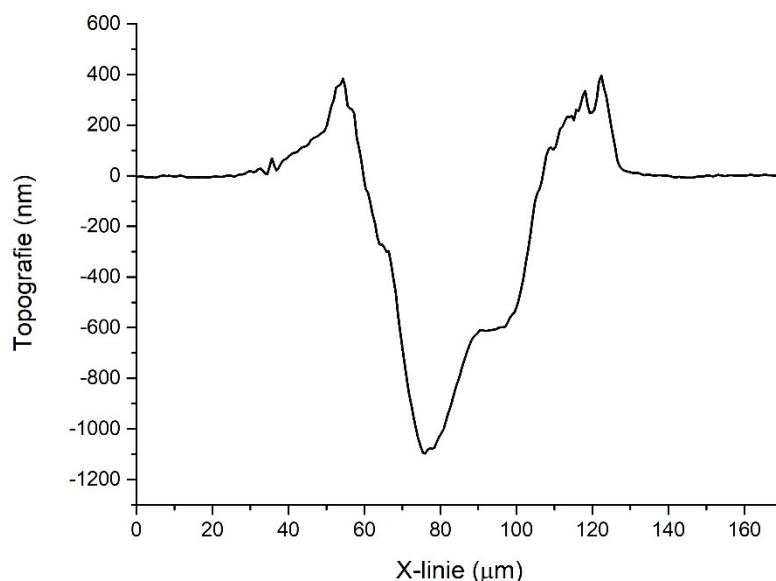
Vzorky použité v této práci byly vybrány tak, aby bylo možné porovnat použití sestavené aparatury na různých materiálech včetně studia a porovnání vzájemného ovlivňování mikroútvárů na souboru vzorků s odlišnými vlastnostmi. Je tedy možné pozorovat, jak závisí vzájemné ovlivnění mikroútvárů na vlastnostech materiálu.

3.2. Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů

3.2.1. Optimalizace expozičních podmínek

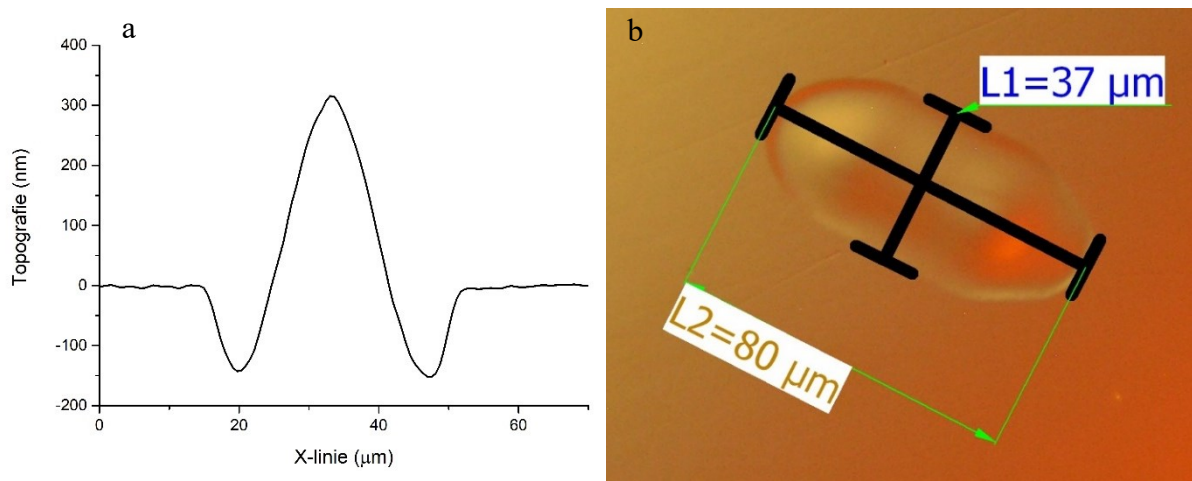
Před samotnou periodickou tvorbou mikroútvárů byla na každém z použitých materiálů provedena optimalizace experimentálních podmínek (intenzita laserového paprsku a čas expozice), za kterých vznikaly reprodukovatelně nejkvalitnější útvary, např. čočky s největší výškou a pravidelným tvarem. Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů byla prováděna přímým zápisem kontinuálním laserem s vlnovou délkou $\lambda = 447\ \text{nm}$.

Jako ukázkový příklad procesu optimalizace podmínek expozičních v této práci je uvedena optimalizace na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$, studovaném v dřívějších pracích [42, 45]. Pro nalezení optimálního času expozice byla provedena série zápisů s intenzitami laserového paprsku o velikosti až $4,5 \text{ kW/cm}^2$ při čtyřech rozdílných časech: 50, 100, 500 a 1 000 ms. Při použití nejdelšího uvedeného času expozice docházelo vždy k odstraňování materiálu za vzniku kráterů, viz Obr. 19.



Obrázek 19 – Kráter vzniklý na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ za podmínek: intenzita záření $4,3 \text{ kW/cm}^2$, čas expozice 1 000 ms

Při čase 500 ms vznikaly v závislosti na intenzitě záření krátery i mikročočky. Kratší časy expozic (50 a 100 ms) vedly v použitém rozmezí intenzit pouze ke vzniku mikročoček. Nejlépe reprodukovatelné mikročočky vysoké 320 nm vznikaly při čase expozic 100 ms a intenzitě laserového paprsku $4,15 \text{ kW/cm}^2$ (viz Obr. 20). Na základě těchto výsledků byly pro sklo $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ jako optimální podmínky tvorby periodických zápisů stanoveny intenzita záření $4,15 \text{ kW/cm}^2$ a čas expozice 100 ms.



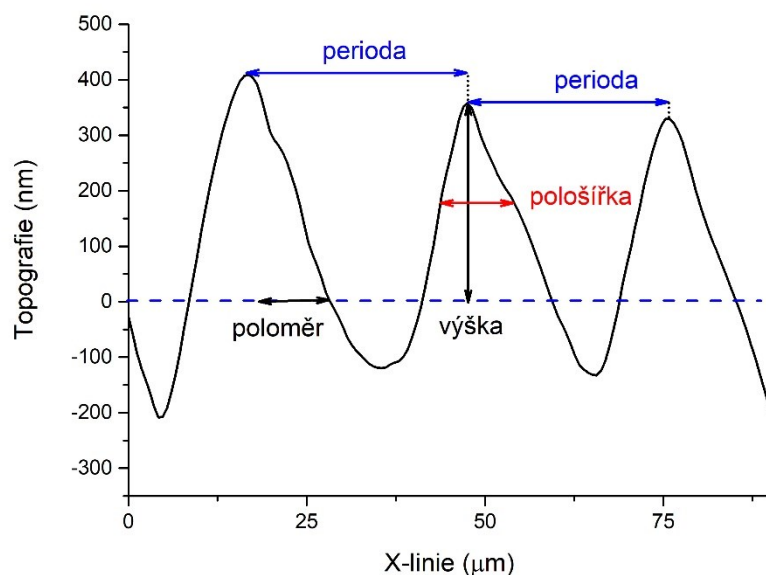
Obrázek 20 – Topografie (a) a rozměry (b) mikročochky vytvořené při intenzitě $4,15 \text{ kW/cm}^2$ a čase expozice 100 ms na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$

Optimalizace experimentálních podmínek byla na ostatních materiálech prováděna obdobným způsobem, avšak byla hledána pouze optimální intenzita použitého záření při stejném čase 100 ms. Tento čas expozice byl zvolen pro umožnění vzájemného porovnání zápisů na jednotlivých zkoumaných materiálech.

3.2.2. Periodické zápisy

Podle rozměrů vzniklých mikroútvárů získaných pomocí DHM a optického mikroskopu byly voleny periody zápisů tak, aby byly umístěny co nejbližše sobě a zároveň se nepřekrývaly, a tedy bylo možné pozorovat jejich vzájemné ovlivnění. Na vybraných materiálech ($67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$, PMMA) byly pro srovnání provedeny také zápisy s periodami menšími i většími než rozměry vytvořených mikroútvárů.

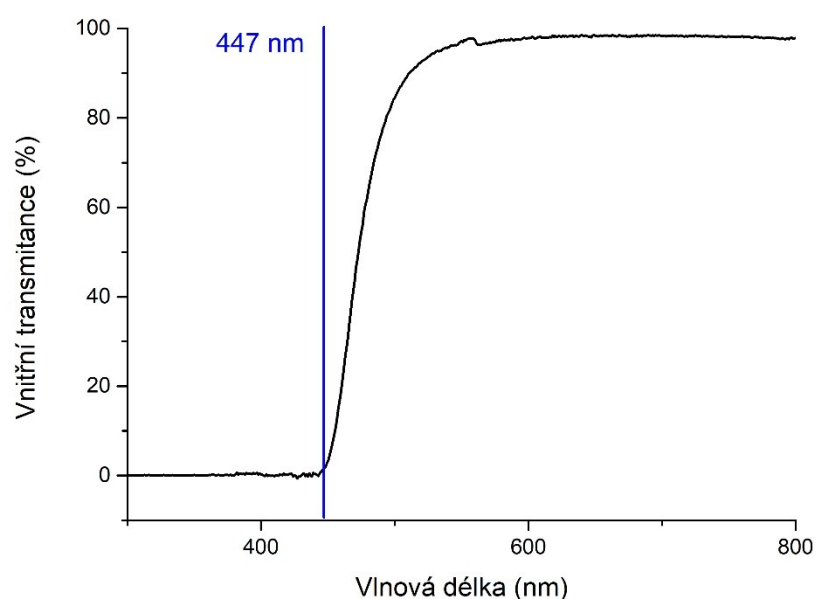
Pro porovnání vzájemného ovlivňování mikroútvárů v periodických zápisech byla na DHM naměřena topografie periodických zápisů a z ní byla určena výška (případně hloubka) jednotlivých mikroútvárů a jejich poloměr a pološířka (FWHM). Dále byly pro ověření periodičnosti zápisů určeny vzájemné vzdálenosti mikroútvárů. Způsob odečítání zmíněných parametrů je znázorněn na Obr. 21.



Obrázek 21 – Znáornění způsobu odečítání zkoumaných parametrů periodických zápisů

3.2.2.1. Sklo 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃

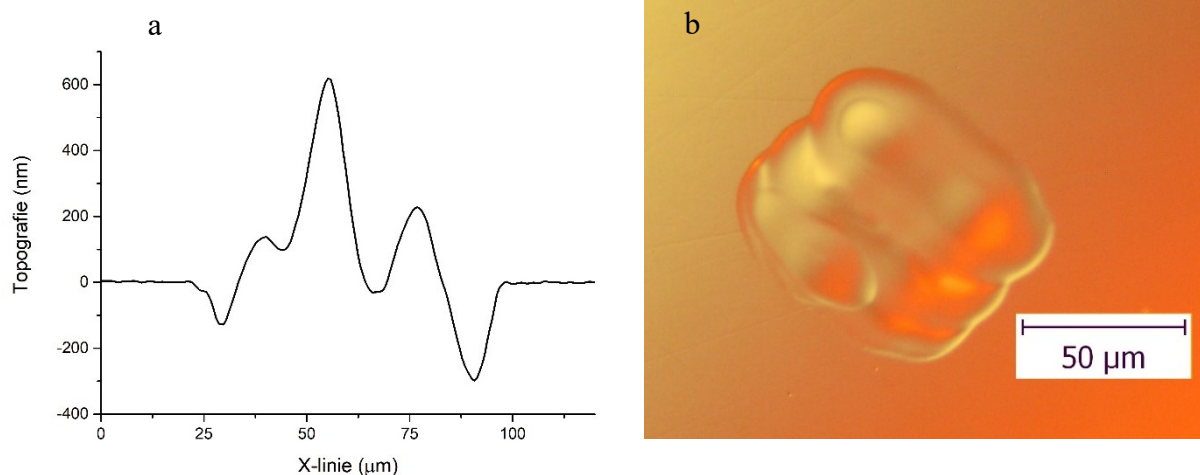
Sklo ze systému PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ bylo vybráno jako výchozí materiál pro studium vzájemného ovlivňování mikroútvárů na základě jeho dřívějšího zkoumání, kdy bylo podrobena studiu fotoindukovaných jevů pomocí kontinuálního 447 nm laseru [42, 43]. Při vlnové délce 447 nm sklo o složení 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ pohlcuje většinu použitého záření, jelikož jeho krátkovlnná absorpční hrana leží těsně za touto vlnovou délkou (viz Obr. 22).



Obrázek 22 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃

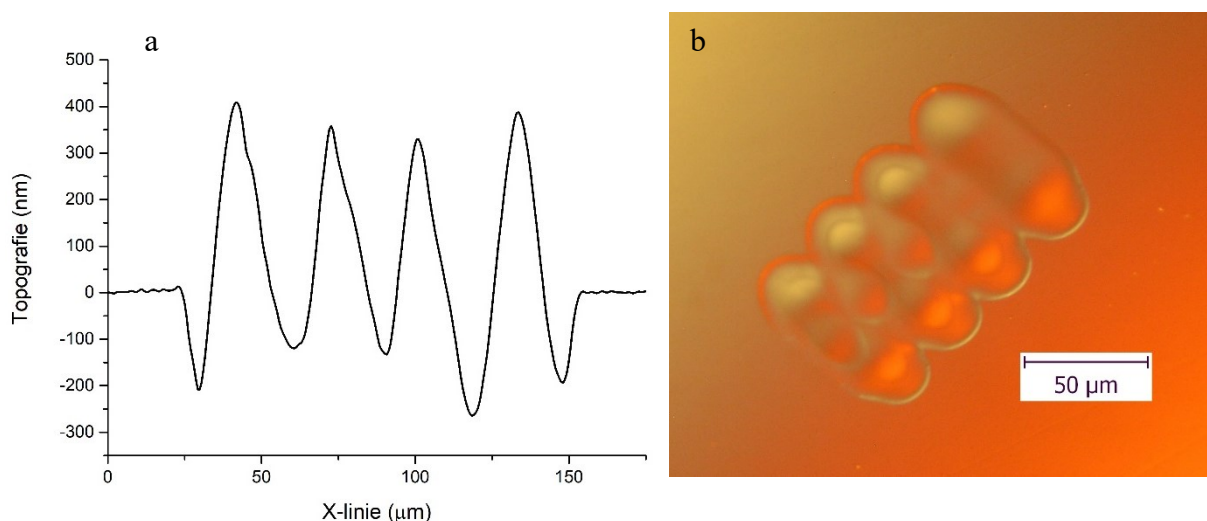
Jak bylo popsáno v kapitole 3.2.1., optimální podmínky pro bodový zápis byly pro tento materiál stanoveny takto: intenzita laserového záření $4,15 \text{ kW/cm}^2$, čas expozice 100 ms. Na základě rozměrů vytvořeného mikroútvary, které byly odečteny pomocí optického mikroskopu (Obr. 20b), bylo rozhodnuto, že pro zkoumání vzájemného ovlivnění mikroútvary v závislosti na jejich vzájemné vzdálenosti budou provedeny zápisy s těmito periodami: s periodou menší než průměr jednotlivého mikroútvary (perioda $20 \mu\text{m}$), s periodou blízkou průměru jednotlivého mikroútvary (perioda $30 \mu\text{m}$) a s periodou výrazně větší než průměr jednotlivého mikroútvary (perioda 70 a $100 \mu\text{m}$).

Na Obr. 23 je zobrazen výsledek experimentu, kdy byly provedeny čtyři zápisy v řadě s periodou $20 \mu\text{m}$. Je zřejmé, že při této periodě i s ohledem na rozměry jednotlivých bodových zápisů docházelo k překryvu jednotlivých mikročoček. Vzájemné ovlivnění vytvořených mikročoček je tedy značné, kdy místo čtyř mikročoček jsou detekovány pouze tři, nejspíše v důsledku splynutí dvou mikročoček do jedné. U splynuté mikročočky došlo oproti samostatné mikročočce viditelné na Obr. 20 k nárůstu její výšky z očekávaných 320 na 620 nm , u zbylých dvou mikročoček v tomto periodickém zápise se objevil významný pokles výšky. Zmíněná perioda tedy není vhodná pro tvorbu periodických zápisů, protože zápisy jsou výrazně vzájemně ovlivněny, což se negativně projevuje na výrazných odchylkách jejich rozměrů (směrodatná odchylka 209 nm).



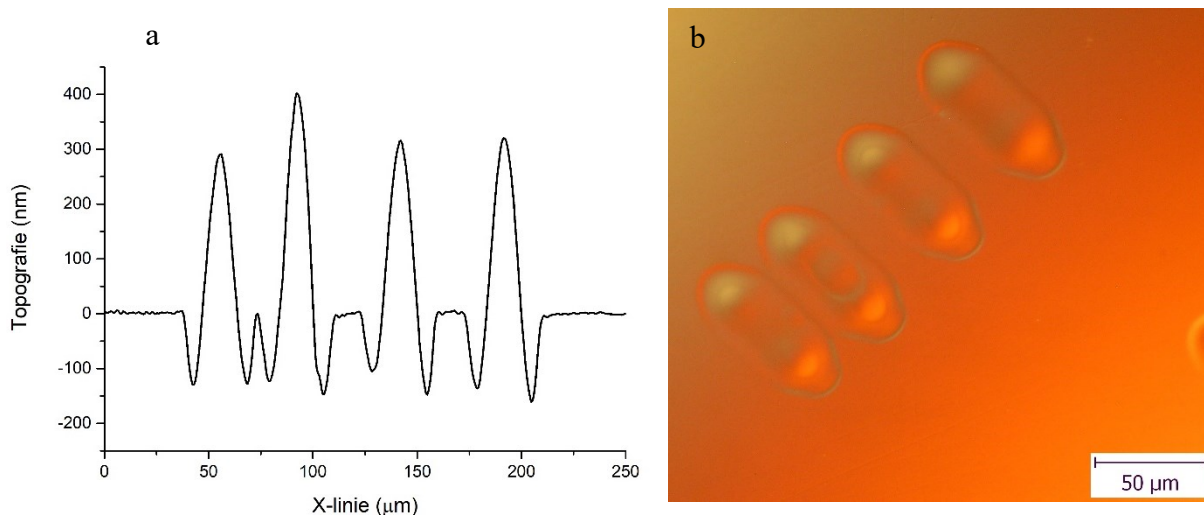
Obrázek 23 – Topografie zápisů s periodou $20 \mu\text{m}$ na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b)

Na Obr. 24 jsou zachyceny topografie a tvar mikročoček vytvářených s periodou 30 μm . Periodický zápis vytvořil čtyři těsně se dotýkající mikročočky, jejichž tvar nejevil výrazné známky vzájemného ovlivnění. Ze záznamu topografie je patrné, že došlo k mírné fluktuaci výšky mikročoček, kdy mikročočky uprostřed periodického zápisu vykazovaly nižší výšku ve srovnání s mikročočkami na okrajích. Příčinou této fluktuace by mohla být tepelná relaxace, ke které nejspíše dochází zahřátím materiálu mikročočky při tvorbě další mikročočky v periodickém pořadí [83]. Skutečnost, že první mikročočka v periodickém zápise vykazuje větší výšku než následující mikročočky, může být vysvětlena tím, že tato mikročočka byla jako jediná zapsána do dosud tepelně neovlivněného materiálu. Další mikročočky v řadě byly zapisovány do materiálu zahřátého zápisem předchozích mikročoček, což mohlo jejich výslednou výšku také ovlivnit. Poslední mikročočka v periodické řadě dosahovala větší výšky patrně proto, že nedocházelo k její tepelné relaxaci následujícím zápisem.

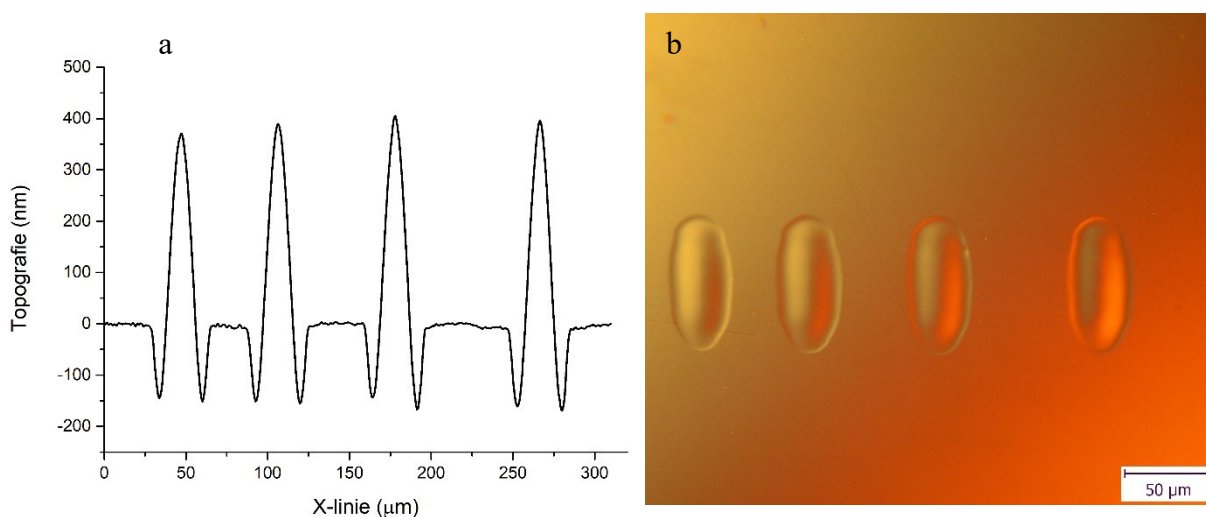


Obrázek 24 – Topografie zápisů s periodou 30 μm na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b)

Dále byly provedeny zápisy s periodami 70 a 100 μm . Jejich topografie a tvar jsou zachyceny na Obr. 25 a Obr. 26. V případě těchto periodických zápisů s periodami výrazně většími než rozměry jednotlivých mikroútvárů došlo ke vzniku řad mikročoček se stejnými topografiemi, které se vzájemně téměř neovlivňovaly. K jediné odchylce došlo u zápisu s periodou 70 μm u druhé mikročočky v pořadí, která byla přibližně o 100 nm vyšší než ostatní v této periodické řadě. Nebylo však patrné, že by tato odchylka byla způsobena interakcí s dalšími mikročočkami v řadě, její příčinou tedy mohl být povrchový defekt či lokální nehomogenita materiálu.



Obrázek 25 – Topografie zápisu s periodou 70 μm na skle 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b)



Obrázek 26 – Topografie zápisu s periodou 100 μm na skle 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b)

Z rozměrů mikroútvárů určených způsobem znázorněným na Obr. 21 byl vypočten poloměr křivosti R_c a ohnisková vzdálenost f podle vzorců 3-1 a 3-2, kde H je výška mikročočky, r její poloměr a n index lomu materiálu [59].

$$R_c = \frac{H^2 + r^2}{2H} \quad (3-1)$$

$$f = \frac{R_c}{n-1} \quad (3-2)$$

Pro eliptické mikročočky byl v prvním přiblížení ve vzorci 3-1 nahrazen poloměr r velikostí vedlejší poloosy elipsy určené z topografického profilu získaného na DHM (Obr. 24). Průměrné hodnoty jednotlivých parametrů včetně směrodatných odchylek pro periodické záписy s periodou 30 μm jsou uvedeny v Tabulce 2.

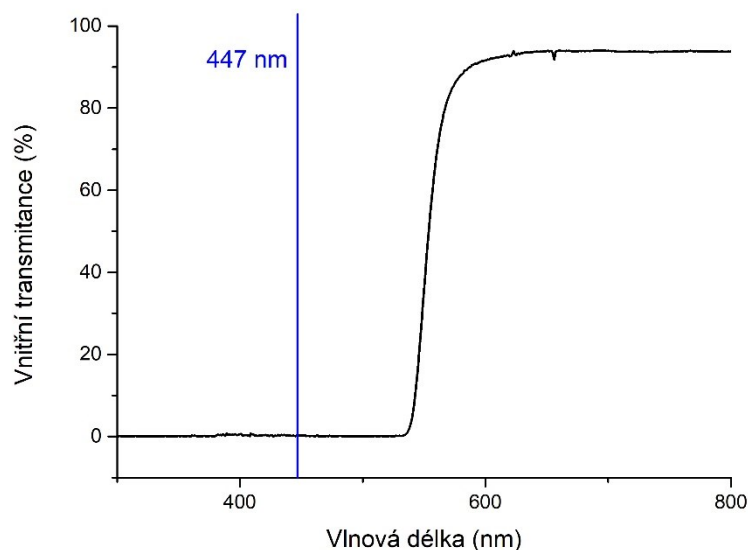
Tabulka 2 – Vlastnosti mikročoček vytvářených s periodou 30 μm na skle 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃:
 R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

	Výška (nm)	Poloměr (μm)	Pološířka (μm)	R_c (μm)	f (μm)	Perioda (μm)
Průměrná hodnota	370	8,9	10,9	107	80	30,7
Směrodatná odchylka	30	0,8	1,5	14	10	1,6

Ze získaných směrodatných odchylek daných parametrů je patrné, že v případě použití periody srovnatelné s průměrem jednotlivých vytvořených mikročoček dochází u skla 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ pouze k mírnému vzájemnému ovlivnění vytvořených mikročoček, kdy hodnota směrodatné odchylky výšky mikročoček dosahovala přibližně 8 % průměrné hodnoty a směrodatná odchylka ohniskové vzdálenosti 13 % průměrné hodnoty. V případě zápisů s většími periodami, kde se vytvořené mikročočky nedotýkají, bylo jejich vzájemné ovlivnění ještě menší (např. pro periodu zápisu 100 μm byla směrodatná odchylka výšky mikročoček okolo 3 % a směrodatná odchylka ohniskové vzdálenosti pouze přibližně 8 %). Přesto byly experimenty ve zbytku této práce zaměřeny na zápisy s periodou srovnatelnou s rozměry jednotlivých mikroútvárů vytvořených za optimálních podmínek na daném materiálu. Důvodem je vyšší potenciál pro praktickou aplikaci, jelikož nižší periodicita zápisu umožňuje jeho teoretické použití pro difrakci kratších vlnových délek a znamená také zvýšení faktoru zaplnění (*fill factoru* viz kapitola 1.4.), tedy vyšší plošné využití materiálu.

3.2.2.2. Polymethylmethakrylát PMMA

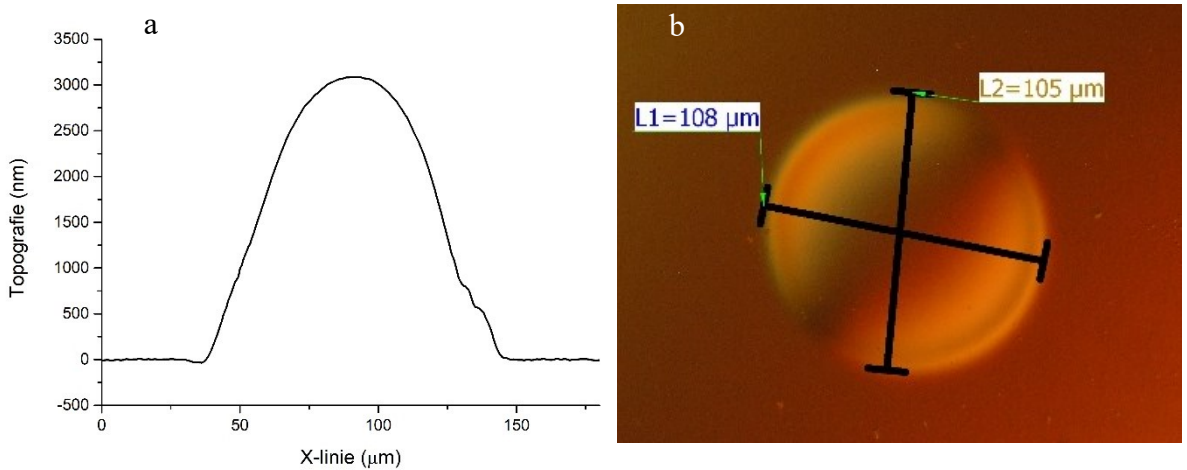
Dalším zkoumaným materiálem byl PMMA oranžové barvy, který při vlnové délce 447 nm pohlcuje veškeré použité záření (viz Obr. 27), a ve srovnání s ostatními materiály zkoumanými v této práci se vyznačuje nízkou tepelnou vodivostí, vysokou tepelnou kapacitou a vysokým koeficientem teplotní roztažnosti. Jako organické sklo má také výrazně nižší teplotu skelného přechodu T_g , viz Tabulka 1.



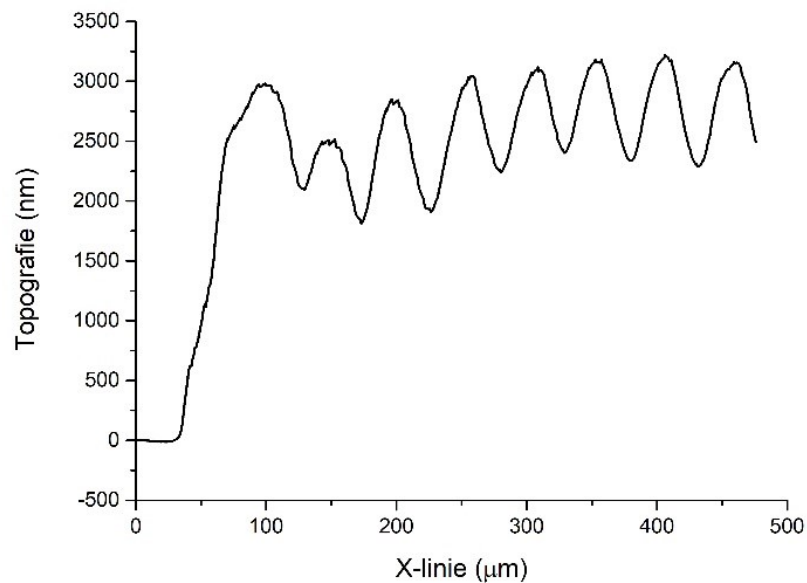
Obrázek 27 – Spektrální závislost optické propustnosti oranžového PMMA

Optimální podmínky pro bodový zápis nalezené podle postupu popsaného v kapitole 3.2.1. byly intenzita laserového záření $2,05 \text{ kW/cm}^2$ a čas expozice 100 ms. Vlivem nízké tepelné vodivosti PMMA docházelo během expozic k pomalému odvádění tepla do hloubky materiálu a ke vzniku kulatých mikročoček navzdory tomu, že použitý laserový paprsek je eliptický (Obr. 15), což se na ostatních materiálech projevovalo vznikem eliptických mikročoček (Obr. 20). Zároveň akumulace tepla v oblasti okolo místa osvitu vedla ke zvětšení rozměrů vytvářených mikročoček (tj. cca $110 \mu\text{m}$ oproti eliptickým mikročočkám s rozměry přibližně 40 a $80 \mu\text{m}$ vzniklým na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$).

Na základě rozměrů bodového zápisu na Obr. 28 bylo rozhodnuto o provedení zápisů s periodami 50, 100 a 200 μm . Topografie zápisu s periodou 50 μm na Obr. 29 ukazuje vzniklé mikročochky s výškou pohybující se okolo 3 000 nm. U vzniklých mikročochek došlo v důsledku jejich malé vzájemné vzdálenosti k jejich splnutí a nelze je nadále považovat za jednotlivé útvary. Tato perioda tedy není za uvedených experimentálních podmínek vhodná pro tvorbu periodických struktur.

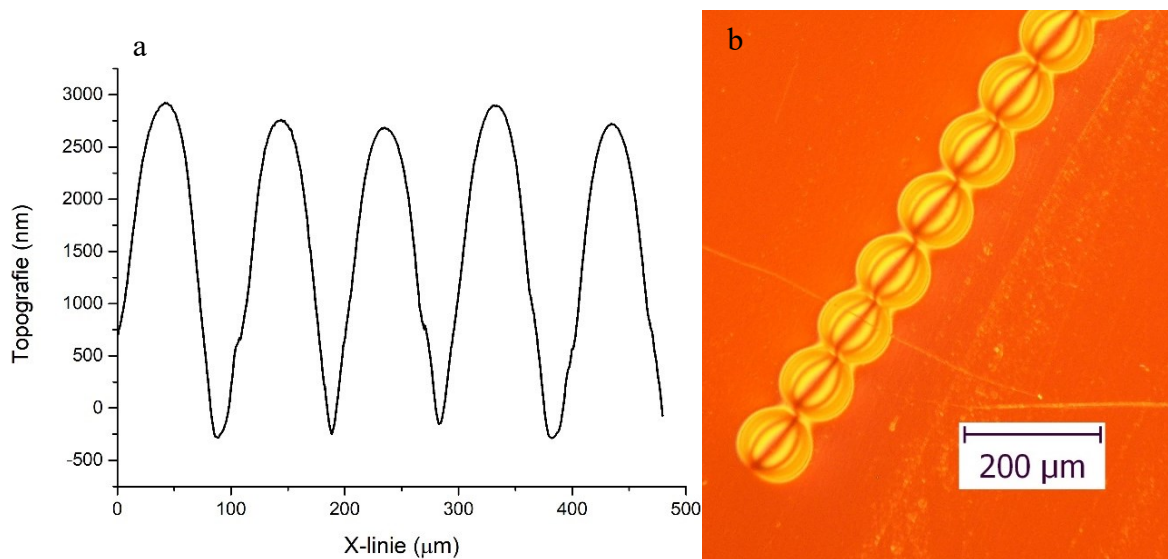


Obrázek 28 – Topografie (a) a rozměry (b) mikročochky vytvořené při intenzitě 2,05 kW/cm^2 a čase expozice 100 ms na PMMA



Obrázek 29 – Topografie zápisů s periodou 50 μm na PMMA

Topografie a snímek z optického mikroskopu na Obr. 30 zobrazují řadu mikročoček vzniklou zápisí s periodou 100 μm . Mikročočky jsou umístěny těsně vedle sebe, z pohledu tvaru i topografie jsou si podobné a nejeví známky vzájemného ovlivnění. Parametry určené ze záznamu topografie těchto zápisů jsou uvedeny v Tabulce 3.



Obrázek 30 – Topografie zápisů s periodou 100 μm na PMMA (a) a jejich snímek z optického mikroskopu (b)

Tabulka 3 – Vlastnosti útvarů periodického zápisu s periodou 100 μm na PMMA: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

	Výška (nm)	Poloměr (μm)	Pološířka (μm)	R_c (μm)	f (μm)	Perioda (μm)
Průměrná hodnota	2 800	44,7	54,9	358	707	98,6
Směrodatná odchylka	90	1,3	1,6	16	31	4,4

Z hodnot směrodatných odchylek uvedených v Tabulce 3 je patrné, že mezi mikročočkami v periodickém zápisu s periodou 100 μm nedocházelo k výraznému vzájemnému ovlivnění. Směrodatné odchylky všech uvedených parametrů nepřesáhly 5 % průměrné hodnoty a reprodukovatelnost zápisů na tomto materiálu byla nejlepší v této práci.

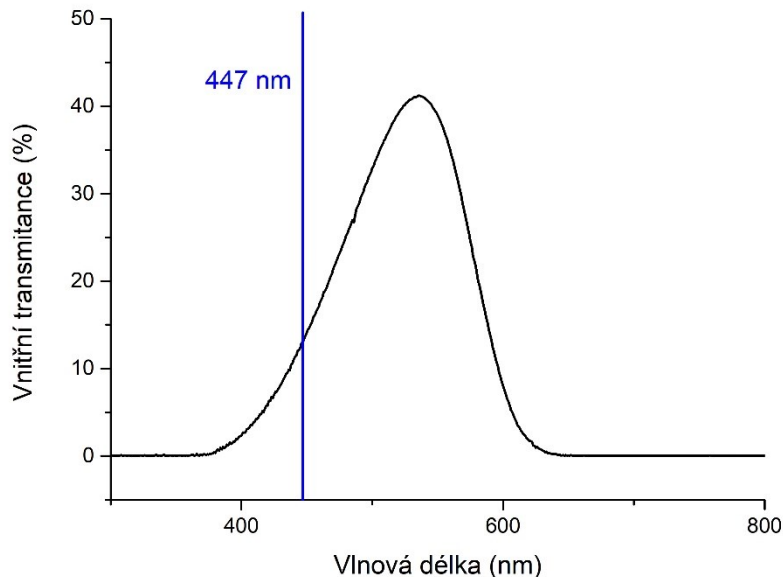
Byl proveden také zápis s periodou 200 μm , kde se již jednotlivé mikročočky vzájemně nedotýkají, ani nijak neovlivňují. Směrodatné odchylky ani jednoho z parametrů nepřekročily 5 % průměru, vzájemné ovlivnění mikročoček bylo tedy srovnatelné se zápisem s periodou 100 μm .

I když se PMMA odlišuje od skla $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ svými optickými i termickými vlastnostmi, z hlediska vzájemného ovlivnění mikročoček vykazoval PMMA

obdobné chování – tj. při použití period s rozměrem menším než rozměry jednotlivých mikročoček dochází k jejich splnutí a tím výraznému vzájemnému ovlivnění, při použití period větších či srovnatelných s rozměry jednotlivých mikročoček je pak jejich vzájemné ovlivnění pouze mírné.

3.2.2.3. 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅

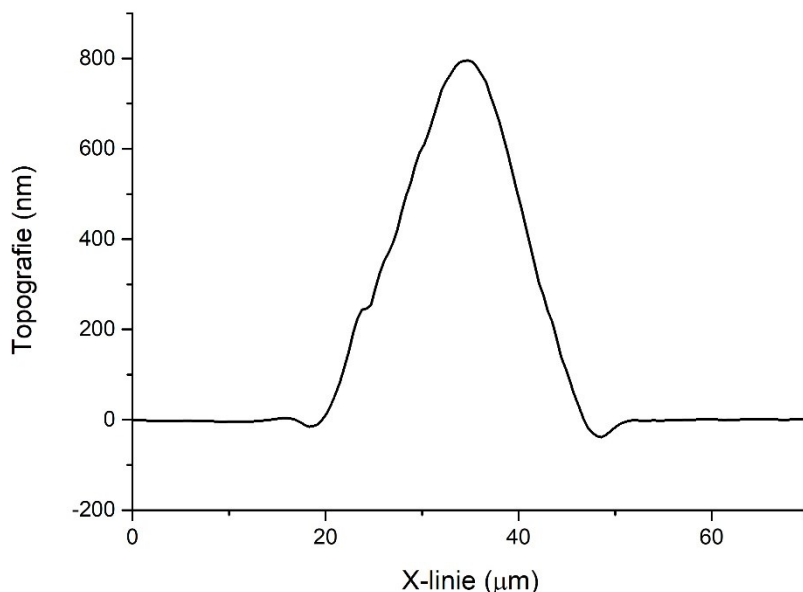
Dalším materiálem, který byl v této práci zkoumán, bylo sklo o složení 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅. Spektrální závislost na Obr. 31 naznačuje, že pro používanou vlnovou délku tento materiál vykazuje vyšší propustnost ve srovnání s předchozími dvěma materiály. Tento materiál má mnoho společných vlastností se sklem 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃. Ve srovnání s ním vykazuje podobné hodnoty absorpčního koeficientu α , teploty skelného přechodu T_g a koeficientu teplotní roztažnosti CTE. Liší se však v hodnotách tepelné vodivosti κ a tepelné kapacity c_p , přičemž jeho tepelná vodivost je takřka poloviční a jeho tepelná kapacita přibližně o 25 % vyšší. Zároveň tento materiál použité záření absorbuje odlišným mechanismem, tj. přeskoky d-elektronů v iontech mědi ve srovnání s absorpcí na valenčních elektronech u PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ skla [84].



Obrázek 31 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅

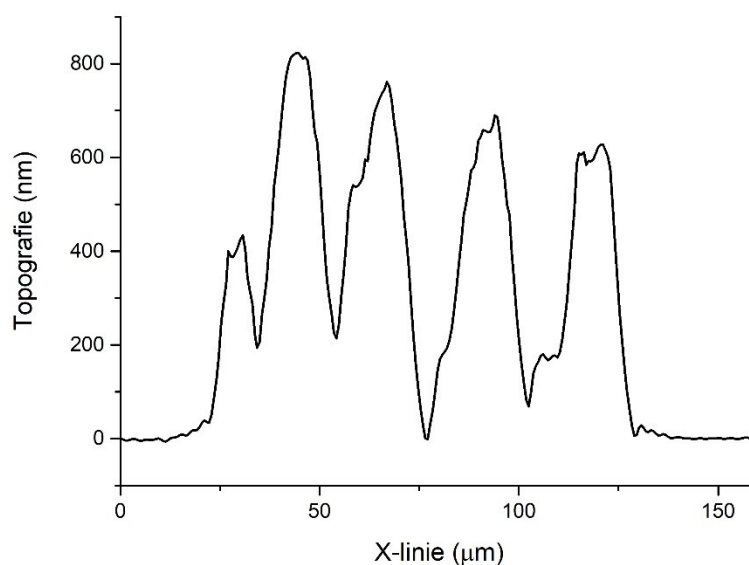
Optimální podmínky pro bodový zápis na tomto materiálu byly stanoveny jako intenzita laserového paprsku 20 kW/cm² a čas expozice 100 ms. Ve srovnání se sklem 67,5PbO-25Ga₂O₃-7,5Bi₂O₃ byla u tohoto materiálu pro zápis zapotřebí výrazně vyšší intenzita záření. Příčinou může být odlišný mechanismus absorpce záření, kdy v případě systému PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ je použité záření absorbováno homogenně v celém objemu vzorku, avšak

v systému $\text{PbO-CuCl}_2\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ je záření absorbováno převážně na iontech mědi, odkud se relaxačními procesy vzniklé teplo následně šíří do okolního materiálu. Určitý vliv na rozdíly v intenzitách záření potřebných pro zápis by mohly mít také odlišné termické vlastnosti (tepelná vodivost κ a kapacita c_p) zmíněných materiálů. Topografie bodového zápisu vytvořeného za výše uvedených podmínek je znázorněna na Obr. 32. Na základě odečtených rozměrů byla pro zápis určena perioda mikroútvárů $25\ \mu\text{m}$.



Obrázek 32 – Topografie mikročocky vytvořené při intenzitě záření $20\ \text{kW}/\text{cm}^2$ a čase expozice $100\ \text{ms}$ na skle $20\text{PbO-15CuCl}_2\text{-25ZnO-40P}_2\text{O}_5$

Na Obr. 33 je zobrazena topografie zápisů s periodou $25\ \mu\text{m}$. Mikročocky mají poněkud nepravidelný tvar a dvě z nich jsou vzájemně mírně splynuté navzdory použití periody srovnatelné s rozměrem bodového zápisu. První útvar v zápise se svou téměř poloviční výškou značně odlišuje od ostatních mikročockek v řadě. Tato odchylka byla pravděpodobně způsobena povrchovým defektem, ovlivněním mikročocky druhou mikročockou vytvářenou v řadě či lokální nehomogenitou materiálu. Vliv mohla mít také fázová separace, která na fosforečnanových sklech už byla dříve pozorována [85]. Tento útvar nebyl zahrnut do výpočtu průměru výšky mikročockek a její směrodatné odchylky. V Tabulce 4 jsou uvedeny vlastnosti mikročockek získané ze záznamu jejich topografie.



Obrázek 33 – Topografie zápisu s periodou 25 μm na skle 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅

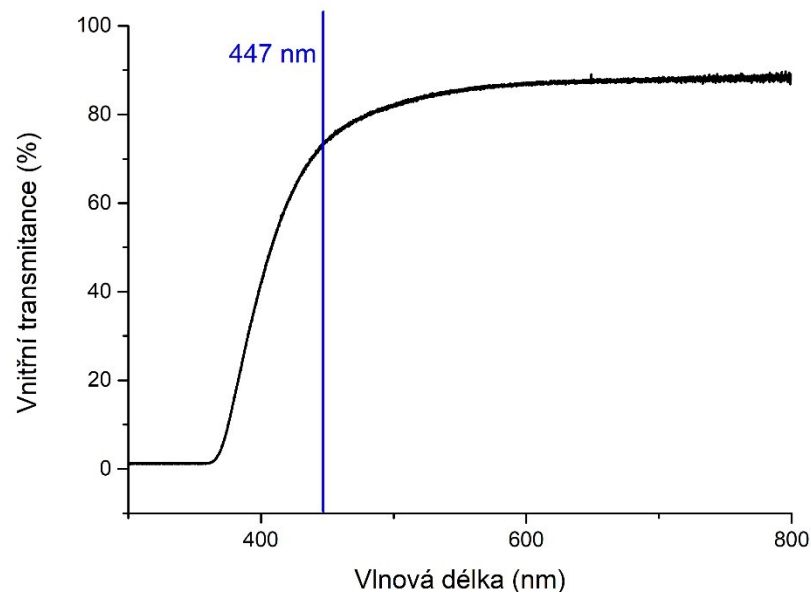
Tabulka 4 – Vlastnosti útvarů periodického zápisu na skle 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅:
R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

	Výška (nm)	Poloměr (μm)	Pološířka (μm)	R _c (μm)	f (μm)	Perioda (μm)
Průměrná hodnota	730	11,9	14,1	103	142	26,0
Směrodatná odchylka	70	1,3	1,1	31	44	2,1

Směrodatné odchylky výšky mikročoček a jejich poloměru a pološířky se pohybovaly okolo 10 %, což poukazuje na pouze mírné vzájemné ovlivnění mikročoček. Tyto odchylky jsou porovnatelné se směrodatnými odchylkami pozorovanými na předchozích materiálech. Avšak v případě poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti byly směrodatné odchylky výraznější, přibližně 30 %. Tento nárůst velikosti odchylek může být způsoben druhými mocninami ve vzorcích pro jejich výpočet, které zvýrazní původní odchylky výšky a poloměru mikročoček (viz vzorce 3-1 a 3-2). Určitý vliv mohla mít také nehomogenní dispergace iontů mědi ve skle či výše zmíněná fázová separace, ke které u fosforečnanových skel může docházet [85].

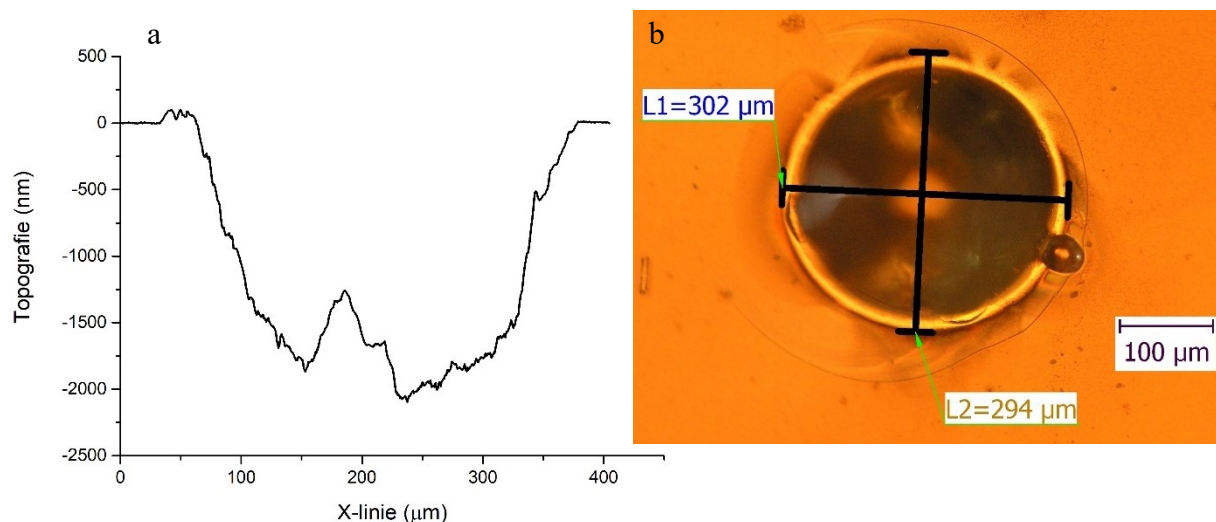
3.2.2.4. 85TeO₂-10ZnO-5PbO

Sklo o složení 85TeO₂-10ZnO-5PbO pohlcuje při vlnové délce 447 nm nejméně záření z použitých materiálů ($\Delta\tau = 14\%$), kdy většina záření materiálem pouze prochází, viz jeho spektrum na Obr. 34. Hodnota určené zdánlivé penetrační hloubky záření v materiálu z toho důvodu přesahovala 12 mm, přibližně šestkrát více než tloušťka použitého vzorku. Vlivem nízké hodnoty absorpčního koeficientu, související velké penetrační hloubky záření a také vysoké tepelné vodivosti tohoto skla bylo pro vyvolání tvorby mikroútvárů zapotřebí použít nejvyšší intenzity záření v této práci (až 135 kW/cm²). Zápis do povrchu materiálu byl možný pravděpodobně v důsledku tzv. samozaostřovacího efektu. Tento efekt vede k postupnému zaostřování záření v materiálu a tím stále zvyšující se intenzitě působícího záření ve směru jeho šíření. Příčinou samozaostřovacího efektu může být vysoká hodnota nelineárního indexu lomu $n_2 \approx 7 \cdot 10^{-12}$ esu, kterým se skla systému TeO₂-ZnO-PbO typicky vyznačují [35, 36] (obecně o jeden řád vyšší ve srovnání s běžnými křemičitanovými skly [86]), v kombinaci s vysokou intenzitou použitého záření.



Obrázek 34 – Spektrální závislost optické propustnosti skla 85TeO₂-10ZnO-5PbO

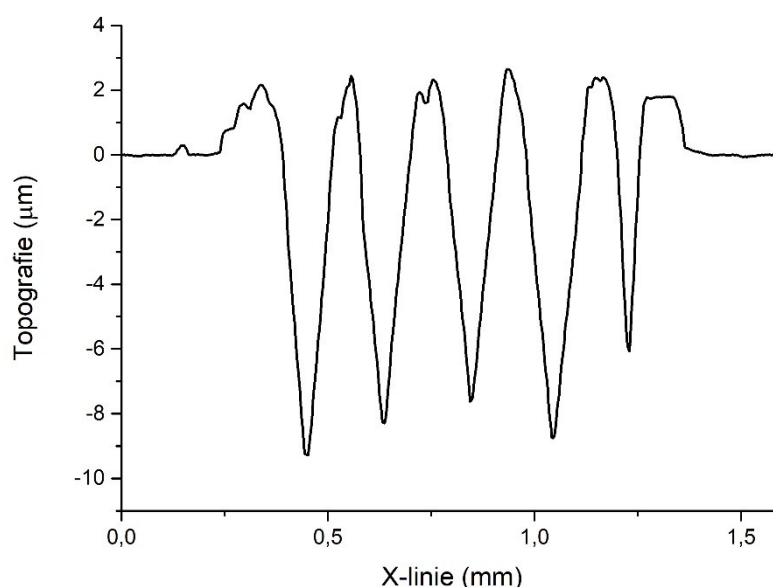
Mikročochky se na vzorcích skel tohoto složení nepodařilo v žádné testované kombinaci intenzit záření a času expozice vytvořit. Byly vytvořeny pouze mikrokrátery, u kterých byla zároveň pozorována změna optických vlastností (změna barvy ze žluté pro původní neosvětlené sklo na černou u vytvořeného kráteru, příčina této změny je vysvětlena v kapitole 3.4). Pro periodický zápis byl tedy zvolen mikrokráter připravený za podmínek intenzity záření 135 kW/cm^2 a času expozice 100 ms. Jeho topografie a snímek z optického mikroskopu jsou uvedeny na Obr. 35.



Obrázek 35 – Topografie mikrokráteru vytvořeného při intenzitě záření 135 kW/cm^2 a času expozice 100 ms na skle $85\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{PbO}$ (a) a jeho snímek z optického mikroskopu (b)

Při periodickém zápisu se nezdařilo vytvořit řadu reprodukovatelných mikrokráterů. Příčinou mohla být vysoká tepelná vodivost materiálu či depozice prášku v okolí mikrokráteru, ke které během expozic docházelo. Tento prášek mohl změnou optických vlastností (zejména zvýšení rozptylu záření) ovlivnit další zápisy v periodickém pořadí. Domníváme se také, že rozptyl záření na deponovaném prášku mohl být příčinou vzniku kruhových mikrokráterů s rozměry výrazně většími než rozměry použitého eliptického paprsku. Při pohledu na záznam topografie na Obr. 35a je zřejmé, že mikrokrátery nedisponovaly hladkými stěnami, což by bránilo jejich teoretickému použití jako konkávní čočky.

Bylo tedy přistoupeno k periodickému zápisu mikrolinií o délce 4,5 mm za podmínek intenzity záření 135 kW/cm^2 , rychlosti pohybu laserové hlavy 50 mm/min a s periodou vzdálenosti mikrolinií $200 \text{ }\mu\text{m}$. Topografie výsledného periodického zápisu mikrolinií je zobrazena na Obr. 36. Hlavním určovaným parametrem zápisů byla jejich hloubka. Na základě porovnání s jinými pracemi [87, 88] byly poloměr křivosti a ohnisková vzdálenost mikrolinií vypočteny podle vzorců 3-1 a 3-2 stejně jako pro mikročocky. Mikrolinie vykazovaly průměrnou hloubku přibližně $8\,000 \text{ nm}$. Fluktuace hloubky v mikroliniích dosahovala 14% průměrné hodnoty, což je větší odchylka v porovnání s vytvářenými mikročockami na ostatních materiálech. Příčinami horší reprodukovatelnosti mikrolinií mohly být vysoká tepelná vodivost materiálu a rozptyl záření na deponovaném prášku. Fluktuace hloubky se také negativně projevuje větší směrodatnou odchylkou poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti, viz Tabulka 5.



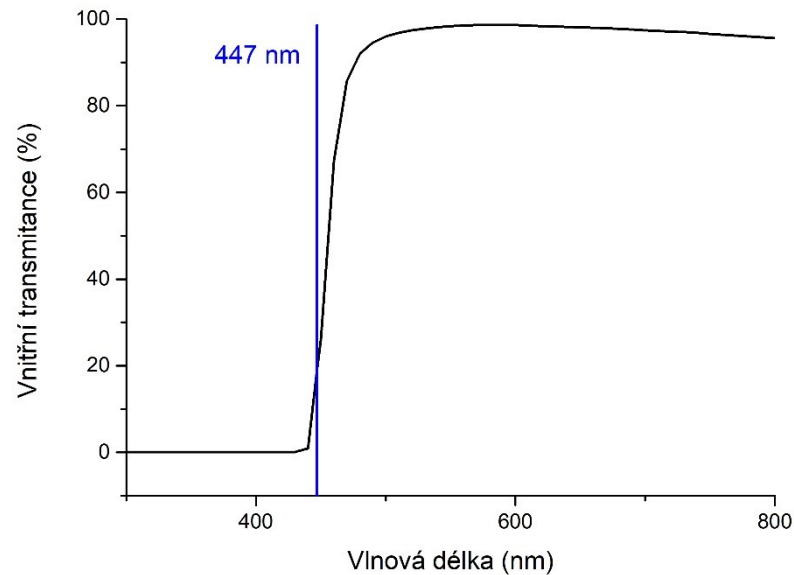
Obrázek 36 – Topografie periodického zápisu linií vzájemně vzdálených $200 \text{ }\mu\text{m}$ vytvořeného na skle $85\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{PbO}$

Tabulka 5 – Vlastnosti periodických zápisů na skle $85\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{PbO}$: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

	Hloubka (nm)	Poloměr (μm)	Pološířka (μm)	R_c (μm)	f (μm)	Perioda (μm)
Průměrná hodnota	7 980	57	60	211	192	194
Směrodatná odchylka	1 100	13	15	67	60	13

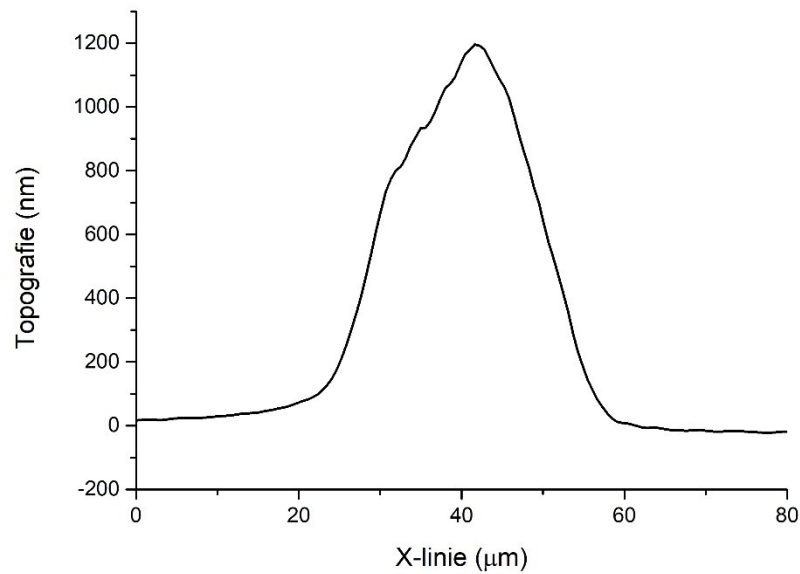
3.2.2.5. Schott GG455

Sklo Schott GG455 je komerčně dostupné křemičitanové sklo používané jako optický filtr. Absorpci v tomto skle zajišťují polovodivé mikročástice ZnSe, kterými je dopováno [41]. Jak lze vidět z jeho spektrální závislosti vnitřní transmittance na Obr. 37 [89], při vlnové délce 447 nm vykazuje toto sklo vysokou absorpci ($\Delta\tau = 81\%$).



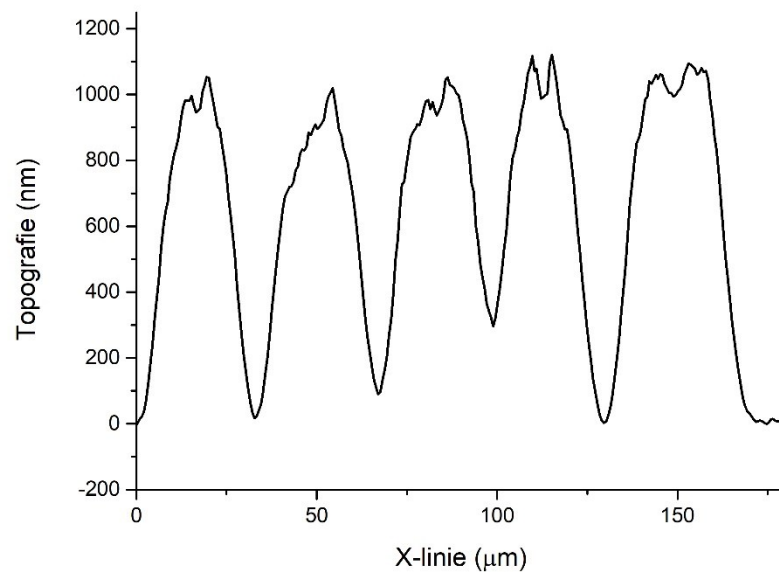
Obrázek 37 – Spektrální závislost vnitřní transmittance skla Schott GG455 [89]

Optimální podmínky pro tvorbu mikroútvárů na tomto materiálu byly stanoveny jako intenzita záření 35 kW/cm^2 a čas expozice 100 ms. Záznam topografie mikročočky vytvořené za těchto podmínek je uveden na Obr. 38. Pro periodické zápisy byla na základě rozměrů mikročočky zvolena perioda $30 \mu\text{m}$.



Obrázek 38 – Topografie mikročocky vytvořené na skle Schott GG455 při intenzitě 35 kW/cm^2 a čase expozice 100 ms

Na Obr. 39 je zobrazena topografie periodického zápisu na tomto materiálu. Mikročocky nedosahovaly pravidelného tvaru, což může být způsobeno odlišným mechanismem absorpce na tomto skle. Vlastnosti mikročockek v periodickém zápisu jsou uvedeny v Tabulce 6. Fluktuace výšek mikročockek se pohybuje pod 5 % průměru, vzájemná vzdálenost mikročockek tedy neměla vliv na jejich rozměry či topografii, navzdory mírnému splynutí dvou mikročockek ve středu periodické řady.



Obrázek 39 – Topografie zápisu s periodou $30 \mu\text{m}$ vytvořeného na skle Schott GG455

Tabulka 6 – Vlastnosti periodických zápisů na skle Schott GG455: R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

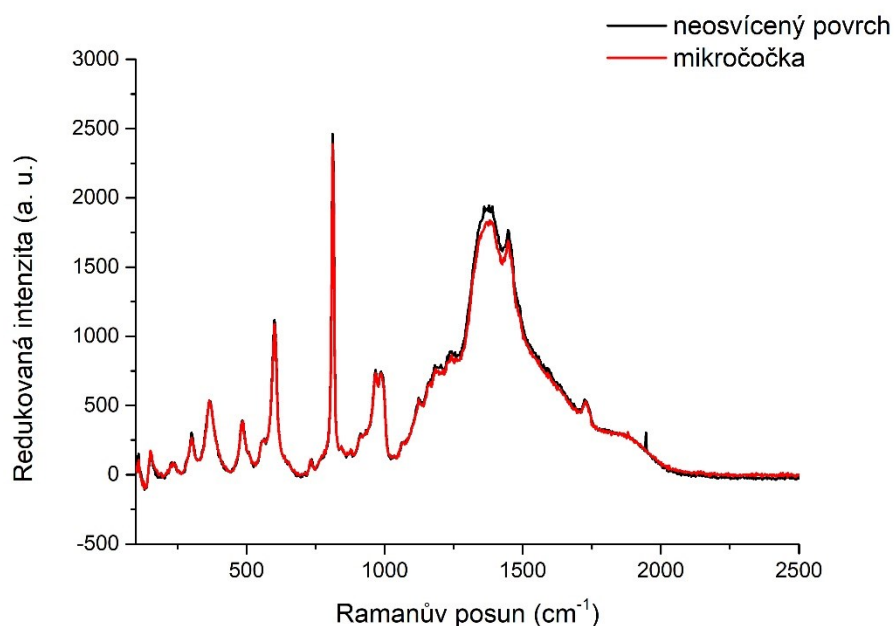
	Výška (nm)	Poloměr (μm)	Pološířka (μm)	R_c (μm)	f (μm)	Perioda (μm)
Průměrná hodnota	1 070	17,7	22,7	146	332	33,0
Směrodatná odchylka	40	1,3	2,4	23	52	3,0

3.3. Ramanova spektroskopie

Neosvětlená skla a vytvořené mikroútvary byly podrobeny měření Ramanovy spektroskopie za účelem sledování možných změn struktury vyvolaných expozicemi. Vlnová délka excitačního záření činila 785 nm pro všechny materiály kromě skla $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, které bylo excitováno zářením 532 nm z důvodu jeho vysoké absorpce při 785 nm (viz Obr. 31). Měření bylo vždy provedeno v neosvícené části vzorku a v místě vytvořeného mikroútvary. Následně byla získaná spektra vzájemně porovnána.

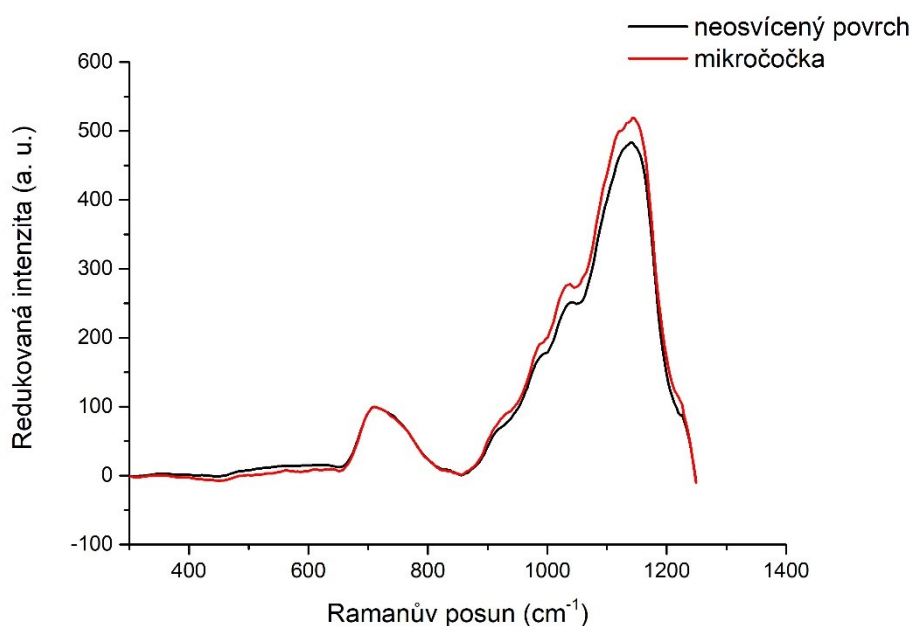
Ramanovo spektrum vzorku skla Schott GG455 nebylo možné naměřit z důvodu výrazné fotoluminiscence vzorku.

V případě skla $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ nebyl pozorován žádný rozdíl mezi spektry měřeními v místě tvorby mikročočky a na neosvíceném povrchu, což odpovídá výsledkům z dříve měřených vzorků [43]. Pro vzorek PMMA byla pozorována změna na pásu s maximem na $1\,380\text{ cm}^{-1}$, avšak tato odchylka se pohybovala v rámci experimentální chyby měření (viz Obr. 40).



Obrázek 40 – Ramanovo spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na PMMA

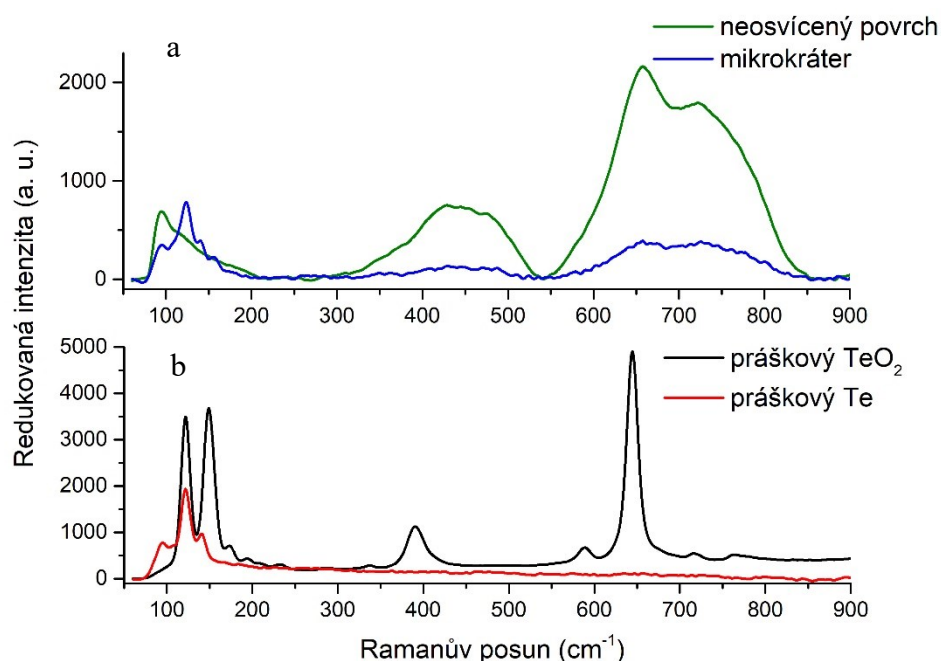
Na spektrech skla 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅ pro neosvícený povrch a mikročočku (Obr. 41) byly pozorovány rozdíly v rámci experimentální chyby na pásech v intervalu 900 až 1 200 cm⁻¹.



Obrázek 41 – Ramanovo spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle 20PbO-15CuCl₂-25ZnO-40P₂O₅

Na vzorku 85TeO₂-10ZnO-5PbO, který po expozicích vykazoval viditelné barevné změny, odhalila Ramanova spektroskopie významné rozdíly struktury, kdy docházelo ke snížení intenzity na pásech s maximy na 430 a 660 cm⁻¹ (Obr. 42a). Zároveň se objevilo ve spektru mikrokráteru několik pásů v oblasti okolo 100 cm⁻¹. Pro potvrzení hypotézy, že tato

změna byla způsobena dekompozicí TeO_2 , bylo provedeno měření Ramanových spekter čistého práškového TeO_2 a elementárního Te (Obr. 42b). Porovnání jejich spekter se spektry vzorku prokázalo, že pásy v oblasti okolo 100 cm^{-1} mohou odpovídat elementárnímu Te, přičemž výše zmíněné snížení intenzity pásů s maximy na 430 a 660 cm^{-1} pravděpodobně souvisí se snížením obsahu TeO_2 ve sklech v důsledku jeho dekompozice během expozice.



Obrázek 42 – Ramanovo spektrum mikrokráteru a neosvíceného povrchu na skle $85\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{PbO}$ (a) a čistého práškového Te a TeO_2 (b)

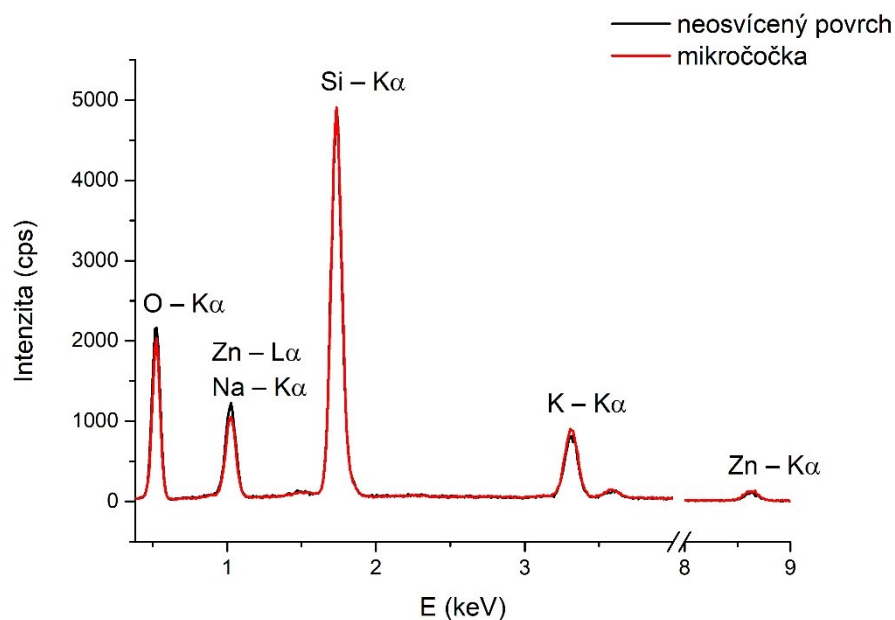
3.4. EDX analýza

Případné změny chemického složení v důsledku osvitů skel byly pozorovány také pomocí EDX analýzy. Byla měřena spektra vytvořených mikroútvárů a neosvícených povrchů materiálů. Tato spektra byla poté vzájemně porovnávána. Jednotlivé signály ve spektrech byly přiřazeny k daným prvkům na základě jejich hodnot tabelovaných energií [90].

PMMA, které se skládá pouze z lehkých prvků – uhlíku, vodíku a kyslíku, není vhodným materiálem pro EDX analýzu, avšak na základě výsledků Ramanovy spektroskopie lze předpokládat, že na tomto materiálu ke změně složení nedocházelo.

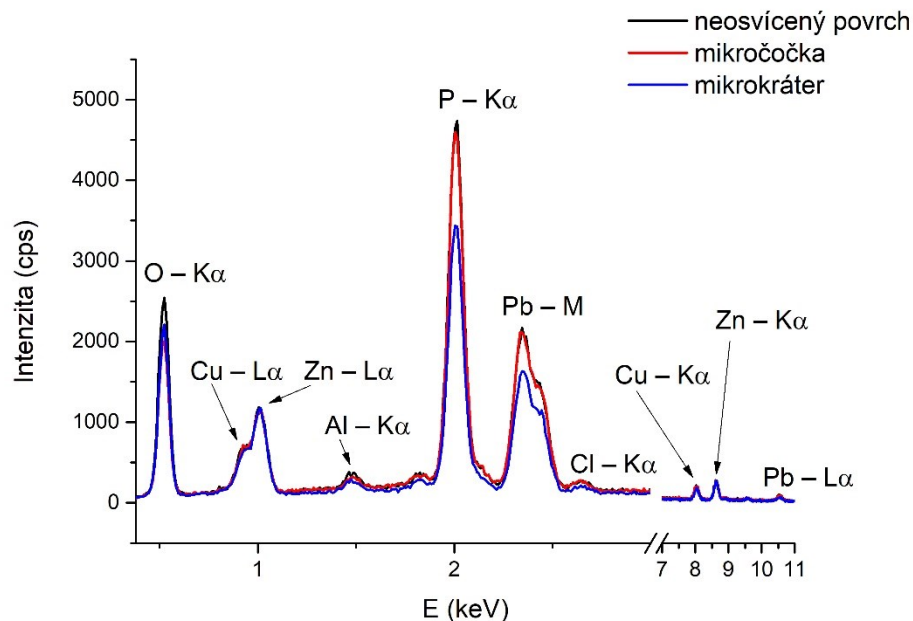
U vzorku skla $67,5\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ neodhalila EDX analýza žádný rozdíl mezi spektry neosvíceného povrchu a mikročocky. Vlivem tvorby mikročockek tedy na tomto skle nedocházelo ke změně chemického složení, podobně jako v jiných pracích zabývajících se tímto systémem [42, 43].

Na skle Schott GG455 nebyla EDX analýzou nalezena žádná patrná změna složení mezi mikročočkou a neosvíceným povrchem. Na spektrech normovaných na signál Si – $K\alpha$ (Obr. 43) nebyly viditelné žádné změny kromě malých poklesů signálů Zn – $L\alpha$ /Na – $K\alpha$ a O – $K\alpha$ na spektru mikročočky, které se však pohybovaly na hraně experimentální chyby.



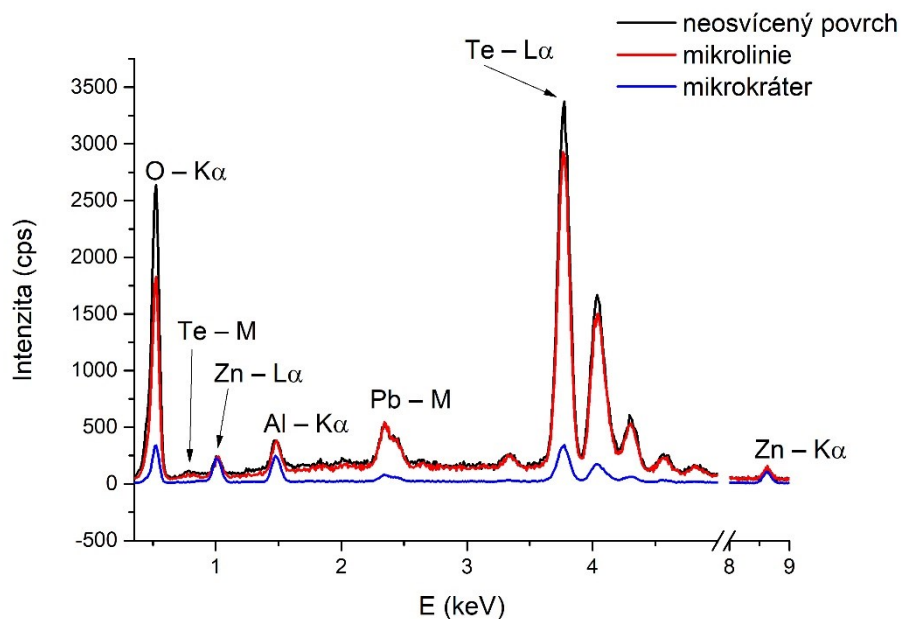
Obrázek 43 – EDX spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle Schott GG455

EDX spektra neosvíceného povrchu a mikročočky naměřená na vzorku $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ (Obr. 44) byla normována na signál Zn – $L\alpha$. Na spektru mikročočky byl pozorován pokles signálu O – $K\alpha$ a P – $K\alpha$. Během procesu optimalizace popsaném v kapitole 3.2.1. byly na tomto materiálu vytvořeny také mikrokrátery. Jeden z těchto mikrokráterů byl také podroben EDX analýze, která ukázala podobně jako v případě mikročočky pokles signálu O – $K\alpha$ a P – $K\alpha$ (v případě mikrokráterů byl tento pokles výraznější), navíc došlo také k poklesu signálu Pb – M. Vyšší dávka energie dodaná materiálu patrně vyvolala selektivní odstranění sloučenin kyslíku, fosforu a olova.



Obrázek 44 – EDX spektrum mikročočky a neosvíceného povrchu na skle $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$

Pro vzorek $85\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-5\text{PbO}$ byla naměřena spektra neosvíceného povrchu, mikrokráteru a mikrolinie (Obr. 45). Spektra byla normována na signál $\text{Zn} - \text{L}\alpha$. Ve srovnání s neosvíceným povrchem byl na mikrolinii pozorován značný pokles signálu $\text{Te} - \text{L}\alpha$ a $\text{O} - \text{K}\alpha$. Na spektru mikrokráteru byl tento pokles ještě výraznější. Jak je patrné, docházelo během expozic k snižování obsahu původního TeO_2 , což odpovídá výsledkům získaným z Ramanovy spektroskopie.



Obrázek 45 – EDX spektrum mikrolinie, mikrokráteru a neosvíceného povrchu na skle $85\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-5\text{PbO}$

Domníváme se, že snížení TeO_2 vlivem osvitů mohlo probíhat následujícím způsobem. Energie dodaná při expozici laserovým paprskem vyvolala v materiálu disproportionaci TeO_2 na oxidační stav Te^0 a Te^{VI} . Přítomnost Te^0 v materiálu po expozici prokázala výše uvedená Ramanova spektroskopie (Obr. 42). Následně podle našeho názoru začalo docházet k selektivnímu odstraňování disproportionací vzniklého TeO_3 , který má nejnižší bod tání z přítomných látek (430 °C [91]) a následně také prvkového telluru (bod tání 452 °C [13]). Zmíněné selektivní odstraňování vedlo k narušení skelné sítě, čímž došlo k usnadnění následného odstraňování TeO_2 , v případě mikrokráteru také PbO .

3.5. Porovnání mikroútvárů vytvořených na různých materiálech

V této práci byly pomocí kontinuálního 447 nm laseru vytvořeny na sadě různých materiálů periodické mikroútvary s širokým rozptylem rozměrů a ohniskových vzdáleností. V Tabulce 7 jsou shrnuty vlastnosti zkoumaných materiálů spolu s hodnotami intenzit záření použitými při expozicích a získané charakteristické parametry mikroútvárů s odpovídajícími směrodatnými odchylkami.

Tabulka 7 – Vlastnosti použitých materiálů a na nich vytvořených periodických zápisů: α – absorpční koeficient, $1/\alpha$ – jeho převrácená hodnota v prvním přiblížení odpovídající penetrační hloubce, $\Delta\tau$ – záření pohlcené materiálem T_g – teplota skelného přechodu, CTE – koeficient teplotní roztažnosti, κ – tepelná vodivost, c_p – tepelná kapacita, R_c – poloměr křivosti, f – ohnisková vzdálenost

	67,5PbO- 25Ga ₂ O ₃ -7,5Bi ₂ O ₃	20PbO-15CuCl ₂ - 25ZnO-40P ₂ O ₅	85TeO ₂ - 10ZnO-5PbO	Schott GG455	PMMA
α při 447 nm (cm ⁻¹)	39	39	0,8	5,3	24
$1/\alpha$ při 447 nm (μ m)	256	254	12 200	1 880	425
$\Delta\tau$ (%)	82	80	14	81	96
T_g (°C)	388	380	329	529	85
CTE (ppm/K)	9,8	9,2	17,8	8,2	76,2
κ při 25 °C (W/(m·K))	0,457	0,288	0,572	-	0,122
c_p při 25 °C (J/(g·K))	0,259	0,390	0,427	-	1,151
Intenzita záření (kW/cm ²)	4,15	20	135	35	2,05
Topografie (nm)	370 ± 30	730 ± 70	-7 980 ± 1 100	1 070 ± 40	2 800 ± 90
R_c (μ m)	107 ± 14	103 ± 31	211 ± 67	146 ± 23	358 ± 16
f (μ m)	80 ± 10	142 ± 44	192 ± 60	332 ± 52	707 ± 31
Perioda (μ m)	30,7 ± 1,6	26,0 ± 2,1	194 ± 13	33,0 ± 3,0	98,6 ± 4,4

Téměř na všech zkoumaných materiálech byly tvořeny periodické zápisy mikročoček. Výjimkou je sklo 85TeO₂-10ZnO-5PbO, kde byly namísto mikročoček tvořeny periodické mikrolinie. Tento materiál se ve srovnání s ostatními vlivem změn chemického složení a struktury, ke kterým během expozic docházelo, projevoval nejvýznamnějšími směrodatnými odchylkami u všech sledovaných parametrů zápisů. Napříč všemi ostatními materiály byly směrodatné odchylky rozměrů periodických zápisů nízké. Větší odchylky se objevovaly u hodnot poloměrů křivosti a ohniskové vzdálenosti, což je pochopitelné vzhledem k tomu, že ve

vzorcích pro jejich výpočet se vyskytují druhé mocniny, které odchylky zvýrazní (viz vzorce 3-1 a 3-2).

Zajímavé může být porovnání mezi skly $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ a $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, které mají velice blízké hodnoty T_g , CTE a penetrační hloubky záření. Díky odlišnému mechanismu absorpce však vzorek $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ vyžadoval výrazně vyšší intenzitu záření pro zápis. Na tomto skle také vznikaly více než dvojnásobně vysoké mikročocky ve srovnání s $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$, což mohlo být zapříčiněno menší tepelnou vodivostí $20\text{PbO}-15\text{CuCl}_2-25\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$. Menší κ neumožní dostatečně rychlou disipaci tepla dodaného laserem, což vyvolá nárůst vyšších mikročockek.

Nejvyšší mikročocky s největšími ohniskovými vzdálenostmi vznikaly na PMMA. Tento materiál vykazoval nejvyšší hodnotu CTE a nejnižší tepelnou vodivost. Zároveň díky jeho nízké hodnotě T_g stačila na jeho expozice nejnižší intenzita záření z používaných materiálů i přes jeho vysokou tepelnou kapacitu. Nicméně jeho nízká hodnota T_g umožnila při osvitě expanzi i v oblasti ovlivněné šířením tepla v okolí zápisu, což vedlo ke vzniku mikroútvary výrazně větších než rozměry laserového paprsku. V důsledku toho bylo nutné použít větší periody mezi mikroútvary v periodickém zápise než v případě jiných materiálů (100 μm na PMMA ve srovnání s 30 μm na skle $67,5\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-7,5\text{Bi}_2\text{O}_3$).

Nejvyšší hodnotou T_g mezi zkoumanými materiály se vyznačovalo sklo Schott GG455. To spolu s jeho vysokou penetrační hloubkou záření způsobilo, že na jeho expozice bylo nutné použít druhou nejvyšší intenzitu záření v této práci (35 kW/cm^2).

Jediný materiál, který si vyžádal ještě vyšší intenzity záření (135 kW/cm^2), bylo sklo $85\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-5\text{PbO}$. Ve srovnání s ostatními materiály dosahovalo toto sklo extrémní penetrační hloubky záření, což byla nejspíše hlavní příčina nutnosti použití takto vysokých intenzit. Je pravděpodobné, že pokud by na tomto skle nedocházelo k samozaostřovacímu efektu způsobenému vysokou hodnotou nelineárního indexu lomu, ani takto vysoká intenzita záření by nebyla pro zápis dostatečná. Na tomto skle navíc docházelo během expozic ke změnám jeho chemického složení, což se negativně projevovalo na reprodukovatelnosti zápisů.

Je obtížné identifikovat nějaký parametr, který by měl dominantní vliv na chování materiálů při zápise. Výsledné vlastnosti zápisů totiž nejsou dané pouze jedním parametrem, nýbrž jejich kombinací. Obecně lze říci, že vyšší T_g a vyšší penetrační hloubka záření jsou parametry vedoucí k nutnosti použití vyšších intenzit záření. Pokud jde o výšku mikročockek, pozitivně ji ovlivňovaly nízká hodnota tepelné vodivosti omezující disipaci tepla od vznikající čocky a vysoká hodnota koeficientu teplotní roztažnosti.

4. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly na sadě skel s různými optickými a termickými vlastnostmi tvořeny periodické zápisy mikroútvárů pomocí přímého zápisu kontinuálním laserem ($\lambda = 447 \text{ nm}$). Následně byl studován vliv vzájemné vzdálenosti mikroútvárů na jejich topografii, ohniskovou vzdálenost a další parametry. Pro experimenty byla zvolena syntetizovaná oxidová skla systémů $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ a $\text{PbO-CuCl}_2\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$, a dále komerční křemičitanové sklo Schott GG455 a komerční organické sklo PMMA. Všechna skla byla před osvětlením charakterizována z pohledu hrubosti jejich povrchu, optických (parametr E^{03} , index lomu n a absorpční koeficient α) a termických vlastností (teplota skelného přechodu T_g , koeficient teplotní roztažnosti CTE, tepelná vodivost κ a tepelná kapacita c_p).

Zápisy byly prováděny na optické aparatuře sestávající z upravené komerční laserové gravírky vybavené kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm , rozměry paprsku $40 \times 80 \text{ }\mu\text{m}$ a maximální dostupnou intenzitou záření 140 kW/cm^2 . Optimální podmínky pro zápis mikroútvárů byly pro každé sklo získány provedením série bodových zápisů při různých intenzitách záření a časech expozic. Vybrány byly takové podmínky, při kterých vznikaly reprodukovatelně nejkvalitnější mikroútvary. Čas expozice byl pro všechny zápisy stanoven na 100 ms a intenzita záření se v závislosti na materiálu pohybovala od 2 do 135 kW/cm^2 .

Na většině materiálů byly vytvořeny periodické zápisy mikročoček. Pouze na skle $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ bylo přistoupeno k zápisu mikrolinií vznikajících odstraněním materiálu, jelikož se na tomto skle za žádných podmínek nepodařilo reprodukovatelně vytvořit mikročočky ani mikrokrátery. Pro periodické zápisy mikroútvárů byly používány periody srovnatelné s rozměry samostatných bodových zápisů. Při těchto periodách bylo patrné pouze mírné vzájemné ovlivnění mikroútvárů. Na skle $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a na PMMA byly provedeny také periodické zápisy s periodami menšími nebo většími než rozměry samostatných zápisů. U zápisů s menšími periodami bylo vzájemné ovlivnění mikroútvárů výrazné, zatímco při použití větších period nebylo vzájemné ovlivnění pozorováno.

Topografie vytvořených periodických mikroútvárů byly naměřeny pomocí DHM a následně byly určovány výška/hloubka mikroútvárů, jejich poloměr a pološířka. Z těchto údajů byly poté vypočteny poloměry křivosti a ohniskové vzdálenosti. U všech stanovených parametrů vytvořených mikroútvárů byly určeny průměrné hodnoty a jejich směrodatné odchylky. Vytvořené periodické zápisy mikročoček vykazovaly široký rozsah výšek od 370 do 2800 nm a ohniskových vzdáleností od 80 do $700 \text{ }\mu\text{m}$ v závislosti na chemickém složení skel. Na všech materiálech kromě $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ nepřekročila směrodatná odchylka výšky 10%

průměrné hodnoty, což poukazuje na nízkou míru vzájemného ovlivnění mikroútvárů. Nejvyšší mikročočky vznikaly na PMMA, nejspíše díky jeho vysokému CTE, zatímco nejmenší ohniskové vzdálenosti vykazovaly mikročočky vytvořené na skle $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Ramanova spektroskopie byla použita pro ověření, zda expozicemi nedochází k lokálním změnám ve struktuře materiálů. Pro všechna skla s výjimkou $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ nebyly v rámci experimentální chyby pozorovány změny spekter. Zmíněné sklo $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ vykazovalo ve spektru výrazné změny napovídající, že během expozic mohlo docházet k dekompozici TeO_2 za vzniku elementárního telluru. Výrazná změna složení v místě osvitu a tím také lokální změna různých vlastností by mohly vysvětlovat komplikace s reprodukovatelností mikrokráterů a současně také vyšší hodnoty směrodatných odchylek parametrů naměřených na vytvářených mikroliniích.

EDX analýza provedená za účelem sledování změn chemického složení ve sklech před a po expozici odhalila drobné změny složení na skle $\text{PbO-CuCl}_2\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$. Na skle $\text{TeO}_2\text{-ZnO-PbO}$ byl na spektrech zaznamenán významný pokles signálu pro tellur a kyslík, což odpovídalo výsledkům měření Ramanovy spektroskopie a předpokladu, že během expozice dochází k dekompozici TeO_2 . Chemické složení mikroútvárů na zbývajících studovaných sklech se v rámci experimentální chyby neliší od složení neosvíceného povrchu.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. ROŠKA, Radim. *Technologie výroby skla 1* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012 [cit. 2023-05-03]. 96 s. Dostupné z: <http://ads.fmk.utb.cz/Contexts/atelier/Documents/Technologie%20v%C3%BDroby%20s%20k%20k%201.pdf>
2. FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek*. Pardubice: VŠCHT, 1992, 205 s. ISBN 80-85113-414.
3. KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 191 s. ISBN 80-7080-568-4.
4. KOMATSU, Takayuki a Tsuyoshi HONMA. Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013, **1**(1), 9-16. ISSN 2187-0764. Dostupné z: doi:10.1016/j.jascer.2013.02.006
5. KOLOBOV, Alexander V., Paul FONS, Junji TOMINAGA a T. URUGA. Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge–Sb–Te alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, **352**(9-20), 1612-1615. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.050
6. ZARZYCKI, Jerzy. Special Methods of Obtaining Glasses and Amorphous Materials. In: CAHN, Robert W., Peter HAASEN a Edward J. KRAMER. *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
7. TANAKA, Keiji a Koichi SHIMAKAWA. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 242 s. ISBN 9781441995100.
8. SEDDON, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, **184**, 44-50. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)00686-5
9. FANDERLÍK, Ivan. *Optické vlastnosti skel*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979, 252 s.
10. MATOUŠEK, Josef. *Anorganické nekovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-7080-160-3.
11. ADAM, Jean-Luc a Xianghua ZHANG. *Chalcogenide glasses preparation, properties and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 714 s. ISBN 978-0-85709-345-5.

12. KARASU, Bekir, Tuğçegül İDİNAK, Eda ERKOL a Alı Ozan YANAR. Chalcogenide Glasses. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. ISSN 2148-3736. Dostupné z: doi:10.31202/ecjse.547060
13. VOLF, Miloš Bohuslav. *Chemie skla*. Praha: SNTL, 1978, 472 s.
14. ŠAŠEK, Ladislav. *Speciální technologie skla*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991, 145 s.
15. VOLF, Miloš Bohuslav. *Technická skla a jejich vlastnosti*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 318 s.
16. RUIZ-HERNANDEZ, Sergio E., Richard I. AINSWORTH a Nora H. DE LEEUW. A molecular dynamics study of the effect of water diffusion into bio-active phosphate-based glass surfaces on their dissolution behaviour. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020, **548**. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120332
17. LABBILTA, Tariq, Mohamed AIT-EL-MOKHTAR, Mohamed ANLI, Abderrahim BOUTASKNIT, Younes ABOULIATIM, Mehdi KHOULOU, Abdelilah MEDDICH a Mohamed MESNAOUI. Controlled-release fertilizers from phosphate glass-matrix: A new ecological approach to match nutrients release with plants demand. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2023. ISSN 03663175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2022.12.004
18. SHI, Xiao-zhao, Mengting ZHU, Lei LIU, Tao-yong LIU, Long-teng BAI, Xiao-hui YANG, Pei CAO a Yi GU. Effect of different contents of WO₃ and B₂O₃ on the structure and thermal, mechanical, corrosion properties of phosphate glass. *Ceramics International*. 2023, **49**(9), 14035-14045. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.12.285
19. MANSOUR, E. a G. EL-DAMRAWI. Electrical properties and FTIR spectra of ZnO–PbO–P₂O₅ glasses. *Physica B: Condensed Matter*. 2010, **405**(8), 2137-2143. ISSN 09214526. Dostupné z: doi:10.1016/j.physb.2010.01.121
20. SCHWARZ, J., H. TICHA a L. TICHY. Temperature shift of the optical gap in some PbO–ZnO–P₂O₅ glasses. *Materials Letters*. 2007, **61**(2), 520-522. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2006.05.002
21. LE SAOÛT, Gwenn, Yann VAILLS a Yves LUSPIN. Effects of thermal history on mechanical properties of (PbO)_x(ZnO)_(0.6-x)(P₂O₅)_{0.4} glasses using Brillouin scattering. *Solid State Communications*. 2002, **123**(1-2), 49-54. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/S0038-1098(02)00197-7

22. MARKLOVÁ, Kristýna. *Vybraná skla systému PbO-CuO-ZnO-P₂O₅*. Pardubice, 2021, 65 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.
23. DUMBAUGH, William H., Josef C. LAPP. Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, roč. 75, č. 9, s. 2315–2326. ISSN 0002-7820.
24. FERREIRA, Mário F. S. *Nonlinear effects in optical fibers*. Washington, D.C.: Optical Society of America, 2011. 374 s. ISBN 0470464666.
25. LEŽAL, Dimitrij, Jitka PEDLÍKOVÁ, Petr KOSTKA, Jana BLUDSKÁ, Marcel POULAIN, Jiří ZAVADIL. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, roč. 284, č. 1, s. 288–295. ISSN 0022-3093.
26. TOMAR, Vandna, Raghvendra PANDEY a Prabhakar SINGH. Influence of quenching rate and quenching media on formation of TeO₂ glasses. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021, s. 17726-17740. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-021-06309-3
27. STAMBOULI, W., H. ELHOUCHE, B. GELLOZ a M. FÉRID. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. *Journal of Luminescence*. 2013, **138**, 201-208. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2013.01.019
28. CAPELO, Renato Grigolon, Juliana M.P. ALMEIDA, Douglas Faza FRANCO, Gael Yves POIRIER, Cleber Renato MENDONÇA, Marcelo NALIN a Danilo MANZANI. Controlled formation of metallic tellurium nanocrystals in tellurite glasses using femtosecond direct laser writing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021, **13**, 1296-1304. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2021.05.037
29. GOLIS, E., M. REBEN, J. WASYLAK a J. FILIPECKI. Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices. *Optica Applicata*. 2008, 38(1), 163-169
30. REBEN, Manuela, Jan WASYLAK, Dominik DOROSZ, Jan DOROSZ, Ryszard S. ROMANIUK a Tomasz R. WOLINSKI. Tellurite glasses for optical fibre fabrication. *Proc. SPIE 7120, Optical Fibers and Their Applications*. 2008. Dostupné z: doi:10.1117/12.804520
31. TAKAKU, Akito, Naoki KAWANO, Hiromi KIMURA, Daisuke NAKAUCHI, Masaki AKATSUKA, Kenji SHINOZAKI a Takayuki YANAGIDA. Scintillation characteristics of Nd³⁺-doped BaO–Al₂O₃–TeO₂ glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2022, **61**(SB). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.35848/1347-4065/ac1f65

32. AZLINA, Y., M.N. AZLAN, M.K. HALIMAH, S.A. UMAR, R. EL-MALLAWANY a G. NAJMI. Optical performance of neodymium nanoparticles doped tellurite glasses. *Physica B: Condensed Matter*. 2020, **577**. ISSN 09214526. Dostupné z: doi:10.1016/j.physb.2019.411784
33. BAYART, Dominique. Erbium-doped and Raman fiber amplifiers. *Comptes Rendus Physique*. 2003, **4**(1), 65-74. ISSN 16310705. Dostupné z: doi:10.1016/S1631-0705(02)00004-X
34. JIANG, Chun, Peizhen DENG, Junzhou ZHANG a Fuxi GAN. Emission properties of ytterbium-doped GeO₂-TeO₂ glasses. *Physics Letters A*. 2004, **324**(1), 91-94. ISSN 03759601. Dostupné z: doi:10.1016/j.physleta.2004.01.036
35. TICHA, Helena, Jiri SCHWARZ a Ladislav TICHY. On the structural arrangement and optical band gap (PbO)_x(ZnO)₁₀(TeO₂)_{90-x} glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **459**, 63-67. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.012
36. TICHA, Helena, Jiri SCHWARZ a Ladislav TICHY. Raman spectra and optical band gap in some PbO-ZnO-TeO₂ glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, **237**. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121834
37. LI, Yunxing, Qian ZHANG, Jun SONG, Xianglong GAO, Wufu TANG a Anxian LU. Glass formation and spectral studies of PbO and Bi₂O₃ modified TeO₂-ZnO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, **483**, 43-49. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.053
38. TRPÍKOVÁ, Věra. *Vlastnosti vybraných skel systému PbO-ZnO-TeO₂*. Pardubice, 2004, 83 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Helena Tichá, CSc.
39. EL-MALLAWANY, R., E. KAVAZ, U. PERIŞANOĞLU, H.O. TEKIN, S.H. ALAZOUMI, S.A. UMAR, F.I. EL-AGAWANY a Y.S. RAMMAH. New shielding ZnO-PbO-TeO₂ glasses. *Optik*. 2021, **243**. ISSN 00304026. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijleo.2021.167483
40. AL-BURIAHI, M.S. a Y.S. RAMMAH. Radiation sensing properties of tellurite glasses belonging to ZnO-TeO₂-PbO system using Geant4 code. *Radiation Physics and Chemistry*. 2020, **170**. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108632
41. BACH, Hans a Norbert NEUROTH. The properties of optical glass. Vyd. 2. New York: Springer, 1998. 410 s. ISBN 3540583572.

42. SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, E. ČERNOŠKOVÁ, P. JANÍČEK, K. MELÁNOVÁ, L. ZÁRYBNICKÁ, M. POUZAR, P. KUTÁLEK, J. STANĚK, J. EDLMAN, L. TICHÝ. 3D micro-structuring by CW direct laser writing on PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glass. *Applied Surface Science*. 2022, **589**. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2022.152993
43. SMOLÍK, Jan. *Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃*. Pardubice, 2018, 81 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Petr Knotek, Ph.D.
44. STANĚK, Jakub. *Přímý zápis laserem do skel systému PbO-Ga₂O₃*. Pardubice, 2020, 46 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Petr Knotek, Ph.D.
45. EDLMAN, Jan. *Vliv obsahu Bi₂O₃ na tvorbu vlnodů ve sklech PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃*. Pardubice, 2021, 50 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Petr Knotek, Ph.D.
46. SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 3rd edition. London: Royal Society of Chemistry, [2021]. ISBN 978-1-83916-141-4.
47. PROKHOROV, Aleksandr M. *Great Soviet Encyclopedia*. Third edition. New York: Macmillan, 1973.
48. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022, 167 s. ISBN 978-80-7560-404-0.
49. Acrylic, Plexiglass Color Chart. *Orange County Industrial Plastics* [online]. Anaheim, c2023 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://ocip.com/resources/color-chart/>
50. ZHANG, Fan, Xinran DONG, Kai YIN, Yuxin SONG, Yaxiang TIAN, Cong WANG a Ji'an DUAN. *Temperature effects on the geometry during the formation of micro-holes fabricated by femtosecond laser in PMMA*. 2018, **100**, 256-260. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2017.10.014
51. MAHMUD, Md Shamim, Akinjuyigbe ALO, Bahador FARSHCHIAN, Gwan-Hyoung LEE a Namwon KIM. Pulsed Laser Ablation on Polymethylmethacrylate (PMMA) Surfaces for Capillary Driven Flows. *Surfaces and Interfaces*. 2022, **31**. ISSN 24680230. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2022.101989
52. DUDALA, Sohan, Lanka Tata RAO, Satish Kumar DUBEY, Arshad JAVED a Sanket GOEL. Experimental characterization to fabricate CO₂ laser ablated PMMA

- microchannel with homogeneous surface. *Materials Today: Proceedings*. 2020, **28**, 804-807. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.12.302
53. LI, Jiang, Wenjun WANG, Xuesong MEI, Aifei PAN, Bin LIU a Jianlei CUI. Rapid fabrication of microlens arrays on PMMA substrate using a microlens array by rear-side picosecond laser swelling. *Optics and Lasers in Engineering*. 2020, **126**. ISSN 01438166. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlaseng.2019.105872
54. LI, Jiang, Wenjun WANG, Xuesong MEI, Xuefeng SUN a Aifei PAN. *The formation of convex microstructures by laser irradiation of dual-layer polymethylmethacrylate (PMMA)*. 2018, **106**, 461-468. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2018.05.014
55. HO, Jeng-Rong, Teng-Kai SHIH, J.-W. John CHENG, Cheng-Kuo SUNG a Chia-Fu CHEN. A novel method for fabrication of self-aligned double microlens arrays. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007, **135**(2), 465-471. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2006.09.007
56. Fly's Eye Homogenizers. *Thorlabs, Inc.* [online]. Newton, New Jersey, c1999-2023 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=15169
57. CAI, Shuxiang, Yalin SUN, Honghui CHU, Wenguang YANG, Haibo YU a Lianqing LIU. Microlenses arrays: Fabrication, materials, and applications. *Microscopy Research and Technique*. 2021, **84**(11), 2784-2806. ISSN 1059-910X. Dostupné z: doi:10.1002/jemt.23818
58. YANG, Yong Suk, Doo-Hyeb YOUN, Seong Hyun KIM, Sang Chul LIM, Hyo Sun SHIM, Seong Youl KANG a In-Kyu YOU. Preparation and Characteristics of PMMA Microlens Array for a BLU Application by An Inkjet Printing Method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2010, **520**(1), 239/[515]-244/[520]. ISSN 1542-1406. Dostupné z: doi:10.1080/15421400903584515
59. SANCHEZ, Eric A., Maike WALDMANN a Craig B. ARNOLD. Chalcogenide glass microlenses by inkjet printing. *Applied Optics*. 2011, **50**(14). ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.50.001974
60. EDELMANN, Jan, Christian WORSCH, Andreas SCHUBERT a Christian RÜSSEL. Micro structuring of inorganic glass by hot embossing of coated glass wafers. *Microsystem Technologies*. 2010, **16**(4), 553-560. ISSN 0946-7076. Dostupné z: doi:10.1007/s00542-009-0961-8

61. KASZTELANIC, R., I. KUJAWA, R. STĘPIEŃ, 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, **46**(4), 541-552. ISSN 0306-8919. Dostupné z: doi:10.1007/s11082-013-9811-0
62. VOGT, Helge, Mark S. ZEDIKER, Ralf BIERTÜMPFEL a Edgar PAWLOWSKI. *Diffraction optical elements fabricated for beam shaping of high-power diode lasers*. 2008. 687617-1-687617-8. Dostupné z: doi:10.1117/12.763734
63. SAVASTRU, D., S. MICLOS a R. SAVASTRU. Infrared chalcogenide microlenses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006, (8), 1165-1172.
64. BUTE, Madhushree, Sanjay D. DHOLE, Vasant N. BHORASKAR, Aditya ABHYANKAR, Chiaki TERASHIMA, Suresh W. GOSAVI a Akira FUJISHIMA. Benzophenone doped polydimethylsiloxane: Resist platform for MeV electron beam lithography assisted microlens array fabrication. *Microelectronic Engineering*. 2021, **250**. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2021.111632
65. KUNZE, Tim; LASAGNI, Andrés F. Direct laser interference patterning: From fundamentals to industrial applications. *Proceedings of the SPIE LASE, International Society for Optics and Photonics*. 2017. Dostupné z: https://wlt.de/lim/Proceedings2017/Data/PDF/Contribution279_final.pdf.
66. HAUSCHWITZ, P., D. JOCHCOVÁ, R. JAGDHEESH, et al. *Towards rapid large-scale LIPSS fabrication by 4-beam ps DLIP*. 2021, **133**. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2020.106532
67. STELLMACHER, Andre, Yuan LIU, Marcos SOLDERA, Andreas RANK, Sebastian REINEKE a Andrés Fabián LASAGNI. Fast and cost effective fabrication of microlens arrays for enhancing light out-coupling of organic light-emitting diodes. *Materials Letters*. 2019, **252**, 268-271. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.05.133
68. BEADIE, G. a N. M. LAWANDY. Single-step laser fabrication of refractive microlenses in semiconductor-doped glasses. *Optics Letters*. 1995, **20**(21). ISSN 0146-9592. Dostupné z: doi:10.1364/OL.20.002153
69. SMUK, Andrei Y. a Nabil M. LAWANDY. Direct laser writing of diffractive optics in glass. *Optics Letters*. 1997, **22**(13). ISSN 0146-9592. Dostupné z: doi:10.1364/OL.22.001030
70. ANDREETA, M R B, L S CUNHA, L F VALES, L C CARASCHI a R G JASINEVICIUS. Bidimensional codes recorded on an oxide glass surface using a

- continuous wave CO₂ laser. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2011, **21**(2). ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/21/2/025004
71. STEVENS, R a T MIYASHITA. Review of standards for microlenses and microlens arrays. *The Imaging Science Journal*. 2013, **58**(4), 202-212. ISSN 1368-2199. Dostupné z: doi:10.1179/136821910X12651933390746
72. DIY Laser Cutter Machine Powerful Hobby Laser Engraver. *Twotrees* [online]. Šen-čen [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://twotrees3d.com/diy-laser-cutter-machine/>
73. CINOGY TECHNOLOGIES. *RayCi-Lite 2.7* [software]. 23. dubna 2023 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: http://www.cinogy.com/html/downloads____.html. Požadavky na systém: Windows Vista, Windows 7/8/10; velikost 171 MB.
74. Beam profiler UV, VIS, NIR with CMOS sensor. *CINOGY Technologies* [online]. Duderstadt, c2019 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://www.cinogy.com/html/cincam_cmos.html
75. 0.875-20 Molybdenum Pinhole. *Newport - Photonics Solutions for Extending the Frontiers of Science* [online]. Andover, Massachusetts, c2023 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.newport.com/f/high-energy-pinhole-apertures>
76. ARKYPITA. *LaserGRBL 4.8* [software]. 23. dubna 2023 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: <https://www.github.com/arkypita/LaserGRBL/releases>. Požadavky na systém: Windows XP, Windows Vista, Windows 7/8/10/11; velikost 14 MB.
77. T2 GRAPHICS. *T2Laser 12.0* [software]. 23. dubna 2023 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: <https://www.t2laser.wordpress.com/download/>. Požadavky na systém: Windows Vista, Windows 7/8/10/11; velikost 6 MB.
78. Ra & RMS: Surface Roughness Calculation – Surface Finish Formulas [online]. HARRISON ELECTROPOLISHING L.P. Houston, c2012-2023 [cit. 2023-4-28]. Dostupné z: <http://www.harrisonep.com/electropolishing-ra.html>
79. MALÝ, Petr. *Optika*. Praha: Karolinum, 2008, 372 s. ISBN 978-80-246-1342-0.
80. SHUKER, Reuben a Robert W. GAMMON. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Physical Review Letters*. 1970, **25**(4), 222-225. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.25.222
81. CARLIE, N. Laser-Induced Damage Threshold Values and How They Impact You. PHOTONICS. [online]. [2017] [cit. 2023-4-7]. Dostupné z: <https://www.photonics.com/Webinar.aspx?WID=131>
82. WASYLAK, Jan. New glassy materials for optics, optoelectronics and light fiber technique. *Optica Applicata*. 1999, **29**(1-2), 5-14.

83. KNOTEK, P. a L. TICHY. On photo-expansion and microlens formation in (GeS₂)_{0.74}(Sb₂S₃)_{0.26} chalcogenide glass. *Materials Research Bulletin*. 2012, **47**(12), 4246-4251. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2012.09.024
84. DEMICHEV, Ivan, Nikolay NIKONOROV a Alexander SIDOROV. *Copper ion exchange in silicate glasses: A review*. Saint Petersburg, 2017. ITMO University. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/321705417_Copper_ion_exchange_in_silicate_glasses_A_review
85. ČERNOŠEK, Zdeněk, Simona BRÁZDOVÁ a Jana HOLUBOVÁ. Binding possibilities of calcium, zinc and copper in metaphosphate glasses - a more detailed study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020, **546**. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120264
86. WEBER, M. J., D. MILAM a W. L. SMITH. Nonlinear Refractive Index Of Glasses And Crystals. *Optical Engineering*. 1978, **17**(5). ISSN 0091-3286. Dostupné z: doi:10.1117/12.7972266
87. WANG, Bao-Xu, Jia-Xin ZHENG, Jin-Yong QI, Ming-Rui GUO, Bing-Rong GAO a Xue-Qing LIU. Integration of Multifocal Microlens Array on Silicon Microcantilever via Femtosecond-Laser-Assisted Etching Technology. *Micromachines*. 2022, **13**(2). ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi13020218
88. LI, Rao, Chengkang LI, Mengfei YAN, Min LI, Changgui LIN, Shixun DAI, Baoan SONG, Tiefeng XU a Peiqing ZHANG. Fabrication of chalcogenide microlens arrays by femtosecond laser writing and precision molding. *Ceramics International*. 2023, **49**(10), 15865-15873. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2023.01.181
89. GG455. *SCHOTT Advanced Optics* [online]. Jena, c2023 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.schott.com/shop/advanced-optics/en/Matt-Filter-Plates/GG455/c/glass-GG455>
90. JEOL. Energy table for EDS analysis [online]. Japonsko, [1996] [cit. 2023-4-15]. Dostupné z: <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>
91. WIBERG, Egon, Nils WIBERG a Arnold F. HOLLEMAN. *Inorganic Chemistry*. San Diego: Academic Press, 2001, 1884 s. ISBN 0123526515.